Journal of the Korean Chemical Society
1998, *Vol. 42, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

C_2 손대칭 리간드를 배위하는 π-Allyl-Cobalt, Palladium, Platinum 착물의 생성

嚴在國* · 李鍾伍 · 安熙源
계명대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 12. 12 접수)

Synthesis of π-Allyl-type Cobalt, Palladium, Platinum Complexes Having a C_2-Chiral Ligand

Jae-Kook Uhm*, Jong-O Lee, and Hee Won An
Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701 Korea
(Received December 12, 1997)

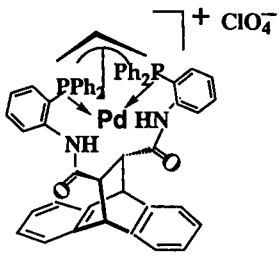
요 약. C_2-손대칭 리간드(chiral ligand)의 한 종류인 (+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene과 백금과 코발트를 포함하는 착물과 각각 반응시켜, 세 종류의 새로운 착물인 π-allyl Pt(+)-11S,12S-bis[2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene perchlorate, π-allyl Pt(+)-11S,12S-bis-[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene chloride, (η^5-cyclopentadienyl) Co-(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene를 얻었다. 그리고 (η^3-cyclohexenyl) Pd 착물과 대칭 리간드인, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane과 반응시켜, 새로운 착물, (η^3-cyclohexenyl) Pd 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane perchlorate를 생성하였다. 이들 착물은 NMR-, IR-, Mass-Spectrometer, 원소분석 등의 각종 화학분석기기에 의해 각각 확인되었다.

ABSTRACT. By the reactions of a C_2-chiral ligand, (+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene(**6**) with [π-allyl chloroplatinum(II)]$_4$, and $CpCo(CO)_2$ respectively, three new complexes, (π-allyl)platinum(II)(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene perchlorate(**1**), (π-allyl)platinum(II)(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene chloride(**2**), (η^5-cyclopentadienyl)cobalt(I)-(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene(**3**) were prepared. (η^3-Cyclohexenyl)palladium(II)1,2-bis(diphenylphosphino)ethane perchlorate(**4**) was obtained by the reaction of (η^3-cyclohexenyl)palladium(II) chloride dimer with a symmetric ligand, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane and lithium perchlorate. These complexes were identified by NMR-, IR-, and Mass-Spectrophotometers and elemental analyzer.

서 론

팔라듐 금속을 포함하는 유기금속화합물(예로서 π-allyl palladium chloride의 이량체 등)이 유기합성에 촉매로 많이 이용되고 있다.[1~3] Trost는 1977년 이러한 알릴(allyl) 중간체착물에 친핵체 도입으로 인한 알킬화 반응으로부터 비대칭 반응을 수행하였다.[4] 최근에는 이러한 비대칭 알킬화 반응(asymmetric alkylation)에 대한 높은 ee(enantiomeric excess) 화합물의 생성을 위한 새로운 리간드의 선택, 반응 메카니즘의 규명 등으로 몇몇 유기화학자들의 커다란 관심거리가 되고 있다.[5~7] 여기에 Trost는 자신이 개발한 몇가지 종류의 C_2-손대칭 리간드(chiral ligand)를 이용함으로 높은 ee화합물을 얻을 수 있었다.[8] 본 연구실에서는 이러한 비대칭 알킬화 반응의 메카니즘을 규명하기 위해, π-알릴형 C_2-손대칭 리간드 중간체 착물(π-allyl C_2-chiral ligand intermediate complex)을 얻고자 장시간 연구를 해왔다. 그렇지만 이들 착물들은 너무 복잡하고 예상되는 결합이 13-각형 고리(13

membered ring)를 형성하므로 불안정하기 때문에 바람직한 생성물의 구조를 얻는데 실패하였다. 한편 Trost는 다음 그림과 같은 π-allyl Pd-(+)-11(S),12(S)-bis[2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene perchlorate(아래 그림)의 구조를 확인하여 발표하였다.[9]



π-Allyl Pd-Complex Salt

그러므로 본 연구에서는 상기한 π-알릴형 팔라듐 C_2-손대칭 리간드 중간체의 구조결정이 어렵다는 사실을 알고 이와 유사한 착물 및 착물염을 생성하여 그 구조를 비교하며, 특히 대칭형 리간드를 이용한 착물염도 합성하고자 한다. 또 중심금속을 코발트, 백금으로 바꿔 가면서 새로운 착물 및 착물염을 생성, 분리 및 확인하고자 한다.

실 험

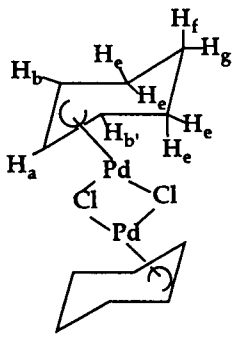
시약 및 기기. 본 연구에 사용된 시약은 Aldrich, Merck사, 그리고 Strem사 제품이었다. 여러 종류의 용매도 Aldrich, Merck사 그리고 국산제품이었으며, potassium, sodium, CaH_2 등의 약품속에 아르곤 가스를 불어주면서 장시간 환류시킨 것을 사용하였다. 또 건조제(drierite, 미국 W.A. Hammond사 제품)와 탈산제(BTS, 독일 BASF사 제품)외에도 생성물 분리를 위해 사용한 chromatography용 충진제는 silica gel 60(독일 Merck사 제품)이었다. 생성물을 확인하기 위해 사용한 기기들은; ^{1}H-과 ^{13}C- 그리고 ^{31}P-NMR은 Bruker AM 300, Varian XL-400, Varian Gemini 200 등의 몇 가지 종류를 동시에 이용하였다. Mass spectra는 Kratos MS 9 KFA spectrometer를 사용하였다. 원소분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CHNS-O EA1108로부터 결정되었으며, 각 화합물의 융점(m.p)은 Thomas-Hoover 융점 측정기로 측정하였다. 또 선광성을 조사하기 위한 편광계는 JASCO DIP-360(50 mm cell)을 사용하였다. 각 화합물의 주요작용기를 확인하기 위하여 IR은 Nicolet 205 spectrometer를 이용하여 각각의 spectra를 얻었다. 출발물질 $CpCo(CO)_2$는 Aldrich사 제품을 구입하여 아르곤 가스 기류하에서 사용하였다.

(η^3-Cyclohexenyl) palladium chloride dimer 착물의 생성. 일반적인 합성 방법[10,11]으로 반응시켜 얻어지는 물질을 생성물로 하였다.

수율: 92.8% m.p: 99.5 °C

^{1}H-NMR($CDCl_3$, 200MHz) δ: 1.12(m, H_g), 1.80(m, H_e, H_f), 5.24(m, $H_{b,b'}$), 5.52(t, H_a)

^{13}C-NMR($CDCl_3$, 50MHz) δ: 28.92, 28.78($C_{f,g}$), 40.58(C_e), 128.30(C_b, $C_{b'}$), 145.50(C_a)



[π-Allyl chloroplatinum(II)]$_4$의 생성. 인용문헌[12]에 따라서 다음과 같이 합성하였으며 실험결과가 문헌치와 일치하였다.

$$4K_2PtCl_4 + 4SnCl_2 + 4CH_2{=}CHCH_2Cl \rightarrow [C_3H_5PtCl]_4 + 4[SnCl_6]^{2-}$$

수율: 50.9% m.p: 124.8 °C

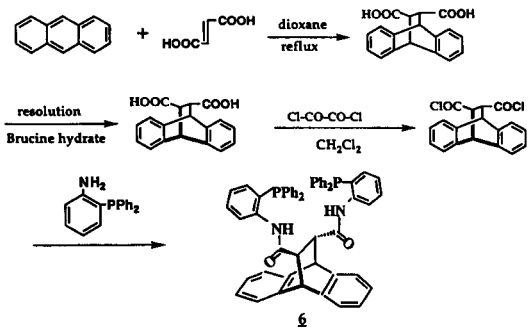
MS; 1066[M^+, 100]

Di(π-allyl) platinum 착물의 제조. 100 mL Schlenk tube를 아르곤 가스로 채운 뒤 1 g(3.76 mmol) $PtCl_2$를 넣고 잘 정제된 에테르 25 mL를 채우고 −78 °C로 냉각시킨다. 여기에 allyl magnesium bromide (CH_2=CH-CH_2MgBr) 1 M 용액 8.84 mL(7.62 mmol)를 가하고 −78 °C에서 12시간 반응시켰다. 반응용액은 한번 걸러서 분해물이나 생성되는 무기염을 제거한다. 용매는 서서히 감압하면서 제거한후 그 찌꺼기(residue)는 n-펜탄으로 재결정하였다. 황갈색의 결정질이며 −50 °C에서 보관하였다.

수율: 0.78 g(74.9%) m.p: 42.8 °C(분해)

^{1}H-NMR의 결과가 문헌치와 같았다.[13,14]

C_2-손대칭 리간드, 6, (+)-11S,12S-bis[2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene의 제조. 인용문헌에 따라서 다음과 같은 단계를 거쳐서 생성하였다. NMR과 mass-spectrum의 측정 결과 인용문헌과 거의 일치하였다.[8,9,15]



6

수율: 53% m.p: 120 °C [a]=99.28 (c=1.04%)

착물, 1, π-Allyl Pt-(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene perchlorate의 합성.

1) [π-Allyl chloroplatinum(II)]$_4$로부터 합성

25 mL Schlenk tube를 아르곤 가스로 치환시킨후 리간드 6을 0.2 g(0.246 mmol), 백금착물, [π-allyl chloroplatinum(II)]$_4$을 0.066 g(0.0615 mmol)을 넣은 후 디클로로메탄 10 mL에 녹인 후 30분간 반응시켰다. 계속해서 $LiClO_4$를 0.09 g(0.846 mmol)를 정제된 메타놀 1 mL에 녹인 용액을 넣어 실온에서 24시간 반응시켰다. 반응용액은 옅은 황색이었으며 용매는 감압하에서 제거한 후에 celite 관크로마토그래피에 의해 정제된 에테르를 용매로 분리하고, 계속해서 실리카겔(silica gel) 관크로마토그래피와 디클로로메탄을 용매로 한번 더 분리한 후 생성물로 하였다. 일부는 아세트니트릴-헥산 혼합용매에 의해 단결정을 얻기위해 −60 °C 냉온에 보관하였다.

수율: 0.20 g (77.6%) m.p: 226~228 °C, 236 °C(분해)

[α]$_D$: 12.91 ° (C=1.95% CH_2Cl_2)

^{1}H-NMR($CDCl_3$, 400MHz) δ: 8.64(br.s, 2H) 7.85~6.90(m, 36H), 5.68(pseudo heptett, J=6.71Hz, 1H) 5.50(dd, J=2.4Hz, 1H) 5.35(pseudo t, J=4.8Hz, 1H) 4.38(s, 1H) 4.19(m, 2H) 3.71(pseudo t, J=3.8Hz, 1H) 3.20(s, 1H) 1.82(s, 1H)

^{13}C-NMR($CDCl_3$, 100MHz) δ: 44.12 46.0 47.37 53.75 78.02(dd, $J_{P,C}$=8.9, 24.3 Hz, $\underline{C}H_2CH\underline{C}H_2$) 123.0 (br.s, $CH_2\underline{C}HCH_2$) 124.54-143.23(aromatic C) 170.06 174.54

^{31}P-NMR($CDCl_3$, 161MHz) δ: 22.08(d, $J_{P,P}$=28.6 Hz) 12.43(d, $J_{P,P}$=28.6 Hz)

Mass spect. (70 eV) [$(M-ClO_4)^+$: 1048.2, 100%] [$(M-ClO_4-C_3H_5)^+$: 1007.2, 41.0%] [$(M-ClO_4-C_{14}H_{11})^+$: 869.3, 31.0%] [$(M-ClO_4-C_{17}H_{15})^+$: 829.1, 30.0%] (L^+: 812, 5%) [$(M-ClO_4-C_{19}H_{11}NPO)^+$: 748.1, 20.0%]

IR(FT) spect: 3280(=N-H) 3080(aryl-H) 2970(allyl-H) 2910(alkyl-H) 1720(C=O) 1640(allyl C=C) 1620-1440(aryl C=C)

Elemental Analysis: $C_{57}H_{47}N_2O_6P_2ClPt$ (FW=1148.496)

	C	H	N
calcd(%):	59.61	4.12	2.44
found(%):	59.55	4.10	2.41

2) Di(π-allyl)platinum으로부터 합성

C_2-손대칭 리간드, 6을 0.147 g(0.1804 mmol)과 백금착물, Di(π-allyl)platinum 0.05 g(0.1804 mmol)을 가한후 위의 실험과 같은 방법으로 합성하였다.

수율: 0.124 g (59.9%)

m.p와 각 분광기에 의한 분석결과는 상기 실험 1)의 방법에 의한 결과와 같이 얻어졌다.

착물, 2, π-Allyl Pt-(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino) benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene chloride의 합성. 25 mL Schlenk tube를 아르곤 가스로 치환한후에 C_2-손대칭 리간드, 6을 0.5 g(0.615 mmol)과 백금착물, [π-allyl chloroplatinum(II)]$_4$ 0.164 g(0.154 mmol)을 가한후 용매로 에테르 15 mL를 넣고 실온에서 24시간 반응시키면 흰색 침전물이 얻어지는데 용매를 제거한후 디클로로메탄에 재결정하여 생성물로 하였다. 단결정을 얻기위해 일부는 아세트니트릴-헥산의 용매에 녹여 실온에 방치하고, 나머지는 각종분석기기에 의해 분석하였다.

수율: 0.47 g (70.6%) m.p: 162-165 °C (decomposition)

[α]: 169.55 degree (c=1.89% CH_2Cl_2)

^{1}H-NMR($CDCl_3$, 400MHz) δ: 9.28(s, 2H) 7.82-6.70(m, 36H) 5.52(pseudo heptett, J=6.75Hz, 1H) 5.15-5.04(m, 2H) 4.52(pt, J=4.8Hz, 2H) 3.63(s, 1H) 3.18(pt, J=7.6, 1H) 3.07(d, J=6.8, 1H) 1.84(s, 1H)

^{13}C-NMR($CDCl_3$, 100MHz) δ: 40.21 45.56 47.99 49.16 52.89 76.17(dd, $J_{P,C}$=8.6, 22.4Hz, $\underline{C}H_2CH\underline{C}H_2$)

123.10(br.s, $CH_2\underline{C}HCH_2$) 124.44-141.79 (aromatic C) 168.98 169.22

^{31}P-NMR($CDCl_3$, 161MHz) δ: 22.83(d, $J_{P,P}$=24.2 Hz) 17.41(d, $J_{P,P}$=24.2 Hz) Mass spect. (70 eV) [(M-Cl)$^+$: 1049.2, 100%] [(M-Cl-C_3H_5)$^+$: 1007.1, 33.2%] [(M-Cl-$C_{14}H_{11}$)$^+$: 869.2, 11.8%] [(M-Cl-$C_{17}H_{15}$)$^+$: 829.1, 20.4%] (L^+: 812, 4.5%) [(M-Cl-$C_{19}H_{12}NPO$)$^+$: 747.1, 12.3%]

IR(FT) spect: 3250(=N-H) 3052(aryl-H) 2956(allyl-H) 2927(alkyl-H) 1692(C=O) 1648(allyl C=C) 1605-1459(aryl C=C)

Elemental Analysis: $C_{57}H_{47}N_2O_2P_2ClPt$ (FW=1084.498)

	C	H	N
calcd(%):	63.13	4.37	2.58
found(%):	62.95	4.19	2.46

착물, 3, (η^5-Cyclopentadienyl)Co-(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene의 생성. 50 mL Schlenk tube를 아르곤 가스로 치환한후 리간드 6, 0.2 g(0.246 mmol)과 코발트착물, $CpCo(CO)_2$를 0.044 g(0.246 mmol)을 가한후, 용매 디클로로메탄 15 mL에 녹여서 반응시켰다. 실온에서 6일 이상 반응시킨후 TLC 결과 희미한 두 개의 반점과 뚜렷한 한 개의 점으로부터 반응을 확인하였다. 실리카겔 관 크로마토그래피에 의해 THF를 용매로 분리하였으며, 한번 더 관 크로마토그래피에 의해 정제하였으며, 일부는 디클로로메탄-석유에테르의 용매확산으로부터 단결정을 얻기위하여 실온에 보관하였으며, 나머지 일부분은 분석기기로부터 아래와 같은 결과를 얻었다.

m.p: 217~219 °C (decomposition)

$[\alpha]_D$: 26.85 (C: 1.1% CH_2Cl_2) 수율: 0.102 g(75.6%)

^{1}H-NMR($CDCl_3$, 400MHz) δ: 11.24(s, 2H) 8.38(q, J=6.0, 2H) 7.76-6.96(m, 30H) 6.76(t, J=9.8Hz, 2H) 6.43 (d, J=9.6Hz 2H) 5.29(s, 5H) 4.66(s, 2H) 3.51(s, 2H)

^{13}C-NMR($CDCl_3$, 100MHz) δ: 170.86 144.73(d, J=4.3Hz) 142.64 140.47 133.76~132.52(aromatic C) 131.69 131.26 129.45 129.29 129.24 129.07 126.30 (d, J=12.6Hz) 124.77 124.08 122.97(pt, J=9.8Hz) 118.52 117.18 53.88 49.89 47.51

^{31}P-NMR($CDCl_3$, 161MHz) δ: 39.88(s)

Masss-pect.(70 eV) [M$^+$: 936.8, 17.3%] [(M-C_6H_4CoC)$^+$: 789.73, 22.2%] [(M-C_6H_4CoC-C_6H_4NHCOC$_4$H$_4$)$^+$: 619.01 7.4%] [(M-C_6H_4CoC-C_6H_4NHCOC$_4$H$_4$-NHCO)$^+$: 576.13, 65.2%] [(M-C_6H_4CoC-C_6H_4NHCOC$_4$H$_4$-NHCO-PH$_4$)$^+$: 541.6 100%]

IR(FT)spect.: 3230(=N-H) 3030(aryl-H) 2935(alkyl-H) 1712(C=O) 1585-1440(aryl C=C)

Elemental Analysis: $C_{59}H_{47}N_2O_2P_2Co$ (Fw=936.921)

	C	H	N
calcd:	75.64	5.05	2.99
found:	75.58	4.94	2.83

착물, 4, (η^3-Cyclohexenyl) Pd-1,2-bis(diphenylphosphino)ethane perchlorate의 합성. 50 mL Schlenk tube를 아르곤 가스로 치환한후 리간드로 1,2-di-(diphenylphosphino)ethane 0.2 g(0.502 mmol)과 착물, (η^3-Cyclohexadienyl)Pd-chloride dimer를 0.085 g(0.251 mmol)을 가한후, 용매 디클로로메탄 10 mL에 녹여서 반응시켰다. 약 10분후에 lithium perchlorate 0.059 g (0.554 mmol)을 메타놀 1 mL에 녹인 용액을 가하고 실온에서 2일 반응시켰다. 반응액은 옅은 황색을 나타내었으며, TLC 결과 희미한 두 개의 반점과 뚜렷한 한 개의 점으로부터 반응을 확인하였다. 용매 디클로로메탄을 10 mL 더 가해주고, 곧 물 5 mL로 씻어 준다. 무수 $MgSO_4$로 건조시킨후 여과하고 용매를 증발시키면 생성물이 얻어진다. 실리카겔 관 크로마토그래피에 의해 디클로로메탄을 용매로 크로마토그래피 정제하였으며, 일부는 디클로로메탄-석유에테르의 용매확산으로부터 단결정을 얻기위하여 실온에 보관하였으며, 나머지 일부분은 분석기기로부터 아래와 같은 분석결과를 얻었다.

m.p: 118 °C(decomposition)

^{1}H-NMR(DMSO, 400MHz) δ: 7.91-7.82(m, 5H) 7.49-7.61(m, 15H) 5.99(br.d, J=6.3Hz, 2H) 5.76(t, J=9.3Hz, 1H) 2.88(m, 2H) 2.57(pt, J=2.4Hz, 4H) 2.17 (m, 2H) 1.31(m, 1H) 1.09(br.s, 1H)

^{13}C-NMR(DMSO, 100MHz) δ: 18.46(s) 24.95(s) 26.65(t, J=30.2Hz) 27.23(s) 67.02(s) 86.36(t, J=23.3 Hz) 128.44(t, J=7.5Hz) 129.59(qua. J=6.7Hz) 130.82 (t, J=7.9Hz) 131.53(s) 132.64(t, J=9.1Hz) 132.90(t, J=7.2Hz)

^{31}P-NMR(DMSO, 161MHz) δ: 72.82(s) 55.18(s)

MS(EI): [(M-$HClO_4$)$^+$: 584.97, 100%] [(M-$HClO_4$-PH_2C)$^+$: 539.68, 47.6%] [(M-$HClO_4$-PH_2C-PH_3)$^+$:

505.5, 24.7%] [(M-$HClO_4$-PH_2C-PH_3-CH_3)$^+$: 490, 9.5 %] [(M-$HClO_4$-PH_2C-PH_3-CH_3-CH_3)$^+$: 475.67, 37.3%]

IR(FT) spect.: 3045(aryl-H) 2975(alkyl-H) 1605-1460 (aryl C=C)

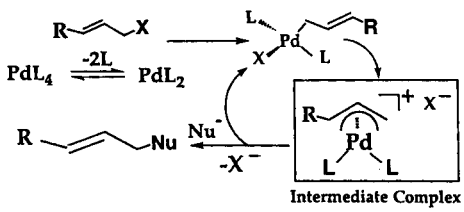
Elemental Analysis: $C_{32}H_{33}ClO_4P_2Pd$ (Fw=685.4351)

	C	H
calcd:	56.07	4.85
found:	55.83	4.72

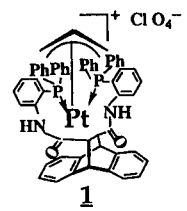
결과 및 고찰

π-알릴 팔라듐 C_2-손대칭 리간드 착물의 구조

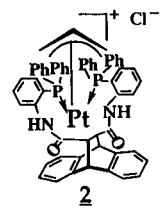
이미 언급하였듯이 Pd 착물을 이용한 알켄류의 비대칭 알킬화반응에 대한 메카니즘은 몇 사람들의 방법에 따르는 문제로 제기되고 있다.[5-7] 다음 scheme과 같이 이들 메카니즘을 알기 위해서는 중간체착물(intermediate complex)의 구조를 밝혀야 한다.[16,17]



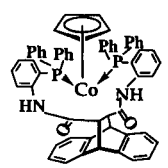
특히 Trost는 자신이 개발한 몇종의 C_2-손대칭 리간드 작용에 대한 과정을 설명하는 가운데 π-알릴 팔라듐 C_2-손대칭 리간드 착물의 구조를 밝혀서 발표하였다. 그 내용으로는 P-Pd-P 결합각(bital angle)이 클수록 전체구조가 위로 치받쳐 페닐 고리가 골고루 펼쳐져 착물을 형성하고 있는 출발 알켄류의 알릴형에 공격해 들어갈 수 있는 친핵체의 길은 제한 된다. 따라서 결과의 생성물은 한 가지 구조를 많이 나타낼 수가 있다.[8,16] 본 연구자도 이러한 π-알릴 팔라듐 C_2-손대칭 리간드 착물의 구조를 밝히기 위하여 많은 연구를 하였으나 바람직한 결과를 얻지 못하였으며, 일련의 연구를 수행하는 과정중 중심금속을 바꾸면 좋은 단결정이 얻어질 것이라는 생각으로 백금과 코발트를 이용하였다. 만일 팔라듐 금속이 좋은 결정을 생성하는데 적당치 않다면 반경이 적은 코발트와 그것이 큰 백금을 이용하여 그 생성을 비교하였고, 또 다음으로는 팔라듐과 대칭되는 리간드를 작용시켰다. 이렇게 하므로 몇가지 종류의 착물을 생성할 수 있었다. 다행히도 이들 착물이 비교적 안정하여 크로마토그래피에 의해 정제할 수 있었으며, 상당히 복잡한 구조를 갖는 물질이었으나 기기분석에 의한 확인이 쉽게 되었다. 그렇지만 이들의 결정구조(crystal structure)는 계속 연구중에 있다. 이들중 비교적 간단한 착물인, (η^3-cyclohexenyl) palladium 1,2-di-(diphenylphosphino)ethane perchlorate, **4**, 의 경우에도 바람직한 결정구조를 얻는데 비교적 많은 시간을 요하고 있다. 또 이들 생성물은 장시간 방치할 때 공기와 습기로부터 차단되어야 한다. 그리고 이들 네 종류의 화합물의 예상되는 구조는 인용문헌을 참고하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.[9]



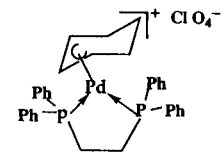
1



2



3

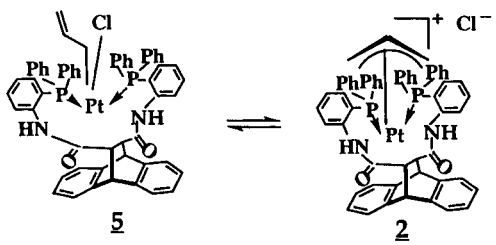


4

몇 가지 π-알릴형을 포함하는 착물의 NMR 해석

η^3-알릴형의 프로톤 NMR 데이터는 중심수소가 일반적으로 δ값으로 5.85-6.10에서 나타나며, 양 끝에 있는 네 개의 수소는 용액상태에서 동일한 δ값을 나타내지 않는다. 이것은 ^{31}P-NMR 결과로도 확인할 수 있었다. 즉 두 개의 인원자들은 동일하지 않기 때문에 각각의 다른 이동값(chemical shift)을 가지며, 또 각각 팔라듐이나 백금금속에 배위되었음을 나타낸다. 이들의 $J_{P,P}$-짝지움 값도 24-28 Hz에 해당된다. 이들 값은 유사한 연구의 결과와 상당히 일치함을 볼 수 있다.[9,18,19] 그렇지만 CpCo에 배위하는 리간드, (+)-11s,12s-bis[2,2'-(diphenylphosphino)-benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene, **6**이 비대칭상태에서 코발트에 결합되었지만 동격의 인원자만이 존재하므로 비교적 간편한 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR의 결과를 얻을 수 있었다. 한편 착물 **4**의 경우에 π-알릴 팔라듐이 1,2-bis-(diphenylphosphino)ethane에 배위할 때는 특이하게 ^{31}P-NMR 결과가 두 개의 단일선(singlet)으로 나타났으며, 또 이 착물의 ^{1}H-NMR 결과는 상당히 복잡하

게 나타났다. 이것은 페닐기가 여러 가지 입체배열을 하여 고리전류(ring current)를 여러 가지로 작용하는 것으로 생각된다. 마찬가지로 π-알릴 팔라티늄의 경우에도 알릴의 양 끝에 있는 네 개의 수소가 인원자의 영향과 공간배열하는 페닐기의 고리전류작용으로 더욱 복잡한 피크로 나타났으며, 이러한 현상은 유사한 실험결과와 일치함을 보았다.[8,9,18] 특히 π-알릴 팔라티늄 착물에서 상대음이온(counter anion)으로 무엇을 작용시키느냐에 따라서 반응과정을 알 수 있었다. 즉 착물 생성시에 음이온을 별도로 작용시키지 않으면(출발물질에 포함된 염소이온이 음이온으로 작용함) 착물, 5와 같이 반응초기에는 알릴기와 염소이온이 각각 금속과 σ-결합한 것을 ^{1}H -NMR의 결과로 읽을 수 있었다. 이러한 현상은 유사한 알릴-백금 착물의 경우에서도 볼 수 있었다.[20] 따라서 이런 내용을 다음 그림으로 나타낼 수 있다. 특히 이와 비슷한 팔라듐착물염에서는 mass-spectra를 얻는 과정에서 항상 상대음이온이 이탈된 피크가 분자량에 나타나므로 이들 구조가 화합물 2와 같음을 한번더 확인해주는 것이다.[21]



5 2

한편 착물 1에서 리간드의 에탄-브리지(ethano-bridge)에 해당되는 탄소에 결합된 수소는 3.71-3.20, 또 착물 2의 경우에 3.18-3.07에 나타났고, 다른 한 탄소의 경우에는 1.82와 1.84 ppm에 각각 나타나므로 자유 리간드와 비교할 때 대단히 다른 δ값을 볼 수 있었다. 그러나 코발트 착물의 경우에는 4.66과 3.51 의 값을 갖게 되므로 리간드의 경우와 비슷한 값을 읽을 수 있었다. 한편 백금과 코발트 착물에서 가장 저자기장에 나타나는 피크는 아미드형의 질소에 결합된 수소임을 알 수 있는데, 이들 수소는 비교적 산성이 크므로 이런 현상이 나타나는 것이 확인이 되었다. 즉 착물이 분해하여 알릴기가 이탈이 일어나면 중심금속이 밑으로 내려와서 수소원자가 이탈된 두 질소와 각각 σ-결합됨을 보았다.[21,22]

따라서 본 연구에서 새로이 생성된 백금, 코발트 그리고 팔라듐 착물은 비교적 복잡한 구조를 갖는 화합물이지만 그들의 분자구조를 결정하지 않고도 NMR, Mass-Spectra, 원소분석 그리고 IR-Spectra를 얻어 봄으로 목표로 했던 생성물임을 확인할 수 있었다. 물론 이들의 분자구조를 얻기 위하여 계속 연구중에 있다.

결 론

알켄에 팔라듐을 포함하는 유기금속물질을 촉매로 사용하고 친핵체와 C_2-손대칭 리간드를 작용시키면, 비대칭알킬화반응이 절대적으로 우세하게 이루어진다. 이러한 반응의 메카니즘을 규명하기 위하여 중간체착물염인 치환 π-알릴 팔라듐 C_2-손대칭 리간드 화합물을 생성시키고자 본 연구를 수행하였지만 바람직한 이들의 구조를 얻지못하였다. 그래서 백금과 코발트를 작용시킨 유사한 착물을 생성시켰으며, 또 알릴형 팔라듐과 대칭형 리간드를 반응시킨 착물도 얻었다. 이들 착물의 구조를 얻기 위하여 다각으로 노력하고 있으며 다행스럽게도 화학기기에 의한 바람직한 분석결과가 얻어졌다. 따라서 이들의 결과를 종합하여 네 종류의 새로운착물, π-allyl Pt-(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-di-hydro-9,10-ethanoanthracene perchlorate (1), π-allyl Pt-(+)-11S,12S-bis-[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene chloride (2), (η^5-cyclopentadienyl)Co-(+)-11S,12S-bis[2,2'-(diphenylphosphino)benzanilido]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene (3), 그리고 (η^3-Cyclohexenyl)Pd-1,2-bis(diphenylphosphino)ethane perchlorate (4)들이 생성되었음을 확인하였다.

본 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Henry, P. M. *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*; Reidel Dordrecht, 1980.
2. (a) Heck, R. F. In *Palladium Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: New York, 1985. (b) Maitlis, P. M. *The Organic Chemistry of Palladium*; Academic Press: New York, 1971.
3. Achavarren, A. M.; Tueting, D. R; Stille, J. K. J.

Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 4039.
4. Trost, B. M.; Strege, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1649.
5. Trost, B. M.; Van Vranken, D. L.; Bingel, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327.
6. Hayashi, T.; Yamamoto, A.; Ito, Y.; Nishioka, E.; Miura, H.; Yanagi, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6301.
7. Peter, von Matt; Lloyd-Jones, Guy. C.; Minidis, A. B. E.; Pfaltz, A.; Macko, L.; Neuburger, M.; Zehnder, M.; Ruegger, H.; Pregosin, P. S. *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 265.
8. (a) Trost, B. M.; Van Vranken, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 444. (b) Trost, B. M.; Van Vranken, D. L.; Bingel, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327.
9. Trost, B. M.; Breit, B.; Peukert, S.; Zambrano, J.; Ziller, J. W. *Angw. Chem., Int. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 2386.
10. (a) Huttel; Kratzer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 456. (b) Smidt, Hefner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 284. (c) Dent, W. T.; Long, R.: Wilkinson, J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585.
11. Trost, B. M.; Strege, P. E.; Weber, L.; Fullerton, T. J.; Dietsche, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3407.
12. Lucas, J. *Inorg. Syntheses* **1974**, *15*, 79.
13. Henc, B.; Jolly, P. W.; Salz, R.; Wilke, G.; Benn, R.; Hoffmann, E. G.; Mynott, R.; Schroth, G.; Seevogal, K.; Sekutowski, J. C.; Krueger, C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 425.
14. Henc, B.; Jolly, P. W.; Salz, R.; Stobbe, S.; Wilke, G.; Benn, R.; Hoffmann, E. G.; Mynott, R.; Seevogal, K.; Goddard, R.; Krueger, C. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 449.
15. (a) Brienne, M. J.; Jacques, J. *J. Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, *190*, (b) Hagashita, S.; Kuriyama, K. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1435.
16. (a) Trost, B. M.; Breit, V.; Organ, M. G. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *32*, 5817. (b) Trost, B. M. *Tetrahedron* **1994**, *33*, 2615. (c) Trost, B. M. *Comprehensive Organic Synthesis*; Pergamon Press: Oxford, 1991. (d) Hegedus, L. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1988**, *27*, 1113.
17. (a) Trost, B. M. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2615. (b) Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1173. (c) Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259.
18. Knierzinger, A.; Schoenholzer, P.; *Helv. Chim. Acta*. **1992**, *75*, 1211.
19. Breutel, C.; Pregosin, P. S.; Salzmann, R.; Togni, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4067.
20. (a) Attig, T. G.; Clark, H. C. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, C49. (b) Mann, B. E.; Musco, A.; *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 439. (c) Carturan, G.; Scrivanti, A. Belluco, U.; Morandini, F. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *27*, 37.
21. Uhm, J. K. *Sabbatical Final Report*, Keimyung University, 1996.
22. Breit, B. *Postdoc. Final Report*, Department of Chem. Stanford University, 1994.