

연차 보고서 (1차)

사업명	KAIST Grand Challenge 30 Project		
과제명	(국문) 미래 화학 산업을 위한 1주기 전이 금속 촉매 개발		
	(영문) Developing 1 st row transition metal catalysts for future chemical industry		
연구책임자	이윤희	소 속	화학과
총수행기간 (1단계)	2018. 01. 01. ~ 2022. 12. 31. (5년)		
당해연도 협약기간	2018. 01. 01. ~ 2018. 12. 31. (1년)		
당해연도 사업비(원)	25,000,000		

자체연구협약서(KAIST Grand Challenge 30 Project)제5조에 의거하여
연차보고서 2부를 제출합니다.

2019 년 1 월 15 일

연구책임자: 이윤희 (인)

한국과학기술원 총장 귀하

I. 해당 연도 추진 현황

I-1 기술개발 추진 내용

1) PEP (E = N, P, Si) 리간드를 기반으로 한 금속 착물 합성 및 분광학적 데이터 확보

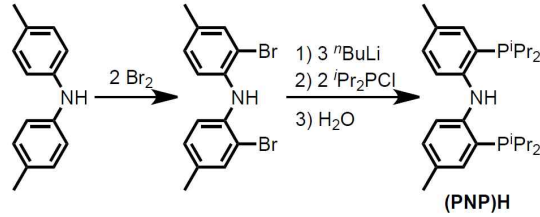


그림 1 PNP 리간드의 합성

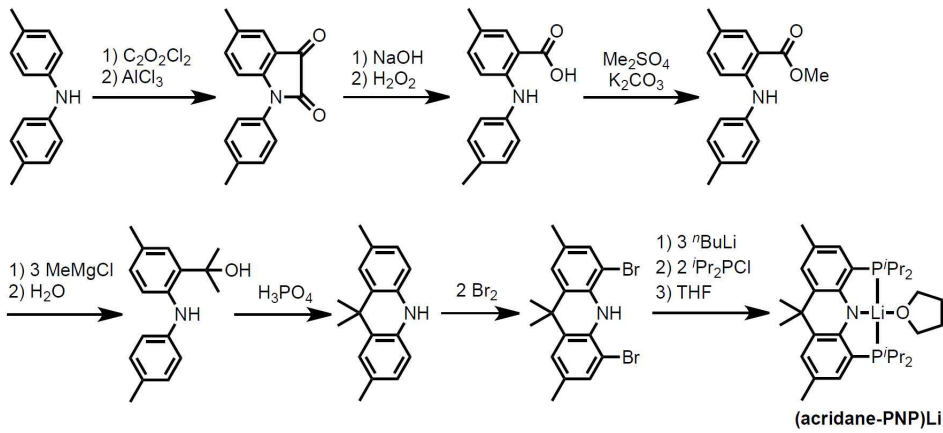


그림 2 Acridane-PNP 리간드의 합성

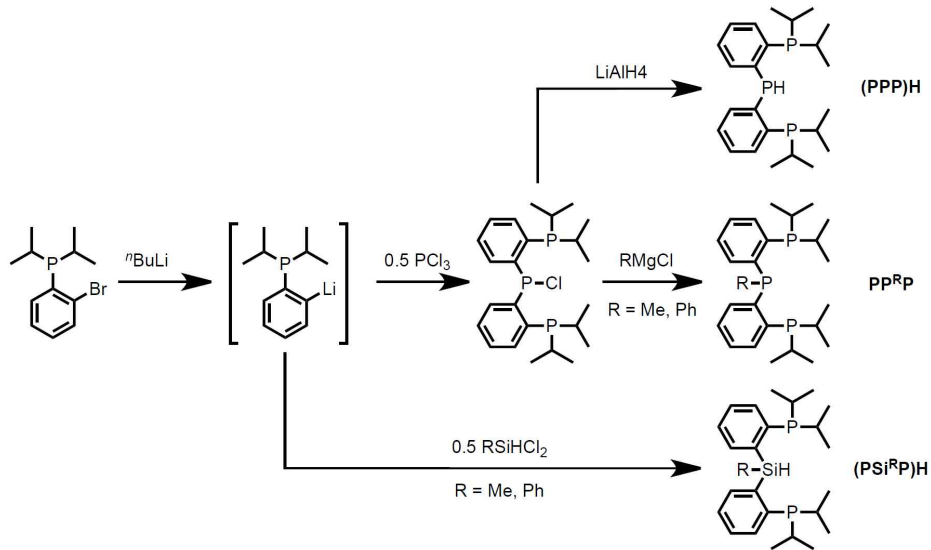


그림 3 PPP, PP^RP 및 R^SiP₂ 리간드의 합성

금속-리간드의 구조적·전자적 상태 변화를 통해 조절되는 나이트렌의 불안전성을 이용한 촉매 시스템의 개발을 위해 체계적인 리간드의 변형과 이를 도입한 다양한 금속 착물 선구 물질이 합성되었다. 집게형 리간드의 중심 원자를 변화시킴으로써 전자적 특성을 조절하였으며, 기질의 트랜

스 자리에 배워하는 리간드의 전자적 특성 변화가 금속 착물 전체의 반응성을 크게 좌우할 수 있을 것으로 판단된다. 질소, 인, 규소를 리간드 중심 원자로 도입한 서로 다른 리간드가 합성되었으며 다양한 구조를 지니는 리간드 확보를 위한 추가적 변환 역시 병행되었다. 위의 그림과 같은 방법으로 PNP, acridane-PNP, PPP, PP^RP, ^RSiP₂의 총 5 가지 종류의 리간드가 합성되었다.

합성된 리간드를 바탕으로 철, 코발트, 니켈, 구리를 도입한 금속 착물을 총 20여 종 합성하였다.

PNP 리간드의 경우 2종의 코발트 착물과 1종의 니켈 착물이 합성되었으며 반응 촉매의 선구 물질 합성에 유용하게끔 할라이드나 질소를 리간드로 사용하였다. 기존의 PNP 리간드의 경우 금속에 따라 착물이 다이아몬드 중심 형태의 이합체를 형성할 가능성이 있어 추가 반응이 힘든 것으로 알려져 있는데, acridane-PNP 리간드의 경우 리간드 골격의 구조적 경직성으로 인해 이를 막을 수 있을 것으로 예상되어 추가적으로 디자인 및 합성되었다. Acridane-PNP 리간드의 경우 철 착물 1종, 코발트 착물 2종, 니켈 착물 1종, 구리 착물 1종으로 총 5종의 선구물질이 합성되었다.

본 연구실에서는 PPP 리간드를 사용한 (PPP)Ni 종의 금속-리간드 협동적 산화·환원 반응에 대해 발견하여 2018년 ACIE에 보고하였다. 니켈과 리간드 중심인 phosphide 사이의 1전자 교환 반응을 통해 P-P 결합의 가역적인 생성/분해 반응성을 최초로 발견하였는데, 이 때 산화된 amide는 일산화탄소와의 반응을 통해 아민과 이소시아네이트를 형성하는 사실을 확인하였다. 이러한 PPP 리간드의 특성을 나이트렌 원자단 전이 반응에 활용하고자 2종의 코발트 착물이 합성되었다. 중심 인 원자에 추가적인 알킬기를 도입하여 사면체 구조를 지니게끔 변형한 PP^RP 리간드의 경우 2종의 니켈 착물과 1종의 구리 착물이 합성되었다.

^RSiP₂와 ^RSiP₂H 리간드의 경우 리간드의 공유결합성과 사면체 구조에서의 반응성을 연구하기 위해 도입되었다. 해당 리간드를 도입한 3종의 코발트 착물, 4종의 니켈 착물, 1종의 구리 착물이 합성되었다.

다양한 분광학적 방법을 통하여 선구 착물의 분광 분석 데이터를 확보했다. 반자기성 금속 착물의 경우 ¹H-, ³¹P-NMR 분광학을 통하여 구조 분석을 수행했으며, 탄소와 질소의 동위 원소를 도입하여 ¹³C- 또는 ¹⁵N-NMR 분광학을 이용한 생성물 추적 (labeling experiment)를 진행하였다. 상자기성 금속 착물의 경우 X-band EPR 분광학을 통하여 착물의 특성을 분석하였다. 공통적으로는 X-선 결정 구조 분석을 통하여 금속 착물의 구조를 규명하였고, 기질의 트랜스 자리에 다양한 원소 (E = N, P, Si)를 리간드로 도입하여 이에 따른 금속 착물의 구조 변화를 분석했다. 모든 선구 착물의 분석이 완료된 상황이며 각 착물의 결정 구조는 아래와 같다.

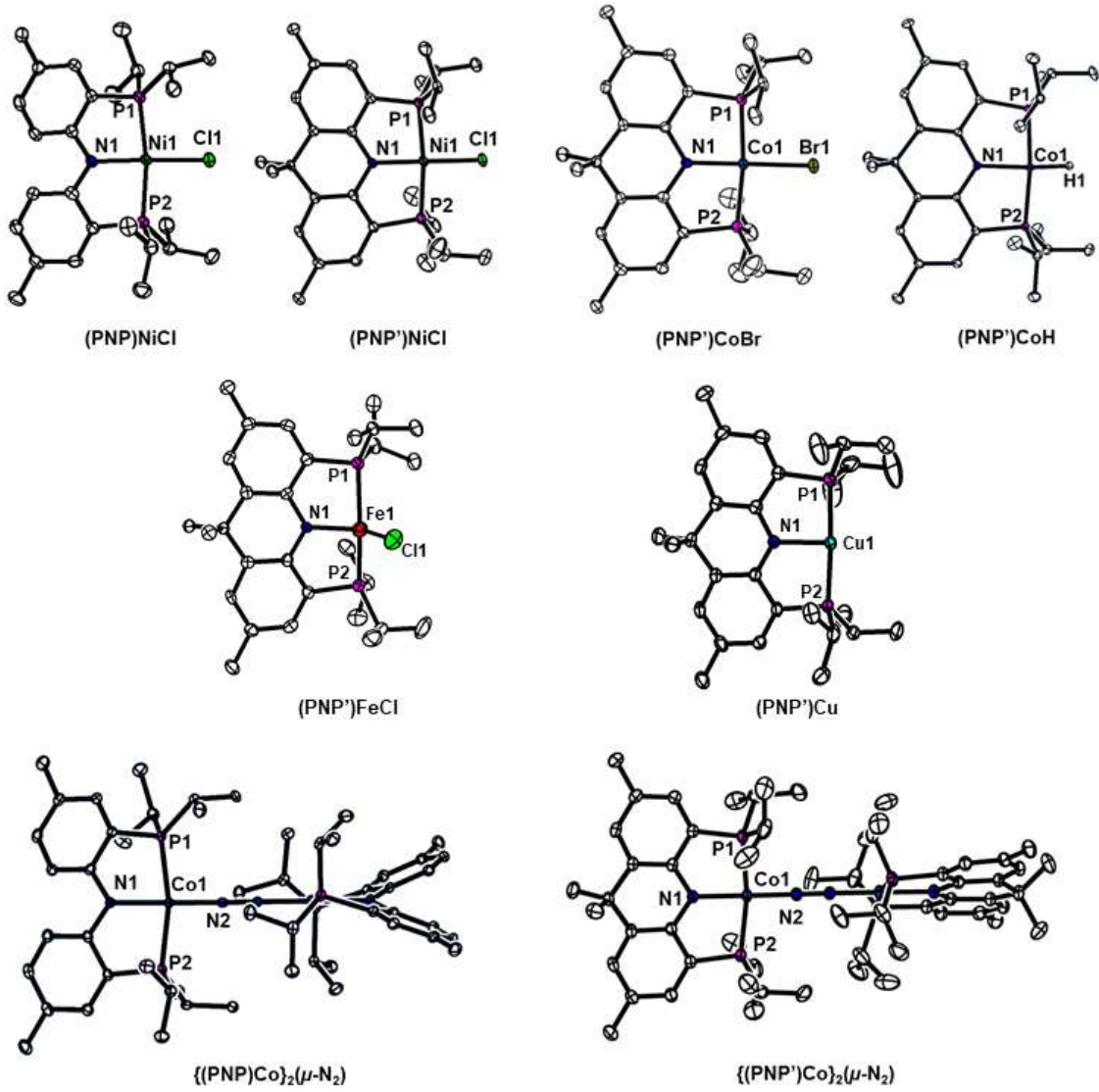


그림 4 합성된 PNP, acridane-PNP 착물

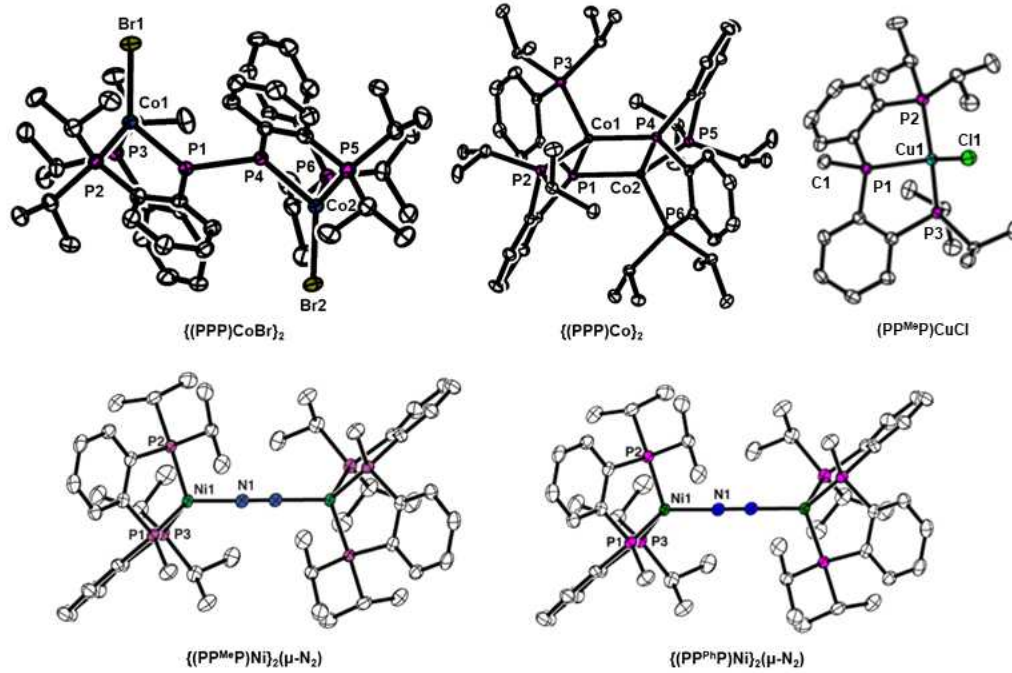


그림 5 합성된 PPP, PP^RP 착물

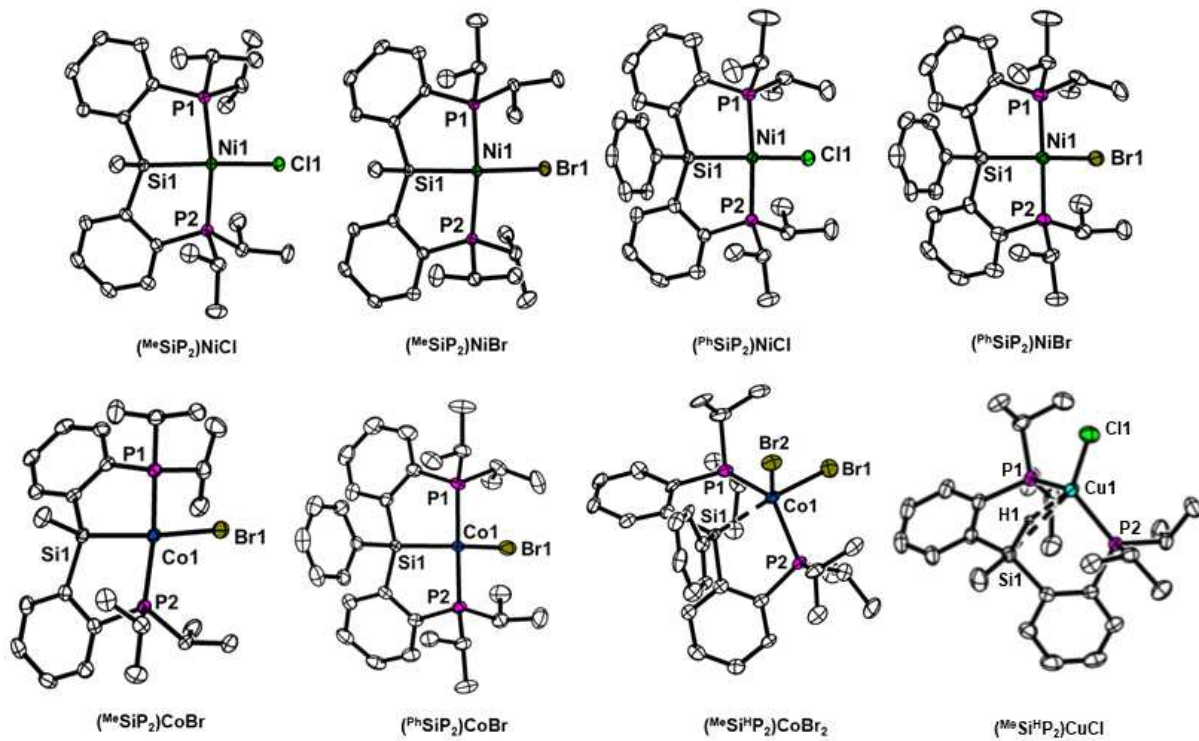


그림 6 합성된 PSi^RP 착물

2) 합성된 착물의 반응성 스크리닝

$MeSiP_2$ 리간드를 기반으로 한 Co(II) 착물은 높은 반응성을 위하여 환원 반응을 진행한 결과 Co(I) 질소 착물 $\{(MeSiP_2)Co\}_2(\mu-N_2)$ 을 추가적으로 얻을 수 있었다. 나이트렌 착물의 합성을 위해 아다만틸 아자이드를 도입했을 때 질소 가스의 발생과 함께 나이트렌 그룹이 Si-Co 결합에 첨가되어

$\{(\text{MeSi}^{\text{Ad}}\text{P}_2)\text{Co}\}_2(\mu\text{-N}_2)$ 착물을 생성한다는 것을 X선 결정 구조 분석을 통해 발견하였다. 이 예외적인 반응성과 착물의 발견은 금속-리간드 협동성을 활용하여 나이트렌 원자단 전이 반응의 새로운 촉매 개발에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 보인다. $\{(\text{MeSi}^{\text{Ad}}\text{P}_2)\text{Co}\}_2(\mu\text{-N}_2)$ 착물의 촉매 반응 가능성 확인을 위하여 여러 소분자들과의 반응이 스크리닝 되었으며, 특히 일산화탄소와의 반응을 통하여 비스카보닐 코발트(I) 착물인 $(\text{MeSiP}_2)\text{Co}(\text{CO})_2$ 와 이소시아네이트가 생성되는 것을 확인하였다. 해당 반응은 현재 반응 효율성을 높이기 위한 매커니즘 분석과 반응 조건 최적화 과정을 진행 중에 있다.

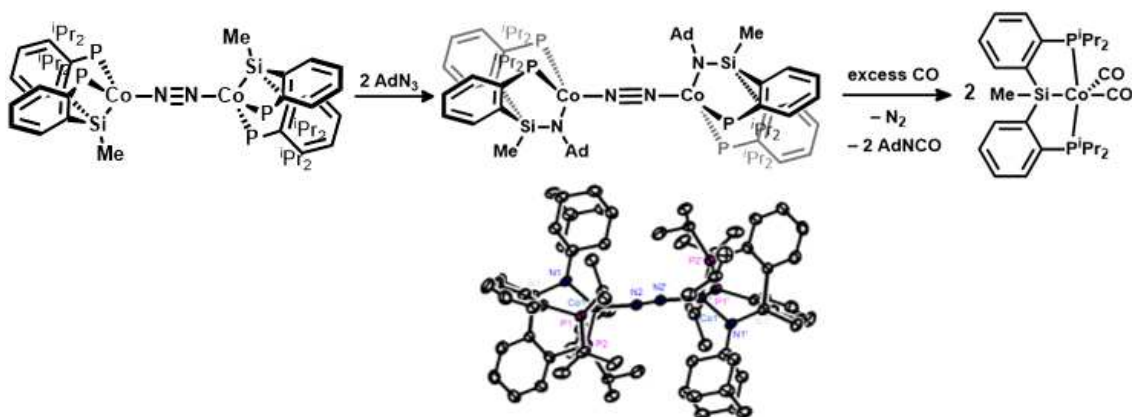


그림 7 MeSiP_2 코발트(I) 착물을 이용한 이소시아네이트 생성 반응

산화환원 활성의 특성을 가진 PPP 리간드를 기반으로 한 Co(I) 착물인 $(\text{P}_2\text{P-PP}_2)(\text{CoBr})_2$ 의 경우 페닐 아자이드와의 반응을 통해 5배위의 phosphazide 코발트 착물 $(\text{P}_2\text{PN})\text{CoBr}$ 을 생성했다. 중성의 PPP 리간드가 반응을 통해 음이온의 phosphazido 리간드를 생성하며 코발트의 산화수는 1가에서 2가로 변함을 다양한 분광학 분석을 통해 확인하였다. $(\text{P}_2\text{PN})\text{CoBr}$ 착물은 자외선 조사를 통해 P-N 이중결합을 가지는 iminophosphide 코발트 착물인 $(\text{PP}^{\text{NPh}}\text{P})\text{CoBr}$ 착물을 생성한다는 것을 X선 결정 구조 분석을 통해 발견하였다. 이와 같이 (PPP)Co와 페닐 아자이드의 반응에서 보이는 새로운 형식의 금속-리간드 협동 반응을 통하여 나이트렌 원자단 전이 반응을 진행할 수 있을 것으로 예상되며 관련 착물의 계산적 분석 및 추가 반응성 연구에 집중하고 있다.

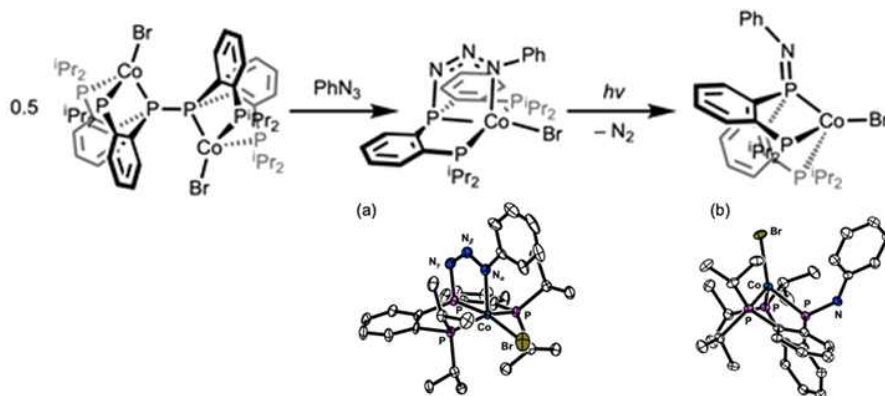


그림 8 PPP 리간드를 기반으로 한 Co(I) 착물과 페닐 아자이드의 반응

I-2 해당 연도 추진 실적

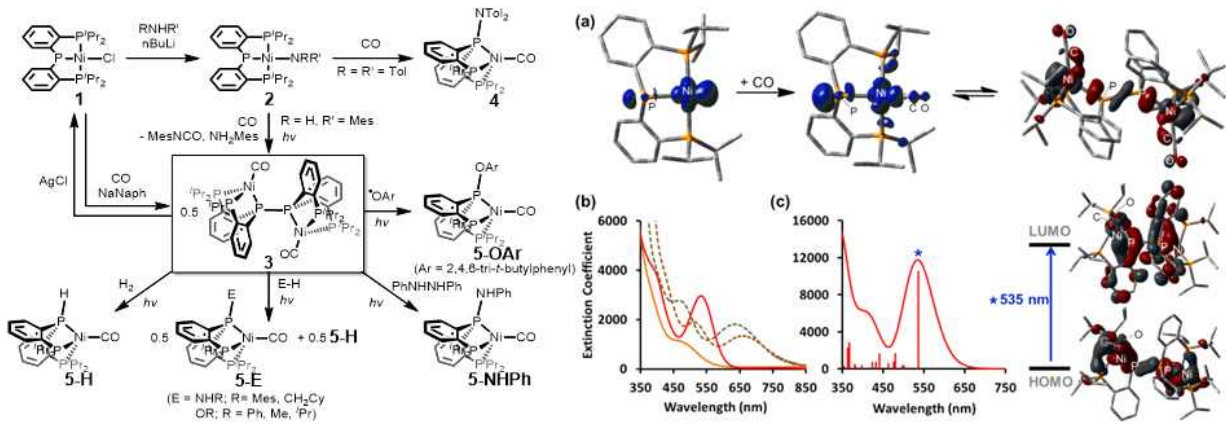
세부 목표	연구 내용 및 범위	평가착안점	달성률
리간드 디자인 및 합성	<ul style="list-style-type: none"> - 3배위 집게형 리간드의 디자인 및 합성 - 전자적 변화: N, P, Si를 중심원자로 도입하는 리간드 합성 - 구조적 변화: 사각 평면, 유사 사면체 및 사면체 구조를 도모하는 리간드 합성 	<ul style="list-style-type: none"> - 5종의 리간드 합성 - 리간드 당 5 g 합성 시 10% 달성 	50%
금속 착물 합성	<ul style="list-style-type: none"> - 합성된 리간드를 이용하여 금속 착물 확보 (금속: 철, 코발트, 니켈, 구리) 	<ul style="list-style-type: none"> - 각 리간드별 금속 착물 확보 - 각 착물 당 1 g 합성시 2.5% 달성 	40%

1차 년도의 목표는 체계적인 구조적·전자적 변화를 도모할 수 있는 다양한 리간드 및 금속 착물의 합성이다. 우선 착물 합성에 필요한 다양한 PEP (E = N, P, Si) 리간드의 설계 및 합성을 진행한 뒤, 촉매의 선구체로서 해당 리간드들이 도입된 철, 코발트, 니켈, 구리 착물을 확보하고자 했다. 리간드의 경우 목표한 acridane-PNP, PNP, PPP, PP^RP, PSi^RP 5 종의 리간드를 모두 합성 및 분석하였다. 착물 합성의 경우 PNP, PPP, PP^RP, PSi^RP 리간드를 활용한 철 착물을 제외한 코발트, 니켈, 구리 착물을 모두 합성하였으며, 확보된 선구 물질은 모두 X선 결정 구조를 통해 분석이 완료되었다. 추가적으로 코발트 선구 물질에 대한 반응성 연구를 통하여 나이트렌 원자단 전이 반응 촉매의 후보군을 선정할 수 있었다. 따라서 1차년도 목표의 90% 가량의 결과를 얻었다고 판단된다.

II. 기술개발결과

※ 국내 및 국외 발표

본 연구실에서는 PPP 리간드를 사용한 (PPP)Ni 종의 금속-리간드 협동적 산화·환원 반응에 대해 발견하여 2018년 ACIE에 보고하였다. 니켈과 리간드 중심인 phosphide 사이의 1전자 교환 반응을 통해 P-P 결합의 가역적인 생성/분해 반응성을 최초로 발견하였는데, 이 때 산화된 amide는 일산화탄소와의 반응을 통해 아민과 이소시아네이트를 형성하는 사실을 확인하였다. P-P 결합 생성으로 합성된 diphosphine-bridged dinickel 착물은 536 nm의 빛을 조사하였을 때 P-P 결합의 균일 분해 반응으로 리간드 중심의 라디칼을 생성하고, 이 금속에 결합된 라디칼 종은 여러 소분자 결합의 균일 분해 반응을 일으킨다. 이러한 P-P 결합의 가역적인 생성/분해 반응성은 전에 연구되지 않은 특별한 예시로서, 이소시아네이트의 생성과 함께 다양한 촉매 반응에서의 소분자 활성화에 활용 가능성이 있다. 본 연구내용은 2018년도 Angew Chemie International Edition에 게재되었다.



III. 결론 및 차년도 계획

각기 다른 구조적·전자적 특성을 가지는 일련의 리간드 시스템을 확보를 위해 acridane-PNP, PNP, PPP, PP^RP, PSi^RP 총 5 종의 리간드를 설계 및 합성하였다. 1주기 전이 금속 촉매의 선구 물질 합성을 위해 각각의 리간드에 철, 코발트, 니켈, 구리를 도입하여 20여종의 착물을 합성 및 분석을 완료한 상태이다. 추가적으로 코발트 선구 물질에 대한 반응성 연구를 위해 아자이드를 도입 및 반응물을 분석한 결과 나이트렌 원자단 전이 반응 촉매로의 활용 가능성이 판단되었다.

차년도에는 효율적인 촉매 후보군의 선정을 위하여 합성된 금속 착물의 전자적 특징들을 UV-vis 흡수 분광학, X선 흡수 분광학 등을 이용하여 분석할 예정이다. 특히 에반스 방법이나 SQUID를 이용하여 다양한 금속 착물의 스핀 상태의 규명과 그에 따른 반응성 연구를 진행할 예정이다. 컴퓨터 모델링을 이용하면 착물의 중심 금속의 전자기적 특성 변화를 규명하여 실험 전 높은 촉매성을 가질 것으로 예상되는 선구 물질을 분석할 수 있다. 또한 합성된 선구 물질을 이용하여 질소 환원 반응을 진행하기 위한 저산화 상태의 금속 질소 착물을 합성 및 분석할 예정이다.