



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월16일
 (11) 등록번호 10-1418829
 (24) 등록일자 2014년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/12 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
C07C 15/12 (2006.01) *C07C 7/20* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0035402
 (22) 출원일자 2013년04월01일
 심사청구일자 2013년08월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 US4520212 A
 US20110287988 A1
 JP08281104 A
 KR1020010040881 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 임환정
 대전 유성구 엑스포로 448, 205동 903호 (전민동, 엑스포아파트)
 허정녕
 대전 서구 둔산북로 160, 7동 1106호 (둔산동, 한마루삼성아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 손민

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이영완

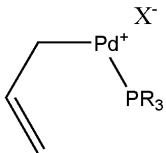
(54) 발명의 명칭 **1,3-디페닐-2-부텐류 화합물 제조용 촉매**

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물 제조용 촉매에 관한 것이다. 이에 따른, 상기 촉매는 선택적 C-C 결합형성 특성을 갖음으로써, 우수한 선택성으로 목적 화합물로의 높은 전환율을 나타내는 효과가 있다.

따라서, 본 발명의 촉매는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물을 제조하기 위한 공정에 유용하게 이용될 수 있다.

[화학식 1]



(72) 발명자

김범태

대전 유성구 계룡로 92, 102동 1502호 (봉명동, 유성CJ나인파크)

이혁

서울 강남구 압구정로 113, 24동 1008호 (압구정동, 미성아파트)

장성연

대전 유성구 가정로 65, 110동 706호 (신성동, 대림두레아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1304

부처명 기획예산처

연구사업명 정부출연 일반사업

연구과제명 생명통합정보시스템 활용 독창적 신약개발협동연구사업

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

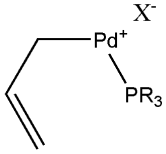
연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물 제조용 촉매:

[화학식 1]



상기 식에서,

X는 OTf, BF₄ 또는 OCl₄ 이고,

R은 비체환되거나 C₁₋₄ 알킬로 치환된 페닐이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

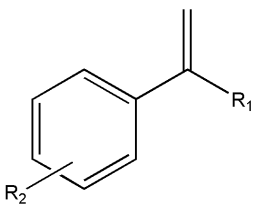
상기 X는 OTf이고,

상기 R은 페닐인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물의 이합체화 반응을 통하여 합성되는 것을 특징으로 하는 촉매:

[화학식 2]



상기 식에서,

R₁은 수소 또는 C₁₋₄ 알킬이고,

R₂는 수소, 할로젠, C₁₋₄ 알콕시 또는 C₁₋₄ 알킬이다.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은,

- 1) 스티렌,
- 2) 4-플루오로스티렌,
- 3) 4-브로모스티렌,

- 4) 4-아세톡시스티렌,
- 5) 4-메틸스티렌,
- 6) 1-메틸스티렌,
- 7) 4-t부틸스티렌,
- 8) 4-트리플루오로메틸스티렌,
- 9) 2-플루오로스티렌,
- 10) 3-브로모스티렌, 및
- 11) 4-클로로스티렌

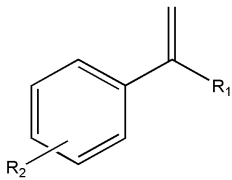
으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

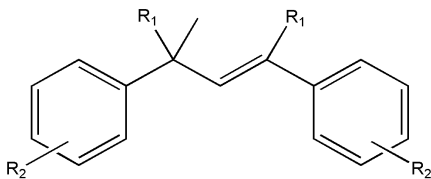
제1항 또는 제2항에 따른 촉매하에 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물을 제조하는 단계를 포함하는,

1,3-디페닐-2-부텐류 화합물의 제조방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식에서,

R_1 은 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고,

R_2 는 수소, 할로겐, C_{1-4} 알콕시 또는 C_{1-4} 알킬이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은,

- 1) 스티렌,
- 2) 4-플루오로스티렌,
- 3) 4-브로모스티렌,
- 4) 4-아세톡시스티렌,
- 5) 4-메틸스티렌,

- 6) 1-메틸스티렌,
- 7) 4-t부틸스티렌,
- 8) 4-트리플루오로메틸스티렌,
- 9) 2-플루오로스티렌,
- 10) 3-브로모스티렌, 및
- 11) 4-클로로스티렌

으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

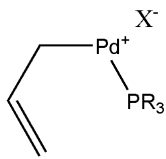
명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물 제조용 촉매에 관한 것으로, 더 자세하게는 팔라듐계 화합물에 포스핀계 화합물 및 금속 트리플레이트 화합물을 합성하여 제조된 우수한 선택도 및 효율을 갖는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물 제조용 촉매에 관한 것이다.

[0002] [화학식 1]

[0003]



배경기술

[0004] 올레핀(olefin)의 올리고머는 각종 용도에 이용되고 있으며, 특히 저분자량 올레핀(예컨대, 프로필렌, n-부텐, 이소부텐, 펜텐류)의 이합체(이량체)는 가솔린의 고옥탄가 기재나 화학공정의 중간체로서 중요한 물질이다. 이에, 올레핀의 이합체(이량체)를 제조하기 위하여, 올레핀의 이합체화(이량화) 및 올리고머화를 위한 간단하면서 효과적인 공정 방법이 연구되고 있다. 특히, 촉매 시스템을 이용한 이합체화 반응 공정 방법이 중점적으로 연구되고 있으며, 촉매 시스템은 α-올레핀의 생성 공정의 산업적 중요성 때문뿐 아니라 신규한 C-C 결합형성 반응 개발의 유의성 때문에 화학계에서 매우 중요한 연구 분야 중 일부로 여겨지고 있다.

[0005] 일례로, Ziegler-Natta 타입의 Ti 촉매 및 Ni 촉매와 같은 몇몇의 금속 복합체가 개발되어, 에틸렌 이합체화 공정에 유용하게 사용되었다. 또한 다양한 유기 반응을 위하여, 상기와 기계학적으로 유사한 촉매를 사용하여 다양한 단일 C-C 결합 형성 반응의 개발이 광범위하게 연구된바 있다. 예를 들어, 다양한 Ni, Co 및 에틸렌 또는 스티렌의 공-이합체화 및 헤테로-이합체화 Pd 촉매가 개발된바 있으며, 상기와 같은 새로운 촉매 시스템은 이부프로펜과 같은 상업적 비스테로이드성 항염제(NSAID) 제조를 위한 선택적 C-C 결합형성 공정에 사용되었다.

[0006] 또한, 현재까지 올레핀의 이합체화를 포함하는 올리고머화 반응을 위해서 대부분 산 촉매를 이용하고 있으며, 상기 산 촉매로는 황산, 플루오르화수소, 인산, 염화알루미늄 및 플루오르화붕소 또는 비정질 또는 결정질 알루미늄실리케이트, 이온 교환 수지, 혼합 산화물, 담체 부착산 등의 고체산을 관용적인 예로 들 수 있으며, 특히 고체 인산 촉매가 다양하게 사용되고 있다.

[0007] 예컨대, 일본특허공고 평8-29251호에는 100℃ 이상이 소성 조건에서 제조된 고체 인산 촉매를 이용한 프로필렌 올리고머화 방법을 개시하고 있으며, 일본특허공고 평7-59301호에는 인산과 규산질 원료의 무정형 혼합물을 250℃ 내지 450℃, 수증기 농도 3 mol% 내지 50 mol%의 조건으로 결정화하여 제조한 촉매(실리콘 오르토포스페이트 및 실리콘 피로포스페이트로 이루어지는 촉매)를 이용하여 프로필렌을 올리고머화하는 방법을 제시하고 있다.

[0008] 그러나, 상기의 촉매는 올레핀의 이합체화(이량화)를 주목적으로 하고 있지 않아, 부산물 생성을 피할 수 없어 올레핀의 선택적 이합체화 반응을 위한 공정에는 부적절한 문제가 있다.

[0009] 따라서, 올레핀의 선택적 이합체화(이량화) 반응을 위하여, 조작이 단순하고 선택적 이합체화 반응 특성을 갖으며 높은 촉매 활성을 보이는 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

[0010] 상기와 같은 배경 하에, 본 발명자들은 올레핀, 특히 스티렌의 효과적인 이합체화 반응을 위한 촉매를 연구하던 중, 팔라듐 화합물에 포스핀(phosphin) 화합물 및 금속 트리플레이트(metal OTf)를 혼합하여 합성한 양이온성 팔라듐계 촉매가 우수한 선택도를 보이며 단일 1,3-디페닐-2-부텐 화합물로 90% 이상의 전환율을 나타내는 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

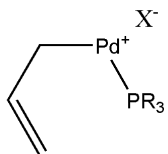
해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물을 보다 단순한 방법을 통하여 제조하기 위한 높은 효율 및 우수한 선택성을 갖는 팔라듐계 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물 제조용 촉매를 제공한다.

[0013] [화학식 1]

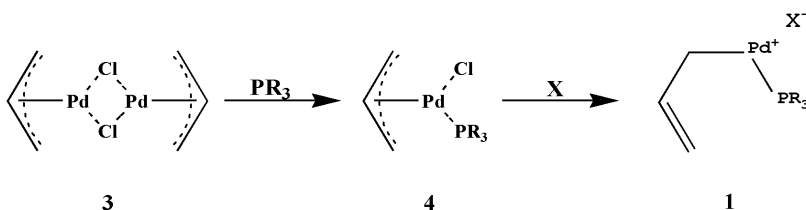


[0014] [0015] 상기 식에서, X는 OTf, BF₄ 또는 OCl₄ 이고, R은 비치환되거나 C₁₋₄ 알킬로 치환된 페닐이다.

[0016] 바람직하게는, X는 OTf이고, R은 페닐이다.

[0017] 또한, 본 발명의 상기 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물 제조용 촉매는 하기의 반응식 1에 나타난 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0018] [반응식 1]



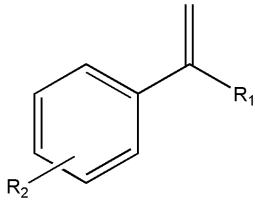
[0019]

[0020] 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 상기 이합체 제조용 촉매는 화학식 3으로 표시되는 $[(\text{Allyl})\text{PdCl}]_2$ 화합물과 리간드 물질(PR_3)을 반응시켜 상기 화학식 4로 표시되는 중간체를 합성한 후, 카운터 음이온(X)과 상기 화학식 4로 표시되는 중간체를 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 상기 반응식 1에서 R 및 X는 앞서 설명한 바와 같다.

[0021] 바람직하게는, 상기 리간드 물질인 PR_3 는 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 또는 트리(o-톨릴)포스핀(tri(o-tolyl)phosphine)일 수 있으며, 상기 카운터 음이온인 X는 AgOTf , AgBF_4 또는 AgOCl_4 일 수 있다.

[0022] 상기 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물의 이합체화 반응을 통하여 합성되는 것이 바람직하다.

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 상기 식에서, R_1 은 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고, R_2 는 수소, 할로젠, C_{1-4} 알콕시 또는 C_{1-4} 알킬이다.

[0026] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 바람직한 화합물은 구체적으로 하기와 같다;

[0027] 1) 스티렌,

[0028] 2) 4-플루오로스티렌,

[0029] 3) 4-브로모스티렌,

[0030] 4) 4-아세톡시스티렌,

[0031] 5) 4-메틸스티렌,

[0032] 6) α -메틸스티렌,

[0033] 7) 4-*t*부틸스티렌,

[0034] 8) 4-트리플루오로메틸스티렌,

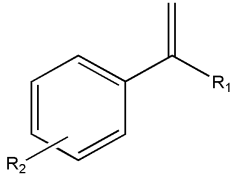
[0035] 9) 2-플루오로스티렌,

[0036] 10) 3-브로모스티렌, 및

[0037] 11) 4-클로로스티렌.

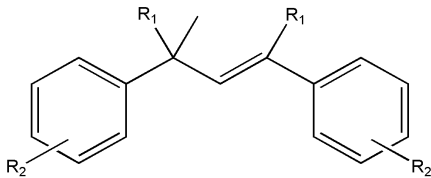
[0038] 또한, 본 발명은 상기의 화학식 1로 표시되는 촉매하에 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] [화학식 3]



[0042]

[0043] 상기 식에서, R₁ 및 R₂는 앞서 정의한 바와 같다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매를 이용하여 상기 화학식 2로 표시되는 다양한 화합물의 이합체화 반응을 실시한 결과, 대부분 목적하는 단일 생성물로 90% 이상의 우수한 전환율을 나타내는 것을 확인하였다. 이는, 본 발명의 상기 촉매가 우수한 반응 선택성을 갖을 뿐 아니라, 높은 촉매활성 특성이 있음을 의미한다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 따른 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물 제조용 촉매는 선택적 C-C 결합형성 특성을 갖음으로써, 우수한 선택성으로 목적 화합물로의 높은 전환율을 나타내는 효과가 있다.

[0046] 따라서, 본 발명의 촉매는 1,3-디페닐-2-부텐류 화합물을 제조하기 위한 공정에 유용하게 이용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0048] 실시예 1 내지 4: 이합체화 반응용 팔라듐계 촉매의 제조

[0049] 삼구 플라스크에 0.0050 mmol의 [(allyl)PdCl₂], 0.011 mmol의 리간드 물질 및 0.011 mmol의 카운터 음이온 물질을 3 ml 디클로로메탄(CH₂Cl₂)에 용해하여 이합체화 반응용 팔라듐-수소화물 촉매를 제조하여 이합체화 반응 실험에 바로 사용하였다. 하기 표 1에 상세한 사용물질을 나타내었다.

표 1

구분	시작물질	리간드	카운터 음이온
실시예 1	[(allyl)PdCl ₂]	triphenylphosphine	AgOTf
실시예 2		tri(o-tolyl)phosphine	
실시예 3		triphenylphosphine	AgBF ₄
실시예 4			AgOC14

[0050]

- [0051] **실험예: 이합체화 반응**
- [0052] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 촉매의 이합체화 반응 특성을 확인하기 위하여, 상기 촉매를 이용하여 다양한 스틸렌류의 이합체화 반응 실험을 실시하였다. 이합체화 반응 결과 실시예 1 내지 4의 촉매 모두에서 우수한 전환율과 분리수율을 나타내었으나, 실시예 1의 촉매가 가장 높은 효율을 나타내었다.
- [0053] 따라서, 하기 실험예 1) 내지 11)에 가장 활성이 높게 나타난 실시예 1의 촉매에 대한 이합체화 반응 실험을 나타내었다.
- [0054] 이때, 촉매는 1.0 mol%로, 스틸렌류는 0.1 mmol을 반응에 사용하였다. 이합체화 반응을 통하여 수득한 화합물은 GC/MS 및 NMR로 특성 분석을 실시하였다.
- [0055] 1) 스틸렌의 이합체화 반응
- [0056] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 스틸렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 96%이었으며, 분리수율은 94%이었다.
- [0057] $^1\text{H NMR } \delta$ (300 MHz, CDCl_3): 7.457-7.24(m, 10H), 6.486-6.47(m, 2H), 3.74 -3.70(m, 1H), 1.56- 1.53(d, J=9Hz, 3H);
- [0058] $^{13}\text{CNMR } \delta$ (75 MHz, CDCl_3): 145.8, 137.8, 135.4, 128.7, 127.5, 126.4, 42.8, 21.4;
- [0059] LRMS(EI): 208(m^+).
- [0060] 2) 4-플루오로스티렌의 이합체화 반응
- [0061] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 4-플루오로스티렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 >99%이었으며, 분리수율은 98%이었다.
- [0062] $^1\text{H NMR } \delta$ (300 MHz, CDCl_3): 7.32-7.18(m, 4H), 7.02-6.94(m, 4H), 6.37 -6.20(m, 2H), 3.65- 3.56(m, 1H), 1.44- 1.42(d, J=6Hz, 3H);
- [0063] $^{13}\text{CNMR } \delta$ (75 MHz, CDCl_3): 163.8, 163.2, 160.6, 160.0, 141.3, 133.7, 129.0, 128.6, 127.9, 127.7, 127.6, 127.5, 115.5, 115.2, 115.1, 41.8, 21.5;
- [0064] LRMS(EI): 244(m^+).
- [0065] 3) 4-브로모스티렌의 이합체화 반응
- [0066] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 4-브로모스티렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 >99%이었으며, 분리수율은 99%이었다.
- [0067] $^1\text{H NMR } \delta$ (300 MHz, CDCl_3): 7.46-7.10(m, 8H), 6.32-6.31(d, J=3Hz, 2H), 3.62-3.55(m, 1H), 1.44-1.42(d, J=6Hz, 3H);
- [0068] $^{13}\text{CNMR } \delta$ (75 MHz, CDCl_3): 1144.3, 136.3, 135.4, 131.6, 129.1, 127.9, 127.8, 120.9, 120.1, 42.1, 21.1;

[0069] LRMS(EI): 366(m⁺).

[0070] 4) 4-아세톡시스티렌의 이합체화 반응

[0071] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 4-아세톡시스티렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 95%이었으며, 분리수율은 90%이었다.

[0072] ¹H NMR δ (300 MHz, CDCl₃): 7.37-7.24(m, 4H), 7.0-6.99(m, 4H), 6.42-6.26(m, 2H), 3.68-3.58(m, 1H), 1.45-1.43(d, J=6Hz, 3H);

[0073] ¹³CNMR δ (75 MHz, CDCl₃): 169.6, 169.5, 149.7, 149.0, 143.0, 135.3, 128.1, 127.8, 127.2, 126.9, 121.8, 121.5, 121.4, 42.1, 21.2;

[0074] LRMS(EI): 324(m⁺).

[0075] 5) 4-메틸렌스티렌의 이합체화 반응

[0076] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 4-메틸렌스티렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 >99%이었으며, 분리수율은 99%이었다.

[0077] ¹H NMR δ (300 MHz, CDCl₃): 7.25-7.04(m, 8H), 6.40-6.23(m, 2H), 3.63-3.54(m, 1H), 1.45-1.42(d, J=6Hz, 3H);

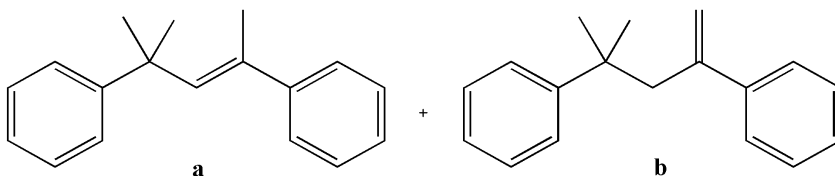
[0078] ¹³CNMR δ (75 MHz, CDCl₃): 142.8, 136.6, 134.9, 129.9, 129.1, 128.4, 127.9, 127.4, 126.7, 126.5, 125.4, 42.2, 21.6;

[0079] LRMS(EI): 236(m⁺).

[0080] 6) α-메틸스티렌의 이합체화 반응

[0081] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 α-메틸스티렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. α-메틸스티렌의 이합체는 하기 화학식 4에 나타난 바와 같이, 화학식 a로 표시되는 화합물과 화학식 b로 표시되는 화합물이 1:0.8(알켄의 수소피크 기준, NMR 비율)의 비율로 생성되었다. 전환율은 >99%이었다.

[0082] [화학식 4]



[0083]

[0084] ¹HNMR δ (300 MHz, CDCl₃): 7.51-7.31(m, 10H), 6.28(s, olefinic H of a, 1H), 5.29(s, olefinic H of b, 1H), 4.93(s, olefinic H of b, 1H), 2.98(s, CH₂ of b, 2H), 1.71(s, CH₃ of b, 3H), 1.66(s, (CH₃)₂ of b, 6H), 1.37(s, (CH₃)₂ of a, 6H);

- [0085] ^{13}C NMR δ (75 MHz, CDCl_3): 151.6, 150.6, 149.5, 149.1, 146.8, 145.0, 142.5, 141.0, 138.9, 137.8, 136.4, 128.3, 128.2, 127.9, 126.6, 126.3, 126.0, 125.9, 117.0, 49.7, 40.3, 40.2, 39.3, 38.8, 38.1, 31.2, 29.6, 29.1, 17.3;
- [0086] LRMS(EI): 236(m^+).
- [0087] 7) 4-*t*-부틸스티렌의 이합체화 반응
- [0088] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 4-*t*-부틸스티렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율 및 분리수율은 97%이었다.
- [0089] ^1H NMR δ (300 MHz, CDCl_3): 7.47-7.32(m, 8H), 6.58-6.48(m, 2H), 3.78-3.69(m, 1H), 1.59-1.56(d, J=6Hz, 3H), 1.44(s, 18H);
- [0090] ^{13}C NMR δ (75 MHz, CDCl_3): 150.1, 149.0, 142.8, 135.0, 134.8, 128.2, 127.1, 126.0, 125.5, 125.4, 42.1, 34.6, 31.7, 22.8, 21.3, 14.3;
- [0091] LRMS(EI): 320(m^+).
- [0092] 8) 4-트리플루오로메틸스티렌의 이합체화 반응
- [0093] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 4-트리플루오로메틸스티렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 90%이었고, 분리수율은 85%이었다.
- [0094] ^1H NMR δ (300 MHz, CDCl_3): 7.64-7.40(m, 8H), 6.50-6.49(m, 2H), 3.81-3.72(m, 1H), 1.55-1.53(d, J=6Hz, 3H);
- [0095] ^{13}C NMR δ (75 MHz, CDCl_3): 149.3, 140.9, 136.9, 130.0, 129.1, 128.7, 127.8, 126.5, 126.2, 125.7, 122.6, 119.0, 42.7, 21.0;
- [0096] LRMS(EI): 344(m^+).
- [0097] 9) 2-플루오로스티렌의 이합체화 반응
- [0098] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 2-플루오로스티렌을 한 방울씩 주입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 60%이었고, 분리수율은 58%이었다.
- [0099] ^1H NMR δ (300 MHz, CDCl_3): 7.43-6.99(m, 8H), 6.64-6.43(m, 2H), 4.04-3.94(m, 1H), 1.48-1.46(d, J=6Hz, 3H);
- [0100] ^{13}C NMR δ (75 MHz, CDCl_3): 162.3, 161.9, 136.2, 132.4, 128.5, 127.9, 127.3, 125.2, 124.3, 124.1, 121.6, 115.9, 115.5, 36.2, 20.2;
- [0101] LRMS(EI): 244(m^+).
- [0102] 10) 3-브로모스티렌의 이합체화 반응

- [0103] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 3-브로모스티렌을 한 방울씩 투입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 93%이었고, 분리수율은 95%이었다.
- [0104] ^1H NMR δ (300 MHz, CDCl_3): 7.58-7.20(m, 8H), 6.39-6.38(m, 2H), 3.70-3.61(m, 1H), 1.52-1.49(d, J=9Hz, 3H);
- [0105] ^{13}C NMR δ (75 MHz, CDCl_3): 147.6, 139.5, 135.9, 130.4, 130.2, 130.1, 129.6, 129.1, 127.9, 126.1, 125.0, 124.9, 122.8, 122.8, 42.4, 21.0;
- [0106] LRMS(EI): 364(m⁺).
- [0107] 11) 4-클로로스티렌의 이합체화 반응
- [0108] 상기 실시예 1의 촉매를 질소 분위기 하의 삼구 플라스크에 넣은 후 교반하면서 4-클로로스티렌을 한 방울씩 투입하였다. 그 후, 12시간 동안 교반하고 short pad silica로 촉매를 제거하고 용매는 증발시켜 결과물을 수득하였다. 전환율은 92%이었고, 분리수율은 90%이었다.
- [0109] ^1H NMR δ (300 MHz, CDCl_3): 7.28-7.14(m, 8H), 6.35-6.23(m, 2H), 3.62-3.53(m, 1H), 1.42-1.40(d, J=6Hz, 3H);
- [0110] ^{13}C NMR δ (75 MHz, CDCl_3): 143.8, 135.9, 135.4, 132.8, 132.1, 128.8, 128.7, 127.9, 127.5, 42.0, 21.2;
- [0111] LRMS(EI): 276(m⁺).
- [0112] 상기 실험예 1) 내지 11)에 나타난 바와 같이, 스티렌 유도체 0.1 mmol 및 실시예 1의 촉매 1.0 mol%를 사용하여 이합체화 반응을 실시한 결과 대부분 90% 이상의 우수한 전환율을 나타내었다. 또한, 얻어진 화합물의 NMR 분석 결과, 모두 분리 정제가 필요하지 않는 순수한 이합체 화합물들이었다.
- [0113] 특히, 실시예 1의 촉매를 단 0.025 mol%(스티렌/팔라듐)만 사용하여 이합체화 반응 실험을 진행한 결과, 스티렌 10 g을 이용하여 순수한 *E*-1,3-디페닐-2-부텐 9.4 g(94%)을 수득할 수 있었다.