

## Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(Cp\*= $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)착물의 합성과 포스핀과의 반응

李東煥\* · 金昇溢 · 全鎮熙 · 吳榮姬 · 甘相圭<sup>†</sup>

동의대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>제주대학교 공과대학 환경공학과

(1997. 9. 2 접수)

## Synthesis of Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(Cp\*= $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) Complex and Reaction with Phosphines

Dong Hwan Lee\*, Sng Il Kim, Jin Hee Jun, Yung Hee Oh, and Sang Kyu Kam<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Dong-eui University, Pusan 614-714, Korea

<sup>†</sup>Department of Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

(Received September 2, 1997)

**요 약.** 톨루엔 용매중에서 [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(1, Cp\*= $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)과 CO를 반응시켜 상자기성의 3가 카르보닐루테늄착물 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)를 합성하였다. 자기화율의 측정으로부터 얻어진 착물(2)의 유효자기모멘트 값은 1.81 B.M.으로 이는 분자내 짝을 이루지 않는 전자가 1개 있는 경우와 거의 일치하였다. 착물(2)는 톨루엔 용매중에서 KBr과의 반응에 의해 3가의 디브로모루테늄착물 Cp\*Ru(CO)Br<sub>2</sub>(3)으로 변환되었고, 톨루엔 용매중에서 포스핀과의 반응에 의해서는 반자기성인 2가 루테늄착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4a~4e, PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>)로 쉽게 환원되었다.

**ABSTRACT.** Novel carbonylruthenium (III) complex Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2, Cp\*= $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) was synthesized by the reaction of [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(1) with CO in toluene. The effective magnetic moment ( $\mu_{eff}$ =1.81 B.M.) derived from the magnetic susceptibility measurement of the complex (2) was consistent with the presence of one "single" unpaired electron. Dibromocarbonylruthenium (III) complex Cp\*Ru(CO)Br<sub>2</sub>(3) was obtained by the reaction of complex (2) with KBr in toluene. Complex (2) was easily reduced by the reaction with phosphine in toluene to give the corresponding Ru (II) complex Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl (4a~4e, PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>).

### 서 론

최근 8족 전이금속착물에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 루테늄은 다른 원소에서는 보기도물계 0가부터 8가까지의 모든 산화수를 취할 수 있는 금속으로 알려지고 있으며, 이중 일반적으로 안정한 산화상태의 화합물은 2가 및 3가의 착물이다.<sup>1</sup>

가장 일반적인 3가 루테늄염으로서는 염화루테늄(RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O)이 알려져 있고, 이 루테늄염화물을 출발 물질로하여 대부분의 유기루테늄착물이 합성되고 있음에도 불구하고 유기루테늄착물에 대해서는 0가 및 2가착물에 관한 연구가 대부분이며 3가 유기루테늄착물에 관한 연구는 매우 희소하다.<sup>2</sup> 유기금속 화합물 중 가장 기본 착물이라고 할 수 있는

3가의 카르보닐루테늄착물의 합성은 아직 보고된 바 없으며 기존의 0가 및 2가 착물과는 산화수가 달라 새로운 반응성이 기대되어진다는 점에서 특히 주목되고 있다.

본 연구원들은 선행연구에서 [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(1) 착물을 출발물질로 사용하여 루테늄에 대하여 1당량의 다양한 포스핀과 반응시켜 3가의 포스핀루테늄착물 Cp\*Ru(PR<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>의 합성에 대하여 보고한 바 있다.<sup>3</sup> 본 연구에서는 [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(1) 착물을 출발 물질로 사용하여 입체적 크기, 염기도 등이 포스핀과는 다른 CO와 반응시켜 3가의 카르보닐루테늄착물 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)를 합성하고 이 착물과 전자적, 입체적 성질이 다양한 포스핀과의 반응을 검토하였다.

## 실 험

본 실험에서의 모든 조작은 아르곤 분위기하에서 Schlenk기법으로 행하였다. 용매는 사용하기 전에 문헌<sup>4</sup>에 따라 정제하여 사용하였고, 시약은 시판품 1급 또는 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

녹는점은 Gallenkamp Melting Point Apparatus를 사용하여 시료를 아르곤 하에서 모세관에 넣어 봉한 상태에서 측정 하였고, IR 스펙트라는 Perkin-Elmer 1320 적외선분광광도계를 사용하여 KBr disk법으로 4,000~600  $\text{cm}^{-1}$ 의 파장 범위에서 측정하였으며, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트라는 JEOL FX-100 Spectrometer(100MHz)를 사용하여 내부 TMS 피크를 기준물질로 하여 chemical shift  $\delta$ 값을 ppm단위로 보고하였다. 자기화율은 Shimadzu M-100형 자기화율측정장치를 사용하여 구이법<sup>5</sup>으로 측정하여 식  $\mu_{\text{eff}}=2.839(X'_M)^{1/2}T^{1/2}$ 으로부터 유효자기모멘트를 구하였고, 기체크로마토그래피는 Shimadzu-GC Mini 3 분석기에서 Carbowax 20 혹은 OV-17을 칼럼 충전물질로 사용하여 측정하였으며, 원소분석은 일본 동경공업대학 자원 화학연구소 원소분석실에 의뢰하였다. 출발물질인 [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(1)은 문헌<sup>6,7</sup>에 따라 합성하였다.

**Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)의 합성.** 아르곤 치환된 Schlenk반응관에 [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(1)(0.30 g, 0.98 mmol)과 톨루엔 20 mL을 가하고 교반하였다. 이 현탁액을 메탄올-드라이아이스 한계로서 저온으로 하여 두고 진공라인으로 반응계내를 진공상태로 만든 뒤 3방코크에 연결된 고무 풍선을 통하여 CO를 반응관내로 주입시키고 교반하면서 실온까지 승온시켰다. 실온에서 교반을 계속하면 반응계는 암갈색에서 적갈색으로 점차 변하였다. 교반을 90분 정도 계속한 뒤 감압하에서 용매를 제거하고 디에틸에테르 용매로서 황색의 부생성물을 충분히 세척한 후 건조하여 착물(2)를 적갈색 고체로서 얻었다(0.15 g, 수득률 47%).

Decomp.; 145°C 이상

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2960, 2910, 2030, 1640, 1465, 1420, 1365, 1215, 1070, 1015, 995, 790.

원소분석; C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>OCl<sub>2</sub>Ru으로서

계산치 C:39.39, H:4.05, Cl:21.12

분석치 C:39.67, H:4.28, Cl:20.43

유효자기모멘트  $\mu_{\text{eff}}=1.81$  B.M.

**Cp\*Ru(CO)Br<sub>2</sub>(3)의 합성.** <합성법 1> 아르곤 치환된 Schlenk반응관에 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)(0.21 g, 0.62 mmol)과 톨루엔 20 mL을 가하여 교반하였다. 이 현탁액에 과량의 KBr(0.39 g, 3.12 mmol)을 가하고 교반하면 적갈색의 반응계가 점점 적자색으로 변하였다. 교반을 90분간 계속한 후 감압하에서 용매를 제거하고 염화메틸렌으로 생성물을 추출한 다음 용매를 제거하였다. 이 고체를 디에틸에테르 용매로서 충분히 씻은 뒤 감압하에서 건조하여 착물(3)을 적자색 고체로서 얻었다(0.14 g, 수득률 52%).

<합성법 2> 아르곤 치환된 Schlenk반응관에 문헌<sup>8</sup>에 따라 합성된 착물 [Cp\*RuBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(0.200 g, 0.505 mmole)과 톨루엔 20 mL를 가하고 CO분위기하에서 <합성법 1>과 같은 방법으로 반응시켜 처리하여 착물(3)을 적자색의 고체로서 얻었다(0.15 g, 수득률 70%).

Decomp.; 200°C 이상

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2960, 2905, 2020, 1610, 1460, 1415, 1360, 1210, 1070, 1010, 993, 790.

원소분석; C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>OBr<sub>2</sub>Ru으로서

계산치 C:31.15, H:3.56, Br:37.68

분석치 C:31.47, H:3.72, Br:39.35

유효자기모멘트  $\mu_{\text{eff}}=1.91$  B.M.

**Cp\*Ru(CO)(PMe<sub>3</sub>)Cl(4a)의 합성.** 아르곤 치환한 50 mL Schlenk반응관에 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)(0.20 g, 0.60 mmol) 및 톨루엔 20 mL를 가하고 교반하였다. 이 현탁액에 PMe<sub>3</sub>의 톨루엔용액(약 0.72 mmol)을 가하고 교반하면 암갈색의 반응계가 점점 황색으로 변색 하였다. 교반을 12시간 계속한 후, 감압하에서 용매를 제거하고 디에틸에테르 용매로 황색 생성물을 추출(25 mL×2회)하였다. 이 추출액을 감압하에서 농축하여 디에틸에테르를 전개용매로 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Merk Art. 1097) 관 크로마토그래피로 생성물을 분리 정제한 후 용매를 제거하고, 여기에 클로로포름-헥산 혼합용매로 재결정하여 착물(4a)를 황색의 프리즘상 결정으로 얻었다(0.11 g, 수득률 56%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ); 2960, 2900, 1908, 1430, 1415, 1370, 1250, 1085, 1020, 940, 790.

**Cp\*Ru(CO)(PEt<sub>3</sub>)Cl(4b)의 합성.** 착물(2)(0.20 g, 0.60 mmol)와 PEt<sub>3</sub>(0.09 g, 0.72 mmol) 및 톨루엔 20 mL를 사용하여(4a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후 클로로포름-펜탄 혼합용매로 재결정

하여 착물(4b)를 황색의 침상결정으로서 얻었다(0.12 g, 수득률 48%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2960, 2900, 2870, 1907, 1450, 1415, 1370, 1250, 1090, 1065, 790, 745, 715.

**Cp\*Ru(CO)(PPh<sub>2</sub>Me)Cl(4c)의 합성.** 착물(2)(0.21 g, 0.63 mmol)와 PPh<sub>2</sub>Me(0.15 g, 0.75 mmol) 및 톨루엔 20 mL를 사용하여(4a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후 클로로포름-펜탄 혼합용매로 재결정하여 착물(4c)를 황색의 침상결정으로서 얻었다(0.12 g, 수득률 48%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3040, 2950, 2900, 1910, 1470, 1430, 1370, 1090, 1065, 1020, 885, 715, 685.

**Cp\*Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)Cl(4d)의 합성.** 착물(2)(0.15 g, 0.49 mmol)와 PPh<sub>3</sub>(0.14 g, 0.54 mmol) 및 톨루엔 20 mL를 사용하여(4a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후 클로로포름-펜탄 혼합용매로 재결정하여 착물(4d)를 황색의 침상결정으로서 얻었다(0.14 g, 수득률 55%).

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

**Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)Cl(4e)의 합성.** 착물(2)(0.21 g, 0.63 mmol)와 PCy<sub>3</sub>(0.20 g, 0.71 mmol) 및 톨루엔 20 mL를 사용하여(4a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후 클로로포름-펜탄 혼합용매로 재결정하여 착물(4e)를 황색의 침상결정으로서 얻었다(0.20 g, 수득률 58%).

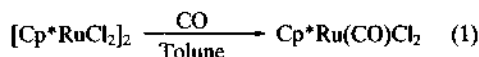
IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2920, 2840, 1905, 1440, 1370, 1250, 1080, 1015, 790.

## 결과 및 고찰

**Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)착물의 합성.** 본 연구에서 출발 물질로 사용한 물질은 펜타메틸시클로펜타디에닐기를 리간드로 가지는 루테늄 2핵착물 [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(1)이었다. 착물(1)은 2개의 염소 원자를 통하여 가교결합을 하고 있는 이합체이어서 2전자 공여성 리간드인 CO를 루테늄에 배위시키면 루테늄과 가교염소 사이의 결합이 절단되어 17전자의 3가 카르보닐루테늄착물 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)이 얻어질 것으로 예상되어 착물(1)과 CO와의 반응을 검토하였다.

1atm의 CO 분위기 하에서 원료착물 [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

(1)의 톨루엔 현탁액을 교반하면 반응계는 암갈색에서 적갈색으로 점차 변화하였다. 90분 정도 반응시키면 적갈색의 침전물과 황색을 띤 상등액의 반응계가 형성된다. 이 상태에서 반응을 종료시킨 후 감압여과하고 적갈색 침전을 디에틸에테르로서 세척한 뒤 감압건조하여 3가의 카르보닐루테늄착물 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)를 적갈색의 고체로서 얻었다(식 1).



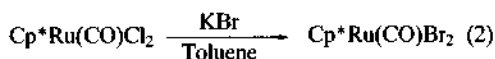
얻어진 3가 카르보닐착물 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)의 IR 스펙트럼에서는 C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>기의 흡수와 함께 루테늄에 배위하고 있는 CO의 흡수가 2,030 cm<sup>-1</sup>에서 1개 관찰되었다. C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>기의 15H는 <sup>1</sup>H NMR스펙트럼에서는 일반적으로 δ1.5~2 ppm 사이에 동가로서 sharp하게 관찰되는데 비하여 착물(2)의 <sup>1</sup>H NMR스펙트럼에서는 Cp\*Ru(PR<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>착물<sup>3</sup>과 마찬가지로 상자기성 착물의 특징적인 매우 폭 넓은 시그널(ω1/2=30Hz)이 나타났고 그 chemical shift도 일정하지 않았다. 이러한 현상은 일반적으로 상자기성 착물의 chemical shift는 온도에 매우 민감하기 때문이라고 알려져 있으며 Cp\*Fe(PMe<sub>3</sub>)(acac)착물에서도 이러한 현상이 보고된 바 있다.<sup>9</sup> 착물(2)의 원소분석 결과 분석치(C:39.39, H:4.05, Cl:21.12)는 계산치(C:39.67, H:4.28, Cl:20.43)와 거의 일치하고 있다.

착물(2)의 중심금속인 루테늄의 형식전하는 3가이므로 d<sup>5</sup>형 착물이 된다. d<sup>5</sup>형 착물의 전자배치는 높은 스핀과 낮은 스핀의 두가지 가능성이 있어 자기 천평을 사용하여 유효자기모멘트를 계산한 결과 1.81 B.M.이 얻어졌다. 이 값은 d<sup>5</sup> 낮은 스핀형 착물의 이론치 1.73 B.M.과 거의 일치하고 있어 착물(2)의 전자구조는 짝을 이루지 않은 전자가 1개 있는 배치를 취하고 있다고 생각된다.

한편 식(1)의 반응에서 부생성물인 여액의 황색 물질도 분리하여 구조결정을 시도하였다. 즉, 황색 여액을 감압하에서 건조하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 관 크로마토그래피로 정제한 후 디에틸에테르 용매로서 재결정하여 얻어진 황색 결정을 분석한 결과 IR 스펙트럼에서는 두개의 CO의 흡수(2010, 1940 cm<sup>-1</sup>)가, <sup>1</sup>H NMR스펙트럼에서는 δ1.91 ppm에 C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>기에 해당되는 단일선이 관찰되는데 이는 루테늄에 두개의 CO가 배위한 다카르보닐루테늄착물 Cp\*Ru(CO)<sub>2</sub>Cl로 판명되었다.

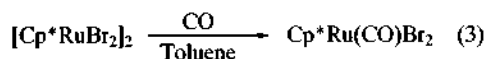
이 디카르보닐루테늄착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 은 합성된 3가 카르보닐루테늄착물(2)가 다시 반응계 내에 존재하는 CO와 반응하여 생성된 2가의 환원 생성물이며 이는 착물(2)를 분리하여 톨루엔 용매 중에서 CO를 반응시키면 디카르보닐루테늄착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 이 얻어지는 사실을 실험을 통하여 확인할 수 있었다. 그러므로 식(1)의 반응은 반응시간이 길어지게 되면 주생성물인 착물(2)가 CO와 반응하여 점차 디카르보닐루테늄착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 착물(4)로 전환되어 수율이 낮아지게 되고 반응시간이 너무 짧은 경우에는 미반응의 원료착물(1)이 섞여있을 가능성이 있어 경험적으로 90분 정도의 반응시간이 최적 조건이었다.

**$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2$ (2)와 KBr과의 반응.** 3가의 디클로로카르보닐루테늄착물(2)를 톨루엔 용매중에서 과량의 KBr과 반응시키면 대응하는 3가의 디브로모카르보닐 루테늄착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}_2$ (3)로 전환되었다(식 2).



착물(3)은 적자색의 고체로서 공기중에서는 비교적 안정한 물질이었으나 용액중에서는 아르곤 분위기 하에서도 서서히 분해하였다. 착물(3)의 IR스펙트럼에서는 루테늄에 배위한 CO의 흡수가  $2,020 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었고,  $\text{CDCl}_3$ 용매 중에서 측정된  $^1\text{H NMR}$ 에서도 상자기성물질 특유의 폭넓은 시그날이 관찰되었으며, 원소분석을 한 결과 분석치(C:31.47, H:3.72, Br:39.35)는 이론치(C:31.15, H:3.56, Br:37.68)와 거의 일치하였다. 유효자기 모멘트는 1.91 B.M.의 값을 나타내어 짝을 이루지 않는 전자가 1개있는  $d^5$ 형 전자배치를 취하고 있음을 알았다.

디브로모카르보닐착물(3)의 별도의 합성법으로서는  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ (1) 착물을  $\text{Br}_2$ 와 반응시켜 생성되는 트리브로모착물  $[\text{Cp}^*\text{RuBr}_3]_2$ 을 에탄올로서 환원시키면 디브로모착물  $[\text{Cp}^*\text{RuBr}_2]_2$ 이 얻어지는데 이 착물과 CO를 반응시켜도 착물(3)이 생성되는 사실을 발견하였다(식 3).

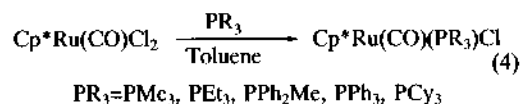


**$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2$ (2)와 포스핀과의 반응.** 3가 카르

보닐착물(2)와 전자적 입체적 성질이 다양한 포스핀과의 반응을 검토하였다. 착물(2)의 톨루엔 현탁액에  $\text{PMe}_3$ 의 톨루엔 용액을 가지고 교반하면 적갈색의 반응액이 즉시 황색으로 변하면서 반응이 진행된다. 10시간 상온에서 반응시킨 후 감압하에서 용매를 제거하고, 반응 혼합물에 디에틸에테르를 가하여 생성물을 추출하여 농축시킨 다음, 디에틸에테르를 전개 용매로하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  관 크로마토그래피로 정제한 후, 염화메틸렌-펜탄 혼합용매로 재결정하면  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ (4a) 착물이 황색의 프리즘상 결정으로 얻어진다.

착물(4a)의 IR 스펙트럼에는  $\text{C}_5\text{Me}_5$  및  $\text{PMe}_3$ 기에 기인하는 흡수와 함께  $\nu_{\text{CO}}$ 가  $1,980 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되고,  $\text{CDCl}_3$  용매중에서 측정된  $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼에서는  $\delta 1.78 \text{ ppm}$ 에서  $\text{C}_5\text{Me}_5$ 기가  $^{31}\text{P}$ 와의 coupling에 의해 이중선( $^4J_{\text{PH}}=1.4\text{Hz}$ )으로  $\delta 1.49 \text{ ppm}$ 에서는  $\text{PMe}_3$ 가  $^{31}\text{P}$ 와의 coupling에 의해 이중선( $^2J_{\text{PH}}=9.7\text{Hz}$ )으로 적분비 15:9로 관찰되었다. 원소분석의 분석치(C:44.45, H:6.55, Cl:11.84)는 계산치(C:44.74, H:6.44, Cl:9.43)와 거의 일치하였다.

비슷한 조건하에서 3가 카르보닐 착물(2)와 전자적, 입체적 성질이 서로 다른 일련의 3급 포스핀을 반응시켜 대응하는 루테늄 2가의  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}$ (4b-4c,  $\text{PR}_3=\text{PEt}_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ )형 착물을 모두 황색 침상 혹은 프리즘상의 결정으로 얻었다(식 4).



얻어진 착물(4b)-(4c)은 모두 루테늄 2가의 반자기성 착물로서 원소분석의 분석치는 계산치와 잘 일치하고 있다. IR 스펙트럼에서는  $1,900\text{--}1,930 \text{ cm}^{-1}$ 에 루테늄에 배위한 CO의 흡수가 관찰되며,  $^1\text{H NMR}$ 에서는  $\text{PR}_3$ 의 피크와 함께  $\text{C}_5\text{Me}_5$ 기의 15H가  $^{31}\text{P}$ 와의 coupling에 의해  $\delta 1.5\text{--}1.8 \text{ ppm}$ 에 이중선( $^4J_{\text{PH}}=1.2\text{--}1.8\text{Hz}$ )으로 나타났다. 이들 착물에 대한 수득률, 용점 및 원소분석 데이터를 Table 1에, IR 및  $^1\text{H-NMR}$  데이터를 Table 2에 각각 나타내었다. Table 2에서  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}$ 형 착물들의  $\nu_{\text{CO}}$ 의 흡수 band를 비교 검토해 보면,  $\nu_{\text{CO}}$ 는  $\text{PR}_3$ 가 전자공여성 치환기를 가질수록 낮은 파수쪽에서 나타나는 데 이것은 중심금속인 루테늄의 전자밀도를 높혀 카르보

Table 1. Yields, M.P. and Analytical Data for Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl (4)

Compound		yield (%)	M.P. (°C)	Elemental analysis <sup>a</sup> (%)		
No.	PR <sub>3</sub>			C	H	Cl
(4a)	PMe <sub>3</sub>	51.3	168	44.45 (44.74)	6.55 (6.44)	11.84 (9.43)
(4b)	PEt <sub>3</sub>	48.0	102	48.49 (48.86)	7.37 (7.24)	9.16 (8.48)
(4c)	PMePh <sub>2</sub>	51.1	159	57.90 (57.54)	5.78 (5.43)	8.98 (7.08)
(4d)	PPh <sub>3</sub>	55.1	210 <sup>b</sup>	60.70 (61.97)	5.45 (5.34)	6.84 (6.32)
(4e)	PCy <sub>3</sub>	58.0	160 <sup>b</sup>	60.36 (60.03)	8.01 (8.34)	6.77 (6.11)

<sup>a</sup> Calculated values in parentheses. <sup>b</sup> decomposition temperature.

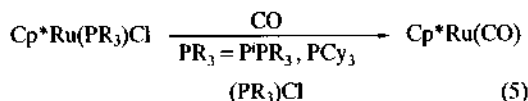
Table 2. <sup>1</sup>H NMR and Selected IR Data for Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl (4)

Compound		<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>		IR <sup>c</sup>
No.	PR <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> <sup>b</sup>	PR <sub>3</sub>	$\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )
(4a)	PMe <sub>3</sub>	1.78 (1.44)	1.49 (d, 9H, <sup>2</sup> JPH=9.66Hz, P-CH <sub>3</sub> )	1,908
(4b)	PEt <sub>3</sub>	1.77 (1.74)	1.07 (dt, 9H, <sup>3</sup> JPH=7.39Hz, P-C-CH <sub>3</sub> )	1,907
(4c)	PMePh <sub>2</sub>	1.53 (1.74)	1.84 (dq, 6H, <sup>2</sup> JPH=8.50Hz, P-CH <sub>2</sub> -) 2.05 (d, 3H, <sup>2</sup> JPH=9.06Hz, P-CH <sub>3</sub> )	1,910
(4d)	PPh <sub>3</sub>	1.51 (1.74)	7.20-7.85 (m, 10H, P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1,925
(4e)	PCy <sub>3</sub>	1.66 (1.20)	7.10-7.90 (m, 10H, P-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 1.00-2.50 (m, 33H, P-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )	1,905

<sup>a</sup> Shifts are in ppm, relative to SiMe<sub>4</sub> at 60MHz and 25°C in CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Number in parentheses is <sup>4</sup>JPH in Hz. <sup>c</sup> Measured in KBr.

널기의 back donation이 강해지기 때문으로 생각된다.

본 연구의 착물(4)중에 PR<sub>3</sub>=PCy<sub>3</sub>인 착물(4e)에 대해서는 Chaudret그룹<sup>10</sup>에서 이미 그 합성을 보고한 바 있는데 이들은 매우 bulky한 포스핀을 리간드로 가지는 16전자의 Cp\*Ru(PR<sub>3</sub>)Cl형 착물을 출발물질로 사용하여 CO와 반응시켜 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(PR<sub>3</sub>=PiPr<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>) 착물을 합성하였다(식 5).



그러나, 이 반응은 P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>와 같이 매우 bulky한 PR<sub>3</sub>가 아닌 경우에는 16전자의 출발물질 자체가 합성되지 않아 적용하기 곤란하나, 본 연구의 합성 경로는 포스핀의 원뿔각이 118°의 PMe<sub>3</sub>부터 182°의 PCy<sub>3</sub>까지 포스핀의 입체적 크기에 제한을 받지 않고 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl형 착물을 합성할 수 있는 편리한 합성법이라 생각된다.

한편, 3가 카르보닐착물(2)와 포스핀과의 반응에 의해 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4)형 착물이 생성되는 반응은 루테튬의 산화수가 3가에서 2가로 환원되는 1전

자 환원반응이다. 그러나 포스핀은 자신의 전자쌍을 통하여 루테튬에 배위하므로 루테튬의 산화수와는 무관한 시약이다. 따라서 반응물과 생성물 사이의 산화수만을 생각하면 전자제공원이 없어 모순이 되는 반응이 되기에 반응에 사용한 용매가 산화될 것으로 예상하고 이를 확인하기로 하였다.

즉, 반응용매로서 이소프로필알코올을 사용하여 3가 카르보닐착물(2)와 PPh<sub>3</sub>를 반응시켜 Cp\*Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)Cl(4d)를 합성하는 반응에서 반응 후 반응계 내의 용매만을 감압하에서 trap-to-trap으로 옮겨 기체 크로마토그래피로서 분석한 결과 이소프로필알코올의 산화반응 생성물인 아세톤의 피크가 확인되었다. 이러한 실험 결과로부터 3가 카르보닐착물(2)이 포스핀과의 반응에 의해 2가 루테튬착물로 환원되는 반응은 용매가 산화되어 전자제공원이 되는 사실을 확인할 수 있었다.

## 결론

본 연구는 지금까지 합성예가 보고된 바 없는 3가 카르보닐루테튬 착물을 합성하고 그 반응성의 해명

을 목적으로 진행된 것으로  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_2$ (1)의 톨루엔 현탁액에 CO를 반응시켜 3가 카르보닐착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2$ (2)를 합성하는데 성공하였다. 이 착물은 톨루엔 용매 중에서 과량의 KBr과 반응시키면 대응하는 3가의 디브로모카르보닐착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}_2$ (3)로 변환되었다. 착물(2)와 착물(3)의 유효자기모멘트를 계산한 결과 이들 착물들은 짝을 이루지 않은 전자가 1개있는 루테늄 3가의 상자성착물이었다.

3가 카르보닐착물(2)는 2전자 공여성 리간드인 포스핀과 반응하여 1전자 환원반응이 진행되어 포스핀이 루테늄에 배위한 2가착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}$ (4)이 생성되는데 이 때 반응에 사용된 용매가 산화되는 사실을 알았다.

3가 유기루테늄착물의 환원과정에 관한 자세한 메카니즘은 앞으로 규명되어야 할 부분이라 생각되며 본 연구에서 합성한 3가 카르보닐착물(2)와 2가의 포스핀착물(4)는 금후  $\text{Cp}^*$ 기를 리간드로 가지는 루테늄의 Hydride, Nitrile, Nitrosyl, Phosphine, Olefin, Halide, Cation 및 Anion 등 새로운 유도체 합성의 좋은 출발 물질로 사용 될것으로 기대된다.

본 연구를 수행하는데 지원을 하여준 동의대학교 당국에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1980; p 913.
2. Abel, E. W.; Stone, F. A.; Wilkinson, G., *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1982; Vol. 7, p 291.
3. 이동환, 김학구, 서대룡, 김병순; 대한화학회지, **1993**, 37, 98.
4. Perrin, D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1988; p 19.
5. Phillips, D. J.; Tyree, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1806.
6. Oshima, N.; Suzuki, H.; Moro-oka, Y. *Chem. Lett.* **1984**, 1161.
7. Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1984**, 3, 274.
8. Suzuki, H. Personal Communication.
9. Paciello, R. A.; Manriquez, J. M.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, 9, 260.
10. Arliguie, T.; Border, C.; Chaudret, J.; Devillers, B.; Poiblan, R. *Organometallics* **1989**, 8, 1308.