

Pd(CF₃CO₂)₂ 착화합물 촉매에 의한 방향족 탄소-수소 결합의 활성화 반응

김동환 · 백두종 · 황영애*
상명대학교 자연과학대학 화학과
(2006. 8. 10 접수)

Activation of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds by Palladium Trifluoroacetate Complexes

Dong Hwan Kim, Du-Jong Baek, and Young-Ae Whang Park*
Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea
(Received August 10, 2006)

요 약. Pd(CF₃CO₂)₂-phosphine 및 Pd(CF₃CO₂)₂-sulfide 계를 촉매로 사용하여 styrene의 아릴화반응을 연구하였다. 주 생성물인 *trans*-stilbene의 수율은 phosphine 치환체의 염기도가 증가할수록 높아졌고 입체장애가 클수록 낮아졌다. arylphosphine에서 styrene으로 aryl 기가 이동하는 현상은 동일한 arylphosphine에 대하여 Pd(CF₃CO₂)₂의 경우가 더 높은 염기도를 가진 Pd(CH₃CO₂)₂의 경우보다 더 많이 나타났으므로 이 반응은 Pd 이온이 먼저 aryl 기에 공격을 하는 친전자성 메커니즘에 의해 진행된다고 본다. 한편 Pd(CF₃CO₂)₂-sulfide보다 Pd(CF₃CO₂)₂-phosphine 계가 더 효과적인 촉매로 작용하였다.

주제어: 올레핀, 아릴화반응, Pd(CF₃CO₂)₂-phosphines, Pd(CF₃CO₂)₂-sulfides, 아릴기 이동

ABSTRACT. Arylation reactions of styrene catalyzed by Pd(CF₃CO₂)₂-sulfides and Pd(CF₃CO₂)₂-phosphines were investigated. The yield of *trans*-stilbene, the main product, increased as the basicity of the substituents on the aryl groups of the phosphines increased and the steric hindrance of the substituents decreased. The mechanism of the aryl migration of arylphosphines to styrene is proposed to involve the electrophilic attack of Pd to the phenyl group on the phosphines. The phosphine systems were found to be more effective than the sulfide ones.

Keywords: Olefin, Arylation, Pd(CF₃CO₂)₂-phosphines, Pd(CF₃CO₂)₂-sulfides, Aryl migration

서 론

전이금속 착화합물을 촉매로 사용하여 탄소-수소 결합을 활성화시키는 반응은 유기합성을 하는 데 매우 중요한 반응이다.¹ 그 중에서도 올레핀의 아릴화 반응은 천연물 화합물의 합성에 유용한 반응으로 알려져 있다. Heck은 올레핀의 아릴화반응에서 Pd염이 Rh이나 Ru 착화합물보다 더 효과적인 촉매라고 보고한 바 있다.²

올레핀은 원래 전자가 풍부한 화합물로서 일반적

으로 친전자체와 반응하지만 금속에 배위된 올레핀은 그 전자밀도가 배위에 의하여 금속으로 이동함에 따라 친핵체와도 반응할 수 있다. 특히 Pd에 배위되어 활성화된 올레핀이 arene의 친핵적인 공격을 받아 아릴화반응이 일어나는 과정은 벤젠고리의 탄소-수소 결합을 활성화시키면서 진행되고, 아릴화 올레핀은 여러 가지 천연물에서 발견되는 물질로 촉매화학에 이용한 반응에서 매우 중요한 자리를 차지한다.

이제까지 발표된 올레핀의 아릴화반응에서 일반적

Table 2. Arylation of Styrene to Form *trans*-Stilbene Catalyzed by Pd(CF₃CO₂)₂-phosphine or Pd(CF₃CO₂)₂-sulfide.^a

| Ligand | χ^b | θ^c (°) | Yield ^d (%) | Composition of the Products (%) | | | |
|--|----------|----------------|------------------------|---------------------------------|-----|------|------|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| P(C ₆ H ₅) ₃ | 4.3 | 145 | 272 | 94.7 | 3.5 | 1.8 | |
| P(OC ₄ H ₉) ₃ | 6.5 | | 119 | 82.0 | | 18.0 | |
| P(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃ | 3.4 | 145 | 116 | 81.7 | | 14.1 | 4.2 |
| P(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ | 3.5 | 145 | 111 | 60.7 | | 8.7 | 30.6 |
| P(C ₆ H ₁₁) ₃ | 0.1 | 170 | 66 | 100 | | | |
| P(C ₆ F ₅) ₃ | 11.2 | | 45 | 21.3 | | | 78.7 |
| S(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ | | | 90 | 50.0 | | 50.0 | |
| S(C ₆ H ₅) ₂ | | | 75 | 47.2 | | 52.8 | |

^aPd(CF₃CO₂)₂: 0.30 mmol, styrene: 0.35 mL (3.0 mmol), benzene: 70 mL. ^bTolman's substituent constant. ^cTolman's cone angle.

^dYields of *trans*-stilbene (1) are based on Pd catalyst used.

종류에 따라 주생성물인 *trans*-stilbene의 수율이 현저히 변화하고 있음을 나타내고 있다. 치환체의 전자적인 효과를 나타내는 Tolman's substituent constant와 입체적인 영향을 나타내는 Tolman's cone angle θ 를 Table에 포함하여⁹ 이들 치환체의 전자적, 입체적 조건이 수율에 어떠한 변화를 가져오는지 보여주었다.

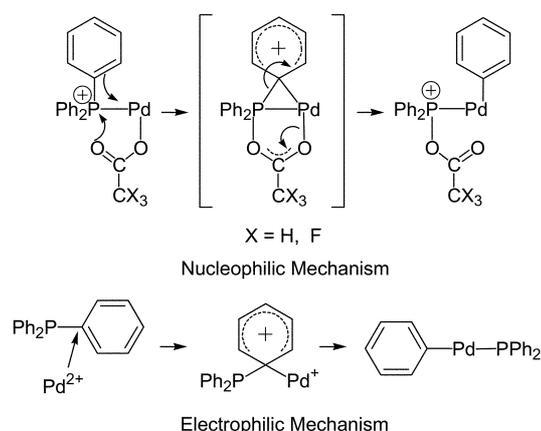
여러 phosphine과 sulfide중 P(C₆H₅)₃는 P(*p*-CH₃OC₆H₄)₃, P(*p*-CH₃C₆H₄)₃과 비교해 볼 때, 세 가지가 다 같이 θ 가 145°로 입체장애가 같은 정도이고 염기도는 χ 가 4.3으로 다른 두 phosphine의 3.4, 3.5보다 조금 낮았지만 본 연구에서 가장 높은 수율(272%)을 나타내었다. 이러한 경향은 전에 발표한 Pd(CH₃CO₂)₂-phosphine 착화합물을 촉매로 사용했을 때 phosphine의 염기도가 커질수록 수율이 높아졌던 결과와는 다른 양상을 보이고 있는 것처럼 보인다. 그 이유는 P(C₆H₅)₃의 phenyl기가 Pd로 이동하여 styrene과 반응하는 경향이 크다는 점으로 설명할 수 있다.⁸ 이 경우 Table 2의 조성비에서 보인 바와 같이 P(C₆H₅)₃과 용매인 벤젠이 올레핀과의 반응에서 경쟁이 일어나더라도 모두 *trans*-stilbene(1)을 생성하지만 P(*p*-CH₃OC₆H₄)₃이나 P(*p*-CH₃C₆H₄)₃의 경우에는 화합물 4를 생성하기 때문이다. 염기도가 매우 낮은 치환체를 가진 P(C₆F₅)₃의 경우에는 *trans*-stilbene(1)과 화합물 4의 조성이 21.3%와 78.7%로서 4가 훨씬 많이 얻어져 pentafluorophenyl기의 이동 현상이 현저하게 큰 것을 나타내었고 따라서 주생성물의 수율도 45%로 매우 낮았다.

또한 전기음성도가 높은 치환기를 가진 P(OC₄H₉)₃의 경우(χ =6.5)는 119%로서 P(*p*-CH₃OC₆H₄)₃, P(*p*-CH₃C₆H₄)₃의 경우와 비슷한 수율을 가지고 있는 것도 마찬가지

지로 특이한 현상이다. 이러한 결과도 P에 aryl 기 대신에 alkyl 기 또는 alkoxy 기가 결합된 경우에는 치환기의 이동현상이 없기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 염기도가 큰 지방족 치환체를 가진 P(C₆H₁₁)₃의 경우에도 cyclohexyl 기의 이동현상이 나타나지 않았고 입체적 장애로 말미암아 수율이 더 낮아지게 되었다(66%).

Sulfide의 경우에는 phosphine의 경우보다 수율이 낮았다. 특히 같은 치환체를 가진 P(C₆H₅)₃와 S(C₆H₅)₂를 비교했을 때 272%와 75%로 큰 차이가 났으며 styrene의 이중합체인 3의 생성이 많은 것도 수율이 낮은 원인이 될 수 있고 이것은 Pd(CH₃CO₂)₂를 촉매로 사용했을 때와 같은 경향이였다.

Arylphosphine에서 aryl 기의 이동반응에 대해서 지금까지 두 가지 메커니즘이 알려져 있는데,⁸ Scheme



Scheme 3. Mechanism of Phenyl Migration of Arylphosphine Proposed by Kikukawa.⁸

3에서 보는 바와 같이 하나는 Pd에 배워된 P(C₆H₅)₃의 phosphonium 이온에 acetate ligand의 산소원자가 공격하게 되면 P의 phenyl 기가 Pd의 비어있는 배워 자리로 이동하게 되고 이 배워된 phenyl 기가 올레핀과 반응하는 것으로 알려진 친핵성 메커니즘이고, 또 하나는 Pd²⁺ 이온이 arylphosphine의 전자가 풍부한 phenyl 기를 공격함으로써 phenyl기의 이동이 일어나게 되는 친전자성 메커니즘이다.

앞에서 보여준 바와 같이 전기 음성도가 큰 P(C₆F₅)₃의 경우에는 화합물 4의 조성이 78.7%로서 본 연구에서의 주 생성물인 *trans*-stilbene(21.3%)보다 훨씬 더 많이 얻어졌다. 참고로 Pd(CH₃CO₂)₂를 촉매로 사용하여 같은 반응을 하였을 때와 비교해 보면, 4의 비율이 32%로 훨씬 낮았고 또한 P(*p*-CH₃C₆H₄)₃의 경우에도 1%로서 본 연구의 30.6%에 비해 매우 낮게 나타남을 볼 수 있다.⁹ 따라서 일반적으로 염기도가 더 낮은 CF₃CO₂⁻의 Pd 염을 촉매로 사용하였을 때 arylphosphine의 aryl 기가 더 많이 이동하는 것으로 나타났으므로, aryl 기의 이동현상은 acetate ligand에 있는 산소 원자의 전자밀도가 클 때 더 잘 일어나게 되는 친핵성 메커니즘이라기보다는 trifluoromethyl 기에 의해 Pd 원자의 전자밀도가 부족하게 됨으로써 일어나게 되는 친전자성 메커니즘으로 진행된다는 것이 더 타당할 것으로 보인다.

결 론

Pd(CF₃CO₂)₂-phosphine 및 Pd(CF₃CO₂)₂-sulfide 계를 촉매로 사용하여 styrene의 아릴화반응을 연구하였다. 주 생성물인 *trans*-stilbene의 수율은 phosphine 치환체의 염기도가 증가할수록 높아졌고, 입체장애가 클수록 낮아졌다. 일반적으로 염기도가 상대적으

로 낮은 Pd(CF₃CO₂)₂의 경우가 Pd(CH₃CO₂)₂의 경우보다 수율이 더 낮은 것으로 보아 이 반응에서 속도 결정단계는 Pd-aryl 결합에 올레핀이 삽입하는 반응이라 볼 수 있다. 주 생성물은 styrene이 벤젠과의 반응에서 뿐만 아니라 arylphosphine에서 aryl 기가 Pd로 이동함으로써 생성되었는데, aryl 기의 전기음성도가 높을수록 더 많은 이동이 일어났다. 그리고 동일한 arylphosphine에 대하여 Pd(CF₃CO₂)₂의 경우가 더 높은 염기도를 가진 Pd(CH₃CO₂)₂의 경우보다 더 많은 이동이 일어났으므로 이 반응은 Pd 이온이 먼저 aryl 기에 공격을 하는 친전자성 메커니즘에 의해 진행된다고 본다. 한편 Pd(CF₃CO₂)₂-sulfide보다 Pd(CF₃CO₂)₂-phosphine 계가 더 효과적인 촉매로 작용하였다.

본 연구는 2006년도 상명대학교 자연과학연구소의 연구비로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Tsuji, J. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *2*, 8.
2. Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518.
3. (a) Fuchita, Y.; Takeda, Y.; Taga, M. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *216*, 253. (b) Fuchita, Y.; Kawakaki, M.; Shimoke, K. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2037. (c) Shue, R. S. *J. Catalysis* **1972**, *26*, 112.
4. Moritani, I.; Fujiwara, Y. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *5*, 290.
5. Park, Y. W.; Hwang, S. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 218.
6. Shin, J. A.; Park, Y. W.; Park, Y. S.; Woo, J. W. *J. Ind. Eng. Chem.* **2001**, *7*, 337.
7. Oh, H. H.; Park, Y. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 1123.
8. Kikukawa, K.; Takagi, M.; Matsuda, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1493.
9. Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.