

단 신

새로운 합성방법을 통한 *cis*-[CpZr(acac)₂Cl]의 합성 및 구조확인

尹錫丞* · 徐日煥 · 金銀喜 · 李三根*

충남대학교 자연과학대학 화학과

대전대학교 이과대학 화학과

(1999. 3. 26 접수)

The New Method of Synthesis and Structural Identification of *cis*-[CpZr(acac)₂Cl]

Soek Sung Yun*, IL-Hwan Suh, Eun Hee Kim, and Samkeun Lee*

Department of Chemistry and Department of Physics, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

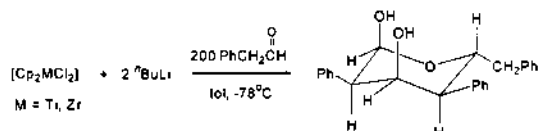
*Department of Chemistry, Taejon University, Taejon 300-716, Korea

(Received March 26, 1999)

4족 원소의 유기금속 및 무기 화합물은 유기 금속화합물의 합성 및 촉매화학의 발전에 중요한 역할을 해 오고 있다. 예를 들면 수소화 반응,¹ 수소포르밀첨가 반응,² 및 알켄의 중합반응³에서 촉매로 사용될 뿐만 아니라 여러 가지 치환체의 산화, 환원, 수소화 반응,⁴ C-C 결합 형성반응⁵ 및 수소금속첨가반응에서는 화학량적 시약으로 사용되는 등 그 응용범위가 광범위하다. 본 연구실에서는 전이금속 4족 메탈로센 착물을 촉매로 이용하여 실란을 탈수소 중합시키는 방법^{6,7}을 개발하면서부터 그룹 4 원소의 유기금속 및 무기 화합물의 합성과 이를 이용한 촉매활성에 큰 관심을 가져왔다.

최근에는 [Cp₂MCl₂](M=Ti, Zr)와 2BuLi의 반응으로부터 생성되는 "Cp₂M"⁸⁻¹⁰을 이용하여 phenylacetaldehyde를 촉매적으로 활성화시켜 5-benzyl-1,3-dihydroxy-2,4-diphenyl pyran의 한가지 이성질체를 선택적으로 합성할 수 있는 반응을 보고한바 있다 (Scheme 1).¹¹

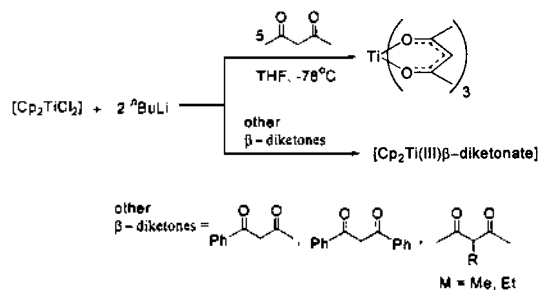
또한 위의 방법으로 합성한 "Cp₂Ti"와 2,4-pentanedione의 정량반응으로부터 티타늄에 배위 되어 있



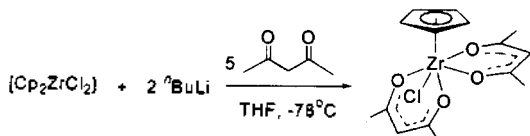
Scheme 1.

는 Cp 리간드가 전부 acetylacetonate로 치환된 [Ti(III)(acac)₃]를 분리하여 결정구조를 보고한바 있으며,¹² 2,4-pentanedione보다 입체적으로 부피가 큰 β-diketone과 "Cp₂Ti"의 반응으로 티타노센(III) β-diketoneate 화합물을 합성하여 이를 분리하여 결정구조를 밝힌바 있다(Scheme 2).¹³

본 연구에서는 [Cp₂ZrCl₂]와 2BuLi의 반응으로부터 형성된 "Cp₂Zr"을 2,4-pentanedione과 반응시키면 [CpZr(acac)₂Cl]이 높은 수득율로 합성됨을 보고하고자 한다. Zirconocene dichloride, [Cp₂ZrCl₂]와 2 당량의 BuLi를 가하여 생성되는 "Cp₂Zr" 용액에 5 당량의 2,4-pentanedione을 첨가하여 상온에서 교반시키면 흰색의 고체가 생성된다. 휘발성 물질을 제거하고 톨루엔에 가용한 물질을 추출하고 농축한 후 냉각하면 무명한 결정이 생성된다. 이 결정을 분광학 및 결정학적으로



Scheme 2.



로 구조를 분석한 결과 $[\text{CpZr}(\text{acac})_2\text{Cl}]$ 임을 알 수 있었다(Scheme 3).

이 화합물의 단 결정 분자구조는 이미 보고된 단결정 분자구조와 같았다.¹⁴ 화합물의 구조는 Cl 원자와 Cp 고리가 서로 시스 위치에 있고 Zr 원자는 Cl, O(1), O(8), O(14)으로 이루어지는 수평면으로부터 0.4561(21)Å 위로 벗어난 일그러진 정팔면체 구조를 하고 있다.

이 화합물은 용액상에서의 구조적 특이성 때문에 많은 연구가 보고된바 있다.¹⁶ 본 연구실에서 이 화합물에 BuLi를 첨가하여 생성된 혼합물의 촉매적 활성을 연구한 결과 이 혼합물은 알데히드에 대하여 O-silylation 반응이 매우 효율적으로 진행되며,¹⁷ 다른 촉매 반응에 촉매로서 응용할 수 있는 잠재력을 가지고 있다고 판단된다. 문헌에 보고된 이 화합물의 합성방법은 반응 중에 생성되는 HCl을 제거하기 위하여 낮은 압력에서 가열(60-100°C) 하거나, triethylamine을 첨가하여 반응 중 생성되는 HCl을 제거하여야 한다.^{14,16} 그러나 본 연구실에서 발견한 $[\text{CpZr}(\text{acac})_2\text{Cl}]$ 의 합성방법은 매우 간단하면서도 수득율(96%)이 매우 높아 효율적인 합성방법이라 판단된다. 현재 이 화합물의 합성정도에 대한 연구가 진행중이며, " Cp_2HF "과 2,4-pentanedione를 포함한 다양한 β -diketone들과의 연구가 진행중이다.

모든 실험과정은 질소분위기에서 이루어졌으며 사용한 용매는 모두 표준 정제방법을 이용하여 정제하였다. 사용된 시약은 모두 Aldrich제 특급시약을 사용하였으며 합성과정은 vacuum line에서 Schlenk technique을 이용하여 진행하였다.

$[(\eta^5\text{-Cp})\text{Zr}(\text{acac})_2\text{Cl}]$ 의 제조. $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ (1.17g, 4.0 mmol)을 20 mL의 tetrahydrofuran(THF)에 용해한 후 온도를 -78°C 로 냉각하고 주사기로 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ 의 2배 당량에 해당하는 BuLi(8.0 mmol)을 천천히 가한다. 약 20분 정도 방치해두면 용액의 색깔이 투명한 노란색으로 변한다. 이 용액에 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ 의 5배 당량에 해당하는 2,4-pentanedione(2.05 mL, 20.0 mmol)을

가하고 상온에서 교반한다. 약 1시간이 지나면 연 노란색의 혼탁한 용액으로 변하며, 상온에서 12시간 정도 교반하면 흰색의 고체가 생성된다. 용액층의 휘발성 물질을 제거하면 흰색 고체가 생성된다. Glove box로 옮겨서 톨루엔에 녹인 후 Celite에 통과시켜 노란색의 투명한 액체를 얻는다. 이를 농축하여 -30°C 에 방치하면 무색 투명한 결정이 생성된다(1.5 g, 3.83 mmol, 96%).

$[(\eta^5\text{-Cp})\text{Zr}(\text{acac})_2\text{Cl}]$ 의 구조분석. 농축한 톨루엔용액을 -30°C 에서 방치하여 회절연구에 적합한 단결정을 얻었다. 적합한 단결정을 골라 에폭시 수지로 코팅하여 공기중의 수분이나 산소 등에 노출되어 오염되는 것을 방지하고, 가는 유리막대 끝에 고정하여 X-ray 회절 연구를 수행하였다.

모든 독립적인 회절자료는 Enraf-Nonous CAD4 diffractometer로 구하였으며, 주사 형식은 $\omega/2\theta$ 와 ω -scan width=(0.8+0.35 tan θ), $\theta_{\text{max}}=28^\circ$ 이다. 이 결정의 결정자료는 다음과 같다; monoclinic ($P2_1/n$) with $a=8.4165(15)\text{\AA}$, $b=15.580(3)\text{\AA}$, $c=12.625(3)\text{\AA}$, $\beta=90.199(18)^\circ$, $V=1655.5(6)\text{\AA}^3$, $d_{\text{calc}}=1.565\text{ Mgcm}^{-3}$, $Z=4$ and $T=18^\circ\text{C}$. 구조해석은 직접법(Sheldrick, G. M. Acta Cryst. A46, 467-473, 1990)을 사용하였으며, 자료의 정밀화에는 SHELEX97(Sheldrick, G. M., Program for the Refinement of crystal structures, 1997, University of Göttingen, Germany)을 이용하였다. 수소원자는 계산된 위치에 놓은 다음 결합하고 있는 원자 위로 놓여지도록 허용하였다. 이때 2,4-pentanedione의 메틸 기의 수소들에 대해서는 $U_{\text{eq}}(\text{H})=1.3U_{\text{eq}}(\text{C})$ 로 나머지 수소들에 대해서는 $U_{\text{eq}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ 로 하였다. 이 단계에서 ($\pm hkl$) 4724 회절 자료, ($+hkl$) 2296 회절 자료 및 ($-hkl$) 2205 회절 자료를 각각 분리해서 결정구조 분석에 사용하였다. 그 결과 모든 세기자료 ($\pm hkl$)를 사용하였을 때 가장 좋은 표준편차(ESD)를 얻을 수 있었다. 특정 관찰 회절 $[F_o > 4\sigma(F_o)]$ 에 대한 최종 신뢰도는 $R=0.042$ 와 $\omega R=0.0987$ 로서 상당히 우수한 값이다.

본 연구는 한국과학재단 연구비(971-0306-049-2) 및 한국학술진흥재단 학술연구조성비(국제협력공동연구과제 1997-1999)의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 본 실험에서 측정된 X-ray 회절자료는 저자(서일환)로부터 구하실 수 있습니다.

인용문헌

1. Fisher, A. K.; Wilkinson G. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 149.
2. Watt, G. W.; Baye, L. K.; Drummond, F. O., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1138.
3. Salzmann J. J.; Moissmann, P. *Helv. Chim. Acta.* **1967**, 50, 1831.
4. Clauss K.; Bestian, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 654, 8.
5. Razuvaev, G. A.; Latyaeva, V. N.; Vishinskaya, L. I.; Rabinovitch, A. M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 49, 441.
6. Aitken, C.; Harrod, J. F.; Gill, U. S. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1804.
7. Harrod, J. F.; Yun, S. S. *Organometallics* **1987**, 6, 1381.
8. Aitken, C.; Barry, J.-P.; Gauvin, F.; Harrod, J. F.; Malek, A.; Rousseau, D. *Organometallics* **1989**, 8, 1732.
9. (a) Kool, L. B.; Rausch, M. D.; Alt, H. G.; Herberhold, M.; Thewalt, U.; Wolf, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 394. (b) Negishi, E.; Cederbaum, F. E.; Takahashi, T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2829. (c) Corey, J. Y.; Zhu, X.-H.; Bedard, T. C.; Lange, L. D. *Organometallics* **1991**, 10, 924.
10. Morita, K.-I.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y. *Organometallics* **1993**, 12, 3748.
11. Yun, S. S.; Suh, I.-L.; Choi, S.-S.; Lee, S. *Chem. Lett.* **1998**, 985.
12. Yun, S. S.; Suh, I.-L.; Choi, S.-S.; Kim, T. H.; Lee, S. *J. Coord. Chem.* **1999**, 47, 315.
13. Yun, S. S.; Suh, I.-L.; Kim, E. H.; Lee, S. *Proc. Inorg. Chem. Symp., Div. Inorg. Chem., Korean Chem. Soc.* **1998**, 5, 85.
14. Stezowski, J. J.; Eick, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2890.
15. Brainina, E. M.; Freidlina, R. Kh.; Nesmeyanov, A. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1961**, 138, 1369.
16. Frazer, M. I.; Newton, W. E. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2137.
17. Yun, S. S.; Kim, E. H.; Lee, J.; Suh, I.-H.; Choi, S.-S.; Lee, S. *Proceedings of the First Korea-Italy Joint Symposium on Inorganic Chemistry* **1999**, 1, 46.