

## 새로운 3가 유기루테늄 착물의 합성과 반응

李東煥\* · 金鶴九 · 徐大龍 · 金炳潭

동의대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 7. 2 접수)

### Synthesis and Reactions of Organoruthenium(III) Complexes

Dong-Hwan Lee\*, Hag-Gu Kim, Dae-Ryong Seo, and Byung-Soon Kim

Department of Chemistry Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

(Received July 2, 1992)

**요 약.** 착물  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$  (1)과 1당량의 포스핀을 반응시켜 새로운 상자기성 루테늄(III) 착물  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PiPr}_3, \text{PCy}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{P}(\phi\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3, \text{DPPE}, \text{DPPB}, \text{Py}$ ) (2a~2k)를 합성하였다. 자기화율의 측정으로부터 얻어진 착물 (2a~2k)의 유효자기모멘트값( $\mu_{\text{eff}} = 1.65 \sim 2.07 \text{ B.M.}$ )은 분자내 짝을 이루지 않는 전자가 1개 있는 전자배치의 경우와 일치하였다. 디클로로루테늄(III) 착물  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$  (2)는 (i) 아세톤 용매 중에서 KBr과 반응하여 디브로모루테늄(III) 착물  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuBr}_2(\text{PR}_3)$  ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ )로 전환되었고, (ii) 디에틸에테르 용매 중에서 Na/Hg과 반응하여 비스(포스핀) 유도체  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PMePh}_2$ )로 환원되었으며, (iii) CO와 반응하여 카르보닐 유도체  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}(\text{PR}_3)(\text{CO})$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$ )를 생성하였다.

**ABSTRACT.** The paramagnetic organoruthenium (III) complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PiPr}_3, \text{PCy}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{P}(\phi\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3, \text{DPPE}, \text{DPPB}, \text{Py}$ ) (2a~2k) were synthesized by the reaction of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$  (1) with 1 equivalent of the corresponding phosphines ( $\text{PR}_3$ ). The effective magnetic moment ( $\mu_{\text{eff}} = 1.65 \sim 2.07 \text{ B.M.}$ ) derived from the magnetic susceptibility measurements of the complexes (2a~2k) were consistent with the presence of a "single" unpaired electron in the molecule. Treatment of dichlororuthenium (III) complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$  (2) (i) with KBr in acetone afforded the dibromoruthenium (III) complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuBr}_2(\text{PR}_3)$  ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ ), (ii) with sodium amalgam in diethylether led to the bis (phosphine) derivatives  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PMePh}_2$ ), and (iii) with carbonmonoxide gave to the carbonyl derivatives  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}(\text{PR}_3)(\text{CO})$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$ ).

### 서 론

최근, 8족 전이금속 화학에 관한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 루테늄은 다른 원소에서는 보기 드물게 0가부터 8가까지의 모든 산화수를 가질 수 있는 금속으로 알려져 있으며, 이중 일반적으로 안정한 산화상태의 화합물은 2가 및 3가의 착물이 다.

가장 일반적인 루테늄(III) 착물로서는 염화루테늄  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 가 알려져 있고, 또 이 염화물을 출발 물질로 사용하여 대부분의 유기루테늄 착물이 합성

되고 있음에도 불구하고 유기루테늄 착물에 대해서는 2가와 0가 착물에 관한 연구가 대부분이며 3가 착물에 관한 연구는 매우 희소하다.

3가 유기루테늄 착물의 연구는 기존의 Ru(II) 및 Ru(0) 착물보다는 산화상태가 높아지므로 d전자수가 줄어들게 되고, 이 결과 보다 전주기적인 금속의 성질이 나타나 새로운 반응성을 기대할 수 있다는 점에서 특히 주목되고 있다. 현재 대표적인 3가 유기루테늄 착물로서는  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$  (1)이 알려져 있고<sup>2</sup>, 이 착물은  $\text{C}_5\text{Me}_5$ 기를 리간드로 가지는

결정으로 얻었다(0.989 g, 수율 73%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3048, 2984, 2900, 1484, 1435, 1280, 1100, 895, 880, 755, 737, 701, 516, 446

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  (2g)의 합성. 착물 (1) (0.634 g, 1.03 mmol),  $\text{PPh}_3$ (0.659 g, 2.51 mmol) 및 에탄올 15 ml를 사용하여 (2d)와 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 염화메틸렌-에테르 혼합용매로 재결정하여 착물 (2g)를 적갈색의 침상결정으로 얻었다(1.126 g, 수율 96%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3045, 2981, 2901, 1482, 1434, 1094, 1020, 746, 700, 527

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}_2[(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]$  (2h)의 합성. 착물 (1) (0.676 g, 1.10 mmol),  $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ (0.700 g, 2.310 mmol) 및 에탄올 20 ml를 사용하여 (2d)와 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 염화메틸렌-에테르 혼합용매로 재결정하여 착물 (2h)를 적갈색의 침상결정으로 얻었다(0.523 g, 수율 39%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3041, 3007, 2954, 2905, 1597, 1500, 1447, 1367, 1375, 1191, 1098, 1020, 809, 632, 529, 516, 446

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}_2(\eta^1\text{-DPPE})$  (2i)의 합성. 착물 (1) (0.372 g, 0.65 mmol), DPPE[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] (0.500 g, 1.25 mmol) 및 톨루엔 30 ml를 사용하여 실온에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 (2a)와 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 염화메틸렌-에테르 혼합용매로 재결정하여 착물 (2i)를 적갈색의 침상결정으로 얻었다(0.692 g, 수율 81%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051, 2902, 1482, 1434, 1376, 1096, 1027, 741, 535, 490

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}_2(\eta^1\text{-DPPB})$  (2j)의 합성. 착물 (1) (0.247 g, 0.40 mmol), DPPB[1,2-bis(diphenylphosphino)butane] (0.406 g, 0.95 mmol) 및 톨루엔 10 ml를 사용하여 실온에서 2시간 반응시킨 후 (2d)와 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 염화메틸렌-에테르 혼합용매로 재결정하여 착물 (2j)를 적갈색의 침상결정으로 얻었다(0.459 g, 수율 78%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 2915, 1484, 1436, 1374, 1098, 1024, 746, 723, 702, 734

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}_2(\text{Py})$  (2k)의 합성. 착물 (1) (0.403 g, 0.656 mmol), Py(Py=Pyridine) (0.270 g, 3.335 mmol) 및 톨루엔 20 ml를 가하고 실온에서 15시간

반응시켰다. 생성한 적갈색 고체를 glass filter를 사용하여 여과하고, 펜탄(20 ml $\times$ 2회)으로 세척한 후 감압하에서 건조하여 착물 (2k)를 적갈색의 고체상태로 얻었다(0.221 g, 수율 40%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3047, 2988, 2912, 1595, 1478, 1440, 1380, 1210, 1058, 1026, 771, 703, 436

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  (2g)와 KBr과의 반응. 아르곤으로 치환된 50 ml의 Schlenk 반응관에 착물 (2g) (0.310 g, 0.544 mmol), KBr(0.839 g, 7.02 mmol) 및 아세톤 20 ml를 가하고 1주일 교반하였다. 반응 후 감압하에서 용매를 제거하고, 반응 혼합물에 염화메틸렌 30 ml를 가하여 생성물을 추출하였다. 이 추출액을 농축한 후, 염화메틸렌-에테르 혼합용매로 재결정하여 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)$  (2l)를 적갈색의 침상결정으로 얻었다(0.162 g, 수율 45%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3048, 2953, 2900, 1480, 1433, 1373, 1092, 1018, 744, 699, 527, 502, 433

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$  (2a)와 Na/Hg과의 반응. 아르곤으로 치환된 50 ml의 Schlenk 반응관에 Na 및 Hg를 가하고 가열하여 Na 아말감을 합성하였다. 여기에 착물 (2a) (0.296 g, 0.7584 mmol) 및 에테르 20 ml를 가하고 실온에서 1시간 교반하였다. 반응 후 반응 혼합물을 여과하고 이 여액을 감압하에서 농축하여 알루미늄(Merck Art. 1097) 판크로마토그래피로 생성물을 분리 정제한 후, 펜탄용매 중에서 재결정하여( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2$  (3a) 착물을 황색의 침상결정으로 얻었다(0.122 g, 수율 38%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2966, 2902, 1464, 1423, 1374, 1300, 1282, 1026, 961, 941, 854, 719, 664, 365

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6\text{-TMS 기준})$   $\delta$  1.56(15H, t,  $J_{\text{PH}}=1.5$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.23(18H, d,  $J_{\text{PH}}=7.8$  Hz,  $\text{PMe}_3$ )

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6\text{-외부 } 85\% \text{ H}_3\text{PO}_4\text{ 기준})$   $\delta$  1.88(s)

원소분석:  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{ClP}_2\text{Ru}$ 으로서 분석치 C: 44.80, H: 7.80, Cl: 9.41, 계산치 C: 45.30, H: 7.85, Cl: 8.36

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Me})$  (2f)와 Na/Hg와의 반응. 착물 (2f) (0.290 g, 0.57 mmol)와 에테르 15 ml를 사용하여 (2a)와 같은 방법으로 Na/Hg와 반응시키고 처리하여 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{RuCl}(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  (3b) 착물을 황색의 침상결정으로 얻었다(0.163 g, 수율 42%).

mp. : 169~182°C  
 IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3044, 2955, 2893, 1484, 1434, 1095, 882, 741, 699, 523, 512, 453, 425  
<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-TMS 기준) δ 1.32(15H, t, J<sub>PH</sub>=1.5 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.48(6H, d, J<sub>PH</sub>=8.4 Hz, PPh<sub>2</sub>Me), 6.60~7.80(20 H, m, PPh<sub>2</sub>Me)  
<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-와부 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>기준) δ 32.019(s)  
 원소분석: C<sub>36</sub>H<sub>41</sub>ClP<sub>2</sub>Ru으로서 분석치 C : 65.13, H : 6.26, Cl : 5.54, 계산치 C : 64.35, H : 6.11, Cl : 5.28

과량의 PPh<sub>2</sub>Me 공존하에서 착물 (2f)와 Na/Hg와의 반응. 착물 (2f) (0.258 g, 0.51 mmol), PPh<sub>2</sub>Me (0.5 ml, 2.99 mmol) 및 에테르 20 ml를 사용하여 (2a)와 같은 방법으로 Na/Hg와 반응시키고 처리하여 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> (3d) 착물을 황색의 침상 결정으로 얻었다(0.306 g, 수율 90%).

(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) (2a)와 CO와의 반응. 아르곤으로 치환된 50 ml의 Schlenk 반응관에 착물 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) (2a) (1.371 g, 3.58 mmol)과 에탄올 25 ml을 가하고, 가스도입관을 통해 CO를 bubbling하면서 1시간 환류하였다. 반응 후 감압하에서 용매를 제거하고 에테르를 전개용매로 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 관크로마토그래피로 생성물을 분리정제한 후, 펜탄용매로 재결정하여 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl(PMe<sub>3</sub>)(CO) (4a) 착물을 황색의 프리즘상 결정으로 얻었다 (1.563 g, 수율 86%).

mp. : 168°C  
 IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) : 2960, 2900, 1908, 1430, 1415, 1370, 1250, 1085, 1020, 940, 790 ν<sub>CO</sub>=1908  
<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>/TMS기준) : δ 1.78(15H, d, J<sub>PH</sub>=1.4 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), δ 1.49(9H, d, J<sub>PH</sub>=9.7 Hz, PMe<sub>3</sub>)  
 원소분석: C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>OCIPRu으로서 분석치 C : 44.45, H : 6.55, Cl : 11.84, 계산치 C : 44.74, H : 6.44, Cl : 9.43

(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) (2g)와 CO와의 반응. 착물 (2g) (1.300 g, 2.28 mmol)와 에탄올 25 ml을 사용하여 (2a)와 같은 방법으로 CO와 9시간 반응시키고 처리하여 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl(PPh<sub>3</sub>)(CO) (4b)를 황색의 침상결정으로 얻었다(0.901 g, 수율 70%).

decomp. : 210°C 이상  
 IR(KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3040, 2950, 2900, 2850, 1925,

1585, 1475, 1430, 1370, 1300, 1255, 1180, 1110, 1085, 1020, 790, 740, 715, 690, ν<sub>CO</sub>=1925

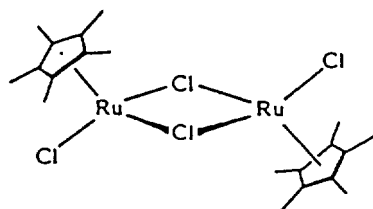
<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>/TMS 기준) : δ 1.51(15H, d, J<sub>PH</sub>=1.7 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), δ 7.10~7.90(15H, m, PPh<sub>3</sub>)

원소분석: C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>OCIPRu으로서 분석치 C : 60.70, H : 5.45, Cl : 6.84, 계산치 C : 61.97, H : 5.34, Cl : 6.32

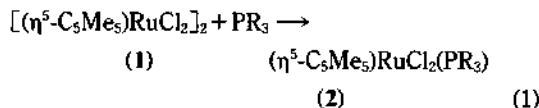
### 결과 및 고찰

3가 루테튬 착물 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)의 합성. 본 연구에서 출발물질로 사용한 착물은 펜타메틸시클로펜타디에닐기(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)를 리간드로 가지는 루테튬착물[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1) 이었다.

착물 (1)은 2개의 염소원자를 통하여 다리결친 결합을 하고 있는 이핵 착물이기 때문에, 루테튬에 대하여 1당량의 PR<sub>3</sub>를 가하면 Ru-Cl 결합이 쉽게 절단되어 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>) 형의 루테튬(III) 착물이 얻어질 것으로 예상되었다.

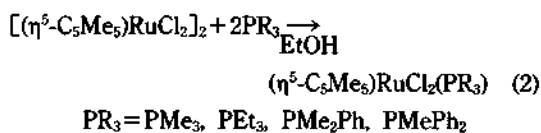


따라서 착물 (1)의 에탄올 현탁액에 루테튬에 대하여 약 1당량의 PPh<sub>3</sub>를 가하고 실온에서 반응시키면 반응계는 암갈색에서 적갈색으로 변화하였다. 반응종료 후 얻어진 생성물을 정제하고 재결정하여 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) (2g)를 적갈색의 침상결정으로 얻었다. 비슷한 조건하에서 착물 (1)을 출발물질로 사용하여 입체적인 크기나 전자적 성질이 다른 다양한 3급포스핀(PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)을 반응시켜 대응하는 루테튬(III) 착물 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)을 모두 적갈색의 침상결정으로 얻었다(식 (1)).

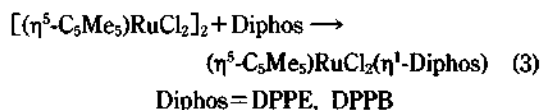


PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

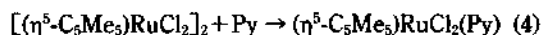
포스핀의 원뿔각이 140°보다 작은 경우에는, 착물 (1)의 루테늄에 대하여 2당량 이상의 포스핀을 가하고 에탄올 용매 중에서 반응시키면, 1:2 첨가체인 비스(포스핀)착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2$ )가 생성되는 사실은 전보에서 보고한 바 있다<sup>7</sup>(식 (2)).



착물 (1)은 Mono-phosphine 뿐만 아니라 두자리 리간드인 Diphosphine과도 반응하여 1:1 첨가체인 루테늄(III) 착물을 생성한다. 즉, 실온의 톨루엔 용매 중에서 착물 (1)과 약 1당량의 DPPE[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] 혹은 DPPB[1,4-bis(diphenylphosphino)butane]을 반응시켜, Diphosphine의 2개의 P원자 중 한쪽 P원자만이 루테늄에 배위한 1:1 첨가체를 각각 81%, 78%의 수율로서 얻었다(식 (3)).



또 착물 (1)은 피리딘과도 반응하여 루테늄(III) 착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{Py})\text{Cl}_2$  (2k))를 생성한다(식 (4)).



얻어진 루테늄(III) 착물 (2a~2k)의 수율, 용점, 유효자기모멘트 및 원소분석치를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ )의 조성을 가지는 착물 (2a~2k)의 원소분석치는 계산치와 거의 일치하고 있다.

$\text{C}_5\text{Me}_5$ 기의 메틸기의 수소 15H는 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 보통  $\delta$  1.5~2 ppm 사이에 동가로서 관찰되는데 반하여, 루테늄(III) 착물 (2a~2k)의  $\text{C}_5\text{Me}_5$ 기는 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 상자기성 착물의 특징적인 매우 폭 넓은 시그널( $\omega_{1,2} \approx 20 \sim 30$  Hz)로 관찰되었으며, 그 chemical shift는 일정하지 않았다. 이러한 현상은 일반적으로 상자기성 착물의 chemical shift는 온도에 매우 민감하기 때문이라고 알려져 있으며, 최근에는 합성된 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{PMe}_3)(\text{acac})$ ) 착물에서도 이러한 사실이 보고되고 있다<sup>8</sup>.

이들 착물이  $\text{C}_5\text{Me}_5$ 기 및  $\text{PR}_3$ 기를 가지고 있는 사실은 후술하고 있는 CO 혹은 Na/Hg 시약과의 반응에서 생성되는 반자기성 유도체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 확인된다.

착물 (2a~2k)의 중심금속인 루테늄의 형식전하는 3가 이므로 상자기성의  $d^5$ 형 착물이 된다. 상온(20°C)에서 측정된 착물 (2a~2k)의 유효자기모멘트는 1.65~2.07 B.M.이며 이 값은  $d^5$  낮은 스핀형 착물의 이론치( $\mu_{\text{eff}} = 1.73$  B.M.)와 거의 일치하고 있다. 이러한 사실로부터 착물 (2a~2k)는 짝을 이루지 않는 전자가 1개 있는 3가 착물이라고 결론을 내릴

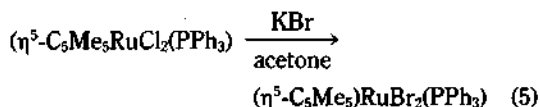
Table 1. Yields, m.p. effective magnetic moment and analytical data of ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ ) (2)

No.	Compound PR <sub>3</sub>	Yield (%)	m.p.(°C)	Elemental analysis (%)			$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.)
				C	H	Cl	
(2a)	PMe <sub>3</sub>	86	176	40.36(40.74)	6.53(6.31)	18.35(18.50)	1.65
(2b)	PEt <sub>3</sub>	70	129~130	44.89(45.19)	7.42(7.11)	16.81(16.67)	1.70
(2c)	PiPr <sub>3</sub>	68	184	48.48(48.61)	8.05(7.73)	15.63(15.53)	1.66
(2d)	PCy <sub>3</sub>	75	201	57.20(57.23)	8.61(8.23)	11.87(12.07)	1.82
(2e)	PMe <sub>2</sub> Ph	31	170~173	48.41(48.54)	6.10(5.85)	16.05(15.93)	1.85
(2f)	PMePh <sub>2</sub>	73	225~227	54.26(54.44)	5.57(5.56)	15.43(13.47)	1.75
(2g)	PPh <sub>3</sub>	96	252~255	59.45(59.05)	5.36(5.31)	12.40(12.45)	1.65
(2h)	P(tol) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	39	298~299	60.08(60.88)	6.23(5.93)	13.20(11.59)	—
(2i)	DPPE	81	236~237	61.89(61.28)	5.73(5.57)	10.43(10.05)	2.07
(2j)	DPPB	78	134	61.70(62.21)	6.20(5.91)	9.99( 9.66)	1.88
(2k)	Py <sup>c</sup>	40	245	46.47(46.44)	5.40(5.22)	18.25(18.35)	1.80
(2l)	PPh <sub>3</sub> <sup>d</sup>	45	236	51.08(52.20)	4.59(5.02)	24.27(22.52)	—

<sup>a</sup>Calculated values in parentheses, <sup>b</sup>tol = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>c</sup>N : 3.58(3.68), <sup>d</sup>( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)$ ).

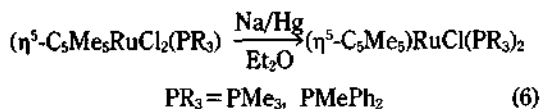
수 있다.

아세톤 용매 중에서 디클로로루테늄(III) 착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  (2g)을 과량의 KBr과 반응시키면 적자색의 디브로모루테늄(III) 착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuBr}_2(\text{PPh}_3)$  (21)로 변환된다(식 (5)).



루테늄(III) 착물 (2)는 단핵이면 17전자종이 되며, Cl로서 다리결친 결합을 가진 이핵구조를 취하면 19 전자종이 된다. 착물 (2)의 분자량을 조사하기 위하여 FD-MS를 측정하였으나 어미피크가 얻어지지 않았으며, 벤젠에 대한 용해도도 낮아 빙점 강하법에 의한 분자량 측정도 곤란하였다.

**3가 루테늄 착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ 와 Na/Hg와의 반응.** ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$  (2a)의 에탄올 현탁액에 과량의 Na/Hg을 가하고 1시간 반응시켰다. 반응 후 반응혼합물을 여과하고 그 여액을 감압하에서 건조하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  판크로마토그래피로서 생성물을 분리 정제한 후, 펜탄 용매 중에서 재결정하여 비스포스핀착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$  (3a)를 오렌지색의 침상결정으로 얻었다(수율 38%)(식 (6)).



얻어진 결정은 반자기성의 루테늄 2가의 착물로서 공기 중에 노출시키면 수분 이내에 흑색으로 변할 정도로 공기 및 습기에 대하여 매우 민감하였으며, 에탄올, 에테르, 아세톤, 펜탄 등의 유기용매에 매우 잘 용해되었다.  $\text{C}_6\text{D}_6$  용매 중에서 측정된 착물 (3a)의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서는  $\text{C}_5\text{Me}_5$ 기가  $\delta$  1.56 ppm에 두개의  $^{31}\text{P}$ 과의 coupling에 의해 3중선( $J_{\text{PH}}=1.5$  Hz)으로 나타났고,  $\text{PMe}_3$ 기의 프로톤은 보코<sup>29</sup>된 바와 같이  $\delta$  1.23 ppm에서  $\text{X}_A\text{AA}'\text{X}'_B$  스핀계의  $\text{XX}'$  부분에 해당하는 특징적인 이중선(virtual triplet)으로 관찰되었고,  $^{31}\text{P-NMR}$ 에서는  $\delta$  1.88 ppm에 단일선이 관찰되었다. 또 원소분석을 한 결과, 분석치 (C: 44.80, H: 7.80, Cl: 9.41)는 계산치(C: 45.30, H:

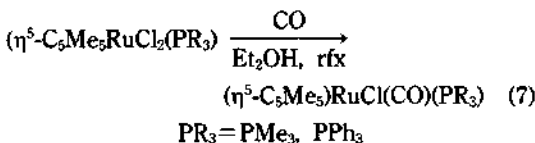
7.85, Cl: 8.36)와 잘 일치하였다.

비슷한 반응조건하에서 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Me})$  (2f)를 과량의 Na/Hg와 반응시켜도, 비스포스핀착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  (3b)을 오렌지색의 침상 결정으로서 얻을 수 있었다(수율 42%).

이 반응은 루테늄(III) 착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ 의 불균화반응에 의해 비스포스핀착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2$ )과 [ $\eta^5\text{-C}_5\text{-Me}_5\text{RuCl}$ ] $_n$  착물이 생성되는 반응이라 생각되며, 얻어진 비스포스핀착물의 수율이 각각 50% 이하인 사실과 일치하고 있다. 따라서 과량의 free  $\text{PR}_3$  공존하에서 루테늄(III) 착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ 와 Na/Hg를 반응시키면 착물에 배위하고 있는 리간드  $\text{PR}_3$ 과 free  $\text{PR}_3$ 가 경쟁적으로 반응하여 비스포스핀착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2$ )의 수율이 높아질 것으로 예상되어 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2\text{Me})$  (2f)에 대하여 약 6당량의  $\text{PPh}_2\text{Me}$  공존하에서 Na/Hg과 반응시킨 결과 비스포스핀착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  (3b)가 90%의 수율로서 얻어졌다.

그러나 원뿔각이  $140^\circ$  이상의 bulky한 포스핀인  $\text{PPh}_3(145^\circ)$ 을 리간드로 가지는 루테늄(III) 착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  (2g)와 Na/Hg와의 반응에서는 비스포스핀착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ )이 생성되지 않고, 구조미정의 hydride 종이 IR,  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서 관찰되었다.

**3가 루테늄 착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ 과 CO와의 반응.** ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$  (2a)의 에탄올 현탁액에 기체도입관을 통하여 CO를 bubbling시키면서 환류시킨 결과 카르보닐착물 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)$  (4a)가 황색 프리즘상의 결정으로 얻어졌다(식 (7)).



얻어진 카르보닐착물 (4a)의 원소분석치(C: 44.45, H: 6.55, Cl: 11.84)는 계산치(C: 44.74, H: 6.44, Cl: 9.43)와 거의 일치하였고, IR스펙트럼에는  $\text{C}_5\text{Me}_5$  및  $\text{PMe}_3$ 기에 기인하는 흡수와 함께  $\nu_{\text{CO}}$ 가  $1908\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서는  $\delta$  1.78

ppm에서  $C_5Me_5$ 기가  $^{31}P$ 와의 coupling에 의해 이중선( $J_{PH}=1.4$  Hz)으로 나타났고, 또  $\delta$  1.49 ppm에서  $PMe_3$ 기가 역시  $^{31}P$ 와의 coupling에 의해 이중선( $J_{PH}=9.7$  Hz)으로 나타났으며, 그 적분비는 15:9로 관찰되었다.

비슷한 반응 조건하에서  $(\eta^5-C_5Me_5)RuCl_2(PPh_3)$  (2g)와 CO를 반응시켜도 카르보닐착물  $(\eta^5-C_5Me_5)RuCl(CO)(PPh_3)$  (4b)를 얻을 수 있었다. 이 반응은 3가 루테튬 착물 (2)가 CO와 반응하여 2가의 카르보닐 루테튬 착물 (4)로 환원되는 반응이며, 환원과정에 관한 연구는 현재 진행 중에 있다.

본 연구는 1990년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th 913, Joh Wiley and Sons, (1980).
2. (a) N. Oshima, H. Suzuki, and Y. Moro-oka, *Chem. Lett.*, 1161 (1984); (b) T. D. Tilley, R. H. Grubbs, and J. E. Bercaw, *Organometallics*, 3, 274 (1984).
3. (a) U. Koelle and J. Koskowsky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 549 (1988); (b) G. A. B. Gilbert, B. Thierry, and L. Carine, *Organometallics*, 11, 456 (1992).
4. T. Agliguie and B. Chaudret, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 985 (1986).
5. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd, Pergamon Press (1980).
6. D. J. Phillips and S. Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1806 (1961).
7. D. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 36, 248 (1992).
8. R. A. Paciello, J. M. Manriquez, and J. E. Bercaw, *Organometallics*, 9, 260 (1990).
9. M. I. Bruce and F. S. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1398 (1981).

다양한 루테늄 유도체 합성의 출발물질로 사용되고 있다<sup>3</sup>.

Chaudret 등은 착물 (1)과 bulky한 PR<sub>3</sub> (PR<sub>3</sub>=PPh<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>)와의 반응으로 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)형의 3가 루테늄 착물이 합성되는 반응 경로를 communication으로 간단히 보고한 바 있다<sup>4</sup>.

본 연구에서는 착물 (1)에 대하여 전자적 혹은 입체적 성질이 다른 다양한 PR<sub>3</sub>를 비롯하여 두자리 리간드인 Diphosphine, 그리고 파리딘을 반응시켜 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(L) (2, L=PR<sub>3</sub>, η<sup>1</sup>-Diphos, Py)형의 3가 유기루테늄 착물을 합성하고, 합성한 착물 (2)와 KBr, Na/Hg 및 CO와의 반응을 검토하였다.

### 실 험

모든 실험조작은 아르곤 기류하에서 Schlenk technique으로 행하였으며, 용매는 사용하기 전에 문헌<sup>5</sup>에 따라 정제하여 사용하였고, 시약은 시판품 1급 또는 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 녹는점은 Buchi 510형 용점측정장치, 적외선 흡수 스펙트럼은 Hitachi 260~50(4,000~400 cm<sup>-1</sup>) spectrometer, 핵자기공명스펙트럼은 JEOL FX-100 Spectrometer를 사용하였다. 자기화율은 Shimadzu M-100형 자기화율 측정장치를 사용하여 구이법<sup>6</sup>으로 측정하여 식  $\mu_{eff} = 2.839(X'_M)^{1/2} T^{1/2}$ 으로부터 유효 자기모멘트를 구하였고, 원소분석은 일본 동경공업 대학 자원화학연구소 원소분석실에 의뢰하였다. 출발물질인 [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1)은 문헌<sup>2</sup>에 따라 합성하였다.

**(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) (2a)의 합성.** 아르곤으로 치환한 50 ml의 Schlenk 반응관에 착물 [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1) (1.464 g, 2.384 mmol)과 톨루엔 25 ml를 가하고 교반하였다. 이 현탁액을 메탄올-드라이아이스 한계를 사용하여 냉각시킨 상태에서 PMe<sub>3</sub>의 톨루엔 용액(약 5 mmol)을 가하고, 실온으로 승온시키면서 교반을 계속하면 반응계는 암갈색에서 적갈색으로 점차 변하였다. 교반을 12시간 계속한 후 감압하에서 용매를 제거하고 펜탄으로 황색의 부생물을 세척(25 ml×2회)한 다음, 톨루엔-에테르 혼합용매로 재결정하여 착물 (2a)를 적갈색의 침상 결정으로 얻었다(1.563 g, 수율 86%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2982, 2958, 2907, 1496, 1446, 1377, 1077, 953, 731, 391, 282

**(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>) (2b)의 합성.** 착물 (1) (0.693 g, 1.128 mmol), PEt<sub>3</sub>(0.38 g, 2.4 mmol) 및 톨루엔 30 ml를 사용하여 (2a)와 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 에테르 용매로 재결정하여 착물 (2b)를 적갈색의 침상 결정으로 얻었다(0.676 g, 수율 70%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2962, 2908, 2876, 1454, 1375, 1035, 765, 280

**(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>) (2c)의 합성.** 착물 (1) (0.999 g, 1.625 mmol), PiPr<sub>3</sub>(3.68 mmol 톨루엔 용액) 및 톨루엔 30 ml를 사용하여 (2a)와 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 톨루엔 용매로 재결정하여 착물 (2c)를 적갈색의 침상 결정으로 얻었다(1.039 g, 수율 68%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2962, 2916, 2871, 1456, 1375, 1012, 887, 591, 494

**(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>) (2d)의 합성.** 착물 (1) (0.313, 0.505 mmol), PCy<sub>3</sub>(0.310 g, 1.105 mmol) 및 에탄올 10 ml를 가하고 실온에서 10시간 반응시켰다. 생성한 적갈색 고체를 glass filter를 사용하여 여과하고 에탄올(10 ml×2회) 및 에테르용매(10 ml×2회)로 잘 세척한 후, 염화메틸렌-에테르 혼합용매로 재결정하여 착물 (2d)를 적갈색의 침상 결정으로 얻었다(0.449 g, 수율 75%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2917, 2849, 1446, 1374, 1017, 851, 742, 515

**(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me) (2e)의 합성.** 착물 (1) (0.113 g, 1.081 mmol), PMe<sub>2</sub>Ph(0.560 g, 3.8 mmol) 및 톨루엔 30 ml를 사용하여 (2a)와 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후 염화메틸렌-에테르 혼합용매로 재결정하여 착물 (2e)를 적갈색의 침상 결정으로 얻었다(0.494 g, 수율 31%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3041, 2980, 2912, 1437, 1292, 952, 908, 745, 493

**(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me) (2f)의 합성.** 착물 (1) (0.825 g, 1.344 mmol), PPh<sub>2</sub>Me(0.825 g, 1.344 mmol) 및 에탄올 15 ml를 사용하여 (2d)와 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 염화메틸렌-에테르 혼합용매로 재결정하여 착물 (2f)를 적갈색의 침상