

## 단 신

# 상자성 코발트 트리플-덱카, Bis-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^6$ -2,3-diethyl-1,4,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene) Dicobalt의 확인

엄재국

계명대학교 자연과학대학 화학과  
(2003. 4. 7 접수)

## Identification of the Paramagnetic Cobalt Triple-decker Complex, Bis-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^6$ -2,3-diethyl-1,4,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene) Dicobalt

Jac-Kook Uhm

Department of Chemistry, College of Natural Science, Keimyung University, Daegu 704-701 Korea  
(Received April 7, 2003)

주제어: 상자성 코발트 트리플-덱카 착물의 확인

Keywords: Paramagnetic Cobalt Triple-decker Complex

1,4-Dibora-2-cyclohexene 유도체를 리간드로 갖는 여러 종류의 트리플-덱카 착물이 합성되었다.<sup>1</sup> 이들 착물의 구조를 다음 Scheme 1에 나타내었으며, 이들의 안정성과 전기적인 성질은 가전자(valence electron, VE) 수에 의해서 결정될 것이다.<sup>2</sup> Hoffmann은 분자궤도함수 계산으로 이들 트리플-덱카 착물이 30-34개의 VE를 가질 때 안정하며, 이들의 성질에 대한 내용도 밝혔다.<sup>3</sup> 본 연구자는 화합물 1과 4를 합성하여 이들이 반자성 물질(diamagnetic compound)임을 nmr로서 그 성질과 구조를 확인하였다.<sup>4</sup> 화합물 3은 특이한 구조를 갖는 착물로 28개의 가전자를 가지고 있으며, 본 연구자는 이 화합물에 대한 성질조사를 다방면으로 수행하였다. 이 화합물은 특히 nm에 의한 피크가 나타났으나 반자성을 포함하는 상자성 물질로 판명되었다.<sup>5</sup>

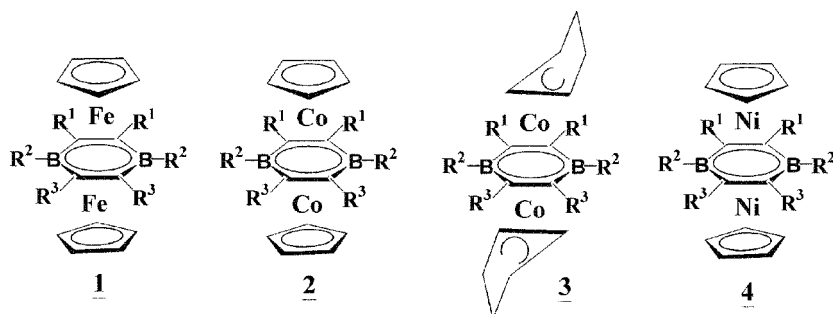
본 연구실에서는 리간드 2,3-diethyl-1,4,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene을 생성하여 Jonas 시약, CpCo( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>과<sup>6</sup> 반응시켜 새로운 코발트 트리플-덱카 착물, bis-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^6$ -2,3-diethyl-1,4,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)dicobalt, 2a를 얻었다. 이 화합물은 전형적인 상자성이므로 nmr로써는

확인할 수 없기 때문에, 본 연구자는 이 화합물의 성질과 구조를 여러 가지 화학적인 방법으로 조사하는 데에 연구의 목적을 두었다.

## 실 험

### 시약 및 기기

본 연구는 Schlenk 기술을 이용하여 모든 반응과 조작이 이루어졌다. 충전제로 사용하는 질소와 Ar 가스는 건조제(미국 W.A. Hammond사 제품)로 건조시켰고, 산소제거는 독일 BASF사 제품 BTS-촉매를 이용하였다. 용매는 Aldrich사, Merck사 및 국산 제품을 Ar 가스를 불어 주면서 potassium, sodium, 그리고 CaH<sub>2</sub>와 benzophenone을 가한 후 장시간 증류하여 정제한 것을 사용하였다. NMR 확인은 Bruker AC-200, Bruker WX-360, <sup>11</sup>B-NMR은 Jeol FX-90Q의 기기를 이용하였고, mass-spectra는 Varian MATCH 7을 이용하여 측정하였다. ESR 측정은 Varian Instruments ESR spectrometer E13에 의해서, 원소 분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CHNS-O EA1108 기기로 각각 수행되어졌다. 각 생성



Scheme 1. Triple-decker complexes of 1,4-Dibora-2-cyclohexene derivatives.

물의 용점은 영국제 Gallen Kamp. M.P. apparatus 기기로 측정하였다. 본 연구에 사용된 시약은 Aldrich사, Strem사, 그리고 Merck사 특급 제품으로 대부분 정제하여 사용하였다. 생성물 분리 및 정제를 위하여 판 크로마토그래피를 이용하였으며, 충전제는 silica gel 60 (독일 Merck사 제품)을 160 °C 온도와 감압 하에서 충분히 건조시킨 후 Ar가스를 채워 사용하였다.

**트리플-덱카, Bis-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^6$ -2,3-diethyl-1,4,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)-dicobalt(2a)의 합성**

100 mL Schlenk 뷰브에 수은 버블러(mercury bubbler)를 설치한 장치에 Ar 가스를 불어주면서 2,3-diethyl-1,4,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 800 mg (4.2 mmol)를 넣고 750 mg(4.8 mmol)의 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>를 혼합한 후에, 용매 40 mL petroleum ether(40:60)에 녹여서 실온에서 20시간을 반응시켰다. 반응용액이 짙은 녹색으로 변하였으며 tlc 결과 3개의 반점을 확인하였고, silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 생성물을 분리하였다. 처음 실온에서 15% 이상의 수율로 2a가 많이 얻어졌으나 정제하는 중에 분해하여 더블-덱카 2a''로 변하였다. 생성물의 수율은 다음과 같다.

35 mg(0.11 mmol, 2.6%) 흑적색 더블-덱카 2a''(m.p: 126.5 °C)

135 mg(0.43 mmol, 10.3%) 보라색 더블-덱카 2a''(m.p 230 °C)

270 mg(0.62 mmol, 15%) 녹색 트리플-덱카 2a(m.p: 206 °C)

2a <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-NMR: paramagnetic. MS(EI): m/c(%) 436 (M<sup>+</sup>, 4.1) 312[(2a'')], 100] 297[(M-CpCoMe), 6.8] 283 [(M-CpCoEt), 22.2] 124[(CpCo)<sup>+</sup>, 12.6] 65(Cp<sup>+</sup>, 4.0)

59(Co<sup>+</sup>, 6.6)

C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(435.984) calcd: C, 60.61; H, 7.40  
found: C, 60.38; H, 7.29

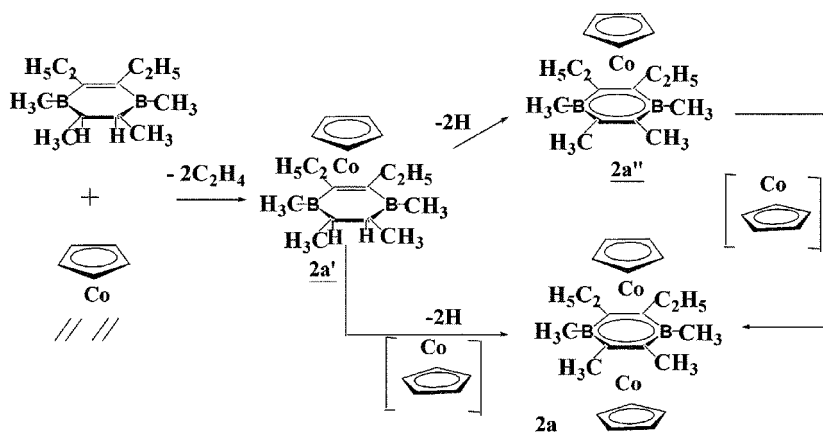
상기 두 종류의 더블-덱카 착물(2a', 2a'')은 이미 본 연구실에서 합성하였던 화합물로서,<sup>1,8</sup> 이들은 모두 반자성이며 이들의 확인 및 반응성에 대한 연구는 생략한다.

**결과 및 고찰**

**트리플덱카 착물의 생성과 반응 메카니즘**

트리플-덱카 착물, 2a를 생성하기 위하여 2,3-diethyl-1,4,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 과 Jonas 시약, CpCo(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>를 반응시키면 비교적 안정한 화합물 더블-덱카와 트리플-덱카의 생성물들이 동시에 얻어진다.<sup>1,4</sup>

상기 2a의 반응생성 메카니즘은 먼저 Jonas 시약이 불안정하여 두 분자의 ethylene이 이탈되면서 반응성이 큰 CpCo-fragment가 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체의 이중결합을 공격하여 중간생성물이 얻어질 것으로 예상된다.<sup>8</sup> 이 중간생성물, 2a'에서부터 2a를 생성하는 반응경로는 두 가지를 생각할 수가 있다. 첫째는 2a'에서 수소이탈과 CpCo-fragment가 동시에 작용하여 트리플-덱카 착물인 2a를 생성시키는 경우이다. 다음은 2a'에서 수소 두 원자가 이탈하여 더블-덱카 착물, 2a''를 생성시켰다가 여기에 직접 CpCo-fragment가 결합하여 트리플-덱카, 2a를 생성할 수도 있을 것이다. 이것을 구체적으로 알아보기 위하여 시간에 따르는 이들 각 생성물의 수율을 확인하였는데, 반응시간을 아주 짧게(5분 이내), 또 아주 길게(5일) 하면서 수율을 조사하였다. 결과는 반응 시간에 관계없이 실온에서 분리를 하였을 때는 트리플-덱카 착물이 15% 이상 주 생성물로 얻어졌다. 이 사실로 착물 2a 생성은 상기의 첫째 경로를 따



Scheme 2. Reaction-mechanism of 1,4-Dibora-2-cyclohexene derivative and jonas reagent.

라서 반응이 진행된다는 것을 알 수 있었다. 착물, **2a**의 중심 리간드인 1,4-dibora-2-cyclohexene에 여섯 개의 알킬기가 결합되어 있으므로 이들의 입체장애 때문에 이 착물은 불안정 할 것으로 생각된다.<sup>1</sup> 실제로 실온에서 분리하는 과정에 많은 량의 **2a** 화합물이 분해하여 **2a''**로 바뀌는 것을 확인하였다. 예상되는 반응과정을 다음 Scheme 2에 나타내었다. 확실한 반응메커니즘을 알기 위하여 중간생성물(**2a'**)로부터 진행되는 과정에 대해 좀더 많은 연구가 필요할 것으로 생각되지만, 트리플-덱카 착물구조는 분명히 너플-덱카 착물(**2a''**)에 [CpCo]가 결합된 것임을 알 수 있었다.

### 트리플-덱카 착물의 확인 및 반응성

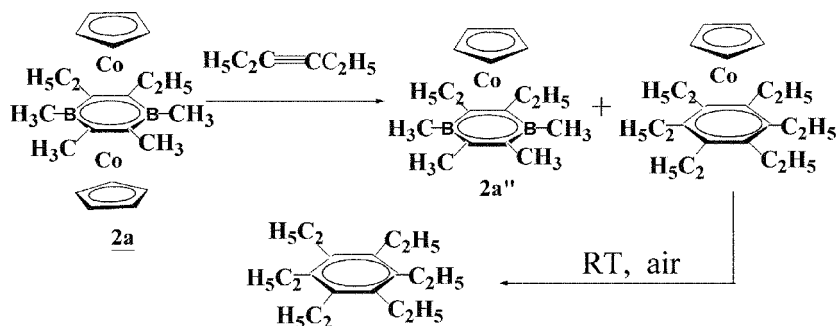
트리플-덱카 착물, **2a''**는 32개의 VE를 가지고 있으므로 상자성 물질(paramagnetic compound)이며 nm에 의한 피크는 전혀 나타나지 않는다.<sup>7</sup> 이들 화합물의 mass-spectrum, 원소분석 등에 의한 결과는 예상물질로 추측할 수가 있다. X-ray 구조를 결정하기 위하여 여러 차례 시도하였지만 좋은 결정을 얻는 데에 실패하였다. 이들 화합물의 nmr 피크를 얻기 위하여 몇 가지 실험을 수행하였다.<sup>8</sup> 이 화합물을 산화나 환원반응 시키면 VI의 수에 변화를 가져오므로 반자성(diamagnetic)이 될 수 있다.<sup>10</sup>

먼저 이들 화합물을 산화반응 시키기 위하여 **2a**를 석유에테르에 녹인 용액에 과량의  $(CpFeCp)BF_4$ 를 반응방울 떨어뜨려 작용시켰더니 바람직한 생성물  $(2a)^2(BF_4)_2$ 가 얻어지지 않았다. 같은 방법으로 이들 용액에 과량의  $AgBF_4$  시약을 작용시켰더니, 역시 예상되는 산화반

응 생성물  $(2a)^2(BF_4)_2$ 도 얻어지지 않았다. 이 반응이 예상대로 일어난다면 30개의 VE를 가져 반자성 화합물이 될 것이다. 이 실험에서는 산화가 일어나지 않는 것을 확인하였다.

다음은 이 화합물을 환원반응 시키 주기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.<sup>12</sup> Schlenk 튜브에 potassium 텅어리블 3.2 mg(0.08 mmol) 넣고 초고속 진공펌프로 감압 시켜주면서 potassium 기름을 만들고, Ar 가스를 불어넣으면서 착물 **2a**를 35 mg(0.08 mmol) 넣고 석유에테르를 용매로 작용시켰다. 반응이 시작될 때 액체질소로 냉각을 시켰더니 곧 용액이 흑적색으로 변하였다. 화합물 **2a**는 즉각 분해하여 너플-덱카 착물 **2a''**의 라디칼 음이온이 되었다가, 실온까지 온도를 올려주면 **2a''** 음이온이 되는 것을 확인하였다. 이 사실은 너플-덱카 착물 **2a''**를 같은 방법으로 반응시켜도 라디칼 음이온이 얻어졌으며, 동일한 esr data를 얻을 수 있었다.<sup>1</sup> 이 반응은 착물, **2a**가 potassium에 의해서 환원이 된다면  $(2a)^2K^+$ 가 되어 34개의 가전자를 가져 반자성이 될 것으로 예상하였으나,<sup>1</sup> 이 화합물이 대단히 불안정하여 환원에 의해서 분해하였음을 확인하였다.<sup>11,12</sup> 이상의 실험을 통해서 트리플-덱카 착물은 직접 산화와 환원에 의해서 nmr로 확인할 수 없었으며, 환원 반응을 시킬 때 분해하여 너플-덱카 착물을 생성시킨다는 사실을 알았다.

다음은 트리플-덱카 착물 중에서 CpCo-Fragment를 지환 또는 분해시키는 방법에 착안하여 다음과 같이 alkyne을 작용시켰다.<sup>13,14</sup> Schlenk 튜브에 잘 정제된 착물, **2a** 35 mg을 넣고 석유에테르를 녹인 용액에 3-hexyne 0.1 g(1.2 mmol)을 넣고 Ar 가스를 불어주면서 실온에



Scheme 3. Reaction of triple-decker complex (2a) and 3-hexyne.

서 24시간을 반응시켰다. 녹색의 반응용액이 검붉은 색으로 바뀌었고, silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 분리하였다. 먼저 흑적색의 디플-데카 착물 2a''가 18.7 mg 생성되어 95%의 수율로 얻어졌고, 다음은 적색의 다른 한 종류의 디플-데카 착물 28.4 mg(96% 수율)이 생성되었다. 이 화합물은 공기중에서 분해하여 흰색 분말 1,2,3,4,5,6-hexaethyl benzene을 16.4 mg(87% 수율)으로 얻었다.<sup>15</sup> 이 반응과정을 다음 Scheme 3에 나타내었다. 이 실험으로 상자성 트리플-데카 착물은 디플-데카 착물 2a''에 CpCo-Fragment가 결합되어 있는 구조라는 것을 직접 확인할 수 있었다.

1,4-Dibora-2-cyclohexene 유도체인, 2,3-diethyl-1,4,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene은 리간드로서 좋은 성질을 가지고 있다. 이 화합물은 Jonas 시약인( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)di(ethylene)cobalt와 반응하여 수소를 이탈시키면서 두 종류의 디플-데카와 하나의 트리플-데카 착물을 각각 생성시켰다. 이들 트리플-데카 착물은 상자성이므로 산화를 시켜 반자성 물질을 얻고자 시도하였으나 반응이 일어나지 않았고, potassium으로 환원반응 시켰더니 한 종류의 디플-데카 라디칼 음이온이 생성되어 ESR로 확인하였다. 트리플-데카 착물은 환원에 의하여 분해하여 디플-데카 착물이 생성됨을 알았다. 또 이 트리플-데카에 과량의 3-hexyne을 작용시켰더니, 두 종류의 디플-데카 착물이 얻어졌고, 그 중에 한 종류는 분해하여 1,2,3,4,5,6-hexaethyl benzene이 87%의 수율로 얻어졌다. 이 반응으로 트리플-데카 착물은 3-hexyne과 반응하여 3-hexyne의 (2-2-2) 고리화첨가반응(cycloaddition)에 의해서 benzene 유도체가 생성되었으며, 이 반응으로 트리플-데카 착물의 구조를 확실히 알게 되었다.

## 인용 문헌

- (a) Uhm, J. k.; Hu, D.; Zenneck, U.; Pritzkow, H.; Siebert, W., *J. Kor. Chem. Soc.*, **1990**, *34*, 490. (b) Uhm, J.k., *Ph. D. Dissertation*, Universität Heidelberg, **1987**.
- (a) Siebert, W., *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924. *Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943. (b) Siebert, W., *Pure. Appl. Chem.* **1987**, *59*, 947.
- Lauher, J. W.; Elian, M.; Summerville, R. H.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 3219.
- (a) Woerner, K.-F.; Uhm, J.k.; Pritzkow, H.; Siebert, W., *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1239
- (a) Kochler, F. H.; Zenneck, U.; Edwin, J.; Siebert, W., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *208*, 137. (b) Uhm, J.k.; Park, Y.B., *J. Inst. Nat. Sci.(Keimyung Univ.)* **1990**, *9*, 67. (c) Köhler, F. H.; Doll, K. H.; Proßdorf, W.; Müller, J., *Angew. Chem. Suppl.* **1980**, *94*, 283.
- Jonas, K.; Krüger, C., *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513. *Int. Ed. Engl.* **1990**, *19*, 52.
- Harrochs W. De. W. in: LaMar, G. N. Harrochs, W. De. W. Academic Press, New York "NMR of Paramagnetic Molecules".
- (a) Uhm, J. k., *J. Korean, Chem. Soc.*, **1998**, *42*, 340. (b) Uhm, J. k., An. H. W., *J. Korean, Chem. Soc.*, **1997**, *41*, 586.
- (a) Scherer, O. J.; Sitzmann, H.; Wolmershäuser, G., *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358. (b) Duff, A.W.; Jonas, K.; Goddard, R.; Kraus, H.J.; Krueger, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5479. (c) Chesky, P.T.; Hall, M.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5186.
- (a) Herberich, G. E.; Hefner, B.; Beswetherik, S.; Howard, J. A. K.; Woodward, P., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 421. (b) Herberich, G. E.; Hefner, B.; *J. Organomet. Chem.* **1987**, *161*, C36. (c) Herberich, G. E.; Hefner, B.; Huttner, G.; Zsolnai, L., *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 471.

11. Uhm, J. k., Siebert, W., *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **1992**, *13*, 528.
  12. Uhm, J. k., Siebert, W., *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **1996**, *17*, 206.
  13. (a) Jonas, K.; Delfense, E.; Habermann, D., *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729. (b) Vollhardt, K. P. C., *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525. (c) Kölle, U.; Fuss, B., *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 116.
  14. Uhm, J. k.; Lee, W. S.; Kim, S. B.; Cha, J. S.; Lee, H. S.; Lee, D. H.; Kim, H. S.; Sim, S. C., *J. Korean. Chem. Soc.*, **1993**, *37*, 832.
  15. Uhm, J. k.; Park, Y. B.; Byun, S. I.; Lee, H.; Kwak, Y. W.; Kim, T. J., *J. Korean. Chem. Soc.*, **1991**, *35*, 410.
-