

단 신

1,2,3,4-Tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene의 전이반응에 의한  
 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-diborole의 제조와  
 코발트 샌드위치 착물

엄재국\*

계명대학교 자연과학대학 화학과  
 (2005. 2. 24 접수)

Preparation of 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-diborole by the Rearrangement  
 Reaction of 1,2,3,4-Tetra methyl-1,4-dibora-2-cyclohexene  
 and its Cobalt Sandwich Complexes

Jae-Kook Uhm\*

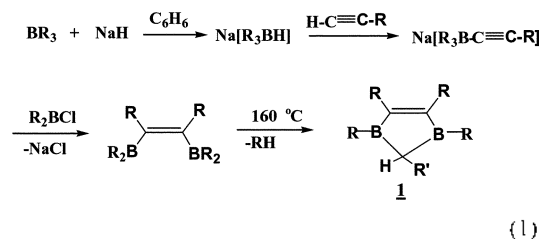
Department of Chemistry, College of Natural Science, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
 (Received February 24, 2005)

주제어: 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-Diborole 코발트 샌드위치 착물

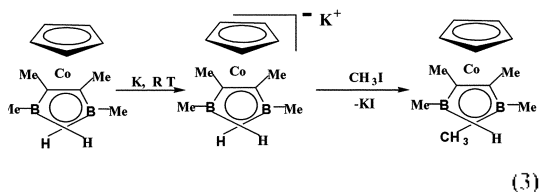
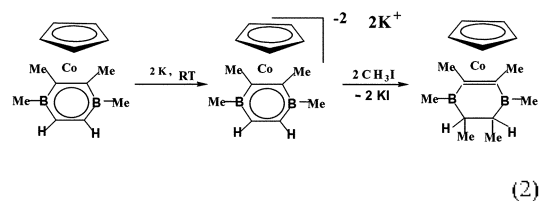
Keywords: 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-Diborole Cobalt Sandwich complexes

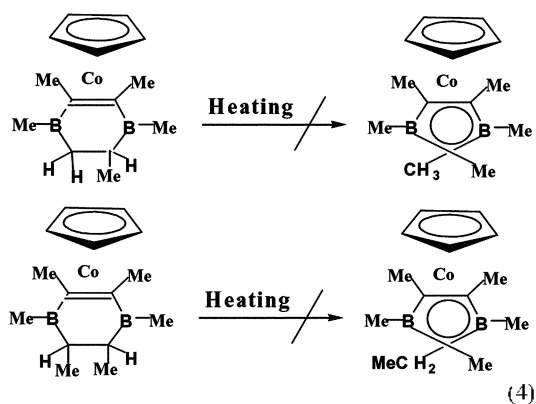
서 론

본 연구실에서는 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체를 새로이 합성하여 여러 종류의 착물을 생성하였다.<sup>1</sup> Boron 두 원자를 포함하는 5원환(five-membered ring) 헤테로 화합물인 1,3-diborole은 많은 유도체가 있으며, 그들은 다음 식 (1)과 같이 Binger의 열분해반응으로 생성할 수가 있다. 그렇지만 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole은 이와 같은 방법으로서는 생성할 수가 없다.<sup>2</sup> 그러므로 이것을 리간드로 이용하는 샌드위치 착물을 합성하기 위하여 많은 연구가 수행되어왔다.<sup>3</sup>



본 연구실에서는 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene을 제조하여 몇 종의 착물을 생성하였으며, 다음 식 (2)와 (4)에서는 이들의 성질을 확인하였다.<sup>4,5</sup> 식 (3)은 메틸화반응(methylation)에 의해서 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole(**1**)을 리간드로 하는 샌드위치 착물을 최초로 합성한 경우이다.<sup>6</sup> 본 연구에서는 이 착물을 다른 방법으로 생성하고자 한다.





상기 식 (2)의 반응은 식 (3)과 같이 리간드의 알킬화 반응은 이루어질 수 있었으나, 식 (4)에서와 같이 착물의 리간드 고리수축화는 일어나지 않는 것을 확인하였다.<sup>1</sup>

이중결합과 보론 두 원자를 포함하는 5원환 헤테로 화합물인, 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole은 6원환 (six-membered ring)헤테로 화합물인 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene과 같이 파이 전자 공여성( $\pi$ -electron donor properties)이 좋아서 착물 생성을 위한 리간드로 이용될 것으로 예상된다.<sup>2,3,6,7</sup>

본 연구는 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole을 직접 생성하고, 이것에 코발트 금속을 반응시켜 새로운 방법에 의한 샌드위치 착화합물을 생성하는 것을 연구의 목적으로 하였다.

## 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, 산소를 제거하기 위하여 BTS-촉매(독일 BASF사 제품)를 이용하였다.<sup>8</sup> 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, IR은 Bruker IFS 48을, 또 massspectra는 Varian MATCH 7을 각각 이용하여 측정하였다. 각 생성물의 용점은 영국제 Gallen Kamp. M.P. apparatus 기기로

측정하였다. 본 연구에 사용된 시약은 Aldrich사, Strem 사, 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 간압 하에서 충분히 건조시킨 후 Ar가스를 채워 사용하였다.

### 1,2,3,4-Tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene(2)의 생성

본 연구실에서 이미 합성하였던 동일한 방법으로 이 화합물을 생성하였다.<sup>1</sup> 이 과정에서 최종생성물 2의 수율은 반응시킬 때마다 일정치 않게 나타났으며, 일반적으로 70%는 상회한다. 본 연구에서도 18 g(50.3 mmol)의 1,4-diiodo, 2,3-dimethyl, 1,4-dibora-2-cyclohexene과 2.4 g(33.3 mmol)의 AlMe<sub>3</sub>를 반응시켰더니 4.2 g(31.3 mmol, 71.5%) 액체상태의 무색생성물, 2를 얻었으며 NMR로 확인하였다.

<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.85(s, 6H, B-CH<sub>3</sub>), 1.45(s, 4H), 1.94(s, 6H, -C-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 163.4(br, C=C), 25.8(br, CH<sub>2</sub>), 18.2(C-CH<sub>3</sub>), 12.0(br, CH<sub>3</sub>) B11-NMR( $\delta$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 73.8.

### 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-diborole(1)의 생성

이 화합물도 본인이 이미 합성하였던 동일한 방법인<sup>9</sup> 고압반응튜브(pressure tube)에 1.25 g(0.3mmol) 화합물 2를 넣고 toluene 4 g을 용매로, 가한 후에 6시간 160 °C로 반응 시켰다. 무색 액체가 얻은 황색을 띄었고, 용매를 제거시킨 후에 40 °C/20 torr에서 증류하였더니 무색 생성물 0.92 g(6.9 mmol, 73.6%)을 얻었으며, NMR로 확인하였다.

<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1.85(s, 6H, =C-CH<sub>3</sub>), 1.48(q, 1H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.20[d, 3H, -CHCH<sub>3</sub>, 3J(HH)=6.8Hz], 0.70(s, 6H, B-CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 172.5(s, br, C=C), 41.2[d, br, CHCH<sub>3</sub>, J(CH)=104Hz], 14.0[q, CCH<sub>3</sub>, 1J(CH)=124.3Hz], 10.0[qd, CHCH<sub>3</sub>, 1J(CH)=125.1Hz, 2J(CH)=6Hz], 3.6[q, br, BCH<sub>3</sub>, J(CH)=115Hz], 12.0(br, BCH<sub>3</sub>)

<sup>11</sup>B-NMR( $\delta$ , C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 69.8

### ( $\eta$ 5-Cyclopentadienyl)- $\mu$ -(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole) cobalt 착물의 생성

100 mL Schlenk 튜브에 수은 버블러(mercury bubbler)를 설치한 장치에 Ar 가스를 불어주면서 화합물 1을

800 mg(6.0 mmol)를 넣고 1080 mg(6.0 mmol)의 Jonas 시약<sup>10</sup> [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]을 혼합한 후에, 용매로 40 mL의 petroleum ether(40/60)를 가하여 실온에서 3시간을 반응시켰다. 반응용액이 적갈색으로 변하였으며 tlc 결과 2개의 반점을 확인하였고, silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 생성물을 분리하였다. 처음으로 분리되는 오렌지색 생성물, **3**은 녹는 온도가 52.5 °C, 수율은 380 mg(1.47 mmol, 24.7%)였고, 두 번째 분리되는 짙은 갈색 생성물, **4**는 녹는 온도가 65 °C 수율은 350 mg(1.36 mmol, 22.7%)였다.

**3:**

<sup>1</sup>H-NMR(δ, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 4.0(s, 5H), 1.62(s, 6H, =C-CH<sub>3</sub>), 1.10(s, 6H, B-CH<sub>3</sub>), 0.88[d, 3H, -CHCH<sub>3</sub>, J(HH)=3.8Hz], -8.50[q, 1H, J(HH)=3.8Hz]

<sup>11</sup>B-NMR(δ, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 25.9

MS(EI): m/z 258 (M<sup>+</sup>, 100), 242 [(M-CH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, 52], 230[(M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, 20], 227[(M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 22], 216[(M-BC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup>, 38], 202[(M-C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>, 10], 133[(**2**-H)<sup>+</sup>, 11.4], 124[(CpCo)<sup>+</sup>, 36] 65(Cp<sup>-</sup>, 4.0) 59(Co<sup>+</sup>, 6.6).

IR: 2580(m), 1790(m), 1714(w), 1628(m), 1410(w), 1340(s), 1300(sh), 1255(w), 1245(m), 1228(m), 1168(m), 1110(w), 1050(w), 1028(w), 1010(m), 996(w), 880(s), 815(vs), 810(sh) cm<sup>-1</sup>.

**4:**

<sup>1</sup>H-NMR(δ, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 4.0(s, 5H), 1.50(s, 6H, -C-CH<sub>3</sub>), 1.12(s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 0.92(s, 3H, -CCH<sub>3</sub>), -11.32(s, Co-H)

<sup>11</sup>B-NMR(δ, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 19.8

MS(EI): m/z 258 (M<sup>+</sup>, 100), 242 [(M-CH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, 52], 230 [(M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+</sup>, 20], 227[(M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 22], 216[(M-BC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup>, 38], 202[(M-C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>, 10], 133[(**2**-H)<sup>+</sup>, 11.4], 124[(CpCo)<sup>+</sup>, 36] 65(Cp<sup>-</sup>, 4.0) 59(Co<sup>+</sup>, 6.6)

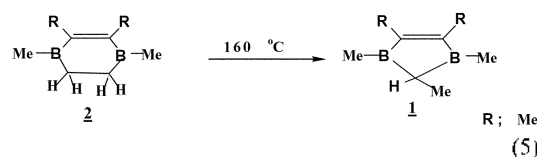
IR: 1778(m), 1710(w), 1630(m), 1412(w), 1345(s), 1299(sh), 1275(w), 1265(m), 1252(w), 1225(m), 1160(m), 1100(w), 1040(w), 1020(w), 998(w), 900(w), 870(s), 818(vs), 810(sh) cm<sup>-1</sup>.

**결과 및 고찰**

**화합물 2의 전이반응에 의한 1의 생성**

화합물, **2**를 고압반응튜브(pressure tube)에 넣고 24%의 톨루엔 용액을 만들어 160 °C로 6시간 이상 반응

을 시켰더니 전이반응(rearrangement reaction)에 의해서 화합물, **1**로 바뀌었다. 수율은 73%로 비교적 수율이 높았다. 그 외 나머지 생성물은 carborane이 생성된 것으로 추측할 수 있으며, 그 이유는 <sup>11</sup>B-NMR 피크로서 δ=-22와 -46을 각각 발견할 수 있었기 때문이다.<sup>11</sup> 이 반응이 일어나는 과정을 다음 식 (5)과 같이 나타낼 수 있다.



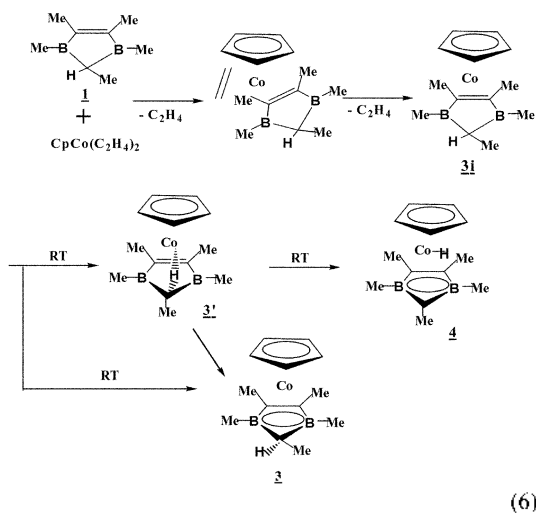
이 반응에서 고리가 6원환에서 5원환으로 수축되는 반응은 탈 수소보론화 반응에 의하여 고리가 열리고 1,2-diborole 유도체로 변환 뒤에, 분자내의 수소 보론화 반응에 의해서 열역학적으로 안정한 5원환으로 전이된다고 볼 수 있다. 이 반응이 일어나는 메카니즘은 서로 다른 삼알킬보레인(trialkylborane) 화합물의 이성화가 일어날 때, 그 유사한 경우를 볼 수 있다.<sup>12</sup> 한편 이 반응의 속도론적인 연구도 nmr에 의한 피크 측정으로 일차반응속도로 나타남을 이미 밝혔으며, 이때 속도상수와 활성화에너지도 각각 계산하여 발표하였다.<sup>9</sup> 이 반응 메카니즘은 탈보론수소화 반응과 고리열린반응에서부터 보론수소화 반응과 고리 닫힘 반응으로 진행된다고 생각된다.

**1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-diborole 화합물의 착물 생성**

이 반응에 촉발물질로 사용된 Jonas 시약 [CpCo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]은 대단히 불안정하여 실온에서도 쉽게 에틸렌 가스를 발생하고 [CpCo]를 생성한다. 이미 상기에서 언급하였듯이 1,3-diborole은 먼저 이중결합의 π-전자공여성이 좋아서 코발트 금속과 결합을 한다. 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-diborole은 Jonas 시약과 반응 할 때에, Jonas 시약이 분해하는 과정에서 얻어지는 [CpCo(ethylene)]과 배위결합을 이루어 18개의 가전자(valence-electron, VE)를 형성하며,<sup>13</sup> 또 에틸렌 가스가 쉽게 이탈하여 16개의 가전자를 갖는 **3i**의 중간체를 생성하는 것으로 생각된다. 이 화합물은 그렇게 안정하지 못하므로 결합형식에 변화가 따르게 된다. 이 화합물을 확인하는 동안 리간드에서부터 수소의 변화와 이탈

이 일어나는데, 이러한 일련의 반응을 다음 식 (6)과 같이 나타낼 수가 있다.

반응중간체로 생각되는 화합물 **3i**의 리간드에 결합되어 있는 수소는 비교적 활동하기에 간편하다. 따라서 C-H→Co로 작용하여 화합물, **3'**와 같은 3C/2e의 결합을 생성하는데, 이와 같은 결합을 agostic 결합이라고 한다.<sup>14</sup> 이 화합물은 안정하지 않기 때문에 수소가 이탈하여 화합물, **4**가 되거나 실온에서 쉽게 변화하여 화합물, **3**으로 바뀌게 된다.<sup>7c,15</sup> 화합물, **4**는 18개의 VE를 가져 비교적 안정할 것으로 추측이 되지만, 실온에서 특히 공기 중에서는 코발트 금속에 결합된 수소가 쉽게 이탈하게 된다.<sup>7</sup> 착물, **3**은 전형적인 더블테카를 생성하였지만, 이 화합물도 비교적 안정한 편은 아니다. 이 화합물에 친전자성 시약을 작용시키면 수소와 치환반응이 일어나서 가진자(VE)에 변화를 가져오는 특이한 반응을 일으킨다.<sup>7b</sup> 착화합물 **3**, **4**의 ir에 대한 확인은 **3**의 경우 수직으로 결합된 수소의 신축진동은 2580 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고, **4**에서 금속 코발트에 결합된 수소는 2580 cm<sup>-1</sup>에서 나타남을 볼 수 있다.



(6)

## 결론

2중결합과 보론 두 원자를 포함하는 5원환화합물, 1,3-diborole 유도체는 금속원자와 π-결합을 잘 할 뿐만 아니라, 길함전자를 끌고루 잘 분포시켜 많은 종류의 샌드위치 착물을 비교적 용이하게 생성한다. 그렇지만 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole은 bis-1,2-

dialkylboryl, 1,2-dialkyl ethene을 출발물질과 일반적인 열분해법으로는 생성시킬 수가 없다. 그러므로 이중결합과 보론 두 원자를 포함하는 6각형 고리화합물인 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene(**2**)을 출발물질로 하여 160°C에서 반응시키면 전이반응(rearrangement reaction)에 의해서 73% 수율로 목표하는 생성물, **1**을 얻을 수가 있다.

이 화합물과 Jonas 시약을 반응시키면 실온에서 두 종류의 더블테카 착물인(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-μ-(μ<sup>5</sup>-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole) cobalt, **4**과 (η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-μ-(μ<sup>5</sup>-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole) (hydrogen)cobalt, **4**를 각각 20% 이상의 수율로 얻을 수 있었고, 이들 화합물을 nmr, ms 그리고 ir 등에 의해서 각각 확인하였다.

## 인용문헌

- (a) Uhm, J. k.; Hu, D.; Zenneck, U.; Pritzkow, H.; Siebert, W., *J. Kor. Chem. Soc.*, **1990**, *34*, 490. (b) Woerner, K.-F.; Uhm, J. k.; Pritzkow, H.; Siebert, W., *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 1239. (c) Uhm, J. k., *Ph. D. Dissertation*, Universitaet Heidelberg, **1987**.
- (a) Binger, P., *Tetrahedron Lett.*, **1966**, *24*, 2675. (b) Binger, P., *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 288, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 286.
- (a) Roemich, H., *Ph. D. Dissertation*, Universitaet Heidelberg, **1987**. (b) Stumpf, K., *Ph.D. Dissertation*, Universitaet Heidelberg, **1985**.
- (a) Uhm, J. K., *J. Kor. Chem. Soc.*, **1998**, *42*, 340. (b) Uhm, J. K.; An, H. W., *J. Kor. Chem. Soc.*, **1997**, *41*, 586.
- (a) Siebert, W., *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943. (b) Timms, P. L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1969**, 1033. (c) Herberich, G. E.; Mengesbach, J.; Koelle, G.; Frank, A., *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 450.
- (a) Herberich, G. E.; Heßner, B.; Beswetherik, S.; Howard, J. A. K.; Woodward, P., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 421. (b) Herberich, G. E.; Heßner, B.; Huttner, G.; Zsolnai, L., *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 471. (c) Herberich, G. E.; Heßner, B., *J. Organomet. Chem.* **1987**, *161*, C36. (d) Herberich, G. E.; Mengesbach, J.; Koelle, G.; Oschmann, W., *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 43.
- (a) Siebert, W., *Pure. Appl. Chem.* **1987**, *59*, 947. (b) Koehler, F. H.; Zenneck, U.; Edwin, J.; Siebert, W., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *208*, 137. (c) Siebert, W.; Ender, U.; Herter, W., *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 326.

- (d) Wadepohl, H.; Siebert, W., *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B*, 50. (e) Ender, U., *Ph.D. Dissertation*, Universitaet Heidelberg, **1984**.
8. Schuetze, M., *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 693.
9. Uhm, J. K.; Roemich, H.; Wadepohl, H.; Siebert, W., *Z. Naturforsch.* **1988**, *43B*, 306.
10. Jonas, K.; Krueger, C., *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513, *Int. Ed. Engl.* **1990**, *19*, 520.
11. (a) Camp, R. N.; Marynick, D. S.; Graham, G. D.; Lipscomb, W. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6781. (b) Noeth, H.; Wrackmeyer, B., *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1978**. (c) Colquhoun, H. M.; Greenhough, T. J.; Wallbridge, M. G. H., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 737.
12. (a) Koester, R., *Angew. Chem.* **1983**, *75*, 1079. (b) Rossi, F. M.; McCusker, P. A.; Hennion, G. F., *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 450.
13. Sidwick, N. V., *Trans. Faraday Soc.* **1923**, *19*, 469.
14. (a) Brookhart, M.; Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395. (b) Brookhart, M.; Lamanna, W.; Humphrey, M. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2117. (c) Lamanna, W.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 989.
15. Edwin, J.; Boehm, M. C.; Chester, N.; Hoffman, D. M.; Hoffman, R.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; Stumpf, K.; Wadepohl, H., *Organometallics*. **1983**, *2*, 1666.
16. Wadepohl, H., *Ph. D. Dissertation*, Universitaet Marburg, **1982**.
17. McNeill, E. A.; Scholer, F. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6243.