

1-(Dimethylbromotin)-2-[(methoxy)methyl]-*o*-carborane (C₁₆H₂₁B₁₀BrOSn)의 합성 및 결정 구조

조성일* · 강상욱^a · 장경화

서울시립대학교 화학공학과, ^a고려대학교 신소재화학과

Synthesis and Crystal Structure of 1-(dimethylbromotin)- 2-[(methoxy)methyl]-*o*-carborane (C₁₆H₂₁B₁₀BrOSn)

Sung Il Cho*, Sang Ook Kang^a and K. Chang

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Jeonnong-dong 90, Seoul 130-743, Korea

^aDepartment of Chemistry, Korea University, Seochang 208, Chochiwon, Chungnam 339-700, Korea

요 약

유기금속 화합물 C₁₆H₂₁B₁₀BrOSn를 *o*-carborane으로부터 출발하여 *closo*-1-[(methoxy) methyl]-*o*-carborane(HCab^o)를 합성하고, SnMe₂Br₂을 가하여 합성하였다. X-선 회절법을 이용하여 C₁₆H₂₁B₁₀BrOSn 화합물의 분자구조를 규명하였다. 이 화합물의 결정학적 자료는 orthorhombic, space group *Pna*2, *a* = 17.9292(15) Å, *b* = 7.2066(4) Å, *c* = 13.0582(10) Å, *Z* = 4, *V* = 1687.2(2) Å³이다. 결정 구조는 직접법으로 해석하였으며, 1724개의 회절 반점에 대하여 최종 신뢰도 인자 *R* = 0.0574인 분자 모형을 구하였다.

Abstract

An organometallic compound, C₁₆H₂₁B₁₀BrOSn, was synthesized from *o*-carborane, *closo*-1-[(methoxy)methyl]-*o*-carborane (HCab^o), and SnMe₂Br₂. The molecular structure of this complex has been determined by X-ray diffraction. Crystallographic data: orthorhombic, space group *Pna*2, *a* = 17.9292(15) Å, *b* = 7.2066(4) Å, *c* = 13.0582(10) Å, *Z* = 4, *V* = 1687.2(2) Å³. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods to give a model with a reliability factor *R* = 0.0574 for 1724 reflections.

1. 서 론

최근들어 *o*-carborane 유도체 금속 화합물들의 합성과 반응성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다.¹⁻¹²⁾ 우리는 *o*-carboranyl 유도체 C₁₆H₂₁B₁₀BrOSn를 합성하기 위하여 두 개의 치환체 (R¹과 R²)를 바꾸어보기로 하였다. 이 때, R¹은 -Sn(CH₃)₂Br이고, R²는 -COCH₃이다. 특히 우리 연구진은 R¹ 치환기와 R² 치환기 사이의 상호 작용을 알아보고자 X-ray를 이용하여 분자 구조를 규명하였다.

2. 실험

1.0 mmol의 *o*-Carborane 0.144 g을 THF 20 mL에 녹인 다음, dry ice/acetone bath를 이용하여 -78°C로 온도를 낮추었다. 1.0 mmol의 *n*-BuLi 0.4 mL (2.5 M solution in hexane)을 주사기를 이용하여 천천히 적가한 다음, -78°C에서 1시간 교반해 주고 상온으로 온도를 올려서 12시간 교반하였다. 12시간 후, 반응을 끝내고 THF를 모두 제거하였다. 이 결과로 얻어진 하얀색 화합물을 THF 용매에

녹인 다음, TBAF(Tetrabutylammonium fluoride)와 aldehyde를 섞은 후 상온에서 교반하였다. 반응이 끝난 후 workup을 통하여 무색의 오일 형태의 화합물을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 화합물을 THF에 녹인 다음 얼음 중탕을 이용하여 0°C로 온도를 낮추고, NaH를 천천히 첨가했다. NaH의 첨

가가 끝난 후, 0°C에서 6시간 교반하여 준 다음 0°C, Ar 기류 하에서 CH₃I를 천천히 적가하였다. 적가가 끝나면 0°C에서 1시간 교반한 후, 얼음 중탕을 제거하고 온도를 천천히 올려 상온에서 12시간 더 교반하였다. 반응이 끝나면 걸러서 여분의 NaH를 제거한 다음, 분별 깔대기로 옮겨 담은 다음 50 mL의 Et₂O로 희석시킨 후 50 mL의 증류수로 씻어내었다. 마지막으로 NaCl 수용액으로 한 번 더 씻어낸 후 MgSO₄ 처리를 한 다음 걸렸다. Et₂O를 모두 제거하면 무색의 기름 형태의 화합물, *closo*-1-[(methoxyl)methyl]-*o*-carborane (HCab⁰)을 얻을 수 있었다.

앞서 합성된 리간드를 *n*-hexane에서 lithiation하고 0°C에서 30분, 상온에서 30분 교반한 후에, 유기 층을 모두 따라낸 다음 진공 건조하여 하얀색

Table 1. Experimental and crystal data

Chemical formular	C ₁₆ H ₂₁ B ₁₀ BrOSn
Molecular weight	<i>M_r</i> = 415.93
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pna</i> 2
Unit cell dimension	<i>a</i> = 17.9292(15) Å <i>b</i> = 7.2066(4) Å <i>c</i> = 13.0582(10) Å
Unit cell volume	<i>V</i> = 1687.2(2) Å ³
Molecular number per unit cell	<i>Z</i> = 4
Radiation	λ(Mo) = 0.71070 Å
Density	<i>D_c</i> = 1.637 g/cm ³
Theta range for data collection	θ = 1.90-25.97°
Absorption coefficient	μ = 3.862 mm ⁻¹
Temperature	<i>T</i> = 293(2)K
Crystal size	0.2×0.3×0.3 mm ³
Index range	0 ≤ <i>h</i> ≤ 22, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 8, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected/unique	1724/1724
Data/parameters	1724/185
Final reliability factor	<i>R</i> = 0.0574

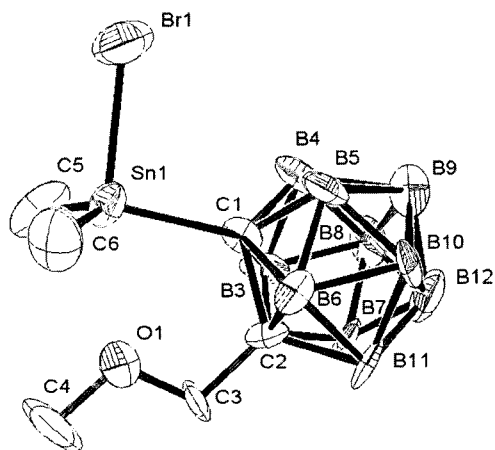


Fig. 1. Molecular structure and atom-numbering scheme and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

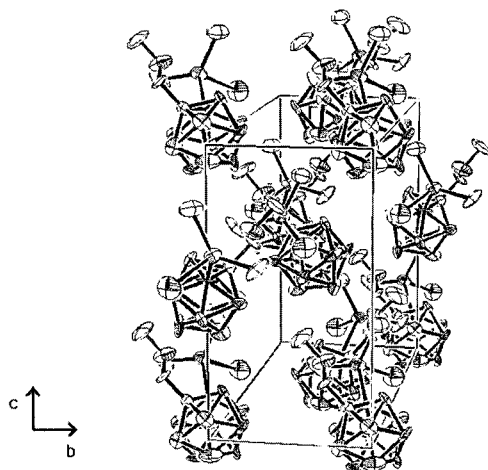


Fig. 2. Unit cell packing structure, viewing along the *a*-axis.

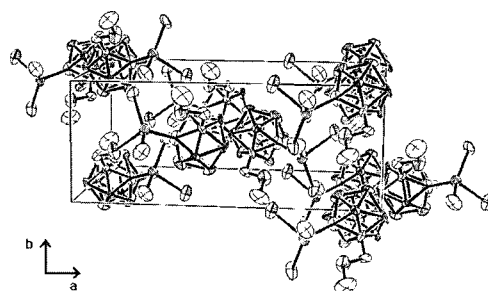


Fig. 3. Unit-cell packing along the *c*-axis.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sn(1)	2353(1)	1662(2)	6974(1)	45(1)
Br(1)	3405(1)	-267(4)	6226(3)	82(1)
O(1)	1142(9)	3340(3)	7484(14)	74(6)
C(1)	1469(12)	810(4)	5910(14)	43(6)
C(2)	625(10)	1660(3)	6082(16)	36(5)
C(3)	488(11)	3060(3)	6960(3)	46(5)
C(4)	1040(2)	4670(5)	8300(2)	107(13)
C(5)	2744(12)	4390(4)	6700(2)	71(10)
C(6)	2267(17)	380(5)	8430(2)	77(9)
B(3)	1134(16)	2520(5)	5080(2)	47(7)
B(4)	1638(18)	560(4)	4680(2)	52(8)
B(5)	1382(16)	-1320(4)	5440(2)	59(9)
B(6)	798(12)	-540(3)	6400(2)	34(6)
B(7)	162(13)	2010(4)	4880(2)	47(8)
B(8)	787(18)	1220(5)	4010(2)	64(10)
B(9)	957(17)	-1190(4)	4220(3)	58(10)
B(10)	444(15)	-1880(4)	5330(2)	51(8)
B(11)	-84(13)	150(4)	5760(2)	48(8)
B(12)	90(2)	-110(7)	4430(3)	67(10)

분말을 얻었다. 이 lithio-compound를 다시 톨루엔에 녹인 다음 -78°C 에서 SnMe_2Br_2 적가하고 상온에서 12시간 교반하여 반응을 종료하였다. 이어서 부산물 LiCl 를 제거한 다음 톨루엔로 재결정을 통하여, 순수한 무색의 결정인 본 화합물을 얻을 수 있었다.

크기가 $0.2 \times 0.3 \times 0.3$ mm인 결정을 X-선 회절 시험에 사용하였다. 모든 결정학적 자료는 Table 1에 나타내었다. 구조 해석은 SHELXS-86¹³⁾을 사용

Table 3. Bond lengths (Å)

Sn(1)-C(5)	2.12(2)	Sn(1)-C(6)	2.12(3)
Sn(1)-C(1)	2.19(2)	Sn(1)-Br(1)	2.538(3)
O(1)-C(3)	1.37(3)	O(1)-C(4)	1.44(3)
C(1)-B(4)	1.64(3)	C(1)-C(2)	1.65(3)
C(1)-B(5)	1.66(4)	C(1)-B(6)	1.67(3)
C(1)-B(3)	1.75(4)	C(2)-C(3)	1.55(3)
C(2)-B(6)	1.67(3)	C(2)-B(3)	1.71(3)
C(2)-B(11)	1.73(3)	C(2)-B(7)	1.79(4)
B(3)-B(4)	1.76(4)	B(3)-B(8)	1.79(4)
B(3)-B(7)	1.80(4)	B(4)-B(5)	1.74(4)
B(4)-B(8)	1.83(4)	B(4)-B(9)	1.85(4)
B(5)-B(6)	1.72(4)	B(5)-B(10)	1.74(4)
B(5)-B(9)	1.76(4)	B(6)-B(10)	1.81(4)
B(6)-B(11)	1.85(3)	B(7)-B(12)	1.64(5)
B(7)-B(8)	1.69(4)	B(7)-B(11)	1.82(4)
B(8)-B(12)	1.67(6)	B(8)-B(9)	1.79(4)
B(9)-B(12)	1.77(5)	B(9)-B(10)	1.78(5)
B(10)-B(11)	1.83(4)	B(10)-B(12)	1.84(6)
B(11)-B(12)	1.77(5)		

하여 F_0^2 써서 직접법으로 하였으며, 모든 비수소 원자에 이방성 온도 인자들을 사용했다. SHELXL-93¹⁴⁾으로 구조를 정밀화하였다. 이때 이용된 원자 산란 인자는 International Table for X-ray Crystallography¹⁵⁾에 수록된 값을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{BrOSn}$ 의 분자와 원자 번호 매김에 대한 입체 그림을 ORTEP으로 Fig. 1에 나타내었으며, 단위 세포 내에서의 분자 배열은 Fig. 2와 Fig. 3에 a 축과 c 축의 투영도로 나타내었다. Table 2에

Table 4. Bond angles (deg)

C(5)-Sn(1)-C(6)	125.5(12)	C(5)-Sn(1)-C(1)	113.0(10)	C(6)-Sn(1)-C(1)	113.2(10)
C(5)-Sn(1)-Br(1)	101.3(7)	C(6)-Sn(1)-Br(1)	99.3(9)	C(1)-Sn(1)-Br(1)	98.1(6)
C(3)-O(1)-C(4)	111(2)	B(4)-C(1)-C(2)	110.2(19)	B(4)-C(1)-B(5)	63.5(16)
C(2)-C(1)-B(5)	108.0(18)	B(4)-C(1)-B(6)	116(2)	C(2)-C(1)-B(6)	60.2(13)
B(5)-C(1)-B(6)	62.3(16)	B(4)-C(1)-B(3)	62.4(15)	C(2)-C(1)-B(3)	60.4(14)
B(5)-C(1)-B(3)	113.1(19)	B(6)-C(1)-B(3)	113.4(19)	B(4)-C(1)-Sn(1)	121.0(17)
C(2)-C(1)-Sn(1)	118.2(13)	B(5)-C(1)-Sn(1)	124.0(17)	B(6)-C(1)-Sn(1)	116.2(14)
B(3)-C(1)-Sn(1)	116.4(17)	C(3)-C(2)-C(1)	119.2(16)	C(3)-C(2)-B(6)	118(2)
C(1)-C(2)-B(6)	60.6(14)	C(3)-C(2)-B(3)	115(2)	C(1)-C(2)-B(3)	62.6(13)
B(6)-C(2)-B(3)	115.6(18)	C(3)-C(2)-B(11)	118.4(17)	C(1)-C(2)-B(11)	114.0(18)
B(6)-C(2)-B(11)	66.2(14)	B(3)-C(2)-B(11)	115.8(19)	C(3)-C(2)-B(7)	119.0(18)
C(1)-C(2)-B(7)	110.9(16)	B(6)-C(2)-B(7)	115.8(18)	B(3)-C(2)-B(7)	61.8(15)
B(11)-C(2)-B(7)	62.3(14)	O(1)-C(3)-C(2)	109.3(16)	C(2)-B(3)-C(1)	57.0(13)

Table 4. Continued

C(2)-B(3)-B(4)	102(2)	C(1)-B(3)-B(4)	55.8(14)	C(2)-B(3)-B(8)	103(2)
C(1)-B(3)-B(8)	104(2)	B(4)-B(3)-B(8)	61.9(18)	C(2)-B(3)-B(7)	61.4(16)
C(1)-B(3)-B(7)	106(2)	B(4)-B(3)-B(7)	107(2)	B(8)-B(3)-B(7)	56.2(18)
C(1)-B(4)-B(5)	58.8(16)	C(1)-B(4)-B(3)	61.8(16)	B(5)-B(4)-B(3)	109(2)
C(1)-B(4)-B(8)	107(2)	B(5)-B(4)-B(8)	105(2)	B(3)-B(4)-B(8)	60.1(17)
C(1)-B(4)-B(9)	106(2)	B(5)-B(4)-B(9)	58.7(17)	B(3)-B(4)-B(9)	108(2)
B(8)-B(4)-B(9)	58.1(16)	C(1)-B(5)-B(6)	59.2(13)	C(1)-B(5)-B(10)	110(2)
B(6)-B(5)-B(10)	63.3(15)	C(1)-B(5)-B(4)	57.6(15)	B(6)-B(5)-B(4)	108.5(19)
B(10)-B(5)-B(4)	113(2)	C(1)-B(5)-B(9)	109(2)	B(6)-B(5)-B(9)	112(2)
B(10)-B(5)-B(9)	61.0(18)	B(4)-B(5)-B(9)	63.9(19)	C(2)-B(6)-C(1)	59.2(13)
C(2)-B(6)-B(5)	104.3(19)	C(1)-B(6)-B(5)	58.5(15)	C(2)-B(6)-B(10)	104.6(18)
C(1)-B(6)-B(10)	105.6(19)	B(5)-B(6)-B(10)	58.7(16)	C(2)-B(6)-B(11)	58.5(13)
C(1)-B(6)-B(11)	106.8(17)	B(5)-B(6)-B(11)	106(2)	(10)-B(6)-B(11)	59.9(15)
B(12)-B(7)-B(8)	60(2)	B(12)-B(7)-C(2)	103(2)	B(8)-B(7)-C(2)	103.6(16)
B(12)-B(7)-B(3)	109(2)	B(8)-B(7)-B(3)	61.7(15)	C(2)-B(7)-B(3)	56.8(13)
B(12)-B(7)-B(11)	61.2(19)	B(8)-B(7)-B(11)	110(2)	C(2)-B(7)-B(11)	57.0(14)
B(3)-B(7)-B(11)	106.9(19)	B(12)-B(8)-B(7)	58(2)	B(12)-B(8)-B(9)	61(2)
B(7)-B(8)-B(9)	109(3)	B(12)-B(8)-B(3)	107(3)	B(7)-B(8)-B(3)	62.1(16)
B(9)-B(8)-B(3)	109(2)	B(12)-B(8)-B(4)	108(2)	B(7)-B(8)-B(4)	108.5(19)
B(9)-B(8)-B(4)	61.7(16)	B(3)-B(8)-B(4)	58.0(15)	B(5)-B(9)-B(12)	105(3)
B(5)-B(9)-B(10)	58.7(18)	B(12)-B(9)-B(10)	63(2)	B(5)-B(9)-B(8)	105(2)
B(12)-B(9)-B(8)	56(2)	B(10)-B(9)-B(8)	108(2)	B(5)-B(9)-B(4)	57.3(16)
B(12)-B(9)-B(4)	103(2)	B(10)-B(9)-B(4)	106(2)	B(8)-B(9)-B(4)	60.2(15)
B(5)-B(10)-B(9)	60.3(17)	B(5)-B(10)-B(6)	58.0(14)	B(9)-B(10)-B(6)	107.1(19)
B(5)-B(10)-B(11)	106.8(18)	B(9)-B(10)-B(11)	107(2)	B(6)-B(10)-B(11)	61.1(13)
B(5)-B(10)-B(12)	103(2)	B(9)-B(10)-B(12)	58.4(18)	B(6)-B(10)-B(12)	104(2)
B(11)-B(10)-B(12)	57.6(18)	C(2)-B(11)-B(12)	100(2)	C(2)-B(11)-B(7)	60.7(13)
B(12)-B(11)-B(7)	54(2)	C(2)-B(11)-B(10)	101.5(17)	(12)-B(11)-B(10)	61(2)
B(7)-B(11)-B(10)	105(2)	C(2)-B(11)-B(6)	55.4(12)	B(12)-B(11)-B(6)	105(2)
B(7)-B(11)-B(6)	105.9(16)	B(10)-B(11)-B(6)	59.0(14)	B(7)-B(12)-B(8)	61(2)
B(7)-B(12)-B(9)	113(3)	B(8)-B(12)-B(9)	62.6(19)	B(7)-B(12)-B(11)	64(2)
B(8)-B(12)-B(11)	113(3)	B(9)-B(12)-B(11)	111(3)	B(7)-B(12)-B(10)	113(3)
B(8)-B(12)-B(10)	110(2)	B(9)-B(12)-B(10)	59(2)	(11)-B(12)-B(10)	60.9(19)

는 비수소 원자의 좌표를, Table 3 에는 결합길이를, Table 4 에는 결합각을 나타내었다. Table 5 에는 비등방성 온도 인자를 각각 나타내었다.

이 분자의 모델에서 끝 부분에 있는 methyl기의 C4, C5, C6의 온도 인자는 큰 것으로 나타났으며,

Fig. 1 에서도 크게 나타난 것을 볼 수 있다. Sn 원자 주위에는 methyl기와 Br 원자의 상호작용에 의하여 sp³ 혼성궤도의 109.8° 보다 크게 벗어나거나 최하 98.1°부터 125.5°로서 크게 벗어난 것으로 나타났다.

Table 5. Anisotropic displacement parameters (Å²×10³). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2π²[h²a*²U₁₁ + ... + 2hka*b*U₁₂]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂		U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn(1)	38(1)	58(1)	41(1)	7(2)	-10(1)	-4(1)	B(4)	80(2)	31(17)	48(19)	-10(15)	14(16)	14(15)
Br(1)	47(1)	107(3)	92(2)	-2(3)	2(2)	20(2)	B(5)	57(18)	60(2)	54(18)	-33(18)	3(16)	25(16)
O(1)	59(11)	110(15)	54(10)	-33(13)	-8(9)	5(13)	B(6)	32(12)	26(14)	45(15)	19(14)	-9(13)	-5(11)
C(1)	45(13)	79(17)	6(9)	-6(11)	15(9)	-6(12)	B(7)	17(11)	50(2)	70(2)	-12(16)	-19(13)	-6(13)
C(2)	23(9)	46(12)	37(12)	9(14)	5(9)	12(11)	B(8)	70(2)	80(3)	34(15)	-14(17)	-37(16)	14(19)
C(3)	58(12)	45(14)	37(10)	-31(19)	-10(2)	11(10)	B(9)	70(2)	27(17)	80(2)	1(16)	-45(19)	22(13)
C(4)	140(3)	110(3)	70(2)	-60(2)	10(2)	30(3)	B(10)	60(17)	32(16)	59(18)	-30(16)	-11(16)	-10(14)
C(5)	43(14)	84(19)	90(3)	60(18)	3(14)	-20(14)	B(11)	22(12)	57(17)	64(19)	9(17)	-20(13)	-23(13)
C(6)	90(2)	100(2)	48(15)	6(18)	5(17)	-20(2)	B(12)	38(19)	110(3)	50(16)	-10(2)	-15(14)	-29(19)
B(3)	51(17)	57(17)	33(15)	7(16)	18(14)	16(15)							

Table 6. Least-squares planes (x, y, z in crystal coordinates) and deviations from them (* indicates atom used to define the plane).

* -0.0111 (0.0134) C1
* 0.0092 (0.0170) C2
* 0.0011 (0.0195) C3
* -0.0067 (0.0161) O1
* 0.0075 (0.0094) Sn1

Table 7. Selected angles and bond lengths.

O1-Sn1-Br1	169.78(40)
O1-Sn1-C1	71.72(70)
Sn1-O1	2.5739(176)

Table 6과 Table 7에서 보듯이 C1, C2, C3, O1, Sn1 원자가 거의 평면을 이루는 찌그러진 오각형을 이루며, Sn1과 O1는 거리가 2.574(2) Å으로 강한 상호작용을 하고 있는 것으로 나타나있다.

참고문헌

- Lee, J. D., Lee, C. H., Nakamura, H., Ko, J. and Kang, S. O., *Tetraheron Lett.*, **43** (2002).
- Lee, J. D., Baek, C. K., Ko, J., Park, K., Cho, S., Min, S. K. and Kang, S. O., *Organometallics*, **18**, 2189 (1999).
- Bae, J. Y., Park, Y. I., Ko, J., Park, K. I., Cho, S. I. and Kang, S. O., *Inorg. Chim. Acta*, **289**, 141 (1999).
- Smith, Jr. H. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1817 (1965).
- Smith, Jr. H. D., Obenland, C. O. and Papetti, S., *Inorg. Chem.*, **5**, 1013 (1966).
- Smith, Jr. H. D., Robinson, M. A. and Papetti, S., *Inorg. Chem.*, **14**, 1014 (1967).
- Contreras, J. G., Silva-trivino, L. M. and So;os, M. E., *J. Coord. Chem.*, **14**, 309 (1986).
- Crespo, O., Gimeno, M. C., Jones, P. G. and Laguna, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1696 (1993).
- Crespo, O., Gimeno, M. C., Jones, P. G. and Laguna, A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **37**, 1099 (1997).
- Base, K. and Grinstaff, M. W., *Inorg. Chem.*, **37**, 1432 (1998).
- H. Beall, in: E. Muetterties (Ed.), *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, 1975, Chapter 9.
- Kim, B. Y., Lee, C., Chung, S. W., Lee, Y. J., Pak, J. Y., Ko, J. and Kang, S. O., *J. Organomet. Chem.*, **688**, 236 (2003).
- Sheldrick, G. M., *SHELXS-86. Program for the Solution of Crystal Structures from diffraction Data*, Univ. of Göttingen, Germany (1986).
- Sheldrick, G. M., *SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Univ. of Göttingen, Germany (1993).
- International Table for X-ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham (1974).