

## Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)H형 착물의 합성과 광반응에 의한 H/D 교환반응

李東煥\* · 金昇溢 · 金長一 · 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)(PR<sub>3</sub>)H Type Complexes and Photo-Induced H/D Exchange Reaction

Dong Hwan Lee\*, Sng Il Kim, Jang Il Kim, 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.** 클로로착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4, Cp\*= $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>)을 출발물질로 사용하여 다양한 히드ريد화시약(NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, LiBEt<sub>3</sub>H)이나 NaOMe를 반응시켜서 대응하는 히드ريد착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)H(5)를 합성하였다. Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5)착물의 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>용액에 UV를 조사하면 분자간 및 분자내 C-H결합 활성화반응을 통하여 용매의 중수소와 착물의 배위 리간드인 Cp\*, PCy<sub>3</sub>, Ru-H의 수소 사이에 H/D 교환반응이 진행되었으며 그 반응기구를 설명하였다.

**ABSTRACT.** Hydride complexes Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)H (Cp\*= $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>)(4a-4f) were synthesized by the reaction of the corresponding chloro complex Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl (3a-3f) with various hydridic reagent (NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, LiBEt<sub>3</sub>H) or NaOMe. Irradiation of Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H (5e) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> solution with UV light caused H/D exchange reaction between coordinated Cp\*, PCy<sub>3</sub> and/or Ru-H ligand proton and a deuterium of the deuterated aromatic solvent through a series of inter- and intramolecular C-H activation. The proposed mechanism was described.

## 서 론

수소원자를 리간드로 가지는 전이금속 히드ريد착물에 관한 연구는 1931년 Hieber가 오래 전부터 Fe(CO)<sub>2</sub>(COH)<sub>2</sub> 구조로 간주되어 오던 철착물을 2개의 Fe-H결합을 가지는 hydridocarbonyl 착물 FeH<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>로 구조를 제안함으로써 시작되었다.<sup>1</sup> 이후 1950년대부터 1960년대에 걸쳐 Cp<sub>2</sub>ReH(Cp= $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, PtHCl(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>2</sup> K<sub>2</sub>[ReH<sub>6</sub>]<sup>4</sup> 등의 착물이 잇달아 합성되고, 이들 착물의 구조가 IR과 NMR에 의해 확인되므로서 히드ريد 착물의 존재가 일반적으로 인정되기 시작하였다. 1970년대부터 히드ريد착물이 많은 균일계 촉매반응에서 촉매 또는 활성 중간체로 주목을 받아 다양한 히드ريد착물을 촉매로 사용한 올레핀의 수소첨가반응,<sup>5</sup> 이성화반응,<sup>6</sup> 히드로포르빌화 반응,<sup>7</sup> 히

드로실릴화 반응,<sup>8</sup> 중합반응<sup>9</sup> 등에 관한 많은 연구가 집중적으로 진행되어 왔으며, 1980년대 후반부터는 탄화수소의 C-H결합 활성화반응<sup>10</sup>이나 분자수소착물<sup>11</sup>과 관련한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서 중심금속으로 사용하고 있는 루테튬의 히드ريد착물은 [ReH<sub>9</sub>]<sup>-2,4</sup>, [PtH<sub>4</sub>]<sup>2,12</sup>, [FeH<sub>6</sub>]<sup>-4,13</sup>와 같은 homoleptic 착물은 현재까지 합성이 보고된 바 없으며 대부분이 CO, PR<sub>3</sub> 혹은 시클로펜타디에닐(Cp)기 등을 안정화 리간드로 가지고 있다. Cp기를 리간드로 가지는 opensandwich형 루테튬착물로서는 CpRu(PR<sub>3</sub>)(CNBu)<sup>14</sup>, CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>15</sup>, CpRu(PPh<sub>3</sub>)H<sub>3</sub><sup>16</sup> 등의 착물이 대표적으로 알려져 있으며, Cp환의 5원환상의 수소가 모두 메틸기로 치환되어 있는 Cp\*기( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)를 리간드로 가지는 히드ريد착물에 대

해서도  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PR}_3)_3\text{H}_3^{17}$ ,  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PR}_3)_2\text{H}^{18}$ ,  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}^{19}$  등의 착물이 합성되어 보고된 바 있다.

본 연구는 본 연구진의 선행연구에서 합성한  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}^{20}$  착물을 출발물질로 사용하여 이를 다양한 히드ريد화 시약( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiBEt}_3\text{H}$ )과 반응시켜  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{H}$ 형의 새로운 히드ريد착물을 합성하고, 합성한 이 착물의 반응성으로서 광조사 조건하에서 히드ريد착물의 리간드와 중수소화 용매인  $\text{C}_6\text{D}_6$ 사이의 H/D 교환반응을 검토하였다.

## 실 험

본 실험에서의 모든 조작은 진공라인을 이용한 Schlenk기법으로 행하였으며, 사용된 시약은 시판품 1급 또는 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, CO 가스는 구입하여 사용하였다. 또 반응에 사용된 모든 용매는 1급 시약을 문헌<sup>21</sup>에 따라 정제한 다음 용매 증류탑에 보관하였다가 사용 직전에 증류하여 사용하였다.

아르곤 가스는 200 °C로 가열하여 건조된 실리카겔로 충전된 관과 4 Å Molecular Siever로 충전된 관을 통과시켜 습기를 제거하여 사용하였고, 생성물 분리를 위해 사용된 관 크로마토그래피용  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 Merck Aluminium Oxide(Art.1097)을 사용하였다.

녹는점은 Gallenkamp Melting Point Apparatus를 사용하여 시료를 아르곤하에서 모세관에 넣어 봉한 상태에서 측정하였고, 원소분석은 일본 동경공업대학 자원화학연구소 원소분석실에 의뢰하였다. IR 스펙트라는 Perkin-Elmer 1320 적외선분광광도계를 사용하여 KBr disk법으로 4,000~600 $\text{cm}^{-1}$ 의 파장 범위에서 측정하였으며,  $^1\text{H}$  NMR 스펙트라는 JEOL FX-100 Spectrometer(100MHz)를 사용하여 내부 TMS 피크를 기준물질로하여 chemical shift  $\delta$ 값을 ppm단위로 보고하였다. 원료착물 [ $\text{Cp}^*\text{RuCl}_2$ ]<sup>22</sup>(1),  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2$ <sup>23</sup>(2),  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PR}_3)\text{Cl}_2$ <sup>24</sup>( $\text{PR}_3=\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Pcy}_3$ )(3a~3e)은 문헌에 따라 합성하였다.

**$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ (4a)의 합성.** 아르곤으로 치환된 Schlenk 반응관에  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2$ (3a)(0.271 g, 0.71 mmol)와 에탄올 20 mL를 가하고 교반하였다. 이 현탁액에 가스 도입관을 통하여 CO를 불어넣어 주면 다갈색의 반응계가 점차 황색으로 변하였다. 90분동안 반응시킨 뒤 반응 혼합물을 감압 하에

서 용매를 제거하고, 디에틸에테르를 전개용매로 사용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  관 크로마토그래피로 생성물을 분리 정제한 후 디에틸에테르로 재결정하여 착물(4a)를 황색의 프리즘상 결정으로 얻었다(0.143 g, 수율 54%).

**$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)\text{Cl}$ (4b)의 합성.** 착물(3b)(0.213 g, 0.50 mmol)와 에탄올 20 mL을 사용하여(4a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 디에틸에테르로 재결정하여 착물(4b)를 황색의 침상결정으로 얻었다(0.142 g, 수율 68%).

**$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Me})\text{Cl}$ (4c)의 합성.** 착물(3c)(0.365 g, 0.72 mmol)와 에탄올 15 mL을 사용하여(4a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후, 염화메틸렌-펜탄 혼합용매로 재결정하여 착물(4c)를 황색의 침상결정으로 얻었다(0.200 g, 수율 56%).

**$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (4d)의 합성.** 착물(3d)(1.301 g, 2.28 mmol)와 에탄올 20 mL을 가하고 교반하였다. 이 현탁액에 가스 도입관을 통하여 CO를 불어넣어 주면서 8시간 동안 환류하며 반응시킨 후, (4a)의 합성법과 같은 방법으로 처리하였다. 염화메틸렌-펜탄 혼합용매로 재결정하여, 착물(4d)를 황색의 침상결정으로 얻었다(0.901 g, 수율 70%).

**$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{Pcy}_3)\text{Cl}$ (4e)의 합성.** 문헌<sup>20</sup>과 같은 방법으로 합성하였다.

**$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{H}$ (5a)의 합성.** 아르곤으로 치환된 Schlenk 반응관에 착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ (4a)(0.163 g, 0.43 mmol)와 에탄올 20 mL을 가하고 교반하였다. 이 용액에 과량의  $\text{NaBH}_4$ 를 가하고 교반을 계속하면 맑은 황색의 반응계는 기포를 발생하면서 점차 백탁되었다. 4시간동안 반응을 진행시킨 후 감압 하에서 용매를 제거하고 펜탄으로 생성물을 추출(20 mL×2회)하였다. 이 추출액을 감압 하에서 농축하고 디에틸에테르를 전개 용매로 사용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  관 크로마토그래피에서 생성물을 분리 정제한 후 용매를 제거하여 착물(5a)를 황색의 오일상으로 얻었다(0.125 g, 수율 86%).

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 2890, 1890, 1730, 1412, 1370, 1270, 1250, 1072, 1020, 935

$^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ 기준);

$\delta$  1.91(s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ )

$\delta$  1.13(d, 9H, P- $\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{PH}}=9.4\text{Hz}$ )

$\delta$  -11.82(d, 1H, Ru-H,  $^2J_{\text{PH}}=38.7\text{Hz}$ )

원소 분석;  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{OPRu}$ 으로

계산치 C; 45.17, H; 8.12

분석치 C; 44.88, H; 7.86

**Cp\*Ru(CO)(PEt<sub>3</sub>)H(5b)의 합성.** 착물(4b)(0.230 g, 0.55 mmol)와 NaBH<sub>4</sub> 과량 및 에탄올 20 mL을 사용하여 착물(5a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시켜 처리한 결과 착물(5b)를 황색의 오일상으로 얻었다(0.165 g, 수율 78%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>); 2950, 2895, 1890, 1450, 1410, 1370, 1245, 1020, 750, 730

<sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TMS기준);

δ 1.91(s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)

δ 1.04(dt, 9H, P-C-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=7.0Hz)

δ 1.23(dq, 6H, P-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=8.5Hz)

δ -11.84(d, 1H, Ru-H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=35.8Hz)

원소 분석; C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>OPRu으로

계산치 C; 53.25, H; 8.15

분석치 C; 53.08, H; 7.92

**Cp\*Ru(CO)(PMePh<sub>2</sub>)H(5c)의 합성.** 착물(4c)(0.210 g, 0.42 mmol)와 에탄올 20 mL 및 과량의 NaBH<sub>4</sub>를 사용하여(5a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시키고 처리하여 착물(5c)를 황색의 오일상으로 얻었다(0.149 g, 수율 75%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>); 3050, 2950, 2850, 1900, 1475, 1430, 1270, 1300, 1275, 1300, 1250, 1175, 1085, 1060, 1020, 870, 790, 715, 690

<sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TMS기준);

δ 1.76(s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)

δ 1.95(d, 3H, P-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=9, 4Hz)

δ 7.02~7.71(m, 10H, P-Ph)

δ -11.22(d, 1H, Ru-H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=35.3Hz)

원소 분석; C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>OPRu으로

계산치 C; 61.92, H; 6.28

분석치 C; 62.08, H; 6.07

**Cp\*Ru(CO)(PPh<sub>3</sub>)H(5d)의 합성.** 착물(4d)(0.200 g, 0.36 mmol)와 NaBH<sub>4</sub> 과량 및 에탄올 20 mL을 사용하여(5a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시키고 처리하여 착물(5d)를 황색의 오일상으로 얻었다(0.082 g, 수율 43%).

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>); 3140, 2950, 2900, 1910, 1475, 1430, 1370, 1300, 1250, 1180, 1080, 1020, 790, 735, 690

<sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TMS기준);

δ 1.43(s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)

δ 6.60~6.80(m, 15H, P-Ph)

δ -11.06(d, 1H, Ru-H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=35.2Hz)

원소 분석; C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>OPRu으로

계산치 C; 63.53, H; 6.36

분석치 C; 64.02, H; 6.52

**Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5e)의 합성.** <합성법-1, NaBH<sub>4</sub>와의 반응> 착물(4e)(0.410 g, 0.70 mmol)와 에탄올 40 mL 및 과량의 NaBH<sub>4</sub>를 사용하여(5a)의 합성법과 같은 방법으로 반응시켜 처리한 후 디에틸에테르로 재결정하여 착물(5e)를 황색 프리즘상의 결정으로 얻었다(0.320 g, 수율 83%).

<합성법-2, LiAlH<sub>4</sub>와의 반응> 착물(4e)(0.420 g, 0.72 mmol)와 디에틸에테르 20 mL를 가하고 교반하였다. 이 용액을 한제(메탄올-드라이아이스)로서 저온으로 만든 다음, 과량의 LiAlH<sub>4</sub>를 가하여 교반하면서 실온으로 승온시키고 3시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물을 여과하고, 여액을 냉각시킨 상태에서 에탄올 약 2 mL를 가하여 실온에서 1시간 교반하였다. 반응 후, 감압하에서 용매를 제거하고 생성물을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 관 크로마토그래피로 정제하고 디에틸에테르로 재결정하여 착물(5e)를 황색 프리즘상의 결정으로 얻었다(0.270 g, 수율 69%).

<합성법-3, LiBEt<sub>3</sub>H와의 반응> 착물(4e)(0.200, 0.34 mmol)와 THF 20 mL를 넣고 교반하였다. 이 용액을 한제(메탄올-드라이아이스)로서 저온으로 만든 다음 과량의 LiBEt<sub>3</sub>H를 가하고 실온으로 천천히 승온시키면서 3시간 반응시킨 뒤 반응 혼합물을 여과하고 감압하에서 용매를 제거한 다음, 펜탄을 가하여 생성물을 추출(30 mL×2회)이었다. 이 추출액을 감압 하에서 농축한 뒤 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 관 크로마토그래피로 생성물을 분리 정제한 후 디에틸에테르 포화용액으로 재결정하여 착물(5e)를 황색 프리즘상의 결정으로 얻었다(0.152 g, 수율 79%).

<합성법-4, NaOMe와의 반응> 금속 Na(약 0.5 g, 21.7 mmol)에 메탄올 20 mL를 가하고 반응시켜 합성한 NaOMe-용액 20 mL에 착물(4e)(0.200 g, 0.34 mmol)을 가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 반응 혼합물을 여과하고 감압 하에서 용매를 제거한 다음 펜탄을 가하여 생성물을 추출(30 mL×2회)하였다. 이 추출액을 감압 하에서 농축한 뒤 알루미늄 관 크로마토그래피를 이용하여 생성물을 분리 정제한 후 디에틸에테르 포화용액으로 재결정하여 착물(5e)를 황색

프리즘상의 결정으로 얻었다(0.150 g, 수율 79%).

mp: 130 °C

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2900, 2830, 1975, 1915, 1885, 1435, 1365, 1250, 1160, 1090, 1060, 1010, 875, 835, 780, 720.

<sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TMS기준);

δ 1.99(s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)

δ 1.97~1.17(m, 33H, P-Cy)

δ-11.93(d, 1H, Ru-H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=34.0Hz)

원소 분석; C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>OPRu으로

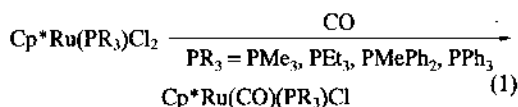
계산치 C; 63.82, H; 9.05

분석치 C; 63.51, H; 8.85

### 결과 및 고찰

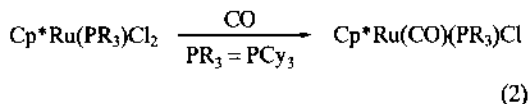
**출발물질 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4)의 합성.** 본 연구의 히드ريد착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)H(5a~5e)를 합성하기 위하여 출발물질로 사용된 물질은 이 착물에 대응하는 염화물인 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4a~4e, PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>)착물이었다. 이 착물은 본 연구진이 선행연구에서 합성한 착물로 3가 카르보닐착물 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)를 대응하는 PR<sub>3</sub>와 반응시켜 합성한다. 그러나 착물(2)의 생성 수율이 47%정도 밖에 되지 않아 높은 수율로 합성되어 지는 3가 포스핀착물착물 Cp\*Ru(PR<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(3)을 CO와 반응시키는 방법을 검토하였다.

Cp\*Ru(PR<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(3)의 에탄올 현탁액에 기체 CO를 붙여넣으면 PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>인 경우에는 적갈색의 반응계가 황색으로 변하면서 실온에서 쉽게 반응이 일어나지만, PR<sub>3</sub>=PPh<sub>3</sub>일 경우에는 실온에서는 거의 반응이 일어나지 않고 환류 조건에서만 반응이 진행되었으며, PR<sub>3</sub>=PCy<sub>3</sub>일 경우에는 장시간 환류 조건에서 반응을 시켜도 반응이 전혀 진행되지 않았다(식 1).



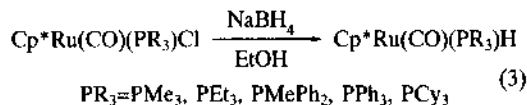
이러한 사실은 3가 포스핀착물 Cp\*Ru(PR<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(3)에서 PR<sub>3</sub>의 입체효과 때문이라고 생각된다. 즉, 착물(3)의 중심금속인 루테늄 주위에는 입체적으로 매우 bulky한 Cp\*리간드가 있고 여기에 PR<sub>3</sub>까지 bulky하

면 시약인 CO가 중심 금속에 접근하기 어려워 반응하기 어렵게 되기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 연구의 출발물질 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4)에서 PR<sub>3</sub>=PCy<sub>3</sub>의 경우에는 3가 카르보닐착물 Cp\*Ru(CO)Cl<sub>2</sub>(2)를 PR<sub>3</sub>와 반응시켜 합성하였다(식 2).



합성한 착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4)은 모두 황색의 침상 혹은 프리즘상의 결정으로 얻어졌으며, IR, <sup>1</sup>H-NMR 을 비롯한 mp, 원소분석 등의 데이터는 이미 전보<sup>2)</sup>에서 보고하였다.

**히드ريد착물 Cp\*(CO)(PR<sub>3</sub>)H(5)의 합성.** 출발물질 Cp\*Ru(CO)(PMe<sub>3</sub>)Cl(4a) 착물의 에탄올 용액에 과량의 NaBH<sub>4</sub>를 가하고 교반을 계속하면 황색의 반응계는 기포를 발생하면서 점차 백탁되어 갔다. 반응 후 감압하에서 용매를 제거하고, 펜탄으로 생성물을 추출한 뒤, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 관 크로마토그래피로 생성물을 분리 정제한 후 용매를 제거하여 히드ريد착물 Cp\*Ru(CO)(PMe<sub>3</sub>)H(5a)를 황색의 오일상으로 얻었다. 비슷한 조건하에서 전자적, 입체적 성질이 다양한 PR<sub>3</sub>를 리간드로 가지는 일련의 클로로착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4b~4e)(PR<sub>3</sub>=PEt<sub>3</sub>, PMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>)를 에탄올 용매중에서 NaBH<sub>4</sub>와 반응시켜 대응하는 히드ريد착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)H(5b~5e)를 모두 높은 수율로 얻어 낼 수 있었다(식 3).



Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4)착물과 NaBH<sub>4</sub>와의 반응은 용매의 영향을 크게 받아, 에탄올과 같은 프로톤성 용매중에서는 히드ريد착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)H(5)가 쉽게 생성되지만, 디에틸에테르 용매중에서는 반응이 전혀 진행되지 않았다.

얻어진 히드ريد착물은 PR<sub>3</sub>=PCy<sub>3</sub>인 착물(5e) 이외에는 -50 °C에서는 고체상태였으나 실온에서는 오일상태였다. 이들 착물들은 공기에 노출시키면 곧 흑색으로 변할 정도로 공기 및 습기에 민감하였다. 따라서 <sup>1</sup>H NMR 측정용 용매인 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>는 사용 직전에 아르곤 하에서 trap - to - trap으로 탈기하여 사용하였

Table 1. Elemental analysis, yields, selected <sup>1</sup>H NMR, and IR Data for Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H(5)

Compound		yield (%)	<sup>1</sup> H NMR <sup>a</sup>		Elemental analysis <sup>c</sup> (%)			IR <sup>d</sup> ν(CO), cm <sup>-1</sup>
No.	PR <sub>3</sub>		C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	Ru-H <sup>b</sup>	C	H		
(5a)	PMe <sub>3</sub>	86	1.91	-11.82 (38.7)	44.88 (45.17)	7.86 (8.12)	1,890	
(5b)	PEt <sub>3</sub>	78	1.91	-11.84 (35.8)	53.08 (53.25)	7.92 (8.15)	1,890	
(5c)	PPh <sub>2</sub> Me	75	1.76	-11.22 (36.3)	62.08 (61.92)	6.07 (6.28)	1,900	
(5d)	PPh <sub>3</sub>	43	1.43	-11.06 (35.2)	64.02 (63.53)	6.52 (6.36)	1,910	
(5e)	PCy <sub>3</sub>	83	1.99	-11.93 (34.0)	8.85 (9.05)	8.85 (9.05)	1,885	

<sup>a</sup> Chemical shifts are in ppm relative to SiMe<sub>4</sub> AT 100 MHz and 25 °C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>b</sup>

<sup>c</sup> Calculated values in parentheses <sup>d</sup> Measured in KBr

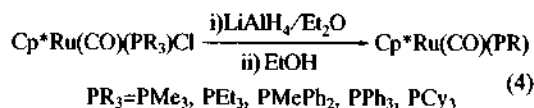
고, IR 측정용 KBr은 가열하면서 진공 건조시켜 사용하였다. 본 연구에서 NaBH<sub>4</sub>와 반응시켜 합성한 착물(5a-5e)의 수율, IR, <sup>1</sup>H NMR 및 원소분석 데이터를 Table 1에 나타내었다.

이들 착물의 IR 스펙트럼에서는 C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>기와 PR<sub>3</sub>기에 기인하는 흡수와 함께 1,885~1,920 cm<sup>-1</sup>사이에서 큰 CO의 흡수가 1개 관찰되었으며, Ru-H의 신축 진동에 기인하는 흡수는 착물(5e)를 제외한 착물(5a-5d)에서는 CO 흡수와 함께 중첩되어 관찰되지 않았다. PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>인 Cp\*Ru(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H(5a)착물의 IR 스펙트럼에서는 1,890 cm<sup>-1</sup>에 큰 흡수가 관찰되는데, 이 흡수가 ν<sub>CO</sub>인지 ν<sub>Ru-H</sub>인지를 구별하기 위하여 NaBH<sub>4</sub> 대신에 NaBD<sub>4</sub>를 사용하여 중수소로 표시한 deuteride 착물 Cp\*Ru(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>D(5a-d<sub>1</sub>)을 합성하여 그 IR 스펙트럼을 히드ريد착물(5a)와 비교한 결과 (5a-d<sub>1</sub>)착물에서도 1,890 cm<sup>-1</sup>의 큰 흡수는 전혀 변화없이 그대로 관찰되는 사실로부터 이 흡수는 ν<sub>CO</sub>에 기인하는 흡수라는 사실을 확인할 수 있었고, 또 PR<sub>3</sub>=PCy<sub>3</sub>인 착물(5e)의 경우에는 1,915 cm<sup>-1</sup>에 작은 흡수와 1,885 cm<sup>-1</sup>에 큰 흡수가 관찰되는데, deuteride 착물(5e-d<sub>1</sub>)이 되면 1,915 cm<sup>-1</sup>의 작은 흡수는 완전히 없어지고 대신 ν<sub>Ru-D</sub>에 해당되는 1,330 cm<sup>-1</sup>에 새로운 흡수가 생성되었으며 1,885 cm<sup>-1</sup>의 큰 흡수는 변화가 없었다. 이러한 사실로부터 1,915 cm<sup>-1</sup>의 작은 흡수는 ν<sub>Ru-H</sub>에 기인하는 흡수로, 1,885 cm<sup>-1</sup>의 큰 흡수는 ν<sub>CO</sub>에 기인한 흡수로 귀속시킬 수 있었다.

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 용매중에서 측정된 히드ريد 착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H(5)의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서는 δ 1.4~1.9 ppm 사이에 C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>기가 나타났고, 루테튬에 결합하고 있는 히드ريد 리간드의 <sup>1</sup>H는 δ -11~-12 ppm에서 <sup>31</sup>P과의 짝지움에 의해 이중선(<sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=35~39 Hz)으로 관찰되었다. 히드ريد 리간드의 chemical shift(δ -

11~-12 ppm)는 유사한 구조의 Cp\*Ru(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>18</sup>착물(δ=-13.8~-12.7 ppm)의 그것에 비해 저자장 측에서 관찰되는데 이것은 CO의 backdonation이 PR<sub>3</sub>보다 강하여 중심금속의 전자 밀도를 낮춘 결과라고 생각된다. 또 Table 1에서 알수 있듯이 PR<sub>3</sub>의 치환기의 종류에 따라서는 chemical shift가 이동하고 있는데 Tolman<sup>25</sup>이 보고한 PR<sub>3</sub>의 전자공여성의 크기,<sup>42</sup> 즉 PPh<sub>3</sub> < PPh<sub>2</sub>Me < PMe<sub>3</sub> < PEt<sub>3</sub> < PCy<sub>3</sub>의 순서로 고자장 쪽으로 이동되고 있다. 이것은 PR<sub>3</sub>의 전자공여성 때문에 전자밀도가 높은 루테튬에 결합하고 있는 히드ريد 리간드가 되기 때문이라 생각된다.

본연구의 히드ريد착물 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H(5)는 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4)착물을 출발물질로 사용하여 LiAlH<sub>4</sub>와의 반응에 의해서도 합성된다. Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4)의 디에틸에테르 용액에 과량의 LiAlH<sub>4</sub>를 가하고 교반하면 황색의 반응계는 점차 탈색되어 가며 그 후 에탄올을 가하고 교반을 계속한다. 반응 후, 감압하에서 용매를 완전히 제거하고 펜탄으로 생성물을 추출한 뒤 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 관 크로마토그래피로 생성물을 정제하면 식(3)의 반응과 마찬가지로 히드ريد착물(5)가 좋은 수율로 얻어진다(식 4).

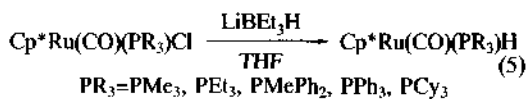


이 반응에서 특이한 사실은 원료착물(4)과 LiAlH<sub>4</sub>를 반응시킨 후 에탄올을 가하기 전의 상태에서 용매를 제거하고 펜탄 추출하여 얻어진 물질을 IR과 <sup>1</sup>H NMR 을 측정한 결과 PR<sub>3</sub>=PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>Me, PPh<sub>3</sub>의 경우에는 히드ريد 착물(5a-5d)와 동일 하였으나, PR<sub>3</sub>=PCy<sub>3</sub>인 경우에는 착물(5e)가 아닌 구조 미정의 중간체가 얻어졌다. 이 구조 미정의 중간체

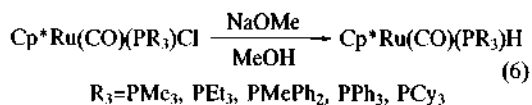
는 에탄올을 가하거나 알루미늄 칼럼을 통과 시키면 히드ريد착물(5e)로 변환되었다.

전이금속 halide착물을 히드ريد화 시약인  $\text{NaBH}_4$  나  $\text{LiAlH}_4$ 와 반응시켜 전이금속 히드ريد착물을 합성할 때 가끔 중간체인 borohydride착물(M-H-B) 혹은 aluminohydride착물(M-H-Al)이 얻어지는 경우가 알려져 있다. borohydride착물의 경우에는 합성에 비교적 많이 알려져 있고 또 구조적으로도 현재 잘 설명되어 있어 현재  $\text{BH}_4^-$  리간드가 전이금속에 한자리 리간드,<sup>26</sup> 두자리 리간드,<sup>27</sup> 3자리 리간드<sup>28</sup>의 배위양식이 알려져있는 반면 aluminohydride 착물의 경우에는 합성에 자체가 매우 희소하고 구조적으로도  $\text{M}(\mu\text{-H})_2\text{Al}$ 종만이 보고<sup>29</sup>되어 있는 상황이다. 18 전자법칙을 만족하는 본 연구의 중간체의 구조를 추측하면 지금까지 전혀 보고된 바 없는  $\text{Ru}(\mu\text{-H})\text{AlH}_3$  배위양식을 가지는  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PCy}_3)(\mu\text{-H})\text{AlH}_3]_x$ 구조일 가능성이 있어 이 착물의 구조결정을 시도하였으나 고체 상태에서 공기중에 노출시키면 발화할 정도로 공기 및 습기에 민감하여 실패하였다.

또, 히드ريد착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{H}(5)$ 는  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}(4)$ 의 THF용액에 super hydride인  $\text{LiBEt}_3\text{H}$ 를 가하여 반응시켜도 합성된다(식 5). 식(4)의 반응과는 다르게 에탄올이나  $\text{Al}_2\text{O}_3$  칼럼을 통과시키지 않아도 착물(5e)의 중간체가 얻어지지 않고 바로 착물(5e)가 얻어졌다.



히드ريد착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{H}(5)$ 는  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}(4)$ 을 물발물질로 이용하여 히드ريد화시약과의 반응에 의해 합성될 뿐 만 아니라  $\text{NaOMe}$ 와의 반응에 의해서도 합성되었다(식 6). 이 반응은  $\text{MeO}^-$ 이 착물(4)에 친핵공격을 하여  $\text{Cl}^-$ 와 치환반응하여 alkoxo착물이 형성되고, 이  $\text{OMe}$  리간드가  $\beta$ -수소제거반응에 의해 히드ريد 착물이 형성된 것이라 생각된다.



#### 히드ريد착물의 광반응에 의한 H/D 교환반응.

본 연구에서 합성한 히드ريد착물  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{H}(5)$ 의 반응성으로서 광반응에 의한 H/D 교환반응

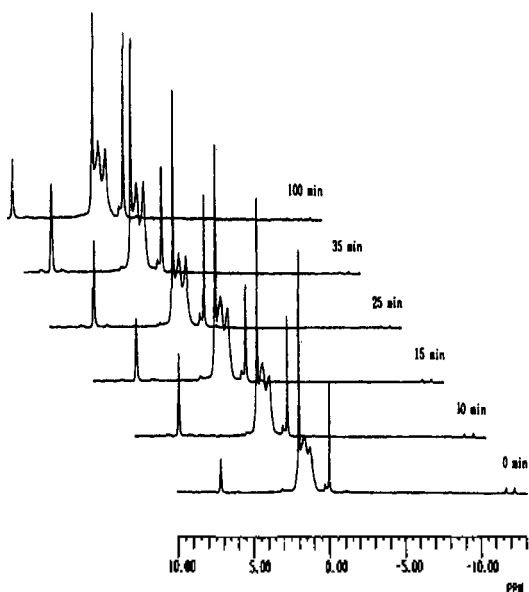
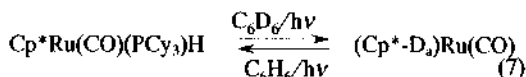


Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra (100MHz) for complex (5e) at  $25^\circ\text{C}$  under irradiation of UV light.

을 검토하였다. 약 10 mg의 다양한 히드ريد착물(5a~5e)과 약 0.5 mL의  $\text{C}_6\text{D}_6$ 를 각각의 NMR sample tube에 가하여 녹인 다음 밀봉하고 실온에서 고압수은등(125 W)을 사용하여 광반응을 행하였다.  $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3$ 인 히드ريد착물(5a~5d)은 2시간까지 광조사를 하여도 전혀 반응이 관찰되지 않았으나,  $\text{L} = \text{PCy}_3$ 인 착물(5e)의 경우에는 반응이 일어나 광조사 시간에 따른 착물(5e)의 반응을  $^1\text{H}$ -NMR로 추적하여 그 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 광조사 35분 후에는  $\text{Cp}^*$  기 및  $\text{Ru-H}$ 의 피크는 감소해 가고,  $\delta$  7.2 ppm 부근의  $\text{C}_6\text{D}_6$ 용매중에 포함되어 있는 소량의  $\text{C}_6\text{H}_6$ 의 피크는 크게 증가되어 가며, 광조사 100분 후에는  $\text{Ru-H}$ 의 피크는 거의 없어지게 된다.  $\text{C}_6\text{D}_6$  용매중에서 착물(5e)의 광반응에 의한 생성물은 용매인  $\text{C}_6\text{D}_6$ 와 히드ريد착물의 리간드( $\text{Cp}^*, \text{PCy}_3, \text{Ru-H}$ )사이의 H/D교환 반응의 결과물질인  $(\text{Cp}^*-\text{D}_9)\text{Ru}(\text{CO})(\text{PCy}_3-\text{D}_6)\text{D}(5e-\text{d}_x)$ 라고 추측된다. 또  $\text{C}_6\text{D}_6$  용매중에서 35분간 광반응시켜 중수소로 치환된 착물(5e-d<sub>x</sub>)의 용매를 제거하고  $\text{C}_6\text{H}_6$  중에서 35분간 광조사를 시키면 원래의 착물(5e)가 재생되었다(식 7).



광반응 생성물(5e-d<sub>x</sub>)의 IR 스펙트럼을 착물(5e)의 IR 스펙트럼과 비교해 보면 Cp\*기 및 PCy<sub>3</sub>의 C(sp<sup>3</sup>)-H의 신축진동에 기인한 2,900 cm<sup>-1</sup>의 흡수는 강도가 감소되어 있고 동시에 C(sp<sup>3</sup>)-D의 신축진동에 기인하는 새로운 흡수가 2,160 cm<sup>-1</sup>에서 관찰됨으로서 Cp\*기와 PCy<sub>3</sub>의 수소 역시 반응에 관여하여 중수소로 치환되었음을 확인할 수 있었다.

H/D 교환반응의 기구는 히드ريد착물(5e)의 광조사에 의해 생성된 배위불포화종을 경유하여 진행된 것으로 생각되는데 본 연구의 Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5e) 착물의 경우에는 2전자 공여성 리간드로서 CO와 PCy<sub>3</sub>를 동시에 가지고 있어 배위불포화종은 광조사에 의해 CO가 해리하여 생성된 "Cp\*Ru(PCy<sub>3</sub>)H"와 PCy<sub>3</sub>가 해리하여 생성된 "Cp\*Ru(CO)H"의 2가지 가능성이 있었다. 그러나 16전자의 이 배위불포화종은 분리되어 얻어지지 않고 스펙트로적인 수단으로도 관찰되지 않으므로 배위불포화종을 조사하기 위하여 Schlenk반응관 속에서 착물 Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5e)의 Et<sub>2</sub>O용액에 광조사를 하면서 가스도입관을 통해 CO를 70분 동안 주입시킨 후 생성된 반응혼합물을 <sup>1</sup>H NMR로 분석한 결과 Cp\*Ru(CO)<sub>2</sub>H와 Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H가 10:1의 비율로 존재하였다. 이 반응은 광조사 없이 같은 반응시간 동안 환류

하면서 CO를 주입시키면 히드ريد착물(5e)만이 회수 될 뿐 반응이 전혀 일어나지 않았으므로 광반응에 의한 배위불포화종이 CO에 의해 안정화되어 포획된 것이라고 생각할 수 있었다. 따라서 PCy<sub>3</sub>가 해리하여 "Cp\*Ru(PCy<sub>3</sub>)H"의 배위불포화종이 생성되는 반응이 주반응이라 생각된다.

Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5e)착물이 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>용매 중에서 광조사에 의해 H/D 교환반응을 일으키는 반응기구는 분자내- 및 분자간-을 포함하는 매우 복잡한 반응이라 생각되며 그 주반응인 Ru-H와 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>사이의 H/D 교환반응기구는 Fig. 2에 나타내었다.

즉, Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5e)착물은 광조사에 의해 PCy<sub>3</sub>가 해리하여 16전자의 배위불포화종 "Cp\*Ru(CO)H"이 생성되고[A], 여기에 용매인 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>가 루테늄에 η<sup>2</sup>-π-배선 형태로 배위한 다음[B], C-D결합의 산화성 첨가반응[C], C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>와 D의 환원성 제거반응[D]을 일으키는 기구이다. Os착물에서는 pyrrole이 η<sup>2</sup>-배위형태로 분리되어 얻어진 예<sup>30</sup>가 알려져 있다.

또, Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5e)착물의 Cp\*기와 PCy<sub>3</sub>기의 수소가 중수소로 치환 되는 것은 분자내의 cyclometallation[X]과 orthometallation[Y]으로 쉽게 설명이 가능하다. 이와 유사한 metallacyclobutane 중간체로서는 RuH<sub>4</sub>(PiPr<sub>3</sub>)착물<sup>31</sup>, (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)RuH<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)<sup>32</sup>착물에 의한 H/D교환반응에서도 제안된 바 있다.

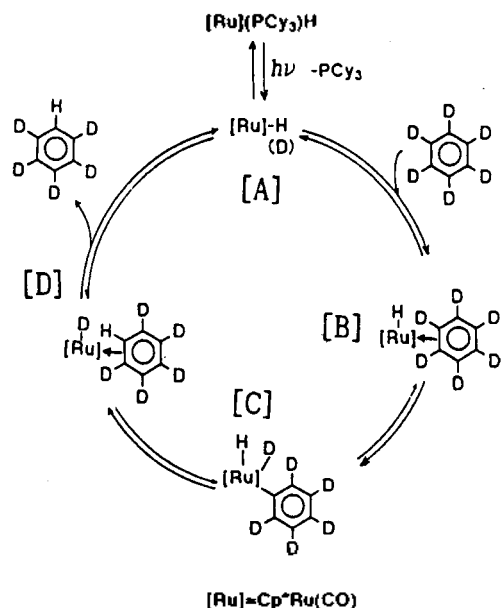
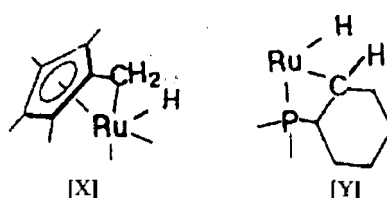


Fig. 2. Mechanism of H/D exchange reaction between hydride ligand and solvent by UV irradiation.



본 연구의 H/D 교환반응에서 중수소원으로써 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 대신에 D<sub>2</sub>를 사용하여도 H/D 교환반응이 일어나는지의 여부를 조사하기 위하여 중수소화된(Cp\*-D<sub>5</sub>)Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>-D<sub>5</sub>)D(5e-d<sub>x</sub>)착물의 디에틸에테르용액을 H<sub>2</sub> 존재하에서 광반응을 시킨 결과 Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5e)로 대부분 전환되는 사실로부터 Cp\*Ru(CO)(PCy<sub>3</sub>)H(5e)은 D<sub>2</sub>와도 광반응에 의해 H/D교환반응이 진행할 것으로 추측할 수 있었다.

## 결론

본 연구에서는 Cp\*Ru(CO)(PR<sub>3</sub>)Cl(4) 착물을 출발물질로 사용하여 다양한 히드ريد화 시약 혹은 NaOMe

와의 반응에 의해  $Cp^*Ru(CO)(PR_3)H(5)$ ,  $PR_3=PMe_3$ ,  $PEt_3$ ,  $PMePh_2$ ,  $PPh_3$ ,  $PCy_3$ 형의 루테튬의 히드ريد착물을 합성하였다. 이 반응은  $PR_3$ 가  $PMe_3$ 에서부터  $PCy_3$ 까지 입체적인 크기에 제한받지 않고 모두 높은 수율로서 얻어져 매우 편리한 합성법이라 생각된다.

얻어진 히드ريد착물 중  $Cp^*Ru(CO)(PCy_3)H(5e)$  착물의 경우에는 광조사에 의해 16전자 배위불포화종이 발생되기 때문에 앞으로 이를 이용한 다양한 합성과 촉매반응이 기대되어 진다.

본 연구는 '96학년도 동의대학교 학술연구비의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

- Hieber, W.; Leutert, F. *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 360.
- Winkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3421.
- Chart, J.; Duncanson, L. A.; Show, B. L. *Prog. Chem. Soc.* **1957**, 343.
- Abrahams, S. C.; Ginsberg, A. P.; Knox, K. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 558.
- (a) Pennella, F. *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *16*, 51. (b) Porter, R. A.; Shriver, D. F. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 41. (c) Head, R. A.; Nixon, J. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 193. (d) Massonneau, V.; Moux, L. L.; Simonneaux, G. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 269.
- (a) Ewing, D. F.; Hudson, B.; Webster, D. E.; Wells, P. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1287. (b) Shunn, R. A. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2567.
- Sanchez-Delgado, R. A.; Bradley, J. S.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 399.
- (a) Watanabe, H.; Aoki, M.; Sakurai, N.; Watanabe, K.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, C<sub>1</sub>. (b) Marciniak, B.; Gulinski, J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 349.
- Komiya, S.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 101.
- (a) Janowicz, A. H.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352. (b) Hoyano, J. K.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723. (c) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245. (d) Rothwell, I. P. *polyhedron* **1985**, *4*, 177.
- Bautista, M.; Eare, K. A.; Morris, R. H.; Sella, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3780.
- Broger, W.; Muller, P.; Schmitz, D.; Spiittank, H. *Z. Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *516*, 35.
- Didisheim, J. J.; Zolliker, P.; Yvon, K.; Fischer, P.; Schefer, J.; Gubelmann; Williams, A. F. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1953.
- Bruce, M. I.; Wallis, R. C. *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 209.
- Wilczewski, T.; Bochenska, M.; Biernat, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 87.
- Davis, S. G.; Moon, S. D.; Simson, S. J.; Simson, S. J. *J. Chem. Soc.* **1983**, 1278.
- (a) Suzuki, H.; Lee, D. H.; Oshima, N.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1987**, *6*, 1569. (b) Suzuki, H.; Lee, D. H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2579.
- Lee, D. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, *36*, 2, 248.
- (a) King, R. G.; Iqbal, M. A.; King, A. D. Jr. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *53*, 171. (b) Nelson, G. O.; Summer, C. E. *Organometallics* **1986**, *5*, 1983.
- 이동환, 김승일, 전진희, 오영희, 감상규, 대한화학회지 투고중.
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1988; p 19.
- Oshima, N.; Suzuki, H.; Moro-Oka, Y. *Chem. Lett.* **1984**, 1161.
- 이동환, 김학구, 서대룡, 김병순, 대한화학회지, **1993**, *37*, 98.
- 이동환, 대한화학회지, **1992**, *36*, 248.
- Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953.
- (a) Kutal, C.; Grutsch, P.; Atwood, J. L.; Rogers, R. E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3558. (b) Takusagawa, F.; Fumagalli, A.; Koetzle, T. F.; Morse, K. W. Wei, C. W.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5165.
- Statler, J. A.; Wilkinson, G.; Thornton-pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1731.
- (a) Bird, P. H.; Churchill, M. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 403. (b) Palto, V.; Hedberg, K. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 590.
- (a) Gilorami, G. S.; Wilkinson, G.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6752. (b) Gilorami, G. S.; Haward, C. G.; Wilkinson, G.; Dawes, H. M.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 921. (c) Barron, A. R.; Hursthouse, M. B.; Motevalli, M.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 664. (d) Barron, A. R.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 287. (e) Barron, A. R.; Salt, J. E.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1329.
- Cordone, R.; Harman, W. D.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5969.
- Chaudret, B. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *268*, C33.
- Kletzin, V. H.; Werner, H. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 916.