

Cyclic Voltammetry를 이용한 Boratabenzene의 산화반응 Mechanism 연구

신원상*

한국과학기술연구원, 생체과학연구부
(2002. 9. 24 접수)

The Study on the Mechanism for Oxidation Reaction of Boratabenzene by Cyclic Voltammetry

Ueon-Sang Shin*

Korea Institute of Science and Technology, P.O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea
(Received Sept. 24, 2002)

요 약 : Cyclic voltammetry를 이용하여 boratabenzene의 산화반응을 연구하였다. (η^6 -1-Methylboratabenzene) (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iron **3**을 모델분자로 하여 methanol 용매상에서 산화제 ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HgSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, AgCF_3SO_3 , FeCl_3)와 반응시킴으로써 mechanism을 조사하였다. Boratabenzene 고리에 *ortho* proton이, boron에는 methyl기가 그리고 nucleophile로서 methanol이 존재할 때 반응은 비가역적으로 진행되었다. 중간 전이단계로 [**3**]을 거치는 것으로 추측되며, 우선적으로 **6**과 **7**이 생성되었고, 그 다음 **6**은 **8**로, **7**은 **9**로 변환되어감을 알 수 있었다.

Abstract : The oxidation mechanism of boratabenzene was studied. As a model compound the ferrocene analogue (η^6 -1-Methylboratabenzene)(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)iron **3** was chosen. The complex underwent irreversible oxidation in the presence of *ortho* proton on the ring and a methyl group on the boron atom in methanol medium. Chemical oxidations with $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HgSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, AgCF_3SO_3 or FeCl_3 in MeOH gave, via a transition state [**3**], at first the derivatives **6** and **7**, which were converted to each **8** and **9**.

Key words : Cyclic Voltammetry, Reaction mechanism, Boratabenzene, Oxidation, Complex

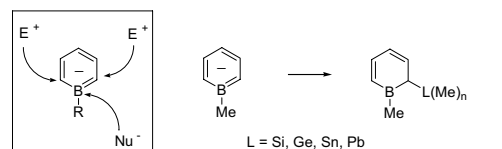
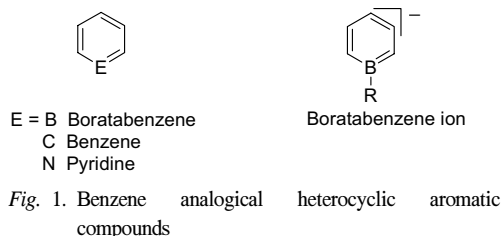
1. 서 론

Boratabenzene은 benzene이나 pyridine과 유사한 구조를 가지고 있음에도 불구하고 실제로는 존재하지 않는 분자이다. 그러나 ion 상태로 존재할 수 있으며 이에 대한 연구는 1970년 이후로 꾸준히 진행되어 왔다 (Fig. 1).¹

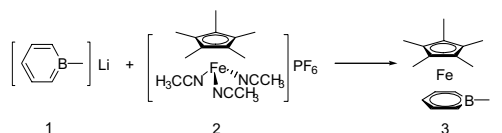
Boratabenzene ion의 반응성 연구를 통해 이미 알려져 있는 사실은 *ortho*위치에서의 약한 친전자성 치환반응과 boron에서의 친핵성 치환반응이다.^{2,3} *Ortho* 위치에서의 친전자성 치환반응은 scheme 1에서와 같이 몇몇 화합물에 제한되어 있다.⁴ 염기로서도 작용하는데 cyclopentadienide ion 보다는 약염기성을 나타내고 있다. 그뿐 아니라 일반적으로 낮은 친핵성을 갖고있는 것으로도 알려져 있는데,⁵ 이것을 통해서 자신이 ligand로도 작용할 수 있어서 몇몇 금속이온들과 친전자성 complexes를 만들기도 한다(예: Pb, Mg, Sc,

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-958-5173 Fax : +82+(0)2-958-5189
E-mail : us_shin12@kist.re.kr

Ti, Fe, Ru, Ir). Boratabenzene ligands를 가지고 있으면서 친전자성을 띠는 이와 같은 complexes들은 olefin polymerization과 oligomerization의 촉매로 부각되고있다.⁶



Scheme 1: The reactivity of alkylboratabenzene ion



Scheme 2: Synthesis of the model compound ($\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{B-Me})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Fe})\text{3}$

지금까지의 짧은 연구역사 속에서도 이와 같이 몇몇 다양한 생성물들이 합성되긴 하였으나 입체화학적 그리고 반응 mechanism상의 정리된 해석이 부족한 관계로 계속적이며 계획성있는 유도체 합성연구에 아직도 어려움을 겪고 있다. 특히 boron과 그것의 exocyclic substituent간에 orbital overlap 정도를 조정함으로써 촉매반응성을 통제할 수 있다는 가능성을 생각할 때,⁷ boratabenzene의 화학반응적 특이성들이 계속 밝혀지는 것은 아주 중요한 일이다.

이번 연구에서는 ($\eta^6\text{-1-methylboratabenzene})(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{iron}^8$ 을 모델분자로 합성하였으며, 이 분자가 methanol 용매상에서 산화제와 반응할 때에 반응이 단지 boratabenzene ligand에서만 일어나기 때문에 효과적으로 boratabenzene만의 반응성을 분석해 갈 수 있다는 것이 모델분자로서 갖고있는

큰 장점이다. Cyclic voltammetry (CV)를 이용한 산화반응에 대한 mechanism적인 이해는 boratabenzene화합물의 이해와 발전에 크게 도움이 될 것이다.

2. 실험

2.1 실험과정 및 분석기기

모든 실험이 질소가스 환경에서 실행되었다. 사용된 용매들도 질소가스 하에서 증류 및 보관되었다. Column chromatography에서 사용된 seasand와 Al_2O_3 는 300°C 에서 24 시간 건조한 후에 역시 vacuum으로 공기를 제거한 후 질소가스로 충전시켰다. 특히 Al_2O_3 는 증류수 5%를 첨가하여 activity를 감소시킨 후 사용되었다. 본 연구에서는 TLC, IR (Perkin-Elmer, 1720 X FTIR), $^1\text{H-NMR}$ (Varian VXR 300: 300 MHz, Bruker WP-80 PFT; 80 MHz), $^{13}\text{C-NMR}$ (Varian VXR 300; 75.4 MHz), $^{11}\text{B-NMR}$ (PMR mini FID; 28 MHz)를 통해 생성된 물질들을 정성적으로 분석했다. NMR 분석시 CDCl_3 , $d_6\text{-Acetone}$, $d_8\text{-THF}$ 들이 용매 및 reference signal로 사용되었다. 단 $^{11}\text{B-NMR}$ 분석시 reference signale로 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 가 사용되었다.

그 외에 cyclic voltammetry (Amel System 5000, rt, CH_3OH , vs.GKE, TBAH, 100 mVs^{-1})를 이용해 모델분자의 E_o (산화전위)값 및 전기화학적 산화환원 과정을 조사하였다. CV는 유기금속 화합물들의 화학적 특이성들을 밝히는데 최근에 가장 자주 쓰이는 분석기기 중에 하나이다. 이것은 특히 산화환원전위 값과 같은 열역학적 수치를 측정하는데 가장 적당한 방법이다. Anode와 cathode의 peak potentials ($E_p^{ox.}$, $E_p^{red.}$)을 통해 전자전위 과정의 reversible, quasireversible, irreversible이 밝혀지게 된다.

2.2 모델분자 ($\eta^6\text{-1-Methylboratabenzene})(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{iron}^8$ 의 합성

모델분자 3의 합성 이전에 먼저 1-methylboratabenzenelithium분자 1⁹과 ($\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\text{trisacetonitriliron hexafluorophosphats}$ 분자 2가 합성되어졌다. 우선 반응물 2는 ($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{acetonitrildicarbonyliron hexafluorophosphats}^2$ 와 ($\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{diacetonitrilcarbonyliron hexafluorophosphats}^2$ 를 거치는 다단계반응을 통해 합성

되어졌는데 (scheme 3), 그 각각의 과정은 IR spectrum상의 CO와 CN bands의 분석 그리고 반응용액의 변색을 통해 통제되었다. 반응온도는 -30 °C이었으며, Hg-lamp를 이용한 photoreaction으로 진행되었다. 전체반응이 3시간 안에 완결되었으며, 시간별 IR분석 결과가 table 1에 표기되었다. 분자 3은 분자 1과 2를 CH₃CN용매, 0 °C 조건 하에서 혼합하고 실온에서 24 h 동안 교반한 후에 orange색의 분말형태로 얻어졌다. ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹¹B-NMR 그리고 CV 분석 data들은 table 2에 표기되어있다. 수득율은 97% 이었다.

2.3 산화제에 의한 (η⁶-C₅H₅B-Me)(η⁵-C₅Me₅)Fe 3의 산화반응

NMR 시료관 안에 반응시료들이 여러 몰비로 준비되었다. 우선 분자 3을 메탄올에 완전히 녹인 후, 준비된 산화제와 혼합된다. 여기에서 사용된 산화제로는 Hg(OAc)₂, I₂, HgSO₄, Cu(OH)₂, AgCF₃SO₃, FeCl₃들이다. 반응은 상온에서 실행되었으며, 적당한 시간간격으로 TLC 분석과 ¹¹B-NMR, ¹H-NMR 통해서 반응의 진행상황을 알아보았다. TLC를 이용한 분석시에는 용매와 이동액의 혼합액으로서 hexane/ethylacetate (10/1)가 사용되었다. NMR 분석은 사용된 MeOH을 진공펌프로 뽑아내어 분석시료를 NMR 시료관 안에서 완전히 건조시킨 다음, d₄-MeOH 혹은 d₆-benzene에 다시 녹여 실시되었다.

2.4 Cyclic voltammetry를 이용한 산화환원 반응 분석

산화제에 의한 분자 3의 산화반응을 이해하기 위해 cyclic voltammetry를 사용해 전기화학적 산화환원반응을 또한 조사하였다. 이와 동시에 Fig. 2에서 보여준 분자들을 통해 boratabenzene에 치환된 methyl 잔기들이 산화환원반응에 어떠한 영향을 미치는지도 알아보았다. CV 측정은 산화제산화반응 경로분석 시 사용된 용매인 methanol을 전해액으로 하여 실시되었다.

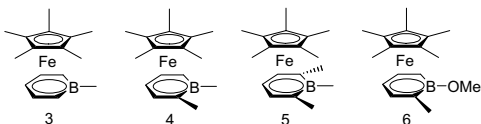
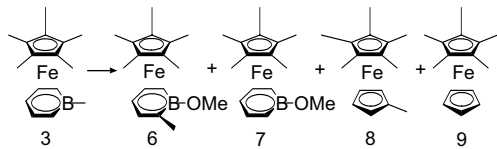
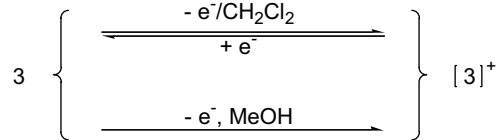


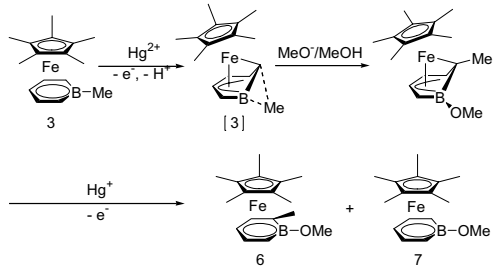
Fig. 2. Some molecules which cyclic voltammetric measurements performed



Scheme 3: Derivates of 3 by the oxidation reaction



Scheme 4: Solvent effects on the cyclic voltammetric oxidation reaction



Scheme 5: Mechanism of the oxidation reaction of (η⁶-C₅H₅BMe)(η⁵-C₅Me₅)Fe 3

3. 결과 및 고찰

3.1 IR 측정결과 및 해석

화합물 2가 (η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)acetonitril-dicarbonyliron hexafluorophosphats로부터 합성됨에 따라 carbonyl bands는 점차로 사라지고 acetonitrile band만이 IR spectrum상에 나타남이 확인되었다. 이에 따라 반응용액의 색깔도 진노랑에서 보라로 변화됨을 확인할 수 있었다.

Table 1. Changes of IR bands and colours by the synthesis of the compound 2 from (η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)acetonitril-dicarbonyliron hexafluorophosphats

Reaction time (h)	colour of solution	IR bands (cm ⁻¹)
0.0	darkyellow	Vco: 2051, 1998 Vcn: 2093
2.0	violet	Vco: 1966 Vcn: 2293
3.0	violet	Vcn: 2279

3.2 NMR, CV측정 결과 및 해석

$^1\text{H-NMR}$ spectrum에 나타난 peaks중 1.52 ppm (Cp^*)과 1.09 ppm (B-CH_3)에서의 peaks는 model compound 3를 말해주는 가장 특징적인 peaks라 할 수 있다. 특히 $^{11}\text{B-NMR}$ 에서 boron peak는 $\delta = 18.32$ ppm에서 확인되었다. Methanol에서 수행된 CV 분석결과는 irreversible oxidation ($E_p = 0.474$ V)이었으며, 이는 methanol이 산화환원반응에 참여함을 의미한다.

Table 2. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{11}\text{B-NMR}$ and CV data of the model compound 3

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.69$ (q, $J_{\text{pm}}=5.4$ Hz, $J_{\text{om}}=8.73$ Hz; 2H_m); 4.46 (t, $J_{\text{mp}}=5.4$ Hz; 1H_p); 4.01 (d, $J_{\text{mo}}=8.7$ Hz; 2H_o); 1.52 (s, 5CH_3 from Cp^*); 1.09 (s, B-CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 93.93$ (5C , $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 85.13 (2C_o); 82.47 (1C_p); 80.68 (2C_m); 10.37 (5C , $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$)
CV (RT, CH_3OH , vs. GKE, TBAH, 100 mVs $^{-1}$): Irreversible oxidation in $E_p=1.474$ V

3.3 산화제의 금속양이온이 주는 영향

이번에 사용된 6가지 산화제 중에서 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HgSO_4 , AgCF_3SO_3 , FeCl_3 만이 위 반응에 효과가 있는 것으로 나타났다. 이는 cyclic voltammetry를 통해 측정된 물질 3의 E_o 값 (= 0.474 V)과 각 산화제의 E_o 값들을 비교함으로써 예측할 수 있는 일이기도 하다: $\text{Hg}(\text{II}) \rightarrow \text{Hg}$ ($E_o = 0.854$ V), $\text{Ag}(\text{I}) \rightarrow \text{Ag}$ ($E_o = 0.799$ V), $\text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II})$ ($E_o = 0.771$ V).

산화제들 사이의 E_o 값 차이가 생성물의 수에 영향을 주었다. $\text{Hg}(\text{II})$ 를 사용할 때는 scheme 3의 6 - 9의 4 종류의 분자들이 생성되었지만, $\text{Ag}(\text{I})$ 와 $\text{Fe}(\text{III})$ 를 사용할 때는 분자 6과 8, 9만이 생성된 것으로 확인되었다.

각각의 산화제들은 각 생성물들의 생성시간과 속도에도 영향을 주었다. TCL 분석에 따르면 $\text{Hg}(\text{II})$ 를 사용했을 때 분자 6과 다른 세 유도체 7, 8, 9가 반응시작 후 약 10 분 안에 거의 동시적으로 생성되기 시작했다. NMR 분석에 따르면 분자 6은 반응시작 후 1.5 시간까지는 계속 빠른 속도로, 그러나 3 - 4 시간까지는 천천히 생성되었음이 확인되었다. 특히 주목할 부분은 24 시간이 지났을 때 분자 6이 다른 유도체 7,

8, 9로 재 변환됨이 확인됐다는 점이다.

산화제 $\text{Ag}(\text{I})$ 또는 $\text{Fe}(\text{III})$ 가 분자 3과 같은 당량비로 반응되었을 때에 분자 6이 우선적으로 생성되다가 몇 분 후에 derivate 8 그리고 그 다음으로 9가 차례대로 생성되었다. 산화제의 농도가 점점 증가되면 각 생성물들의 생성시간 차가 좁혀지는 것도 볼 수 있었다. 여기서 나타난 중요한 경향중의 하나는 $\text{Hg}(\text{II})$ 의 경우와 같이 6과 8이 결국 9로 재 변환된다는 것이다.

3.4 산화제의 음이온과의 관계

HgSO_4 를 산화제로 사용했을 경우에 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 와는 다르게 반응이 매우 느리게 진행되었다. $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 에서는 10 분 안에 녹색으로의 변색이 일어나서 TLC 및 NMR를 통해 각 derivate의 생성을 확인할 수 있었던 반면 HgSO_4 에서는 4 시간 후에도 약하게 변색이 나타났고 2 일 후에도 NMR-spectrum상에서 ^{11}B - 및 ^1H -peaks의 약한 변화가 감지되었을 따름이었다.

이는 산화제의 음이온들이 반응에 영향을 미친다는 의미가 된다. 실제로 음이온들은 반응용액의 pH값에 영향을 주는데, SO_4^{2-} 는 OAc 보다 약 염기성을 띄므로 용액 내 적은 양의 methanolate를 만들어내게 되고 결국 반응속도는 줄어들게 된다. 이는 결론적으로 반응 mechanism에서 methanol이 아닌 methanolate가 boron을 공격한다는 뜻이 된다.

3.5 Nucleophile과의 관계

I_2 가 산화제로 사용되었을 때에 반응물과 생성물들이 모두 파괴되었음이 관찰되었다. $^{11}\text{B-NMR}$ spectrum 상에 어떠한 ^{11}B -peak도 발견되지 않았기 때문이다. 실제로 반응용액에서 I_2 는 I^- 로 환원이 되는데, E_o 값은 사용된 다른 산화제에 비해 아주 낮은 수치인 0.536 V에 불과하다. 분자 3의 E_o (= 0.474 V) 값과 큰 차이가 없는 것으로 보아서 E_o 값 차로 인한 현상으로는 생각할 수 없는 것이다. 오히려 기대할 수 있는 것은 작은 E_o 값 차로 인한 느린 반응속도와 낮은 수득율일 것이다.

우리는 여기서 I^- Ion의 강한 nucleophile로서의 성질을 생각할 수 있다. 분자 3에서 electrophile center로 작용하는 boron이 강한 nucleophile의 공격을 받게되고, 곧 boron ring은 깨어지게 된다. 이는 boratabenzene 고리가 nucleophile의 공격에 매우 민감하다는 뜻이 된다.

3.6 산화제의 반응 당량비와의 관계

반응물 **3**과 산화제는 항상 1:2의 당량비로 반응하는 것으로 나타났다. 즉 1 mole의 분자 **3**에 1 mole의 Hg(OAc)₂, 2 mole의 AgCF₃SO₃ 또는 FeCl₃가 필요함을 말해준다. 이는 2당량의 전자가 반응에 참여함을 의미한다. 과량의 산화제가 사용되었을 때에는 동일 당량비의 분자 **6**이 생성되다가 초과된 산화제로 인해 생성된 분자 **6**이 다른 유도체 **8**, **9**로 계속 변화되어짐을 ¹H-NMR data를 통해서 볼 수 있었다.

3.7 용매 및 Ortho위치에 치환된 Me Group이 반응에 미치는 영향

Cyclic voltammetric analysis를 통해 화합물 **3**이 서로 다른 두 용매 CH₂Cl₂, MeOH내에서 어떠한 전기화학적 산화환원 현상을 가지는가를 조사하였다. 여기에서 화합물 **3**이 CH₂Cl₂내에서는 reversible, MeOH와는 irreversible한 산화환원경로를 거침이 확인되었다 (Scheme 4). 이는 중간 전이상태인 [**3**]이 분자 **3**으로 다시 환원되는 과정은 전기화학적 경로가 아닌 methanol에 의한 화학적 경로 (methanol의 반응참여)임을 보여주는 좋은 예이다.

Table 3. cyclic voltammetric data (rt, CH₃OH, vs. GKE, TBAH, 100 mVs⁻¹) of the model compound **3** and analogs

Compd	E _{pa} /V	E _{pc} /V	E _p /mV	redox process
3	0.474	-	-	irreversible
4	0.469	-	-	irreversible
5	0.422	0.30	122	quasireversible
6	0.356	0.283	73	reversible

Ortho 위치의 H-atom들은 반응에 어떠한 영향을 미칠까? Cyclic voltammetric data에 따르면 ortho 위치가 여러 개의 methyl group으로 치환될수록 반응은 reversible이었다 (table 2). 이 결과는 반응 mechanism 이해에 대한 결정적인 단서를 제공해주는데, 곧 ortho H-atom의 반응참여이다 (deprotonation). Ortho H-atom이 없이는 boron atom에서의 친핵성 치환반응은 어려워진다는 의미이다. 또한 boron에 methyl 잔기가 아닌 methoxy 잔기가 있을 경우에도 역시 reversible이었다 (table 3). 이것은 ortho H-atom의 deprotonation, methyl 잔기의 역할, methanol의 반응참여가 반응 mechanism

이해에 또 다른 중요열쇠가 된다는 것을 말해준다.

4. 결 론

Cyclic voltametry 분석이 보여준 아주 중요한 현상 중에 하나는 중간 전이상태인 Fe⁺-complex [**3**]⁺의 존재이다. 또 ortho H-atom 은 methanol 존재하에서 deprotonation 된다는 사실이다. 엄밀히 말하자면 중간 전이상태가 [**3**]⁺에서 곧바로 [**3**]으로 바뀔을 의미한다. 반응 중반에 나타나는 녹색은 바로 이 중간 전이상태 [**3**]일 것으로 추정할 수 있다. 반응 생성물들의 TLC 및 각종 NMR 분석, 반응물 **3**과 산화제는 항상 1:2의 당량비로 반응하는 것, 즉 1 mole **3**에게서 2 mole 전자가 이동하는 것, 그리고 각 생성물들의 생성시기, 산화제의 음이온들이 반응에 미치는 영향 등으로 미루어 볼 때, 다음 반응 mechanism을 추정해 낼 수 있게 된다 (scheme 5).

중간 전이상태 [**3**]의 구조는 반응초기에 중심금속의 전자부족 현상으로 인해 ortho 탄소와 새로운 M-C결합을 이루게 되고 동시에 ortho proton이 분자에서 떨어져 나간 것으로 생각되며, boron과 결합되어 있던 methyl기가 ortho 탄소와 삼각형의 전이구조를 취한다고 생각된다. Boron의 여전한 전자부족현상은 methanolat의 공격을 유도하게 되며, methyl group의 ortho 탄소에 의한 1,2-shift가 일어나게 된다. Hg (I)에 의한 두 번째 산화과정이 시작되면 boratabenzene의 aromatic 성질을 되찾으려는 힘이 추진력이 되어 M-C결합 또는 C-C결합이 끊어지게 된다. 여기에서 분자 **6**과 **7**의 두 가지 반응경로가 가능해지며, 곧 이 두 물질이 거의 동시에 생길 수 있음을 의미한다. 이 두 물질은 계속 시간을 두고 고리축소가 일어남을 통해 각각 분자 **8**과 **9**로 변환되어간다. Ag (II)와 Fe (III)에서 확인했듯이 분자 **8**은 다시 methyl기를 잃으므로 분자 **9**로 계속 천천히 변환되어 간다.

참고 문헌

- G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.*, **25**, 119 (1986).
- Ute Hagenau, Juergen Heck, Eric Hendrickx, Andre Persoons, Thomas Schuld, Hans Wong, *Inorg. Chem.*, **35**, 7863 (1996).

3. G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics*, **14**, 471 (1995).
4. G. E. Herberich, J. Rosenplaenter, B. Schmidt, U. Englert, *Organometallics*, **15**, 387 (1996).
5. C. K. Sperry, G. C. Bazan, W. D. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1513 (1999).
6. G. C. Bazan, G. Rodriguez, A. J. Ashe, S. Al-Ahmad, C. Mueller *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2291 (1996).
7. J. S. Rogers, G. C. Bazan, C. K. Sperry, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9305 (1997).
8. G. E. Herberich, U. Englert, B. Ganter, C. Lamertz, *Organometallics*, **15**, 5236 (1996).
9. R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 287 (1967).