

## Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 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(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-phosphine 및 Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-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(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>의 경우가 더 높은 염기도를 가진 Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>의 경우보다 더 많이 나타났으므로 이 반응은 Pd 이온이 먼저 aryl 기에 공격을 하는 친전자성 메커니즘에 의해 진행된다고 본다. 한편 Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-sulfide보다 Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-phosphine 계가 더 효과적인 촉매로 작용하였다.

**주제어:** 올레핀, 아릴화반응, Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-phosphines, Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-sulfides, 아릴기 이동

**ABSTRACT.** Arylation reactions of styrene catalyzed by Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-sulfides and Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-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(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-phosphines, Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-sulfides, Aryl migration

### 서 론

전이금속 착화합물을 촉매로 사용하여 탄소-수소 결합을 활성화시키는 반응은 유기합성을 하는 데 매우 중요한 반응이다.<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup>

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 촉매화학을 이용한 반응에서 매우 중요한 자리를 차지한다.

이제까지 발표된 올레핀의 아릴화반응에서 일반적



하 고 반응물인 벤젠 70 mL를 용매로 사용하여 55 °C, 50 psi O<sub>2</sub> 하에서 Parr 고압반응기에서 20시간 동안 반응시켜 수율이 가장 높게 되는 최적 비율을 결정하였다. 이 때 styrene의 양이 너무 적은 경우 생성물질이 적어 분리가 어렵고, 너무 많은 경우 올레핀의 이중합체가 많이 생성되므로 Pd와 styrene의 몰비는 1:10일 때가 가장 적당하였다. Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>와 phosphine의 몰비는 1:1일 때 가장 높은 수율을 나타내어 이후 모든 반응에서 몰비를 1:1로 하여 실험하였다.

## 일반적인 실험방법

$\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$  0.10 g (0.30 mmol),  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p$ - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $p$ - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_9$ ) 또는  $\text{SR}'_2$  ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 0.30 mmol과 styrene 0.35 mL (3.0 mmol)를 벤젠 70 mL에 녹여 Parr 고압반응기에 서 55 °C, 50 psi  $\text{O}_2$  하에서 20시간 동안 반응시켰다. 반응 후 실온으로 온도가 내려가면 용액을 둥근바닥 플라스크로 옮긴 후 농축시키고,  $n$ -hexane을 사용하여 silica gel column으로 분리하였다. 이 때 Pd 금속을 제거하고 얻은 생성물을  $n$ -hexadecane을 내부 표준 물질로 사용하여 GC 또는 GC-MS로 확인하였다. 가능한 경우에는 위의 용액을 다시 silica gel column으로 분리한 후 TLC, mp 측정으로 확인하고, NMR, 원소분석으로 확인하였다.<sup>3</sup> 모든 실험은 재현성을 위해 3회 이상 반복하였다. 생성물의 수율은 사용된  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ 의 몰수를 기준으로 계산하였고 모든 생성물의 확인은 본 연구실에서 이미 발표한 논문<sup>3</sup>에 수록되어 있다.<sup>5</sup>

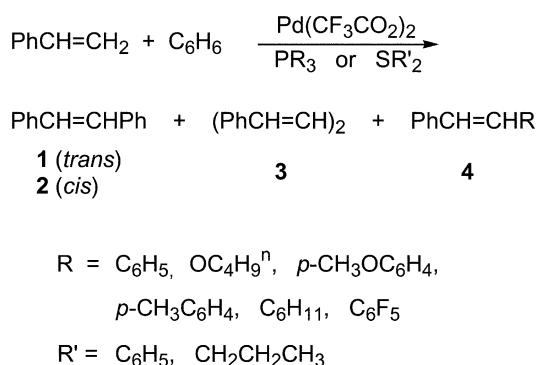
## 결과 및 고찰

본 반응에서 촉매로 사용하는  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ -phosphine 착화합물의 Pd와 phosphine의 최적 몰비를 결정하기 위하여  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ 와  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 을 2:1, 3:2, 1:1, 1:2, 1:3의 몰비로 표준물질인 *n*-hexadecane 존재 하에서 벤젠과 styrene의 혼합용액에 가하여 Parr 고압반응기에서 55 °C, 50 psi  $\text{O}_2$  하에서 20 시간 동안 반응시켰다. 이 때 비율이 1:1에서 가장 높은 수율(272%)의 *trans*-stilbene을 얻을 수 있었고, 비율이 증가함에 따라 수율이 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 과량의 phosphine이 Pd의 배위자 자리를 차지함으로써 아릴화반응을 방해하기 때문이라고 추정되며, 또 상대적으로 낮은 비율일 때도 수율이 낮았는데 이로써 phosphine의 존재가 반응의 수율을 높이는 데 효과적

Table 1. Effect of Molar Ratio of  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$  to  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  on the Yields of *trans*-Stilbene.<sup>a</sup>

Ratio	Yield (%) <sup>b</sup>
2:1	163
3:2	181
1:1	272
1:2	198
1:3	156

<sup>a</sup>Reaction condition: 55 °C, 50 psi O<sub>2</sub>, 20 hr. <sup>b</sup>Yields are based on the Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> used. Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 0.30 mmol, styrene: 0.35 mL (3.0 mmol), benzene: 70 mL.



*Scheme 2.*

이라는 것을 알 수 있다(Table 1). 본 반응에서 사용된 모든 다른 phosphine에 대해서도 같은 비율로 진행하였다.

위 실험에서 얻은 바와 같이, styrene과 벤젠의 반응에 가장 효과적인 촉매로 작용할 수 있는 몰비인 1:1의  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ -phosphine ( $\text{PR}_3$ :  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_9$ ) 또는  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ -sulfide ( $\text{SR}'_2$ :  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ )를 사용하여 Scheme 2에 보인 바와 같은 생성물을 얻었다.

본 연구에서는 올레핀이 벤젠과 반응하여 주생성물인 *trans*-stilbene(**1**)을 생성할 뿐 아니라, arylphosphine의 경우에는 그들의 aryl 기와도 반응하여 Scheme 1에서의 생성물 외에 화합물 **4**가 추가로 생성되었다. 그리고 본 연구진에서 발표한 바 있는 Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-phosphine 착화합물을 촉매로 사용한 경우보다 일반적으로 주생성물의 수율이 현저하게 낮은 것으로 보아 이 반응의 속도결정단계는 Pd-aryl 결합에 올레핀이 삽입하는 단계라고 생각된다.

Table 2는 phosphine이나 sulfide에 있는 치환체의

Table 2. Arylation of Styrene to Form *trans*-Stilbene Catalyzed by Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-phosphine or Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-sulfide.<sup>a</sup>

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

<sup>a</sup>Pd(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 0.30 mmol, styrene: 0.35 mL (3.0 mmol), benzene: 70 mL. <sup>b</sup>Tolman's substituent constant. <sup>c</sup>Tolman's cone angle.<sup>d</sup>Yields 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  $\theta$ 를 Table에 포함하여<sup>9</sup> 이들 치환체의 전자적, 입체적 조건이 수율에 어떠한 변화를 가져오는지를 보여주었다.

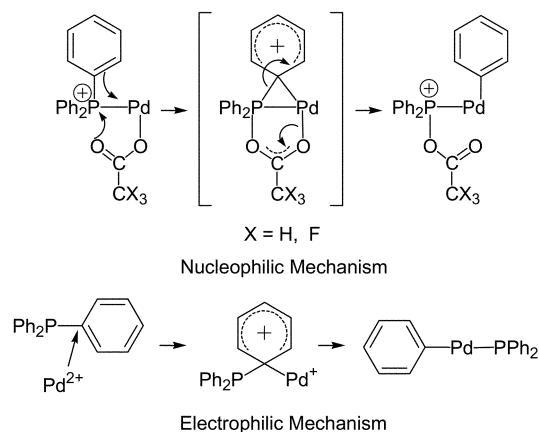
여러 phosphine과 sulfide중 P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>는 P(*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>과 비교해 볼 때, 세 가지가 다 같이  $\theta$ 가 145°로 입체장애가 같은 정도이고 염기도는  $\chi$ 가 4.3으로 다른 두 phosphine의 3.4, 3.5보다 조금 낮았지만 본 연구에서 가장 높은 수율(272%)을 나타내었다. 이러한 경향은 전에 발표한 Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-phosphine 착화합물을 촉매로 사용했을 때 phosphine의 염기도가 커질수록 수율이 높아졌던 결과와는 다른 양상을 보이고 있는 것처럼 보인다. 그 이유는 P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>의 phenyl기가 Pd로 이동하여 styrene과 반응하는 경향이 크다는 점으로 설명할 수 있다.<sup>8</sup> 이 경우 Table 2의 조성비에서 보인 바와 같이 P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>과 용매인 벤젠이 올레핀과의 반응에서 경쟁이 일어나더라도 모두 *trans*-stilbene(1)을 생성하지만 P(*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>이나 P(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 경우에는 화합물 4를 생성하기 때문이다. 염기도가 매우 낮은 치환체를 가진 P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>의 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(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>의 경우( $\chi$ =6.5)는 119%로서 P(*p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, P(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 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(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>의 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(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>와 S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>를 비교했을 때 272%와 75%로 큰 차이가 났으며 styrene의 이중합체인 3의 생성이 많은 것도 수율이 낮은 원인이 될 수 있고 이것은 Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>를 촉매로 사용했을 때와 같은 경향이였다.

Arylphosphine에서 aryl 기의 이동반응에 대해서 지금까지 두 가지 메커니즘이 알려져 있는데,<sup>8</sup> Scheme

Scheme 3. Mechanism of Phenyl Migration of Arylphosphine Proposed by Kikukawa.<sup>8</sup>

3에서 보는 바와 같이 하나는 Pd에 배워된  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 의 phosphonium 이온에 acetate ligand의 산소원자가 공격하게 되면 P의 phenyl 기가 Pd의 비어있는 배위 자리로 이동하게 되고 이 배워된 phenyl 기가 올레핀과 반응하는 것으로 알려진 친핵성 메커니즘이고, 또 하나는  $\text{Pd}^{2+}$  이온이 arylphosphine의 전자가 풍부한 phenyl 기를 공격함으로써 phenyl기의 이동이 일어나게 되는 친전자성 메커니즘이다.

앞에서 보여준 바와 같이 전기 음성도가 큰  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 의 경우에는 화합물 4의 조성이 78.7%로서 본 연구에서의 주 생성물인 *trans*-stilbene(21.3%)보다 훨씬 더 많이 얻어졌다. 참고로  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 를 촉매로 사용하여 같은 반응을 하였을 때와 비교해 보면, 4의 비율이 32%로 훨씬 낮았고 또한  $\text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 의 경우에도 1%로서 본연구의 30.6%에 비해 매우 낮게 나타남을 볼 수 있다.<sup>9</sup> 따라서 일반적으로 염기도가 더 낮은  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 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

$\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ -phosphine 및  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ -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  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ 의 경우가  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 의 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  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ 의 경우가 더 높은 염기도를 가진  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 의 경우보다 더 많은 이동이 일어났으므로 이 반응은 Pd 이온이 먼저 aryl 기에 공격을 하는 친전자성 메커니즘에 의해 진행된다고 본다. 한편  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ -sulfide보다  $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ -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.