

Tripledecker 착물, $(\text{CpCo})_2(\text{C}_4\text{R}_4)$ 과 Alkyne과의 반응

嚴在國* · 李元植 · 金碩峯 · 車慶淳† · 李炳秀‡ · 李東鎬§ · 金洪碩* · 沈相喆*

계명대학교 자연과학대학 화학과

†영남대학교 이과대학 화학과

‡효성여자대학교 사범대학 화학교육과

§경북대학교 공과대학 고분자공학과

*경북대학교 공과대학 공업화학과

(1993. 6. 17 접수)

The Reaction of the Tripledecker Complexes, $(\text{CpCo})_2(\text{C}_4\text{R}_4)$ and Alkynes

Jae-Kook Uhm, Won-Sik Lee, Seog-Bong Kim, Jin-Soon Cha[†], Hyung-Soo Lee[‡],

Dong-Ho Lee[§], Hong-Seok Kim^{*}, and Sang-Chul Sim^{*}

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-200, Korea

[†]Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

[‡]Department of Chemistry Education, Hyosung Women's University, Gyongsan 713-900, Korea

[§]Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

^{*}Department of Industry Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received June 17, 1993)

요 약. 트리플데카 착물류, $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-1,2,3,4-tetraalkylcyclobutadiene})\text{dicobalt}$ 들은 Jonas 시약과 2-hexyne 또는 3-hexyne을 실온에서 동량으로 반응시킬 때, 50% 이상의 최대 수율이 얻어졌다. 한 종류의 트리플데카 착물인 $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-1,2,3,4-tetraethyl cyclobutadiene})\text{dicobalt}$ (13)는 실온에서 3-hexyne과 반응시키면, 착물($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt-acyclopentadiene-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-2,4-cobaltacyclopentadiene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$ (15)로 이성화되었다. 다른 한 종류의 트리플데카 착물, $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-1,3-dimethyl-2,4-dipropyl-cyclobutadiene})\text{dicobalt}$ (14)를 2-hexyne과 반응시켰더니 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tripropyl benzene 화합물이 생성되었다.

ABSTRACT. The tripledecker complexes, $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-1,2,3,4-tetraalkylcyclobutadiene})\text{dicobalt}$ were produced by the reaction of Jonas reagent with 2-hexyne and 3-hexyne in the maximum yield (above 50%) when they were reacted in eq-molar amounts at room temperature. A tripledecker complex, $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-1,2,3,4-tetraethyl cyclobutadiene})\text{dicobalt}$ (13) was isomerized to $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobaltacyclopentadiene-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-2,4-cobaltacyclopentadiene})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$ (15) on reacting with 3-hexyne at room temperature. Another tripledecker complex, $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-1,3-dimethyl-2,4-dipropyl cyclobutadiene})\text{dicobalt}$ (14) was decomposed to give 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tripropylbenzene through an intermediate complex by the reaction of 2-hexyne.

서 론

본 연구실에서는 tripledecker 착물 $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^6\text{-2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene})\text{dicobalt}$ 를 합성하여 3-hexyne과 반응시켜 3-hexyne의 (2+2+2)cycloaddition 반응에 의한 생성물 1,2,3,4,5,6-hexaethyl benzene을 얻었다¹². 비슷한 방법으로 두 종류의 tripledecker 착물 $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-1,2,3,4-}$

xyne과 반응시켜 3-hexyne의 (2+2+2)cycloaddition 반응에 의한 생성물 1,2,3,4,5,6-hexaethyl benzene을 얻었다¹². 비슷한 방법으로 두 종류의 tripledecker 착물 $\text{bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{-1,2,3,4-}$

tetraethylcyclobutadiene)dibalt(13)와 bis-(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -(η^4 -1,3-dimethyl-2,4-dipropylcyclobutadiene)dibalt(14)를 생성하였고, 이들과 3-hexyne 및 2-hexyne을 각각 반응시켜 생성되는 물질과 각각의 반응과정을 조사하였다.

실 험

시약 및 기기

본 실험에 사용된 시약류들 CoCl₂, sodium, potassium, dicyclopentadiene, 3-hexyne, 2-hexyne, THF, ethylether, petroleum ether 등은 Aldrich, Strem, Fluka제품이었다. 건조제(drierite; 미국 W. A. Hammond사), 탈산제(BTS; 독일 BASF사 제품)⁹, 또 분리용 silicagel 60, Kieselgel 60G는 Merck사 제품을 사용하였다. 생성물을 확인하기 위해 사용된 기기는 Bruker AM 300(300 MHz) 및 Bruker WP 80 SY(80 MHz) spectrometer를 이용하여 ¹H-NMR spectrum을 얻었고, Mass-spectrum은 Krotos MS와 RFA spectrometer를 이용하였다. 그리고 원소분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CHNS-OEA 1108을 이용하였다. 또 모든 반응은 이중다기능 감압장치인 Schlenk Technique에서 이루어졌다.

Jonase 시약(1)의 합성은 본 연구실에서 합성해 온 방법을 따랐다.

bis-(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -(η^4 -1,2,3,4-tetraalkylcyclobutadiene)-dicobalt의 합성

이 화합물의 합성법은 알려졌으나⁵ 본 연구실에서는 최대의 수율을 얻는 방법으로 다음과 같이 합성하였다. 100 ml Schlenk tube를 아르곤가스로 완전히 치환시킨 후 Jonas시약 0.5 g(2.8 mmol)을 넣고 정제된 석유에테르 50 ml를 주입하여 녹인 후 3-hexyne 0.32 ml(2.8 mmol) 또는 동량의 2-hexyne을 주사기로 취하여 방울방울로 주입하였다. 24시간 후 반응혼합물이 붉은색에서 녹색으로 변하였다. 이때 아르곤 기류하에서 석유에테르를 용매로 silicagel관크로마토그래피하였다니 오렌지색의 띠와 녹색띠로 용리되어 나왔다. 이 녹색용액으로부터 결정 13 및 14를 각각 얻었다.

Tripledecker 착물 13. 수율: 0.28 g(49%); mp.: 134°C(green색); ¹H-NMR(δ , C₆D₆): 상자성(para-

magnetic); EI-MS: m/e 412(M⁺, 42.5), 288[(M-CpCo)⁺, 4.5], 189[(Cp₂Co)⁺, 100], 164[(Ligand)⁺, 8.9], 124(CpCo⁺, 35.8), 65(Cp⁺, 9.0), 59(Co⁺, 7.9); 원소분석결과: 분자식(분자량)=C₂₂H₃₀Co(412.35); 원소: C, H: 계산치: 64.08, 7.33, 실측치(%): 63.61, 7.86

Tripledecker 착물 14. 수율: 0.19 g(33.3%); mp.: 115°C; ¹H-NMR(δ , C₆D₆): 상자성; EI-MS: m/e 412(M⁺, 32), 288[M-CpCo)⁺, 7.2], 189[(Cp₂Co)⁺, 100], 164[(ligand)⁺, 5.4], 124[(CpCo)⁺, 44], 65(Cp⁺, 11), 59(Co⁺, 8.1)

오렌지색의 띠에서부터 오렌지색 착물 3a을 분리하였으나 실온에서 확인하는 동안 분해하였다.

수율: 0.21 g(36.8%); mp.: 99~105°C(일정치 없음); Mass Spectrum 결과 분자량 370으로 확인됨; ¹H-NMR(δ , C₆D₆): 상자성, 얼마간 시간 경과 후 작은 peak가 나타남(hexaethyl benzene).

Tripledecker 착물 13과 3-hexyne과의 반응

Tripledecker 착물 13 0.8 g(1.94 mmol)을 아르곤가스로 치환된 100 ml Schlenk tube에 넣고 석유에테르 50 ml를 주입하여 녹인 후, 3-hexyne 2.2 ml(1.59 g, 19.4 mmol)를 주사기로 취하여 방울방울 주입하였다. 실온에서 72시간이 지난 후 반응혼합물이 약간 변색이 된 것을 확인하고, 반응을 중단시킨 후 석유에테르를 용매로 silicagel관크로마토그래피를 하였다. 약간 옅은 녹색띠가 용리되어 석유에테르에서 재결정하여 짙은 녹색결정 15를 얻었다.

착물 15. 수율: 0.75 g(90%); ¹H-NMR(δ , C₆D₆): 4.78(s, 5H), 4.37(s, 5H), 3.24(m, 2H), 2.42(m, 2H), 2.13(m, 2H), 1.93(m, 2H), 1.43(t, 3H), 1.02(t, 3H); EI-MS: m/e 412(M⁺, 47), 189[(Cp₂Co)⁺, 100], 124(CpCo⁺, 53.2), 66[(CpH)⁺, 9.1], 59(Co⁺, 36.6)

Tripledecker 착물 14와 2-hexyne과의 반응

100 ml Schlenk tube를 아르곤가스로 치환시킨 후 tripledecker 착물 14 0.8 g(1.94 mmol)을 넣고 석유에테르 50 ml를 주입하여 녹였다. 여기에 2-hexyne 1.54 g(19.4 mmol)을 적가하였다. 수은 bubbler를 장치하여 공기를 차단하고 상온에서 140시간 반응시켰더니 진한 녹색의 반응용액이 시간경과할수록 옅은 갈색에서 회색으로 변하였다. 석유에테르를 용매로 실리카겔관크로마토그래피를 행하여

분리한 오렌지색 결정 **3b**를 얻었다. 이를 석유에테르로 재결정하여 정제하였다. **3b**를 실온에서 장시간 방치하였더니 흰색의 결정질 **4b**로 변하였다.

오렌지색 착물(3b). mp.: 95~100°C; ¹H-NMR (δ, C₆D₆): paramagnetic(시간 경과 후 작은 peak가 나타남); EI-MS: m/e 370(M⁺, 8.5), 246[(M-CpCo)⁺, 100], 124(CpCo⁻, 45), 65(Cp⁺, 57), 59(Co⁺, 48)

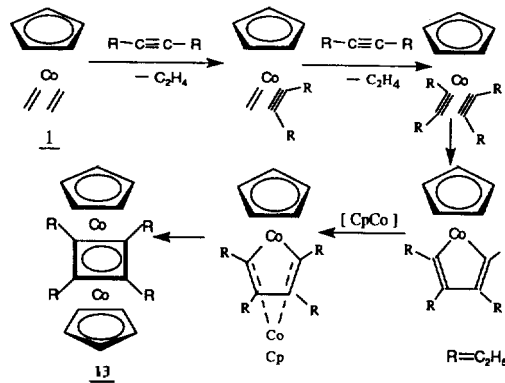
흰색 결정질(4b). mp.: 93.5~94.5°C; ¹H-NMR (δ, C₆D₆): 3.02(m, 6H), 2.74(t, 6H), 2.23(s, 9H), 1.13(t, 9H)

결과 및 고찰

Tripledecker 착물의 생성. Jonas 시약은 실온에서 불안정하여 쉽게 ethylene 가스를 이탈시키고 Cp-Co-부분을 이루어 3-hexyne, 2-hexyne과 결합하여 다음과 같이 tripledecker를 생성시킬 수가 있다. Jonase 시약이 열역학적으로 분해하는 온도인 60°C 이상과 실온에서 각각 반응시켜 그 수율을 조사하였다⁴.

Jonas 시약이 실온에서 서서히 분해하여 ethylene 가스와 3-alkyne과의 치환반응이 차례로 일어나므로,

실온에서 mol비가 동량으로 작용될 때 tripledecker가 최대의 수율로 얻어졌다. Jonas 시약과 2-hexyne을 반응시켰을 때도 착물 **14**와 **3b**의 수율이 Table 1, 2와 비슷한 경향을 나타내었다. 이러한 반응 과정을 다음과 같이 쓸 수 있을 것이다^{2,4}.



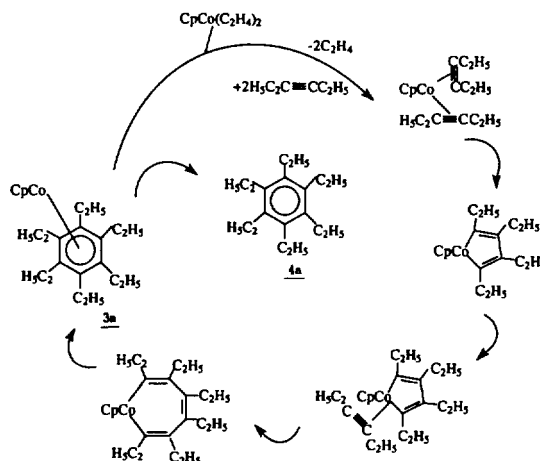
본 연구실에서 분리한 오렌지색의 착물을 실온에서 확인하지는 못하였으나, 3-hexyne을 과량으로 가했을 때 주생성물이었으며(Table 1 및 2), 이 착물로부터 분해하여 hexaethyl benzene이 얻어짐을 볼 때, 또 문헌에 의해 이 착물은 doubledecker(**3a**)로 확인할 수 있을 것이다^{2,4,6}.

Table 1. Product yield (%) in *n*-Heptane at 64°C

Reactant		Product yield (%)	
Jonas reagent (mol)	3-hexyne (mol)	13 (green)	3a (orange)
1	1	39	37.5
1	1.5	35	40
1	2.0	10	68
1	3.0	8.2	74
1	20.0	trace	87.5

Table 2. Product yield (%) in *n*-Heptane at room temp

Reactant		Product yield (%)	
Jonas reagent (mol)	3-hexyne (mol)	13 (green)	3a (orange)
1	1	53.5	16.4
1	1.5	43.6	54.7
1	2.0	32.7	58
1	3.0	26.8	67.2
1	20.0	trace	72.9



Tripledecker 착물의 Alkyne과의 반응. 본 연구실에서 수행해 왔던 여러 종류의 tripledecker 착물을 alkyne과 반응시켜 착물이 분해하면서 alkyne의 cycloaddition 반응을 볼 수 있었다². 착물 **13**과 **14**를 출발물질로 하였으며 이들의 열역학적 안정성이 alkyne과의 반응에도 영향을 있을 것이다.

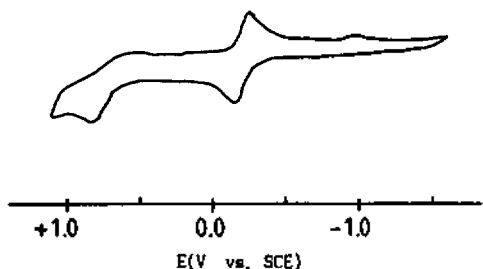


Fig. 1. Cyclovoltammogram of complex 13.

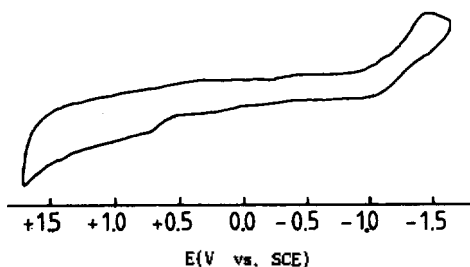
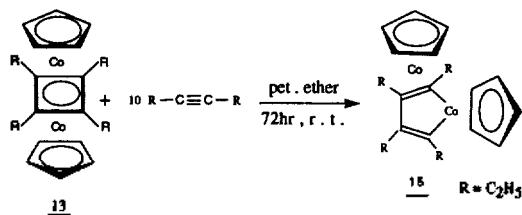


Fig. 2. Cyclovoltammogram of complex 15.

착물 13은 3-hexyne에 의해 분해반응이 일어나는 대신, 이성화반응이 일어나서 착물 15로 변하였다. 이러한 결과는 참고문헌과도 잘 일치하고 있다^{5,6}.

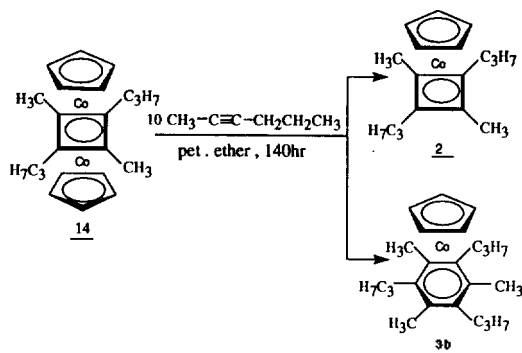


착물 13은 32원자가 전자(valence electron, VE)를 가져 상자성⁷이며 착물 15는 34VE으로 반자성이며 각각의 전기적인 성질이 다음을 다음의 cyclovoltammogram으로 알 수 있다.

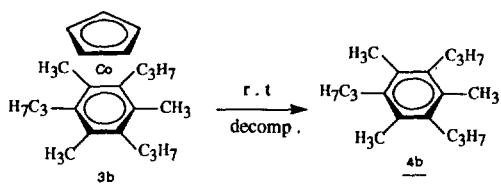
Fig. 1에서 -0.3 V에서 32개 VE이 33개의 전자로 환원되는 가역과정과 -0.2 V에서 33개의 전자로 산화되는 가역과정의 피크가 나타났으며, -1.0 V에서 33개에서 34개의 전자로 환원되는 비가역 과정의 피크가 나타났다. 그러나 34개의 전자에서는 더 이상의 환원피크가 나타나지 않았다. 또한 +0.8 V에서 32개에서 31개의 전자로 산화되는 비가역과정의 피크를 볼 수 있다. Siebert 등의 연구^{7,8}에 의해 전자 30개나 34개의 경우 반자성이나 착물 13의 경우 2차 환원된 상태(34개)의 존재를 확인할 수는 있었지만 직접 분리할 수는 없었다.

Fig. 2에서는 착물 15의 cyclovoltammogram을 나타내었다. 34개의 전자로 더이상 환원이 되지 않는 것으로 보아 Hoffmann 계산에 의한 tripledecker 착물로서 한계전자수임을 알 수 있었다^{5a,6}. 또 +1.7 V에서 33개의 전자로 산화가 일어난 후 분해되는 비가역과정의 피크를 볼 수 있었다. 착물 15의 NMR 결과는 다음과 같다. 두 종류의 cyclopentadienyl의 피크가 δ 4.78과 4.37 ppm에서 각각 단일선으로 나

타났다. 치환체로 결합된 4개의 ethyl 수소 중에서 methyl 수소는 두 종류로 나타났으며 한 종류는 1.02 ppm에 삼중선으로 다른 종류는 1.43 ppm에 역시 삼중선이었는데 고자기장에 나타난 것이 코발트에 σ결합된 탄소에 연결된 것임을 알 수 있다. 또 methylene 수소는 4종류가 각각 cobalt 금속의 영향으로 1.93, 2.13, 2.42 그리고 3.24 ppm에 각각 다중선으로 나타났다. 이 화합물의 질량 스펙트럼에 의한 분자피크는 m/e 412에서 주 피크는 189에서 나타났다. 한편 다른 한 종류의 tripledecker 14에 과량의 2-hexyne을 반응시켰을 때 다음과 같은 반응식을 예상할 수 있다.



착물 2는 ligand가 cyclobutadiene이기 때문에 대단히 불안정하여 본 연구과정 중 실온에서는 분리하지 못하였다. 문헌을 통해 그 생성을 알 수 있다^{6,9}. 착물 3b는 오렌지색이며 분리하여서 용점을 측정하는 동안 분해하였다. 화합물 3b의 질량스펙트럼 결과는 분자피크가 m/e 370에 주피크는 246에서 각각 나타났다. 또 이 화합물의 NMR 결과는 처음에는 피크가 나타나지 않다가 시간이 경과하면 피크가 나타나는 것으로 보아 다음과 같이 분해함을 알 수 있었다.



화합물 **4b**의 $^1\text{H-NMR}$ 결과로써, δ 3.02 ppm에 나타난 다중선은 propyl기($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)의 methylene 수소이고, 2.74 ppm의 삼중선은 benzene 핵에 붙어 있는 methylene 수소이고, 1.13 ppm의 삼중선 피크는 methyl 수소이다. 또 2.23 ppm의 단일선 피크는 benzene 핵에 붙어 있는 methyl 수소임을 알 수 있다. 또 이 화합물의 융점은 $93.5\text{--}94.5^\circ\text{C}$ 였다. Tripledecker 착물 **14**가 2-hexyne과 반응하여 최종적으로 benzene 유도체 **4b**를 생성시켰으며, 이것은 2-hexyne의 (2+2+2)cycloaddition 반응임을 알 수 있었다.

결 론

Tripledecker 착물 **13**은 이미 알려졌으나, 본 연구실에서는 실온에서 그 수율을 최대한으로 하는 방법을 조사하여 같은 조건에서 착물 **13**, **14**를 생성하여 정제하였다. 착물 **13**에 3-hexyne을 반응시켰더니 의외로 이성화된 착물 **15**를 얻었다. 착물 **13**, **15**를 확인하기 위해 NMR 및 전기화학적인 성질을 조사하였다. 착물 **15**는 반자성으로 NMR 피크를 얻었고 cyclovoltammogram으로 더 이상 환원되지 않는 사실도 발견하였다. 이는 VE수에 따른 MO 이론적인 계산과 잘 일치함을 알 수 있었다. 다른 종류의 착물 **14**는 2-hexyne과 반응하여 오렌지색 착물 **3b**를 얻었으며 착물 **3b**는 쉽게 분해하여, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tripropyl benzene의 흰색 결정질을 얻었다. 이는 착물 **14**로부터 2-hexyne의 (2+2+2)cycloaddition 반응의 결과임을 알게되었다.

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구비(Grant No. 88-0304-04)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. J. K. Uhm, D. Hu, U. Zenneck, H. Pritzkow, and W. Siebert, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 490 (1990).
2. J. K. Uhm, Y. B. Park, S. I. Byun, H. Lee, Y. W. Kwak, and T. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 410 (1990).
3. M. Schuetze, *Angew. Chem.*, **70**, 697 (1958).
4. (a) K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krueger, and Y. H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 550 (1979); (b) K. Jonas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 716 (1983).
5. (a) M. Rosenblum, S. North, D. Wells, and W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1239 (1972); (b) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3219 (1976); (c) K. Yasufuk, A. Hamada, K. Aoki, and H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4363 (1980).
6. (a) R. Gleiter, D. Kratz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 276 (1990); (b) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, **96**, 525 (1984).
7. (a) W. Siebert, *Angew. Chem.*, **97**, 924 (1985); *Int. Ed. Engl.*, **24**, 943 (1985); (b) H. Wadehohl, Ph. D. Dissertation, Univ. Marburg. (1982).
8. (a) K. F. Wörner, J. K. Uhm, H. Pritzkow, and W. Siebert, *Chem. Ber.*, **123**, 1239 (1990); (b) J. K. Uhm, Ph. D. Dissertation, Univ. Heidelberg. (1987).
9. (a) K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.*, **92**, 513 (1980); (b) K. Jonas, E. Deffense, and D. Haberman, *Angew. Chem.*, **95**, 729 (1983); (c) U. Köelle and B. Fuss, *Chem. Ber.*, **119**, 116 (1986).