

몰리브덴(0)-알카디엔화합물의 합성 및 확인

尹錫丞[†] · 崔允東* · 張仁順*

충남대학교 자연과학대학 화학과

*한국원자력연구소

(1989. 11. 20 접수)

Synthesis and Characterization of Molybdenum (0) Complexes with Various Alkadienes

Sock Sung Yun[†], Yun Dong Choi*, and In Soon Chang*

Department Chemistry, Chung Nam National University, Daejeon, 305-764, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-353, Korea

(Received November 20, 1989)

요 약. 금속원자 반응기를 사용하여 몰리브덴 금속증기와 1,3-butadiene 유도체를 반응시켜서 (η^4 -CH₂CR'CH₂)₃Mo (R, R' = H 또는 CH₃)를 합성하였으며, 이 때 생성된 유기금속화합물에 대한 1,3-butadiene 유도체의 메틸치환기 효과에 대하여 논하였다. 그리고 몰리브덴 금속증기와 다른 몇 가지 알카디엔화합물을 반응시켜서 유기금속화합물이 형성됨을 확인하였으며 이들은 공기 중의 실온에서 쉽게 분해 되었다. 또한 (η^4 -CH₂CCH₃CCH₃CH₂)₃Mo와 일산화탄소를 반응시켜서 (C₆H₁₀)₂(CO)₃Mo를 합성하였으며 이 화합물의 금속-리간드 결합에 관하여 논하였다.

ABSTRACT. Various tris (η^4 -diene) molybdenums were easily synthesized by the reaction of various 1, 3-dienes and molybdenum metal vapors by using metal atom reactor. The methyl substituent effect of the tris (η^4 -diene) molybdenum produced were discussed. And some alkadiene-molybdenum complexes which were easily decomposed in the air at room temperature were also formed. (C₆H₁₀)₂(CO)₃Mo were synthesized and its molybdenum-diene bond type were discussed.

서 론

흡열반응에 의한 화합물¹을 생성할 수 있는 화학적으로 특이하며 일반적인 방법으로는 합성하기 어려운 화합물을 제조하는데, 고온기체 화학종을 발생시켜 유기물질과 저온에서 공용축되게 하여 반응시키는 방법이 지난 20년 동안 활발히 연구 발전되어 왔다²⁻³. 특히 금속원자증기를 발생시켜 유기화합물 또는 유기금속화합물을 합성하는 방법은 학계에서 최근 크게 주목받고 있으며, 국내 학계에도 이에 관하여 이미 소개된 바 있다^{4,5}.

금속원자증기와 유기기질간의 화학반응에는 산-염기 성질, 유기기질과 결합할 수 있는 금속원자

궤도함수의 대칭성 그리고 금속원자의 증발에너지 등 복잡한 인자가 작용한다. 지금까지 연구된 금속원자 증기와 유기기질간의 화학반응 중에 흥미있는 것은 금속-탄소간의 결합형성(σ -또는 π -결합)⁶, 탄소-수소 또는 탄소-탄소 사이의 금속원자의 삽입반응⁷⁻⁹, 금속원자에 의한 탈산소^{10,11} 또는 탈황반응^{12,13} 등이다. 이 중에 특히 금속원자 삽입반응은 촉매화학반응에서 중심금속원자와 올레핀과의 상호작용성을 연구하는 모델로서 중요한 의미를 가지며, 중심금속원자와 올레핀의 상호작용에 관한 연구는 불균일 촉매화학¹⁴, 균일 촉매화학¹⁵ 및 표면화학¹⁶ 분야 등에서 상당한 관심의 대상이 되고 있다.

본 실험에서는 알켄이 금속원자에 효율적으로 배위되어 18-전자법칙¹⁷을 만족시키고 비교적 안정한 유기금속화합물을 형성할 가능성이 있는 VIb족 금속을 택하였다. 특히 몰리브덴과 텅스텐은 내화성 금속으로서 높은 증발열($\Delta H^\circ > 150$ Kcal/mol)을 가지고 있어서 이들 금속과 금속원자 상태에서의 화학적 성질이 서로 크게 다르리라고 예상된다. 본 연구의 주 목적은 먼저 몰리브덴 금속을 증발시켜서 여러 가지 종류의 알켄화합물과 반응시키고 이로부터 생성되는 화합물을 확인하므로써, 금속원자와 올레핀의 π -전자들과의 결합특성과 올레핀의 입체적 특성 및 치환체들의 전자유도 효과와의 상관관계를 정립하는데 있다. 우리는 1,3-butadiene 유도체들이 몰리브덴 원자와 상당히 안정한 유기금속 화합물을 형성한다는 것을 보고한 바 있다¹⁸.

본 논문은 몰리브덴 금속(0)이 1,3-butadiene과 같은 공액화된 diene 뿐만 아니라 공액화되지 않은 몇 가지 diene 유기화합물 그리고 입체적으로 bulky 한 1,3-diene 화합물 등과 어떻게 반응하는지에 대하여 살펴봄에 이리한 반응으로부터 생성된 유기화합물의 안정성과 이들의 분해 반응 기구에 관하여 살펴보기로 한다.

실 험

몰리브덴 금속은 순도 99.9% 이상인 1.0 mm 굵기의 금속선을 사용하였으며, 불포화 탄화수소는 사용하기 전에 진공장치를 이용하여 degassing 한 후 사용하였다. 분광분석은 UV-Vis. Spectrometer Jobin-Yvon Duospac 203과 Beckman Spectrophotometer IR 4230을, 원소분석은 Perkin Elmer 240 C를, 몰리브덴 함량분석은 I.C.P. Atomic Emission Spectrometer(Jobin-Yvon JY-38 plus)를, 질량분석은 Finnigan MAT 212를, 열분석은 DuPont 1090 TA/95/GA/910 DSC를, 핵자기공명 분석은 Bruker AC 300을 사용하였다.

몰리브덴 금속증기와 불포화 탄화수소인 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 1,4-pentadiene, 1,5-hexadiene은 거의 동일한 방법으로 합성에 사용하였으므로 대표적인 $\text{tris}(\eta^4\text{-diene})$ molybdenum 합성과 $(\text{C}_5\text{H}_{10})_2(\text{CO})_2$

Mo의 합성에 대한 일반적인 방법만을 기술한다.

$\text{Tris}(\eta^4\text{-1,3-butadiene})$ molybdenum의 합성.

Skell¹⁹ 등이 합성했던 방법을 사용하였으며 본 실험에 사용한 공용축 반응기의 성능시험도 곁들였다. 몰리브덴 금속선(1 mm×80 mm)을 U자 모양으로 구부려 반응기축의 양쪽 전극에 연결하고 48~50A (3.3~3.5 V)의 전류를 통과시켜서 몰리브덴 금속을 증발(0.5~1 m mol/hr.)시키고, 동시에 Schlenk tube에 담긴 약 15 ml의 1,3-butadiene을 공용축 반응기축으로 주입(50~100 m mol/hr.)시켰다. 1시간 동안 몰리브덴 금속증기와 butadiene을 액체질소로 냉각된 반응기벽에 함께 응축시킨 후 반응기 온도를 -20°C (ethanol bath)로 높여준 후 과량의 butadiene을 진공장치를 이용하여 반응기 밖으로 제거하고 반응기 밑바닥에 남은 잔류물을 승화(70°C , 10^{-4} Torr)시켜서 생성물을 모으고 이것을 n-hexane 용매를 사용하여 재결정시켜서 노란색의 판상형 결정을 얻었다. 이 결정 약 5 mg을 10 ml의 n-hexane에 녹인 후 1 cm 석영셀에 녹인 용액을 넣어 UV-visible 스펙트럼을 측정하였다. 실험에서 구한 분자흡광계수는 수 mg의 시료를 평량하여 얻었기 때문에 분자흡광계수값의 $\pm 10\%$ 의 오차를 포함하는 것으로 평가된다. 수율 20~40%, mp. 125~130°C (dec.), 질량분석(m/e, 상대세기%); $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3^+$ (260,40), $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_2^+$ (206,53), $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)^+$ (152,18), pmr; $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$ 4.58(m, 6H), 1.56(gut, 6H) 0.45(dd, 6H).

$\text{Tris}(\eta^4\text{-isoprene})$ molybdenum의 합성. 위와 동일한 방법으로 합성하여 반응기 바닥에 남은 잔류물을 기화(50°C , 10^{-4} Torr)시켜서 실온에서 초록색인 액체를 얻었다. 수율 30~40%, mp. 약 -40°C 질량분석(m/e, 상대세기 %); $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_8)_3^+$ (302, 34), $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_8)_2^+$ (234.68), $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_8)^+$ (166.7), pmr; $(\text{C}_5\text{H}_8)_3\text{Mo}$ 4.30(m, 3H), 1.63(m, 9H), 1.57(m, 3H) 1.32(m, 3H), 0.37(m, 3H), -0.29 (m, 3H), 원소분석(계산치) C; 60.00, H; 8.10, (실험치) C; 60.09, H; 8.11.

$\text{Tris}(\eta^4\text{-2,3-dimethyl-1,3-butadiene})$ molybdenum의 합성. 위와 동일한 방법으로 합성하여 반응기 바닥에 남은 잔류물을 승화(70°C , 10^{-4} Torr)시켜서 생성물을 모으고 이것을 n-hexane에 녹여 재결정

시켜서 노란색의 침상형 결정²⁰을 얻었다. 수율 60~70%, mp. 150°C(dec.), 질량분석(m/e, 상대세기 %); $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_{10})_3^+$ (344,28), $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_{10})_2^+$ (262,73), $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_{10})^+$ (180,2), pmr: $(\text{C}_6\text{H}_{10})_3\text{Mo}$ 1.58(s, 18 H) 1.27(d, 6H), -0.47(d, 6H), 원소분석(계산치) C: 63.15, H: 8.83, (실험치) C: 63.51, H: 8.82.

(1,3-pentadiene)_n, molybdenum, (1,4-pentadiene)_n, molybdenum, (1,5-hexadiene)_n, molybdenum (n=1~3)의 합성. 위와 동일한 방법으로 합성하여 공응축 반응기 바닥에 남은 잔류물을 기화(50°C, 10⁻⁴ Torr)시켜서 실온에서 초록색의 액체인 생성물을 얻었다. 수율 20~30%, 공기 중에서 1~2일 후에는 검은색으로 변하며 굳어진다. 화합물이 불안정하여 다른 분광분석 자료는 얻지 못하였다.

(isoprene)_n(CO)_n, Mo(m,n=1~3)의 합성. 몰리브덴 금속증기와 isoprene을 tris(η^4 -isoprene) molybdenum을 합성할 때와 같은 방법으로 공응축 반응기에 주입 공응축시키고 난 후 일산화탄소(CO)를 반응기에 주입시켜서 반응기 온도를 실온으로 높이고 650 mmHg의 일산화탄소 압력하에서 1시간 동안 반응기속에 있는 용액을 자석것개를 사용하여 교반 반응시킨 후 미반응의 일산화탄소와 isoprene을 반응기 밖으로 제거하고 반응기 바닥에 남은 잔류물을 승화(35°C, 10⁻⁴ Torr)시켜서 생성물을 얻었다. 수율 20~30%, 실온에서 연한 초록색의 침상

이 있는 액체이고 공기 중에서 서서히 분해되어 5~6시간 후면 검게 변하여 굳어졌다. 적외선스펙트럼 ν_{∞} : 1955 cm⁻¹, 1995 cm⁻¹, 화합물이 불안정하여 다른 분광스펙트럼은 얻지 못하였다.

(2,3-dimethyl-1,3-butadiene)₂(CO)₃Mo의 합성.

위와 동일한 방법으로 합성하여 반응기 바닥에 남은 잔류물을 기화(50°C, 10⁻⁴ Torr)시켜서 생성물을 얻었다. 수율 20~30%, 실온에서 연한 초록빛을 띤 노란색 액체이며 공기 중에서 서서히 분해되어 2~3일이 지나면 굳어진다. 적외선스펙트럼 ν_{∞} : 1950 cm⁻¹, 1860 cm⁻¹, 원소분석: Mo 27.9%, pmr: $(\text{C}_6\text{H}_{10})_2(\text{CO})_3\text{Mo}$ 1.66(s, 12H), 1.40(d, 2H), 1.21(m, 2H), 0.85(m, 2H), -0.34(d, 2H), 질량분석(m/e, 상대세기 %); M-2H(344, 26), M-3CO(262,89), M-3CO-6H(256,100), M-3CO-C₆H₁₀-4H(176,13), C₆H₇(CO)(123,13), Mo(98,11), C₆H₁₀(82,68), C₆H₂(74,95), C₅H₇(67,87), C₄H₇(55,45), C₄H₆(54,26), C₄H₅(53,24).

결과 및 고찰

몰리브덴 금속증기와 여러 가지 불포화 탄화수소인 디엔 유도체들을 반응시킨 결과를 요약하면 Fig. 1과 같다.

Tris(η^4 -diene) Mo(1, 2 그리고 3)은 금속원자 반응기를 이용하여 쉽게 합성할 수 있었고 특히 tris

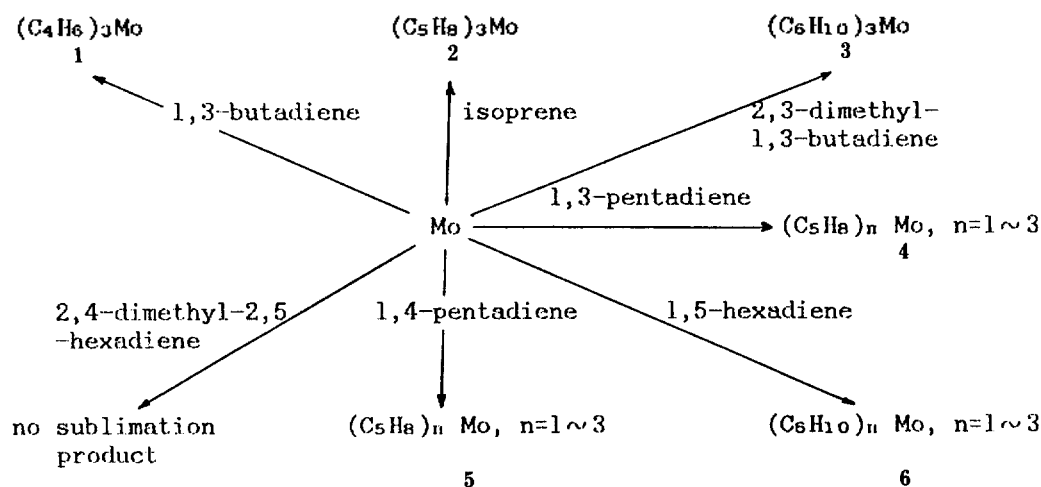


Fig. 1.

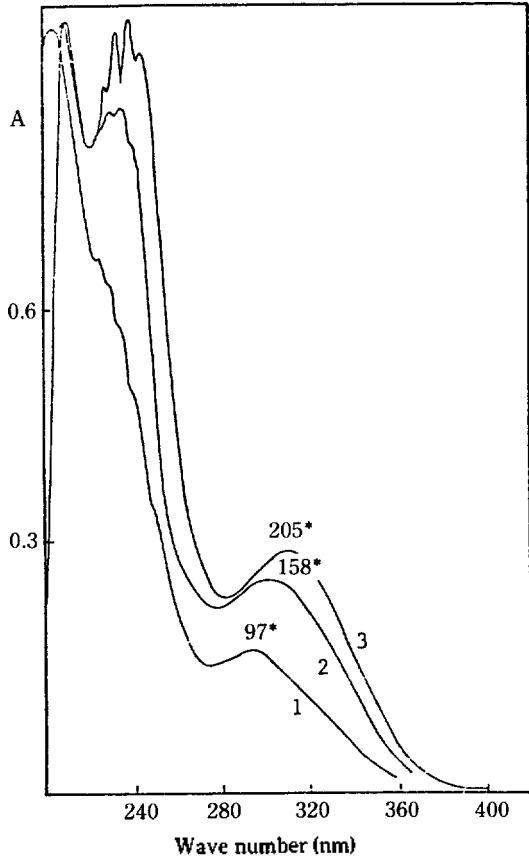


Fig. 2. The UV-Vis. spectra of tris(1,3-butadiene) molybdenum, 1, tris(isoprene) molybdenum, 2, and tris-(2,3-dimethyl-1,3-butadiene) molybdenum, 3, in n-hexane at room temperature. *The molar absorptivities.

(1,3-butadiene) Mo (1)와 tris(2,3-dimethyl-1,3-butadiene) Mo (3)는 n-hexane에 녹여서 재결정 시킴으로서 각각 노란색의 판상형 그리고 침상형 결정을 얻을 수 있었다. Tris(isoprene) Mo (2)는 실온에서 초록색의 액체 상태로 얻어 졌으며 녹는 점이 약 -40°C 이하이기 때문에 액체 상태의 화합물로서 분광분석 되었다. 화합물 4, 5 그리고 6도 역시 액체 상태의 화합물이나 상온에서의 안정도가 매우 낮아 쉽게 분해하므로 그 stoichiometry를 결정할 수 없었다. 그러나 EAN Rule을 고려할 때 화합물 1, 2 그리고 3과 마찬가지로 $n=3$ 인 것으로 예상된다. 화합물 1, 2 그리고 3은 다같은 diene 몰리브덴 금속화합물이기 때문에 함께 이들을 비교

Table 1. Infrared spectroscopic data for the complexes.

	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{C-H}}$ OR CH cm^{-1}	$\nu = \text{C-H}$ cm^{-1}
Mo(C ₄ H ₆) ₃ , 1	1490w	1440(1437w) ^a , 1375vw	3050m
Mo(C ₅ H ₈) ₃ , 2	1410m	1448m,	1377m 3040m
Mo(C ₆ H ₁₀) ₃ , 3	1413m	1445m,	1380m 3040m

*Intensity: vw = very weak, w = weak, m = medium, s = strong ^aP.S. Skell, E.M. Van Dam, and M.P. Silvon. *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 626 (1974).

설명하고자 한다. 화합물 1, 2 그리고 3을 각기 n-hexane에 녹여 자외선스펙트럼을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 리간드로부터 몰리브덴 원자로의 전하이동에 기인한 흡수스펙트럼이 220~280 nm 범위에서 겹쳐서 강하게 나타나며 몰리브덴 원자의 d-d 전자전이에 해당하는 최대 흡수스펙트럼이 각기 314, 322 그리고 330 nm에서 나타나며 이 때 각각의 분자흡광계수는 97, 158 그리고 205이었다. 금속원자와 디엔 리간드(1,3-butadiene)의 결합은 금속의 d_{xz} 및 d_{yz} 궤도함수와 리간드의 π_2^b 궤도함수와 겹침에 의한 π 결합($1e''$)과 금속의 d_{z^2} , d_{xy} 그리고 $d_{x^2-y^2}$ 궤도함수와 리간드의 π 궤도함수의 겹침에 의한 π 역결합($2a'$, $2e'$)에 의해서 이루어진다. 1,3-butadiene 리간드의 탄소 2와(또는) 3 위치에 메틸기가 치환되므로써 메틸기의 전자밀어내기 효과에 의해서 리간드의 π 전자 밀도가 높아지게 될 것이다. 따라서 리간드로부터 금속원자로의 전자 제공에 의한 π -결합($1e''$)은 강화되고 금속원자로부터 리간드로의 전자 되돌림에 의한 π -역결합($2a'$, $2e'$)은 약화될 것이다. 그러나 화합물의 안정도가 메틸기의 치환에 의해서 증가되는 경향은 π -결합의 강화가 π -역결합의 약화를 훨씬 능가하는 것으로 볼 수 있다. π -역결합의 약화는 1,3-butadiene의 탄소 2와 3의 위치에 메틸기가 치환됨에 따라 d-d 전이 ($2e' \rightarrow 3a'$, $2e''$) 흡수스펙트럼이 장파장 쪽으로 이동되는 것으로 나타나고 있다.

메틸 치환기의 영향은 적외선스펙트럼 측정에서도 나타난다. Table 1에 이들 화합물에 대한 적외선 측정결과를 요약하였다. 화합물 2와 3에서는 메틸 치환기에 의한 π -계의 증가로 탄소-탄소 이중결합에 대한 신축 진동이 높은 에너지쪽으로 이동 ($1490 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1513 \text{ cm}^{-1}$)되어 나타난 것임을 알 수 있다.

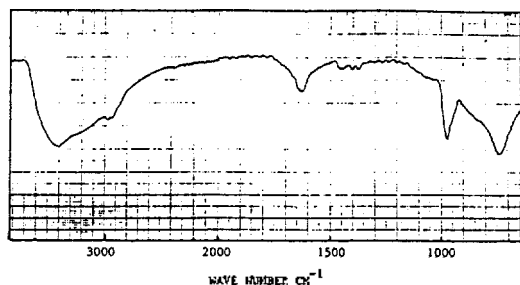


Fig. 3. TGA and DSC of tris-(1,3-butadiene) molybdenum, upper, and tris-(2,3-dimethyl-1,3-butadiene) molybdenum, down, in nitrogen, heating rate, 10°C/min.

수소 핵자기공명 측정결과 화합물 1, 2 그리고 3에서 메틸치환기는 전자효과 외에도 생성된 유기 금속화합물의 구조에 상당한 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 즉, 불포화 탄화수소 리간드의 탄소 1과 4에 결합된 수소의 핵자기공명 스펙트럼이 탄소 2와 3 위치에 메틸기가 치환될수록 더 높은 에너지의 자장쪽으로 이동(1 Ha : 0.45, Hs : 1.56, 2 Ha : 0.29, Hs : 1.29, 3 ; Ha : -0.47, Ha : 1.27)되어 나타나며 이것은 C2와 C3에 치환된 메틸기의 입체적 효과에 의해서 C1-C2-C3-C4가 이루며 면과 Cl-Mo-C4가 이루는 dihedral 각도(θ)²¹는 커짐을 예측할 수 있다¹⁸.

화합물 1과 3의 열무게 분석과 시차주사열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 화합물 1은 125°C 부근에서 분해가 시작되었고 녹는점은 관측되지 않았다. 160°C 부근에서 심한 발열반응이 일어났고 무게 감소가 43%에 이르러 일정하게 유지되고 있는 것으로 보아 먼저 monomer인 1,3-butadiene 두 분자가 분해되어 떨어져 나가고 남은 한 분자의 1,3-butadiene은 몰리브덴 금속과 함께 안정한 형태로 남아 있는 것으로 생각할 수 있다. 화합물 3은 약 150°C에서부터 분해가 시작되었고 172°C에서 흡열의 피크가 나타났는데 이 온도에서 용융되면서 분해가 시작되는 것으로 볼 수 있다. 약 200°C 이상에서는 무게 감소량이 약 57%에 달하여 일정하게 유지되고 있는 것으로 보아 화합물 1과 유사하게 monomer인 2,3-dimethyl-1,3-butadiene 두 분자와 남은 한 분자의 2,3-dimethyl-1,3-butadiene에서 두 개의 메틸

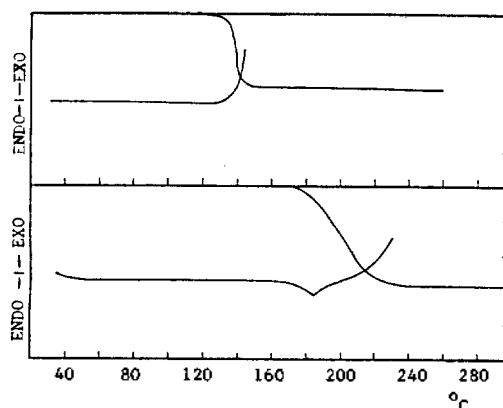


Fig. 4. Solid-state infrared spectrum as KBr disk of the residue after heating tris-(1,3-butadiene) molybdenum to 160°C.

기가 떨어져 나간 1,3-butadiene의 골격만이 몰리브덴 금속원자와 함께 남아 있는 것으로 볼 수 있다. 열분해된 생성물에 관한 정보를 얻기 위하여 화합물 1과 3 각각을 약 10 mg 취하여 NMR tube에 넣고 진공 중에서 200°C로 가열하여 열분해시킨 후 남아 있는 잔여물에 대한 수소 핵자기공명 스펙트럼을 측정하였다. 각각의 수소 핵자기공명 스펙트럼은 2.1~0.6 ppm 범위에 걸쳐 넓고 복잡하게 나타나며 화합물 1의 경우에는 비닐 수소 핵자기공명 스펙트럼이 없어진다. 화합물 1을 열분해시킨 후에 생성물에 대한 적외선스펙트럼은 Fig. 4와 같이 1630 cm^{-1} 에서 C=C 신축진동으로 인한 흡수가 그리고 970 cm^{-1} 과 735 cm^{-1} 에서 1,3-butadiene의 중합에 기인한 것²²으로 보이는 흡수가 나타난 것으로 보아 열분해시 몰리브덴 원자는 서로 재결합하고 몰리브덴 원자에 끝까지 남아 있던 한 분자의 리간드는 몰리브덴 금속 표면에서 중합되는 것으로 생각된다.

몰리브덴 금속증기와 1,3-pentadiene, 1,4-pentadiene 그리고 1,5-hexadiene을 각기 반응시켜서 실온에서 초록색의 액체 생성물인 화합물 4, 5 그리고 6을 얻었으며 이들 모두는 상온에서 쉽게 분해하므로 더 이상의 분광학적 확인이 불가능하였다. 1,3-butadiene 리간드의 C4 위치의 메틸기는 전자 밀어내기 효과보다는 입체장애 효과가 더 크게 작용하여 공응축 반응으로부터 생성된 착화합물의 안정도가 떨어진다. 몰리브덴 금속증기와 2,5-dimethyl-

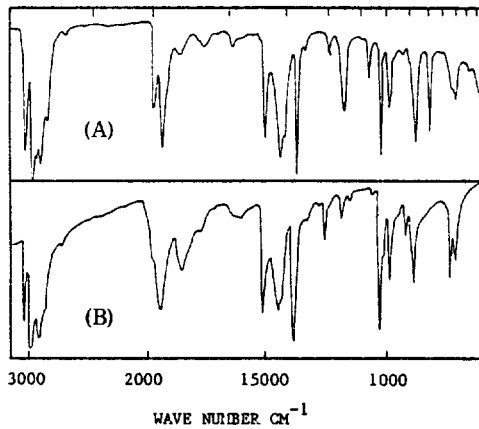


Fig. 5. Liquid-state infrared spectra of $(C_5H_8)_n(CO)_nMo$ (A) and $(C_6H_{10})_2(CO)_3Mo$ (B) as KBr windows.

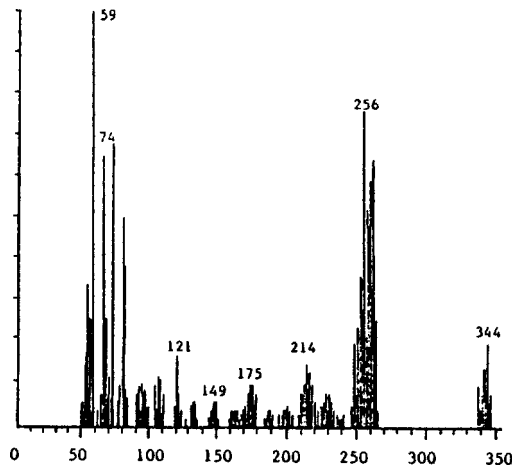


Fig. 7. Mass spectrum of $(C_6H_{10})_2(CO)_3Mo$.

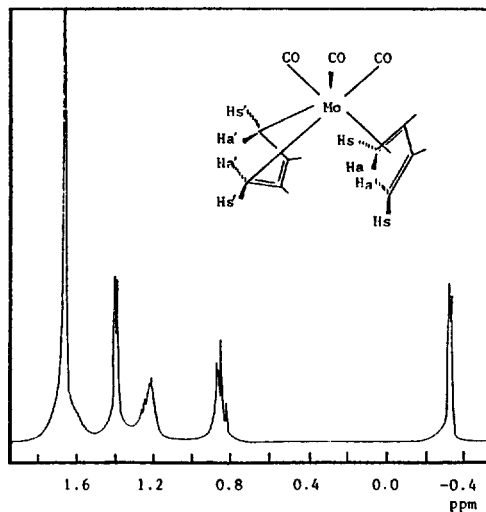
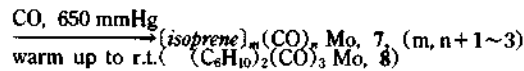
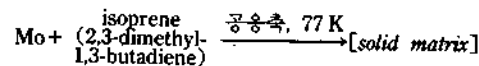


Fig. 6. 300 MHz PMR spectrum of $(C_6H_{10})_2(CO)_3Mo$ at room temperature in benzene- d_6 .

2,4-hexadiene을 공응축 반응시켰을 때는 반응시키고 난 잔류물로부터 아무런 기화생성물이 얻어지지 않는 것으로 보아 유기금속 화합물이 생기지 않음을 알 수 있으며 이 때 리간드의 terminal 메틸기에 의한 입체 장애 효과가 전자를 내어 놓는 효과보다 더욱 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 화합물, 4, 5 그리고 6에 대한 상온에서의 적외선스펙트럼은 화합물 1과 3을 열분해시키고 난 생성물의 적외선 스펙트럼(Fig 4)와 거의 일치하고 있음을 보아 화합물 4, 5 그리고 6은 실온의 공기 중에서 쉽게

분해되어 화합물 1과 3의 열분해 자료로부터 예상된 유사한 분해 경로로 몰리브덴 원자는 재결합되고 몰리브덴 원자와 π 결합을 이루고 있던 리간드는 몰리브덴 금속상에서 중합되는 것으로 생각된다.

몰리브덴 금속증기와 isoprene 또는 2,3-dimethyl-1,3-butadiene을 공응축시키고 여기에 일산화탄소를 가하여 아래 반응식에서와 같이 반응시켜서 화합물 7과 8을 얻었다.



화합물 7은 실온에서 연한 초록색의 점성이 있는 액체로 5~6시간이 지나면 검은 색으로 변하며 딱딱하게 굳어진다. 화합물 8은 초록빛을 띤 노란색의 액체로 실온의 공기 중에서 2~3일이 지나면 검은 색으로 변하며 굳어진다. 화합물 7과 8에 대한 적외선스펙트럼을 Fig.5에 실었다. 모두 CO에 의한 흡수 피크를 제외하고는 화합물 1과 3의 적외선스펙트럼과 동일한 피크를 나타내고 있는 것으로 보아 이들 화합물 7, 8 각각의 리간드 구조를 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 화합물 8에 대한 수소 핵자기 공명 스펙트럼과 질량 스펙트럼은 각각 Fig.6 그리고 Fig.7과 같다.

8의 수소 핵자기공명 스펙트럼으로부터 두 개의 리간드의 Fig. 6에서와 같이 서로 다른 형태로 결합되어 있음을 알 수 있다. 즉, -0.34 ppm은 Ha, 0.85 ppm은 Ha, 1.21 ppm은 Ha, 1.40 ppm은 Hs에 대한 핵자기공명 스펙트럼임을 알 수 있으므로, 이로부터 화합물 8의 두 리간드 중 한 분자는 중심 몰리브덴 원자와 π -interaction으로 다른 한 분자는 σ -interaction으로 결합되어 있는 것으로 생각할 수 있다. 8의 질량 스펙트럼은 화합물 3의 질량 스펙트럼과 유사하나 다른 점으로 리간드 C_6H_{10} 과 CO가 조합된 조각으로 인한 피크가 있으며 특히 화합물 3에는 나타나지 않는 C_6 골격에 대한 질량 피크가 나타나고 있는 것으로 보아 화합물 8에서의 리간드와 중심 몰리브덴과의 결합형태와 다르게 결합되어 있음을 알 수 있다.

화합물 7은 화합물 8보다 열적으로 불안정하며 이러한 경향은 각기 대응되는 화합물 2와 3의 성질 비교로부터도 예측되는 바이다.

결 론

몰리브덴 금속중기와 다양한 불포화 탄화수소를 금속원자 반응기를 이용하여 반응시켰을 때 쉽게 tris(diene) molybdenum 화합물을 얻을 수 있고 특히 불포화 탄화수소가 1,3-butadiene 유도체인 경우 탄소 2와 3 위치에 메틸기가 있을 때 메틸치환기의 전자유도 효과와 입체 효과를 확인할 수 있다. 몰리브덴 금속중기는 1,3-pentadiene, 1,4-pentadiene, 또는 1,5-hexadiene 등과도 반응하여 π complex를 형성함을 확인하였으며 이들은 모두 실온의 공기 중에서 서서히 분해되어 몰리브덴 금속과 리간드가 중합된 중합체를 형성함을 알 수 있다.

한편, tris(isoprene) molybdenum과 tris(2,3-dimethyl-1,3-butadiene) molybdenum을 CO와 반응시켜서 (isoprene) $_n$ (CO) $_n$ Mo와 (2,3-dimethyl-1,3-butadiene) $_2$ (CO) $_3$ Mo (8)를 합성하였으며 화합물 8에서 리간드-Mo 결합의 한 분자는 π -결합을 다른 한 분자는 σ -결합을 하고 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. R. A. Abramovitch, *Reactive Intermediates*, Plenum Press, New York, Vol. 1, Chapter 2, pp.37-148 (1980).
2. M. Moskovits and G. A. Ozin, *Cryochemistry* Wiley-Interscience Publication, New York, Chapter 3, p. 61 (1979).
3. F. G. A. Stone and R. West, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, Vol. 15, pp.53-112 (1977).
4. 윤석승, 최윤동, *화학공공업의 진보*, 24, 314(1984).
5. Y. D. Kim, W. C. Joo, and C. S. Chin, *Proceedings of the Symposium on Organometallic Chemistry*, Jan. 14-15, Institute of National Science Sung Kyun Kwan University (1988).
6. P. S. Skell and M. J. McGlinchey, *Angew. Chem. (Int. Edit)*, 14, 195 (1975).
7. R. J. Remick, T. A. Asunta, and P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1320 (1979).
8. W. E. Billups, M. M. Konarski, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3649 (1980).
9. G. C. Cardness and P. B. Shevlin, *J. Org. Chem.*, 49, 4726 (1984).
10. J. A. Gladyssey, J. G. Fulcher, and S. Togashi, *J. Org. Chem.*, 41, 3647 (1976).
11. P. S. Skell, K. J. Klabunde, J. H. Plonka, J. S. Roberts, and D. L. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 1547 (1973).
12. A. H. Reid, Jr., P. B. Shevlin, S. S. Yun, and T. R. Webb, *J. Org. Chem.*, 49, 4728 (1984).
13. A. H. Reid, Jr., P. B. Shevlin, S. S. Yun, and T. R. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 709 (1981).
14. V. A. Zakharov and Y. I. Yermakov, *Catal. Rev.*, 19, 67 (1979).
15. (a) G.W. Parhall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York 1980, (b) 진종식, 촉매 작용, 민음사 Korea 1983.
16. J. R. Anderson and B. G. Baker, *Chemisorption and Reaction on Metallic Films*, Academic Press, New York (1971).
17. S. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*, Vol. 2, pp.2-4,

- Pergamon Press (1982).
18. S. S. Yun, Y. D. Choi, and I. S. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 400 (1989).
19. P. S. Skell and L. D. Wescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1023 (1963).
20. S. S. Yun, Y. D. Choi, I. S. Chang, I. H. Sheo, and S. K. Kang, "The Crystal Structure and Theoretical Studies on *tris* (2, 3-dimethyl-1, 3-butadiene) Molybdenum", will be published elsewhere.
21. H. Yasuda and A. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 723 (1987).
22. R. S. Silas, J. Yates, and V. Thornton, *Anal. Chem.*, **31**, 529 (1959).