

상이동촉매에 의한 GROUP 6 금속카르보닐의 CO 치환에 관한 연구(1) : 용매와 촉매종류에 의한 영향

양 현 수 · 박 하 선

충남대학교 공과대학 정밀화학공학과
대전시 궁동 220, 305-764
(1991년 10월 10일 접수, 1992년 2월 18일 채택)

A Study on CO Substitution of Group 6 Metal Carbonyls by Using Phase Transfer Catalyst(1)

Hyun S. Yang and Ha S. Park

Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry,
Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
(Received October 10, 1991; accepted February 18, 1992)

요 약 : 상이동촉매를 사용하여 Group 6의 $M(CO)_4(2, 2'-bipyridine)[M=Cr, Mo, W]$ 을 $M(CO)_6$ 의 CO 리간드를 2개의 비공유 전자쌍 주게인 2, 2'-bipyridine으로 치환하여 합성할 때 촉매의 종류와 용매가 생성물의 수율에 미치는 영향을 고찰하였다. 촉매는 형태, 중심양이온 및 음이온의 종류, 양이온에 결합된 알킬기와 아릴기의 종류, 그리고 사슬길이가 다른 다양한 촉매를 사용하였다.

Abstract : Group 6 $M(CO)_4(2, 2'-bipyridine)[M=Cr, Mo, W]$ was synthesized by substituting CO ligand of $M(CO)_6$ with strong electron donating ligand, 2, 2'-bipyridine, in the presence of phase transfer catalyst. The effect of catalyst and solvent on the product yield were discussed according to concentration and kinds of catalyst, kinds of center cation and anion, type of alkyl and aryl groups attached to the center cation, and different chain length.

1. 서 론

유기금속화합물 중에서 전이금속카르보닐은 배위화학의 발달에 크게 기여를 하였고 카르보닐기가 다른 리간드에 의하여 치환됨으로써 새로운 많은 종류의 착물이 유도되었으며, 또한 이들 착물은 촉매공정의 중요한 부분을 이룬다 [1, 2]. 이와 같은 금속카르보닐의 특성에 관한 연구는 1930년대부터 시작되었고 Brockway 등 [3]은 $Ni(CO)_4$ 의 금속 nickel과 carbon 사이의 결합 및 반응의 특성을 설명하였으며, Fisher-

Tropsch 합성법[4]과 Reppe의 "Oxo" 반응에 Ni 혹은 Fe과 같은 전이금속을 촉매로 응용되었다.

전이금속카르보닐 중에서 6족의 금속(Cr, Mo, W) 카르보닐에 관한 연구는 많이 진행되고 있으며 새로운 응용범위도 개발되고 있다 [5]. 즉 $Cr(CO)_6$ 는 올레핀의 고분자화와 이성질화를 위한 촉매로서 사용되고 있으며 $Mo(CO)_6$ 는 allylic alkylation에 우수한 촉매임이 보고되어 있다[6].

전이금속의 카르보닐착물이 다른 리간드에

의해 치환된 유기금속화합물은 주로 열반응 방법에 의존하여 왔다. 그러나 이 방법은 생성물의 수율이 낮을 뿐 아니라 생성된 화합물이 높은 반응온도 때문에 성질이 다른 물질로 분해되는 경향이 있다[7]. 따라서 반응물질간의 상호 용해도를 향상시키고 동시에 보다 낮은 활성화 에너지와 온화한 반응 조건에서 금속의 카르보닐을 해리하기 위한 새로운 합성방법이 상이동 촉매를 사용함으로써 가능하게 되었다[8]. 즉 상이동 촉매를 사용함으로써 수상에 존재하는 알칼리금속염(NaOH)중 OH⁻ 음이온을 동반하여 유기층으로 이동함으로써 활성을 통하여 금속의 카르보닐을 온화한 조건에서 해리하고 새로운 착물로 치환시키는 것이다.

상이동 촉매의 활용에 관한 연구는 1951년 Jarrouse[9]가 two phase에서 알킬화 반응을 위하여 BTEAC(Benzyltriethylammonium chloride) 촉매를 시도한 이래, 많은 연구가 수행되어 왔다. 그 이후 상이동 촉매는 친핵성 치환, 제거, 산화, 환원, 카-벤, 알킬화, 첨가, 축합 반응 및 고분자 합성반응에 널리 사용될 수 있는 촉매로서 실험 방법을 단순화시키고 반응시간을 줄이며 생성물의 수율을 증가시키는 특성이 있음을 밝혔다[10-14]. 또한 nitrobenzene 으로부터 aniline의 합성 등 유기합성반응에 전이금속착물 촉매와 상이동 촉매를 동시에 사용함으로써 생성물의 수율을 증가시킨 실험 결과도 보고되었다[15, 16].

상이동 촉매가 유기합성 반응에 널리 사용되었으나 전이금속의 카르보닐 합성에 응용한 연구사례는 매우 적다. 여기에 관한 연구사례로서 Hui and Shaw[17]가 Group 6 금속카르보닐의 치환반응에서 상이동 촉매로 사용한 TBAI(tetrabutylammonium iodide)는 OH⁻ 음이온으로 하여금 카르보닐의 탄소원자에 친핵성 공격을 하도록 하여 이때 형성된 활성이 강한 음이온의 hydroxycarbonyl 착물이 쉽게 생성물로 전환됨으로써 생성물이 증가됨을 제안하였으며 이와 같은 상이동 촉매와 OH⁻ 음이온 존재하에서의 높은 치환 반응성에 대해서 Brown and Bellus [18]는 친핵성 공격에 따르는 리간드의 cis-labilization 효과 때문이라고 설명하였다. 그러나 상이동 촉매하의 카르보닐 치환반응에 대한

반응효과는 금속헥사카르보닐의 중심 금속과 용매 및 상이동 촉매의 구조에 따라 달라지며 또한 사용되는 리간드의 종류, 반응 온도, 시간 및 반응물의 조성에 따라서 생성물의 수율이 달라진다. 따라서 이에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

본 연구는 상이동 촉매를 이용하여 전이금속 카르보닐착물 (M(CO)₆, [M=Cr, Mo, W])의 CO 리간드를 강한 두 자리의 전자쌍 주개인 2, 2'-bipyridine 리간드에 의해서 치환할 때 용매와 촉매의 구조적 차이가 생성물의 수율에 미치는 영향을 고찰한 것이다.

2. 실험

2.1. 시 약

본 실험에서 사용된 금속카르보닐 (M(CO)₆, M=Cr, Mo, W)과 치환리간드인 2, 2'-bipyridine(이하 2, 2'-bpy로 약칭함)는 Merck사 제품으로 특급시약을 사용하였다. 상이동 촉매로서는 BTEAC(benzyltriethylammonium chloride), BTMAC(benzyltrimethylammonium chloride), MTOAC(methyltriocetylammmonium chloride), T-BAHS(tetrabutylammonium hydrogen sulfate), TEAC(tetraethylammonium chloride monohydrate), ET-n-OPB(ethyltri-n-octylphosphonium bromide), TBPB(tetrabutylphosphonium bromide), TPPB(tetraphenylphosphonium bromide), TPPC(tetraphenylphosphonium chloride), and TBHdPB(tributylhexadecylphosphonium bromide) 등으로서 모두 Merck사 제품이다. 유기 용매로 사용된 사이클로헥산, 톨루엔, ortho-크실렌, 벤젠 및 THF는 Junsei사 제품의 분석용 시약 급으로서 이들은 표준방법을 이용하여 정제한 후 사용하였으며 50% NaOH 용액을 위한 NaOH도 동일한 회사 제품을 사용하였다.

2.2. 실험

환류 냉각기를 장치한 200ml 둥근 삼구 플라스크 반응기에 금속카르보닐 M(CO)₆[M=Cr, Mo, W]과 PTC 그리고 50% NaOH 용액(이것은 OH⁻이온을 공급해 주기 위함)을 넣고 유기 용매를 넣었다. 금속카르보닐은 반응의 모든 경우

0.3g 의 일정한 시료량 ($\text{Cr}(\text{CO})_6$; 1.36mmol, $\text{Mo}(\text{CO})_6$; 1.14mmole, $\text{W}(\text{CO})_6$; 0.85mmole) 을 사용하였으며 유기용매로서 끓는점이 다른 시클로헥산(81°C), 벤젠(80°C), 톨루엔(111°C), ortho-크실렌(144°C) 및 THF(66°C)를 약 20ml 사용하였으며 이들의 쌍극자 모멘트(D)는 각각 0, 0, 1.43, 2.07, 5.87이다.

이들을 반응기에 넣고 질소 분위기에서 교반(130rpm)을 하면서 원하는 온도까지 약 2°C/min 속도로 가열하였다. 이때 질소는 건조관과 산소 제거관(BASF R-11 Cat. 첨가)을 통하여 정제된 것이며 이것은 금속카르보닐이 공기중의 산소와 접촉 혹은 질소중에 포함된 산소와 반응하여 산화됨을 막으며 또한 반응중에 발생하는 일산화탄소 혹은 이산화탄소를 속히 분리하기 위함이다.

반응기의 온도가 지정한 온도에 도달한 후 유기용매 20ml에 용해되어 있는 원하는 몰수의 2, 2'-bpy(이때 첨가한 금속카르보닐과 리간드의 몰비율 조성은 반응변수임)을 반응기에 투입하였다. 원하는 반응시간이 경과한 후 열원을 제거하고 실온이 될 때까지 방치한 다음 혼합 생성물(반응기에 있는 용액)을 분액 깔대기로 NaOH가 녹아 있는 수용액 층과 용매 유기층으로 분리했다. 분리된 유기층을 순환증발기를 이용하여 유기용매를 제거한 다음 여과하였다. 이때 종류수와 n-헥산을 각각 사용하여 반복 세척함으로써 남아 있는 NaOH와 미반응의 $\text{M}(\text{CO})_6$ 를 제거하였다. 여과된 생성물은 데시케이터에 넣고 수분을 완전히 제거한 후 정제하였으며 이때 얻은 생성물 $\text{M}(\text{CO})_6(2, 2'-\text{bpy})$ 의 구조 확인을 위해 Philip사 제품인 Model PU 4550 IR spectrophotometer를 사용하였으며, 용매에 따른 금속과 리간드간의 전하이동전이(charge transfer transition)의 흡수파장을 확인하기 위해 사용한 분광기는 Model KONT-ROUN UNIKON 860 spectrophotometer이다 [19]. 또한 합성 착물의 탄소, 수소 및 질소의 조성은 Yanaco CHN Corder Medel MT-3 Elemental Analyzer를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 용매의 영향

3. 1. 1. $\text{Cr}(\text{CO})_6(2, 2'-\text{bpy})$ 의 생성

상이동 촉매를 사용할 때 금속헥사카르보닐의 2, 2'-bpy에 의한 CO 치환반응에서 용매가 반응에 미치는 효과를 관찰하기 위하여 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, ortho-크실렌, THF 등의 유기용매를 선택하여 사용하였다. 이때 촉매는 BTEAC이며 반응은 용매의 끓는 온도에서 2시간 수행하였고 반응물의 몰 조성은 $\text{Cr}(\text{CO})_6/2, 2'-\text{bpy}/\text{PTC}=1.0/1.0/0.1$ 을 이용하였다. 각 용매에 따르는 생성물의 수율의 변화를 살펴보면 첫째, BTEAC 상이동 촉매하에서 용매의 극성이 증가함에 따라 수율은 증가의 경향을 보였다 (THF(22%)>o-xylene(10%)>toluene(9%)>cyclohexane(4%)>benzene(3.5%)). 이와 같이 용매의 극성 증가에 따라 상이동 촉매의 효과가 더 증가함을 알 수 있으며 PTC를 사용하지 않은 치환반응의 경우의 용매효과는 사용한 용매에 관계없이 약 2.5%의 생성수율로서 거의 변화가 없었다.

3. 1. 2. $\text{Mo}(\text{CO})_6(2, 2'-\text{bpy})$ 생성

$\text{Mo}(\text{CO})_6(2, 2'-\text{bpy})$ 생성에 대한 용매의 효과를 고찰하기 위하여 benzene과 THF를 서로 다른 중심양이온과 양이온에 치환된 탄화수소가 다른 PTC와 함께 사용하였다. PTC 종류로서 4차 암모늄염과 4차 포스포늄염을 사용하였으며 반응은 용매의 끓는 온도에서 2시간 반응하였고 반응물의 몰 조성은 $\text{Mo}(\text{CO})_6/2, 2'-\text{bpy}/\text{PTC}=1.0/1.0/0.1$ 을 이용하였다.

Fig. 1은 중심양이온이 4차 암모늄염이며 Fig. 2는 4차 포스포늄염을 사용한 실험결과를 그림으로 나타낸 것이다.

첫째, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 인 경우 극성 용매인 THF가 비극성 용매인 벤젠에 비하여 생성 수율에 큰 차이를 보였으나 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 인 경우 극성 용매와 비극성 용매에서 비교적 생성 수율의 차이가 적었다(생성물의 수율(BTEAC를 사용한 경우): THF(75%), 벤젠(59%)). 또한 PTC에 관계없이 THF는 벤젠에 비하여 약간 높은 생성물의 수율을 나타냈으나 증가 정도는 사용한

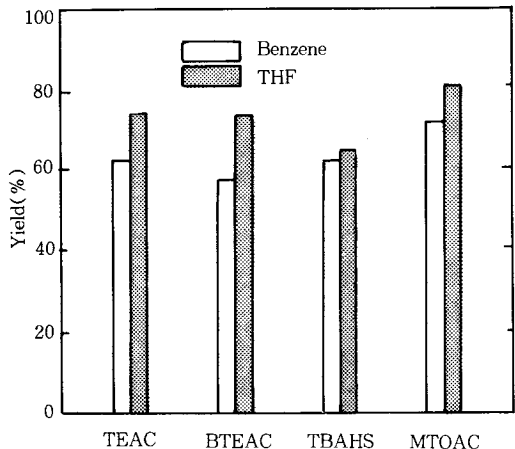


Fig. 1. Comparison of yields of Mo(CO)₄(2, 2'-bpy) obtained by using benzene and THF in the presence of various PTC's of quaternary ammonium salt : 2 hours at b. p. of benzene or THF/50% NaOH aq. and Mo(CO)₆/2, 2'-bpy/PTC=1/1/0.1(mole/mole/mole).

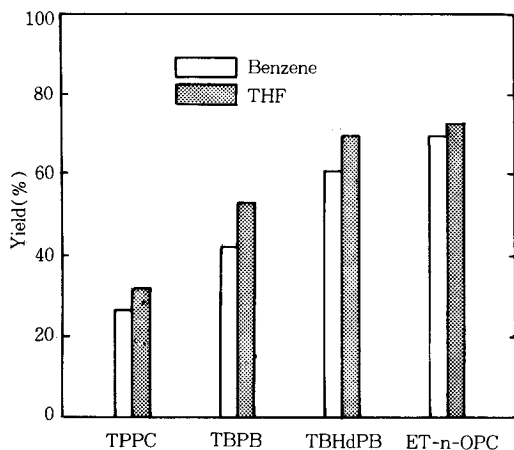


Fig. 2. Comparison of yields of Mo(CO)₄(2, 2'-bpy) obtained by using benzene and THF in the presence of various PTC's of quaternary phosphonium salt : 2 hours at b. p. of benzene or THF/50% NaOH aq. and Mo(CO)₆/2, 2'-bpy/PTC=1/1/0.1(mole/mole/mole).

PTC의 종류에 따라 다소 차이를 보였다.

둘째, PTC로서 4차 암모늄염을 사용하여 생성물의 수율에 미치는 용매의 영향을 볼 때 양이온에 치환된 탄화수소의 사슬 길이에 관계없이 거의 유사한 결과를 나타냈으나 4차 포스포늄 염인 경우 치환된 탄화수소의 사슬이 길수록 생성물의 수율이 증가하였다.

셋째, PTC를 첨가할 때 생성물의 수율에 미치는 용매의 효과는 Mo(CO)₆의 경우 Cr(CO)₆에 비하여 작았다. 즉, THF 용매에서 촉매 BTEAC를 사용하여 반응한 경우의 생성물의 수율은 사용하지 않은 경우에 비하여 Mo(CO)₆일 때 약 2배, 그리고 Cr(CO)₆일 때 약 9배 증가를 나타내었다.

3. 1. 3. W(CO)₄(2, 2'-bpy)의 생성

W(CO)₄(2, 2'-bpy)의 생성에 미치는 용매의 효과를 알기 위하여 용매의 끓는 온도에서 2시간 반응하였으며 반응물의 물조성은 W(CO)₆/2, 2'-bpy/PTC=0.1/1.0/0.1을 이용하였고 사용한 촉매는 TBPB이다.

Fig. 3은 실험의 결과를 나타낸 것이며 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

첫째, 두 시간 반응에서 Cr(CO)₆과 Mo(CO)₆는 극성 용매인 THF에서 반응성이 크게 나타난 반면에 W(CO)₆는 약 30분 반응시간에서는 극성 용매인 THF에서 생성 수율이 높았으나 2시간 반응에서는 THF보다 비극성 용매인 벤젠에서 다소 우수한 효과를 나타내었다(생성물의 수율 : 벤젠(43%)>톨루엔(40%)>THF(31%)>o-크실렌(4%)). 금속카르보닐의 중심 금속에 따라 용매의 극성도가 반응에 미치는 결과에 대한 설명은 불확실하지만 하나의 이유는 Cr>Mo>W의 순서로 반응중간의 전이상태가 이온성이 감소되는 것으로 사려된다.

둘째, 용매 효과는 PTC 사용 여부에 따라서 생성물의 수율 변화에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 즉, 촉매를 사용한 경우 생성물의 수율은 벤젠과 THF 용매에서 촉매를 사용하지 않은 경우에 비하여 각각 약 20배와 15배의 증가를 보이고 있다. 따라서 사용한 용매는 동반하는 상이동 촉매에 영향을 미침을 알 수 있다.

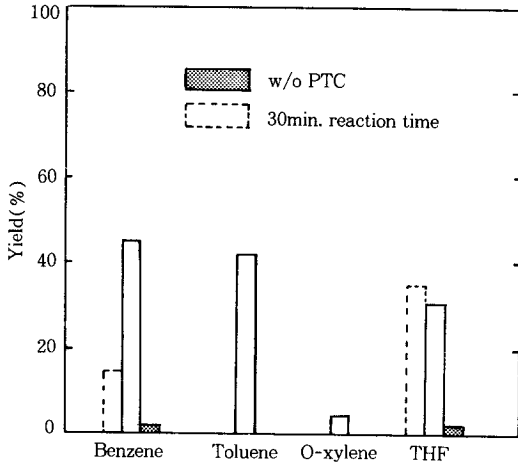


Fig. 3. Yields of $W(CO)_4(2, 2'-bpy)$ obtained by using various organic solvents: 2 hours at each b. p. of solvent/50% NaOH aq. and $W(CO)_6/2, 2'-bpy/PTC(TBPB) = 1/1/0.1$ (mole/mole/mole).

3. 1. 4. $M(CO)_4(2, 2'-bpy)$ 의 생성과 용매 효과

PTC를 첨가할 때 용매의 영향을 관찰하기 위한 본 실험 결과는 용매의 반응에 참여하는 효과는 사용하는 금속카르보닐과 PTC의 종류에 따라서 달라짐을 알 수 있다. 즉 용매 효과는 반응물인 $M(CO)_6$ 와 리간드의 단순한 용해를 위한 첨가제라기보다는 $M(CO)_6$ -PTC로부터 2, 2'-bpy가 첨가되는 중간체인 $M(CO)_5$ 의 생성(반응의 율속단계)을 촉진하는 촉매효과가 있음을 알 수 있으며 PTC는 극성 용매에서 용해도가 높아 금속 카르보닐과 2, 2'-bpy 리간드 치환 합성반응에 촉매로서 활성이 증가되는 것으로 사려된다[20].

3. 2. 상이동 촉매의 종류에 의한 영향

Group 6 금속 ($M=Cr, Mo, W$) 카르보닐의 2, 2'-bpy에 의한 CO 치환반응에서 4차염 상이동 촉매(PTC)의 영향을 고찰하기 위하여 중심 양이온의 종류(암모늄염, 포스포늄염 그리고 Crown Ether 등) 그리고 양이온에 치환된 탄화수소(불포화 고리형과 사슬형 및 사슬길이) 등의 다양한 PTC를 사용하여 이들이 생성물의 수율에 미치는 영향을 고찰하였다.

3. 2. 1. $Cr(CO)_4(2, 2'-bpy)$ 의 생성

용매 THF의 끓는 온도에서 2시간 반응하였으며 반응물의 몰조성은 $Cr(CO)_6/2, 2'-bpy/PTC = 1.0/1.0/0.1$ 이다. Fig. 4(4차 암모늄 염을 사용한 경우)와 Fig. 5(4차 포스포늄 염을 사용한 경우)는 실험 결과를 도시화 한 것이다.

(1) 4차 암모늄 염을 사용한 경우

생성물의 수율은 Fig. 4에 나타나 있으며 다음과 같은 사실을 얻을 수 있다.

첫째, 사용한 PTC 중에서 TBAHS가 생성물의 수율이 가장 우수하였다(생성물의 수율: TBAHS(46%)>MTOAC(24%)>BTEAC(22%)>BTMAC(16%)>18-C-6(6%)>TEAC(2.5%) 등). 이러한 결과는 사용된 PTC의 양이온에 치환된 탄화수소가 대칭성에 가까울수록 효과가 증가함을 나타내고 있다. 즉 TBAHS인 경우 TBA^+ 양이온에 결합된 탄화수소가 4개의 butyl기로 구성되어 대칭성이 크고 구형에 가깝기 때문에 유화(micelle)를 형성하지 않는 성질로 인하여 TBA^+ 양이온이 음이온 교환 후 금속카르보닐과의 반응을 위해 유기상으로 용이하게 이동될 수 있으며 동시에 친수성이 큰 HSO_4^- 음이온이 수용액 상에서 NaOH의 OH^- 음이온과 쉽게 교환을 촉진함으로써 생성물의 수율을 증가시키

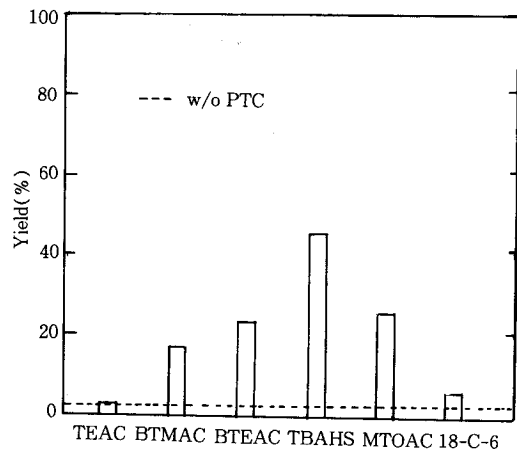


Fig. 4. Yields of $Cr(CO)_4(2, 2'-bpy)$ obtained by using various PTC's of quaternary ammonium salt: 2 hours at b. p. of THF/50% NaOH aq. and $Cr(CO)_6/2, 2'-bpy/PTC = 1/1/0.1$ (mole/mole/mole).

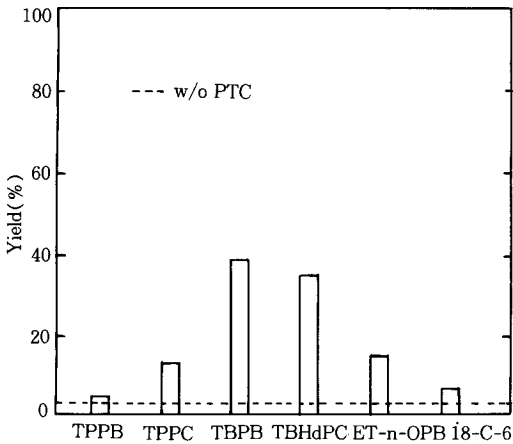


Fig. 5. Yields of Cr(CO)₆(2, 2'-bpy) obtained by using various PTC's of quaternary phosphonium salt : 2 hours at b. p. of THF/50% NaOH aq. and Cr(CO)₆/2, 2'-bpy / PTC = 1/1/0.1(mole/mole/mole).

는 것으로 사려된다.

Gorgues[21]는 페닐아세틸렌류의 합성반응을 통하여 사용한 다양한 상이동 촉매 중에서 TBAHS가 가장 좋은 결과를 나타내었다고 발표한 바 있다.

둘째, TBAHS와는 달리 TEAC의 양이온은 4개의 동일한 ethyl 치환기로 구성된 대칭구조와 구형으로 사슬길이가 짧은 ethyl기로 형성되었기 때문에 음이온과 가까운 거리에 위치하고 있다. 이로 인하여 TBAHS에 비하여 음이온 교환이 어렵다. 또한 짧은 사슬길이 때문에 갖는 유기용매로의 이동성 감소와 수용액에서의 용해도 증가로 인하여 상 이동 효과와 저하됨을 볼 수 있었다.

(2) 4차 포스포늄 염을 사용한 경우

생성물의 수율은 Fig. 5에 나타나 있으며 다음과 같은 사실을 얻을 수 있다.

첫째, 사용된 PTC 중에서 TBPB가 가장 우수한 생성물의 수율을 나타내었다(생성물의 수율: TBPB(40%)>TBHdPC(38%)>ET-n-OPB(14%)>TPPC(13%)>18-C-6(6%)>TPPB(5%)). 이러한 결과는 PTC의 양이온이 대칭성에 가까울수록 생성물의 수율은 증가하였으며 이러한 요인

은 암모늄염 촉매의 경우와 같음을 알 수 있다.

둘째, 4차 포스포늄에 치환된 ET-n-OP⁺ 이온을 갖는 촉매는 긴 사슬 구조로 인한 유기용매에서의 과도한 용해도 증가로 수용액에 존재하는 NaOH 중의 OH⁻ 음이온 교환의 능력이 오히려 감소되어 촉매 효과가 떨어짐을 알 수 있다. 중심 양이온의 차이에 의한 촉매 효과가 일정하다고 볼 때[22] 같은 4개의 butyl 기를 갖고 있으나 TBPB가 TBAHS에 비해 생성물의 수율이 약간 떨어진 것은 4차 양이온에 결합되어 있는 음이온의 활성도의 차이에 기인됨을 알 수 있다.

3. 2. 2. Mo(CO)₆(2, 2'-bpy) 생성

벤젠의 끓는 온도에서 2시간 반응하였으며 반응물의 몰조성은 Mo(CO)₆/2, 2'-bpy/PTC = 1.0/1.0/0.1이다. Fig. 1(4차 암모늄염을 사용한 경우)와 Fig. 2(4차 포스포늄염을 사용한 경우)는 실험 결과를 도시화한 것이다.

(1) 4차 암모늄 염을 사용한 경우

생성물의 수율은 Fig. 1에 나타나 있으며 다음과 같은 사실을 얻을 수 있다.

첫째, 사용된 PTC 중에서 MTOAC가 가장 우수한 효과를 보였다(생성물의 수율: MTOAC(72%)>TBAHS(62%)>TEAC(60%)>BTEAC(58%)). 즉 Mo(CO)₆는 양이온에 결합된 치환체의 부피가 커질수록 (MTOAC는 1개의 methyl 기와 3개의 octyl기로 구성된 반면 TBHS는 4개의 butyl기로, TEAC는 4개의 ethyl기로 구성되는 등) 치환반응의 효과가 증가됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 Cr(CO)₆의 경우 MTOAC보다 TBAHS를 사용할 때 보다 우수한 촉매효과를 보인 사실과 비교할 때 차이가 있다. 따라서 이러한 사실로부터 Mo(CO)₆의 경우 PTC의 효과는 Cr(CO)₆ 경우와 같이 주로 PTC 양이온의 대칭성에 좌우된다고 보기 보다는 오히려 양이온에 치환된 탄화수소의 사슬길이가 비교적 길수록 증가함을 알 수 있다.

둘째, TEAC를 사용한 경우 양이온 치환기가 대칭성을 갖지만 부피가 작기 때문에 Cr(CO)₆ 치환반응에 미치는 효과가 빈약했음은 앞에서 지적한 바 있다. 그러나 Mo(CO)₆ 반응에서는 높은 생성물의 수율을 나타내었다. 이것은 Mo

(CO)₆의 metal-CO의 해리에 대한 낮은 활성화 에너지에 의하여 PTC의 영향을 Cr(CO)₆에 비하여 적게 받기 때문으로 사려된다.

(2) 4차 포스포늄 염을 사용한 경우

생성물의 수율은 Fig. 2에 나타나 있으며 다음과 같은 사실을 얻을 수 있다.

첫째, 사용된 PTC 중에서 ET-n-OPB가 가장 우수한 효과를 보였다(생성물의 수율: ET-n-OPB(68%)>TBHdPC(61%)>TBPB(43%)>TPPC(30%)). 이러한 사실은 4차 암모늄 염을 사용한 때와 같이 양이온에 결합된 치환체의 부피가 커질수록 치환반응의 효과가 증가됨을 알 수 있으며 이에 대한 이유도 유사한 것으로 보인다.

3.2.3. W(CO)₄(2, 2'-bpy) 생성

벤젠의 끓는점인 약 80°C에서 2시간 반응하였으며 반응물의 몰조성은 W(CO)₆/2, 2'bpy/PTC=1.0/1.0/0.1이다. Fig. 6(4차 암모늄 염을 사용한 경우)과 Fig. 7(4차 포스포늄 염을 사용한 경우)은 실험 결과를 도시화한 것이다.

(1) 4차 암모늄 염을 사용한 경우

생성물의 수율은 Fig. 6에 나타나 있으며 다음과 같은 사실을 얻을 수 있다.

첫째, 사용된 PTC 중에서 MTOAC가 가장 우수한 효과를 보였다(생성물의 수율: MTOAC(60%)>TBAHS(43%)>BTEAC(6%)>TEAC(6%), 18-C-6(6%)). W(CO)₆는 양이온에 결합된 치환체의 부피가 커질수록 (MTOAC는 1개의 methyl기와 3개의 octyl기로 구성된 반면 TBAHS는 4개의 butyl기로, TEAC는 4개의 ethyl기로 구성되는 등) 치환반응의 효과가 증가됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 4차 암모늄 염을 사용한 M(CO)₆의 치환반응의 결과와 매우 유사하다.

(2) 4차 포스포늄 염을 사용한 경우

생성물의 수율은 Fig. 7에 나타나 있으며 다음과 같은 사실을 얻을 수 있다.

첫째, 사용된 PTC 중에서 ET-n-OPB와 TBHdPC가 우수한 촉매 효과를 보였다(생성물의 수율: ET-n-OPB(61%)>TBHdPC(60%)>TBPB(43%)>TPPC(2%), TPBB(2%)). 이러한 사실은 4차 암모늄 염을 사용한 때와 같이 양이

온에 결합된 치환체의 부피가 커질수록 치환반응의 효과가 증가됨을 알 수 있으며 이에 대한 이유도 유사한 것으로 보인다.

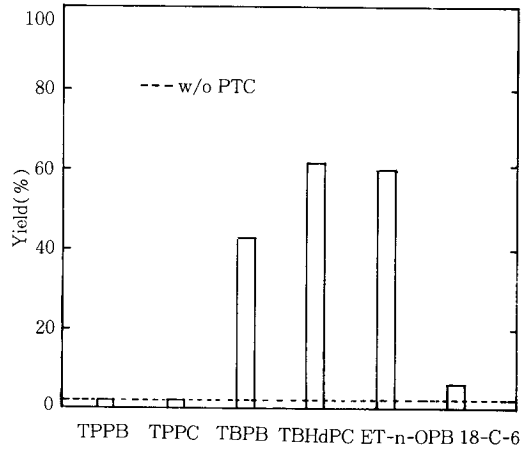


Fig. 6. Yields of W(CO)₄(2, 2'-bpy) obtained by using various PTC's of quaternary ammonium salt : 2 hours at b. p. of benzene/50% NaOH aq. and W(CO)₆/2, 2'-bpy/PTC=1/1/0.1(mole/mole/mole).

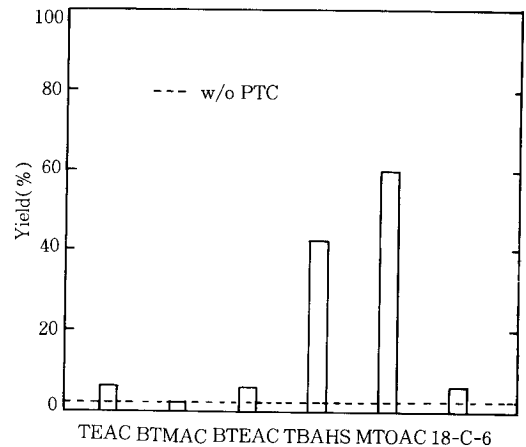


Fig. 7. Yields of W(CO)₄(2, 2'-bpy) obtained by using various PTC's of quaternary phosphonium salt : 2 hours at b. p. of benzene/50% NaOH aq. and W(CO)₆/2, 2'-bpy/PTC=1/1/0.1(mole/mole/mole).

3. 2. 4. M(CO)₆(2, 2'-bpy) 생성과 촉매 종류에 의한 효과

금속카르보닐의 CO 치환반응에 있어서 생성물의 수율은 Cr(CO)₆의 경우 촉매의 양이온이 대칭성이고 구형을 갖는 탄화수소 치환체가 우수하며 Mo(CO)₆와 W(CO)₆는 비교적 긴 사슬을 갖는 치환체가 우수하게 나타났다. 그리고 각 금속카르보닐의 치환반응에서 중심 양이온에 결합된 phenyl기는 유기층에 존재할 성질이 많기 때문에 NaOH의 OH⁻ 이온과 상이동 촉매의 음이온 교환이 어렵게 되어 생성물의 수율이 떨어진다. 또한 촉매로서 Crown Ether인 18-C-6을 사용했을 때에도 OH⁻ 이온과 Na⁺ 이온이 PTC와 동시에 유기층으로 이동[23] 되기 때문에 4차 암모늄 혹은 4차 포스포늄 염에 비하여 생성물의 수율이 떨어지게 된다. 따라서 각 금속카르보닐의 CO 치환반응에서 phenyl기가 치환된 양이온을 갖는 촉매와 18-C-6는 적합하지 않았다. PTC에 의한 group 6 금속카르보닐의 CO치환은 동일한 PTC를 사용했을 때 각 금속카르보닐에 대해 항상 일정한 촉매 효과를 나타내지 않았다. 따라서 금속카르보닐의 CO치환반응에 미치는 PTC의 효과는 사용한 유기용매와 중심금속의 성질과의 상호관계에서 결정된다고 볼 수 있다.

4. 결 론

상이동 촉매를 이용하여 전이금속 카르보닐 착물(M(CO)₆[M=Cr, Mo, W])의 CO 리간드를 강한 두 자리의 전자쌍 주개인 2, 2'-bipyridine 리간드에 의해서 치환할 때 용매와 PTC의 구조가 생성물의 수율에 미치는 영향은 다음과 같다.

(1) 용매에 의한 반응 효과는 PTC의 중심 금속양이온의 성질에 따라서 상호의존적으로 결정되었다.

(2) Crown Ether(18-crown-6) PTC는 암모늄염 혹은 포스포늄염 PTC에 비하여 매우 낮은 생성물 수율의 증가효과를 나타내었다.

용매 및 PTC의 반응 조건		M(CO) ₆		
		Cr	Mo	W
용매	용매의 극성도가 증가할수록	++	+	-(2hr)
PTC	1. 4차 염(NP)의 종류에 따라	○	○	○
	2. 양이온이 대칭 혹은 구형일수록	++	+	○
	3. 양이온의 부피가 클수록	○	+	+
	4. 양이온의 치환기가 선형일수록	+	++	++
	5. 음이온의 종류에 따라	HSO ₄ ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻

++: 수율 증가 효과가 대단히 크다.
 +: 수율 증가 효과가 비교적 크다.
 ○: 수율 증가에 거의 무관하다.
 -: 수율 감소 효과를 갖는다.

감사의 말

이 연구는 1989년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과입니다(과제번호: 891-1002-008-2). 본 연구자들은 연구비를 지원해 주신 재단에 감사를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. M. O. Albers and N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.*, **53**, 227 (1984).
2. M. O. Albers, N. J. Coville, T. V. Ashworth, E. Singleton and H. E. Swanepoel, *J. Organomet. Chem.*, **199**, 55 (1980).
3. L. O. M. Brockway, R. G. Ewens and M. W. Lister, *Trans Faraday Soc.*, **34**, 1350 (1938).
4. C. W. Bird, *Chem. Rev.*, **62**, 283 (1962).
5. R. J. Angelici and J. R. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3658 (1966).
6. B. M. Trost and M. Lantens, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7757 (1983).
7. R. B. King and R. N. Kapoor, *Inorg. Chem.*, **8**, 2535 (1969).
8. E. V. Dehmlow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 493 (1977).
9. J. Jarrouse, and C. R. Hebd., *Acad. Sci. Ser.*, C232, 1424 (1951).
10. D. Landini, S. Quici and F. Rolla, *Synthesis*, 397 (1976).
11. F. M. Menger, J. U. Rhee and H. H. Rhee, *J.*

- Org. Chem.*, **40**, 3803 (1975).
12. A. C. Knipe, *J. Chem. Ed.*, **53**, 618 (1976).
 13. J. Dockx, *Synthesis*, 441 (1973).
 14. T. Sakakibara and R. Sudoh, *J. Org. Chem.*, **40**, 2823 (1975).
 15. H. Abbayes and H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 98 (1977).
 16. J. M. Landesberg, L. Kutz and C. Olesen, *J. Org. Chem.*, **37**, 930 (1972).
 17. K. Y. Hui and B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, **124**, 262 (1977).
 18. T. L. Brown and P. A. Bellus, *Inorg. Chem.*, **17**, 3726 (1978).
 19. D. M. Manuta and A. J. Lees, *J. Chem. Ed.*, **64**(7), 637 (1987).
 20. C. M. Starks and C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Academic Press (1978).
 21. A. Gorgues, *Tetrahedron Let.*, 4723 (1976).
 22. M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, 4712 (1962).
 23. C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).