

착물을 형성하는 가지달린 사슬형 아미노포스핀류 리간드에 대한 이론적 연구 Theoretical Studies of Diphosphinoaminoethane Ligands with Methyl Group

이철재¹, 김동엽¹, 정맹준^{2*}
Chul-Jae Lee¹, Dong-Yub Kim¹, Maeng-Joon Jung^{2*}

<Abstract>

In order to explain observed catalytic reactivity of aminophosphine complexes (seven-membered chelate), total energy, net charge, atomic orbital electron population, HOMO and LUMO energy of free ligands are calculated by PM3 methods of HyperChem 6.0. Free ligands are 1,2-bis{(diphosphino)amino}propane($H_2PNHCH_2CH(CH_3)NHPH_2$; ligand 1), 1,2-bis{(dimenylphosphino)amino}propane($(CH_3)_2PNHCH_2CH(CH_3)NHP(CH_3)_2$; ligand 2), 1,2-bis{(diphenylphosphino)amino}propane($(C_6H_5)_2PNHCH_2CH(CH_3)NHP(C_6H_5)_2$; ligand 3). The result showed that ligand 3 is stable than ligand 2 and ligand 1 and ligand 2 is stable than ligand 1 in total energy. Net charge of P atom is changed by H atom, methyl groups and phenyl groups in P atoms. Net charge of N atoms in ligands is negative. The results of atomic orbital electron population are similar net charge data..

Keywords : HyperChem, Diphosphinoaminoethane, Complex, Free ligand, PM3 method

1. 서 론

포스핀이 배위된 전이금속 착물¹⁾은 포스핀의 입체효과와 전자효과²⁾의 특성에 따라 유기합성 반응에서 균일촉매³⁾로 매우 중요시 되고 있다.

전이금속 착물을 이용한 이론적인 연구는 양자역학적인 방법의 직접적 도입이 어려우므로 고전 역학적 방법으로 컴퓨터를 이용한 분자역학(Molecular Mechanics, MM)³⁾ 방법을 이용하고 있다. 이러한 분자역학 방법은 안정한 상태나 평형상태에서 많이 벗어나지 않는 계들

에 대한 실험적 자료들을 변수로 택하여 이용하며, 실험적 도입이 어려운 변수들은 양자 화학적 방법을 이용하여 간단한 모델 분자를 계산한 다음 실제 분자 등 큰 분자의 계산에 필요한 변수로 채택될 수 있다. 이러한 분자역학 방법은 일반적으로 계산 량이 양자역학적 방법보다 월등히 작아서 대부분의 분자설계 시스템은 분자역학에 그 기초를 두고 있으며 부분적으로 양자역학적 방법을 접속시키고 있다. 유기, 무기, 생화학, 또는 고분자 물질에 이르기까지 거의 모든 화합물을 그 대상으로 하며, 현재

¹정회원, 영남이공대학 화장품공학과 교수, 理博

²정회원, 교신저자, 경북대학교 과학기술대학 나노소재공학부 교수, 理博, E-mail : jmj@knu.ac.kr

¹School of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology, Prof., Ph. D.

²Corresponding author, School of Nano & Materials Science Engineering, Kyungpook National University, Prof., Ph. D.

는 주로 구조적인 문제에 상당한 관심을 집중하고 있다. 물론 이러한 구조적인 문제는 구조-반응성 관계(Structure-Reactivity Relationship)라는 화학 본질의 문제에 접근하게 해준다. 따라서 반응물간의 착물 또는 거대분자의 구조를 제안하는 도킹(Docking)⁴ 기술을 개발하고 이들의 상호작용 에너지를 계산하여야 한다. 최종적으로는 반응의 각 단계별 자유에너지는 MM2, MNDO, EHMO 및 *ab initio* 등에 의해 많이 이루어지고 있다⁵⁻⁸).

여러가지 전이금속 착물의 구조와 촉매반응 메카니즘에 대한 이론적 DD연구는 X(10) 족(Ni, Pd, Pt)과 XI(11) 족(Cu, Ag, Au), 금속들의 올레핀 착물을 대상으로 EHMO^{9,10}, CNDO 형태의 SCF-MO^{11,12}, *ab initio*¹³ 방법으로 많이 연구되고 있다. d⁸-유기 전이금속 착물로서 Pd(CH₃)₂(PH₃)₂을 모델로 하여 열해리 반응으로서 탄소-탄소 짝지움반응이 진행됨에 따른 환원성 제거 반응 메카니즘을 EHMO법으로써 조사한 바 있다¹⁴. 또한 유기 또는 무기분자(L=CO, C₂H₄, NR₂, CH₂R, Cl)가 배워된 ML_n(M=Fe, Co, Cr, Ru 등)형 착물에서 금속의 궤도함수와 리간드 궤도함수간의 상호작용을 조사함으로써 ML_n형 분자의 재배열 특성을 이론적으로 연구하였다¹⁵. 몇 가지 헤테로고리 전이금속 착물의 기하학적 배열상태에 관한 이론적 연구로서 5원 고리 화합물인 M(C₂H₄X₂)(X=P, As, Sb; M=Fe, Co, V)와 6원 고리 화합물인 M(C₅H₆B)₂, M(C₅H₅N)₂ (M=Fe, Co, Ni)의 안정성을 EHMO법으로 연구하였고^{16,17}, PdCl₃(C₂H₄)⁻와 PtCl₃(C₂H₄)⁻에서 금속-올레핀간의 π-결합 특성과 구조를 *ab initio* 방법으로 조사하였다¹⁶. 그리고 금속과 에틸렌간의 결합에서 σ-주개와 π-역주개의 효과를 이론적으로 규명하였다¹⁷. 포스핀이 배워된 팔라듐(II) 착물에 관한 연구로서 팔라듐(0, II) 착물에 불포화카르복실산을 반응시켰을 때 얻어지는 π-착물의 합성과 안정성에 관한 이론적 연구가 수행되었으며¹⁸, 팔라듐(0, II) 착물에 불포화 카르복실산을 반응시켰을 때 얻어지는 금속함유 고리화합물의 안정성과 일산화탄소의 반응에 따른 생성물의 특성 및 카르보닐화 반응메카니

즘을 EHMO로써 조사한 바 있다¹⁹.

특히 디포스핀을 가지는 전이금속 착물은 리간드와 금속이 이루는 킬레이트고리의 크기에 따라 PdCl₂{Ph₂P(CH₂)_nPPh₂}(n=1, 2, 3)에서 각 P-Pd-P이 각각 72.68°, 85.82° 및 90.85°를 이룰뿐만 아니라, 각 Cl-Pd-Cl은 93.63°, 94.19° 및 90.58°이다²⁰. 이러한 디포스핀이 배워된 전이금속 착물은 고리수에 따라서 구조적, 분광학적 특성이 다를 뿐만 아니라 여러 가지 형태이성질체가 가능하므로 이들 킬레이트 리간드가 가지는 유동성에 따라서 반응성의 차이는 크다. 특히 7원 킬레이트고리를 가진 포스핀계 착물은 히드로포르밀화 반응에서 킬레이트 고리수가 적은 포스핀에 비해 높은 광학수율이 얻어졌다²¹. 이와같은 결과에 따라 킬레이트 포스핀을 가진 착물의 촉매 반응성을 규명하기 위하여 P-Pd-P 결합 각을 결정하는 킬레이트 고리의 골격구조에 관심을 가지고 킬레이트 고리의 유동성 및 착물의 구조(결합각)에 대한 이론적 연구가 MM2^{22,23} 및 EHMO^{10,11,14,15} 계산에 의해 이루어지고 있다.

본 연구실에서는 7원 고리 아미노포스핀이 배워된 전이금속(II) 착물의 반응성을 이론적으로 예측하기 위하여 이들 착물에 결합하여 7원 고리를 이룰 수 있는 사슬형 아미노 포스핀 리간드의 이론적인 계산을 연구한 바 있으며²⁴, 본 연구에서는 동일한 계산방법과 참고문헌을 통하여 가지달린 사슬형 아미노포스핀 리간드의 이론적인 계산 값을 PM3 계산에 의하여 가장 안정한 상태에서 얻어지는 리간드의 안정화 에너지와 원자간의 결합 에너지를 계산하였다.

2. 이론적 배경

일반적으로 전이금속원자를 이용한 배워화합물의 경우 원자가결합 이론으로서는 착물의 색깔이나 정량적인 설명이 어렵다. 이러한 부분을 설명하기 위해 등장한 것이 결정장 이론이며 전이금속이온의 d궤도 함수의 에너지가 리간드의 전기장에 의하여 영향을 받는 과정을 논의하는 전이금속 착물의 전자구조에 대한 모형이라 할 수 있다.

이 이론에서 전이금속 착물의 리간드는 점전하로 취급을 하게 되며 하나의 리간드 음이온은 간단하게 하나의 음성의 점전하로 된다. 금속원자에 제공되는 전자쌍이 있는 중성분자는 분자의 이중극자의 끝을 나타내는 부분 음전하이다.

이러한 음전하가 형성된 전기장에서 금속원자 5개의 d궤도 함수는 더 이상 같은 에너지 상태에 있지 않게 된다. 이런 접근법으로 d궤도 함수들이 몇몇 군으로 분리됨을 가정하여 이온에 있는 홀전자의 수(unpaired electrons)를 설명함으로써 배위금속착물의 스펙트럼, 안정도, 자기적 성질들을 설명할 수 있다.

또한, 결정장 분리 에너지(crystal field splitting energy)의 경우 팔면체를 이루는 배위금속 착물의 결정장에서 외부의 전하가 5개의 3d궤도함수에 접근하면, 접근하는 전하중 2개 또는 4개와 일직선상에 위치해있는 궤도가 가장 강하게 반발한다.

반면에 배위축들 사이에서 가장 큰 전자밀도를 갖는 dxy, dyz, dzx궤도함수 전자들이 접근하는 팔면체 배열의 전하에 의해 받는 반발력은 상대적으로 작기 때문에 팔면체장에서 궤도함수의 에너지 증가폭도 작도. 그 결과 궤도들은 두 개의 준위로 Δ0 차이만큼 분리가 일어난다.

그러므로 하나의 전자가 하나의 궤도함수를 차지하게 되면, 상호반발 때문에 다른 전자가 그 궤도함수에 들어갈 때 에너지가 필요하다. 이것이 결정장 분리보다 크면 높은 스핀착물이 되며 상자기성을 띠게 된다.

이와 반대의 경우에는 낮은 스핀착물로서 반자기성을 띠게 된다. 그리고 분광화학적 계열은 금속이온의 d궤도함수에 미치는 상대적 결정장 분리 크기에 의하여 리간드를 배열한 것으로서 일반적으로 많이 알려진 리간드의 분열 능력은 I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, OH⁻, H₂O, NH₃, en, NO₂⁻의 순서이다.

결정장 이론의 경우 분광화학적 계열의 순서를 완전히 설명하기가 어렵다. NH₃나 CO와 같은 중성 리간드가 F⁻와 같은 음전하를 띠는 리간드보다 오히려 더 큰 결정장 갈라짐을 일으킨다는 사실은 배위화합물에서의 결합이 완전

한 이온성을 나타내지 않는다는 것을 말하며 이것은 앞에서 설명한 결정장 이론과는 일치하지 않는 것을 알 수 있다.

따라서 이러한 사실을 잘 설명할 수 있는 것이 리간드장이론이라 할 수 있다. 즉, 배위결합을 이온결합성 뿐 아니라 공유결합성도 동시에 고려하여 중심금속의 d, s 및 p 원자가오비탈이 팔면체 착물의 금속-리간드 결합 축에 위치한 6개의 리간드 오비탈들과 분자오비탈을 형성한다는 것이다.

이 경우에 약한장 리간드인 I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻ 같은 구형 음이온 리간드의 py 오비탈은 중심금속의 dxy 오비탈과 강한 반발을 일으켜 t_{2g} 오비탈의 에너지를 증가시켜 결과적으로 Δ0를 줄이게 되며, 이와 반대로 강한장 리간드인 CO와 CN⁻에서는 π-역결합(π-back bonding)을 통해 t_{2g} 오비탈의 에너지를 감소시켜 Δ0를 증가시키는 결과를 가져 오게 된다.

따라서 이와 같은 이론에 근거하여 본 연구에서는 리간드의 안정화에너지 반응원자단의 알짜전하와 전자 분포도에 대하여 PM3의 방법으로 계산하여 각 리간드의 반응성에 대하여 알아보려고 한다.

3. 계산방법

본 연구에서 금속에 결합되어 7원 고리를 이룰 수 있는 자유리간드 고리형 아미노포스핀 리간드의 이론적인 계산은 MM+법과 PM3법을 이용하여 계산하였다. 7원 고리형의 아미노포스핀 리간드에 대해서는 우선 분자역학(MM+)법¹⁶⁾으로 최적화시키고, 최적화된 리간드에 대해서 PM3 법으로 다시 최적화시킨 후 single point 계산을 실행하였다. PM3는 반경험적인 SCF -MO법으로 AM1방법과 동일한 연산방식을 사용하지만 AM1방법에서 사용하는 변수를 재변수화한 방법으로 AM1법과 함께 다소 정확한 계산 방법 중의 하나로 알려져 있다. PM3 계산은 Hyperchem package(V 6.0)을 이용하여 계산하였고, 최적화 조건의 연산은 Polak-Ribiere법을 이용하여 RMS gradient를 0.001 kcal/Å·mol로 하여 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

6원 고리 디포스핀과 아미노포스핀이 배위된 전이금속(II) 착물의 반응성을 이론적으로 예측하기 위하여 이들 착물에 결합하여 7원고리를 이룰 수 있는 고리형 아미노 포스핀 리간드의 이론적인 계산 값을 MM+ 및 PM3 계산에 의하여 비교하였다. 가장 안정한 상태에서 얻어지는 리간드의 안정화 에너지와 원자 간의 결합 에너지를 계산하였다.

각 자유리간드, 1,2-bis((diphosphino)amino)propane($H_2PNHCH_2CH(CH_3)NHPH_2$;ligand 1), 1,2-bis((dimenylphosphino)amino)propane($(CH_3)_2PNHCH_2CH(CH_3)NHP(CH_3)_2$;ligand 2), 1,2-bis((diphenylphosphino)amino)propane($(C_6H_5)_2PNHCH_2CH(CH_3)NHP(C_6H_5)_2$;ligand 3)의 안정성을 비교하기 위하여 Hyper Chem 6.0의 PM3 방법을 이용하여 그 구조를 최적화 시킨 다음 전체 에너지 값을 계산하였다. 특히 aminophosphine 리간드 중에서 중심 탄소 골격을 선택하여 각각의 리간드를 리간드 1~3으로 선정하였다.

동일한 형태의 iso-propane의 탄소골격을 가지는 amino 리간드에서는 phosphine에 2개의 수소원자가 결합한 것, 2분자의 methyl기가 결합한 것, 그리고 2분자의 phenyl기가 결합한 것으로 선정하여 각각의 리간드 1, 2, 3로 결정하여 Fig. 1~3에 나타내었다. 그림에서 나타낸 리간드의 분자구조는 계산 방법에 따라 기하구조를 최적화시킨 것을 balls과 cylinder의 형태로 나타낸 것이다.

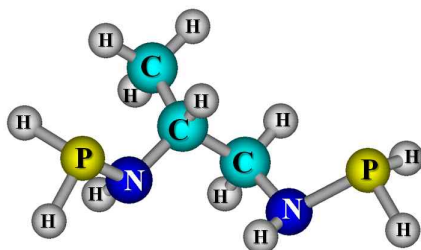


Fig. 1. Optimized structures of 1,2-bis((diphosphino)amino)propane at the PM3 calculation.

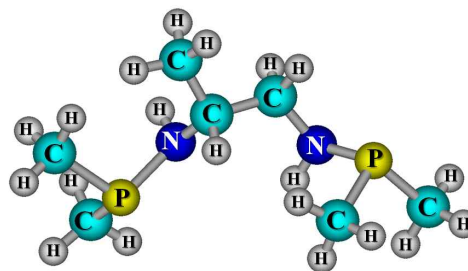


Fig. 2. Optimized structures of 1,2-bis((dimenylphosphino)amino)propane at the PM3 calculation.

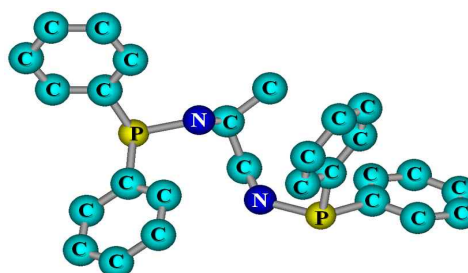


Fig. 3. Optimized structures of 1,2-bis((diphenylphosphino)amino)propane at the PM3 calculation.

각 자유리간드의 안정성을 비교하기 위하여 HyperChem 6.0의 PM3 방법을 이용하여 그 구조를 최적화 시킨 다음 전체 에너지 값을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 전체 에너지 값을 비교해 본 결과 리간드1, 2 그리고 3의 경우 각각 -25559.19 kcal/mol, -39378.82 kcal/mol 그리고 -96758.75 kcal/mol로 나타났으며 리간드의 안정도는 1, 2, 3의 순서로서, P원자에 복잡한 치환기가 결합할수록 불안정하다는 사실을 알 수 있었다.

Table 1. Comparison of calculated total energy and net charge of free ligand

Free ligand	Total energy (kcal/mol)	Net charge			
		P ^a	N ^a	P ^b	N ^b
Ligand 1	-25559.19	P ^a	N ^a	P ^b	N ^b
		0.5277	-0.2801	0.4377	-0.2824
Ligand 2	-39378.82	P ^a	N ^a	P ^b	N ^b
		0.4992	-0.2748	0.4437	-0.2568
Ligand 3	-96758.75	P ^a	N ^a	P ^b	N ^b
		0.6195	-0.2773	0.6401	-0.2914

자유리간드에 존재하는 질소 및 인 원자의 알짜전하 값을 계산하여 비교해 본 결과 리간

드 1~3의 경우 질소 원자의 알짜 전하 값이 음의 값으로 나타났으며 인 원자의 경우에 양의 값으로 나타나며 동시에 어떤 작용기가 결합되는가에 따라 알짜전하 값에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

특히 인(P^a) 원자의 알짜 전하 값을 비교해 볼 때 리간드 1의 값 보다 리간드 2의 값이 적게 나타났다. 이것은 리간드 2에서는 인 원자에 2 분자의 methyl기가 결합되어 원자에 전자를 밀어주는 효과가 있어서 알짜전하 값은 줄어들게 된다. 그것은 표 2에서 인(P^a) 원자의 전자 밀도가 높아진다는 사실과 잘 일치한다.

그러나 리간드 3에서는 2 분자의 phenyl기가 결합되어 인원자의 비공유 전자쌍과 phenyl기의 π -결합이 전자공유효과를 보이며 전자를 좀더 강하게 끌어주어 리간드 1, 2보다 알짜전하 값을 증가시키는 것으로 해석 될 수 있다. 마찬가지로 표 2에서 인(P^a) 원자의 전자밀도가 많이 줄어든다는 사실과 잘 일치한다.

여기에서 리간드 1, 2, 3의 알짜전하 값의 경향성은 문헌²⁴에서 중심골격을 메탄으로 한 아미노포스핀 리간드의 알짜 전하 값과 유사하게 나타난다는 사실을 확인 할 수 있었다. 그러한 이유는 중심골격이 에탄인 경우에 비하여 중심골격 에탄에 methyl기가 결합되어 있더라도 작용기가 멀리 결합되어 있으므로 인(P^a) 원자에 큰 영향을 끼치지 못한다는 것을 확인 할 수 있었다.

그리고 Table 2에서 계산된 질소와 인(P^a) 원자의 각 오비탈에 대한 전자분포도 값을 비교해 볼 때에 methyl기와 phenyl기가 결합되는 경우와는 수소가 결합된 경우의 전자밀도가 다르게 나타나는 경향을 알 수 있었다. 즉 인(P^a) 원자에 methyl기가 결합되면 전자 밀어주게 효과로 인(P^a) 원자의 전자밀도가 증가하지만 phenyl기가 결합되면 전자끌어주게 효과로 전자밀도가 감소한다는 사실을 알 수 있었다.

이러한 사실은 문헌²⁴에서 계산된 중심골격이 에탄인 아미노포스핀 리간드의 인(P^a) 원자의 전자밀도 경향성과 잘 일치함을 확인 할 수 있었다.

Table 2. Comparison of atomic orbital electron population of free ligand

Free ligand	Electron population							
	P^a		N^a		P^b		N^b	
Ligand 1	S	1.7039	S	1.5071	S	1.7144	S	1.5275
	P_x	1.0346	P_x	1.2412	P_x	0.8729	P_x	1.1278
	P_y	0.7526	P_y	1.3364	P_y	0.9979	P_y	1.3880
	P_z	0.9810	P_z	1.1952	P_z	0.9770	P_z	1.2390
	tot	4.4721	tot	5.2799	tot	4.5622	tot	5.2823
Ligand 2	P^a		N^a		P^b		N^b	
	S	1.7880	S	1.5048	S	1.7903	S	1.5022
	P_x	0.9792	P_x	1.2215	P_x	1.0482	P_x	1.1356
	P_y	0.7818	P_y	1.4234	P_y	0.8402	P_y	1.2865
	P_z	0.9516	P_z	1.1250	P_z	0.8773	P_z	1.3323
tot	4.5006	tot	5.2747	tot	4.5660	tot	5.2566	
Ligand 3	P^a		N^a		P^b		N^b	
	S	1.7743	S	1.5000	S	1.7764	S	1.4800
	P_x	0.7338	P_x	1.3169	P_x	0.9135	P_x	1.0599
	P_y	1.0899	P_y	1.0416	P_y	0.8422	P_y	1.1574
	P_z	0.7822	P_z	1.4188	P_z	0.8276	P_z	1.5939
tot	4.3802	tot	5.2773	tot	4.3597	tot	5.2912	

그리고 본 연구에서 계산된 전자밀도 값은 문헌²⁴에서 계산된 중심골격이 에탄인 아미노포스핀 리간드의 인(P^a) 원자의 전자밀도와 비교하여 살펴보면, 리간드 1에서는 4.4721인데 비하여 문헌²⁴의 유사 리간드의 전자밀도는 4.5010이다. 그리고 리간드 2에서는 각각 4.5006인데 비하여 문헌²⁴에서는 4.5508이고, 리간드 3에서는 4.3802에 비하여 4.3513이다. 이러한 사실은 인(P^a) 원자의 전자밀도가 리간드 1과 2에서는 중심골격이 에탄인 경우의 문헌²⁴의 값보다 낮아지고, 리간드 3에서는 높아진다는 사실을 알 수 있었다. 그 이유로는 리간드 중심골격의 에탄에 작용기로 결합된 methyl기가 중요한 변수로 작용하여 경향성을 다르게 한다는 사실을 알 수 있게 하였다.

또한 질소원자(N^a)의 전자밀도 값을 비교해 보면 리간드 1이 5.2799이고 리간드 2가 5.2747로 약간 감소하였으나 리간드 3의 경우에는 5.2773으로 다시 약간 증가하여 문헌²⁴에서 5.2756, 5.2836, 5.2993으로 일관되게 증가하는 것과 다른 현상을 보였다. 그것은 중심골격에 에탄기가 있는 경우에 비해서 중심골격에 methyl기가 달려있으므로 약간의 전자 밀어주게 효과가 작용하여 다른 현상을 나타내는 것으로 해석 될 수 있다.

5. 결 론

6원 고리 디포스핀과 아미노포스핀이 배위된 전이금속(II) 착물의 반응성을 이론적으로 예측하기 위하여 이들 착물에 결합하여 7원고리를 이룰 수 있는 고리형 아미노포스핀 리간드의 이론적인 계산 값을 MM+ 및 PM3 계산에 의하여 비교하였다. 가장 안정한 상태에서 얻어지는 리간드의 안정화 에너지와 원자간의 결합 에너지를 계산하였다. 자유리간드에 존재하는 질소 및 인 원자의 알짜전하 값을 계산하여 비교해 본 결과 리간드 1~3의 경우 질소 원자의 경우 알짜 전하 값이 음의 값으로 나타났으며 인 원자의 경우 말단에 어떠한 작용기가 붙는가에 따라 알짜전하 값에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

전체 에너지 값을 비교해 본 결과, 리간드의 안정도는 1, 2, 3의 순서로서, 인 원자에 복잡한 치환기가 결합할수록 불안정하다는 사실을 알 수 있었다.

자유리간드에 존재하는 질소 및 인 원자의 알짜전하 값을 계산하여 비교해 본 결과 리간드 1~3의 경우 질소 원자의 알짜 전하 값이 음의 값으로 나타났으며 인 원자의 경우에 양의 값으로 나타나며 동시에 어떤 작용기가 결합되는가에 따라 알짜전하 값에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

특히 인(P^{III}) 원자의 알짜 전하 값을 비교해 볼 때 리간드 1의 값 보다 리간드 2의 값이 적게 나타났다. 이것은 리간드 2에서는 인 원자에 2 분자의 methyl기가 결합되어 원자에 전자를 밀어주는 효과가 있어서 알짜전하 값은 줄어들게 된다. 그러나 리간드 3에서는 2 분자의 phenyl기가 결합되어 인원자의 비공유 전자쌍과 phenyl기의 π -결합이 전자공유효과를 보이며 전자를 좀더 강하게 끌어주어 리간드 1, 2보다 알짜전하 값을 증가시키는 것으로 해석될 수 있다. 리간드 1, 2, 3의 알짜전하 값의 경향성은 문헌²⁴⁾에서 중심골격을 탄으로 한 아미노포스핀 리간드의 알짜 전하 값과 유사하게 나타난다는 사실을 확인 할 수 있었다. 그러한 이유는 중심골격이 에탄인 경우에 비하여 중심골

격 에탄에 메틸기가 결합되어 있더라도 작용기가 멀리 결합되어 있으므로 인(P^{III}) 원자에 큰 영향을 끼치지 못한다는 것을 확인 할 수 있었다.

인(P^{III}) 원자의 각 오비탈에 대한 전자분포도 값을 비교해 볼 때에 알킬기와 페닐기가 결합되는 경우와는 수소가 결합된 경우의 전자밀도가 다르게 나타나는 경향을 알 수 있었다. 즉 인(P^{III}) 원자에 메틸기가 결합되면 전자 밀어주게 효과로 인(P^{III}) 원자의 전자밀도가 증가하지만 페닐기가 결합되면 전자끌어주게 효과로 전자밀도가 감소한다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 아미노포스핀 리간드의 인(P^{III}) 원자의 전자밀도가 리간드 1과 2에서는 중심골격이 에탄인 경우의 문헌²⁴⁾의 값보다 낮아지고, 리간드 3에서는 높아진다는 사실을 알 수 있었다. 리간드 중심골격의 에탄에 작용기로 결합된 메틸기가 중요한 변수로 작용하여 경향성을 다르게 한다는 사실을 알 수 있게 하였다.

질소원자(N^{III})의 전자밀도 값을 비교해 보면 리간드 1 리간드 2보다 약간 감소하였으나 리간드 3의 경우에는 다시 약간 증가하여 문헌²⁴⁾에서 일관되게 증가하는 것과 다른 현상을 보였다. 그것은 중심골격에 에탄기가 있는 경우에 비해서 중심골격에 메틸기가 달려있으므로 약간의 전자 밀어주게 효과가 작용하여 다른 현상을 나타내는 것으로 해석 될 수 있다.

참 고 문 헌

- (a) Piet W. N. M. van Leeuwen; Cees F. Roobeek; Harry van der Heijden *J. Am. Chem. Soc.*, *116*, 12117, (1994); (b) Mandai, T.; Matsumoto, T.; Tsujiguchi, Y.; Matsuoka, S.; Tsuji, J. *J. Organomet. Chem.*, *473*, 343 (1994); (c) Mandai, T.; Tsujiguchi, Y.; Tsuji, J.; Saito, S. *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, 5865 (1993); (d) Mandai, T.; Suzuki, S.; Ikawa, A.; Murakami, T.; Kawada, M.; Tsuji, J. *Tetrahedron Lett.*, *32*, 7687, (1991); (e) Collman, J. P.;

- Hegedus, L. S.; Noton, J. R.; Finke, R. G. "Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry" University Science Books; Mill Valley California, U. S. A., (1987).
- 2) Tolman, C. A. *Chem. Rev.*, *77*, 313, (1975).
- 3) (a) Allinger, N. L.; Yuh, Y. *QCPE*, *12*, 395 (1980); (b) Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.*, *99*, 8122, (1977); (c) Burkert, U.; Allinger, N. L. "Molecular Mechanics" American Chemical Society, wasington D. C. (1982).
- 4) (a) Klein, R.; Wallmeier, H. *Angew. Chem. Int. Ed., (Eng)* *26*, 403, (1987); (b) PCDISP, Serena Software, Box 3076, Bloomington, in U. S. A.; (c) Pressman, B. C.; Harris, E. J.; Jagger, W. S.; Johnson, J. H. *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S. A.*, *58*, 1949, (1967).
- 5) (a) Gugelchuk, M. M.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, *116*, 330, (1994) ; (b) de Vaal, P.; Dedieu, A. *J. Organomet. Chem.*, *478*, 121, (1994).
- 6) Hay, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, *103*, 1390, (1981).
- 7) Ziegler, T.; Rauk, A. *Inorg. Chem.*, *18*, 1558, (1979).
- 8) Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Komiya, S.; Yamamoto, A.; Yamamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.*, *106*, 8181 (1984).
- 9) Dewar, M. J. S.; Ford, G. P. *J. Am. Chem. Soc.*, *101*, 783 (1979).
- 10) Rösch, N.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.*, *13*, 2656 (1974).
- 11) Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Thibeault, J. C.; Thorn, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, *101*, 3801 (1979).
- 12) Tsipis, C. A. *Coord. Chem. Rev.*, *108*, 163 (1991).
- 13) (a) Åkermark, B.; Almemark, M.; Almlöf, J.; Bäckvall, J.; Ross, B.; Støgard, A. *J. Am. Chem. Soc.*, *99*, 4617, (1977); (b) Kitaura, K.; Sakaki, S.; Morokuma, K. *Inorg. Chem.*, *20*, 2292 (1981).
- 14) Tatsumi, K.; Hoffmann, R.; Yamamoto, A.; Stille, J. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *54*, 1857, (1981).
- 15) Hoffmann, R. *Science*, *211*, 995 (1981).
- 16) Su, M. D.; Chu, S. Y. *J. Phys. Chem.* *93*, 6043, (1989).
- 17) Su, M. D.; Chu, S. Y. *J. Phys. Chem.* *95*, 9757, (1991).
- 18) Doh, M. K.; Kim, B. G.; Jung, M. J.; Song, Y. D.; Park, B. K. *J. Korean Chem. Soc.*, *37(4)*, 431, (1993).
- 19) Doh, M. K.; Kim, B. G.; Jung, M. J.; Song, Y. D.; Park, B. K. *J. Korean Chem. Soc.*, *37(10)*, 903, (1993).
- 20) Meek, D. W.; Nicpon, P. E.; Meek, V. I. *J. Am. Chem. Soc.*, *92*, 5351, (1970).
- 21) Scriveranti, A.; Bottegh, C.; Toniolo, L.; Berton, A. *J. Orgamet. Chem.*, *344*, 261, (1988) and ref. cit. therein.
- 22) Camalli, M.; Caruso, F.; Chaloupke, S.; Leber, E. M.; Rimml, H.; Venanzi, L. M. *Helvetica Chimica Acta*, *73*, 2263, (1990). and ref. cit. therein.
- 23) (a) Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; Mellville, M. G.; Petrovich, L. M.; Gavney, J. A. Ir.; Powel, D. R. *J. Am. Chem. Soc.*, *114*, 5535, (1992); (b) Casey, C. P.; Whiteker, G. T. *Isr. J. Chem.*, *30*, 299, (1990).
- 24) Lee, C. J.; Choi, H. K.; Jung, M. J. *Thesis of I. E. R. Knu.*, *6*, 89, (2009).

(접수:2012.09.04, 수정:2012.11.12, 게재 확정:2012.11.22)