

단 신

(η^5 -Cyclopentadienyl)- μ -(η^5 -1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-diborole)Cobalt
 착물의 고리팽창에 대한 연구

엄재국*
 계명대학교 자연과학대학 화학과
 (2007. 5. 7 접수)

Study of Ring-Expansion of (η^5 -Cyclopentadienyl)- μ -(η^5 -1,2,3,4,5-
 Pentamethyl-1,3-diborole)Cobalt Complex

Jae-Kook Uhm*

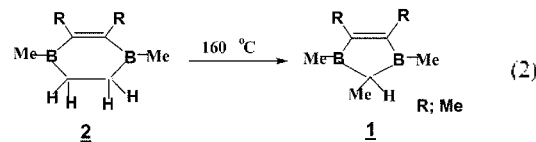
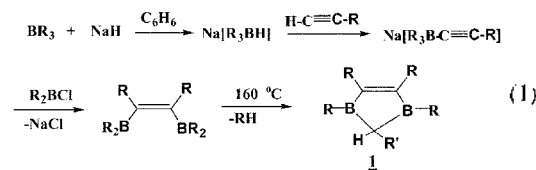
Department of Chemistry, College of Natural Science, Keimyung University, Daegu, 704-701 Korea
 (Received May 7, 2007)

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

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

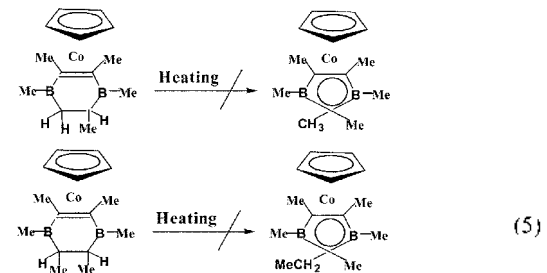
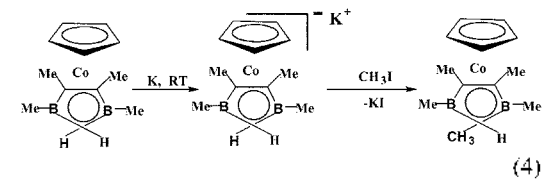
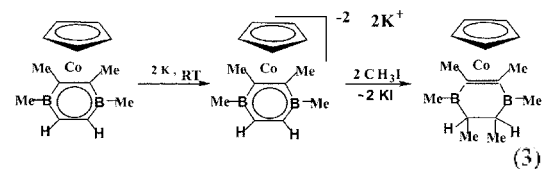
서 론

1,4-Dibora-2-cyclohexene 유도체를 합성하여 여러 종류의 샌드위치 착물을 생성하였다.¹ Boron 두 원자를 포함하는 5원환(five membered ring) 헤테로 화합물인 1,3-diborole 유도체는 다음 식 (1)과 같이 Binger의 열분해방법으로 생성할 수 있었다. 그렇지만 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole은 다음 식 (2)의 방법으로만 합성할 수 있었고, 이것으로 몇 종의 샌드위치 착물을 생성하였다.^{2,4}



본 연구자는 다음 식 (3)과 (5)에서와 같이 몇 종의 샌드위치 착물의 성질을 조사하였다.^{1c,5} 특히 η^5 -Cp-

μ -(η^5 -1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-diborole)-cobalt 착물은 리간드의 고리팽창반응이 예상되었으며^{3b} 이러한 일련의 연구를 수행하는 것을 본 연구의 목적으로 하고자 한다.



본 연구자가 수행하였던 몇 종의 착물들은 상기 식 (3), (4)와 같은 반응을 통해 리간드의 알킬화 반응은 이루어질 수 있었으나, 식 (5)와 같이 착물의 리간드 고리 수축화는 일어나지 않는 것을 확인하였다.^{1,6,7,8} 그러므로 본 연구는 식 (5)의 역반응을 수행하는 내용이다.

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.⁹ 용매는 Aldrich사, Merck사 및 국산 제품을 Ar 가스를 불어 주면서 potassium, sodium, 그리고 CaH₂와 benzophenone을 가한 후 장시간 증류하여 정제한 것을 사용하였다. NMR 확인은 Bruker AC-200, Bruker WX-360, ¹¹B-NMR은 Jeol FX-90Q의 기기를, IR은 Bruker을, 또 mass-spectra는 Varian MATCH 7을 각각 이용하여 측정하였다. 각 생성물의 융점은 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.

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

본 연구실에서 이미 합성하였던 동일한 방법으로 이 화합물을 생성하였으며, NMR로 확인하였다.¹ 생성물은 무색 액체였으며 수율은 70% 이상이었다.

¹H-NMR(δ , C₆D₆): 0.85(s, 6H, B-CH₃), 1.45(s, 4H), 1.94(s, 6H, =C-CH₃)

¹³C-NMR(δ , C₆D₆): 163.4(br, C=C), 25.8(br, CH₃), 18.2(CCH₃), 12.0(br, B-CH₃)

B¹¹-NMR(δ , C₆D₆): 73.8 ppm

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

이 화합물도 전과 동일한 방법인¹⁰ 고압반응튜브(pressure tube)에 화합물, 2를 넣고 전이반응에 의해

생성물을 얻었으며, 수율은 73%였고 NMR로 확인하였다.

¹H-NMR(δ , C₆D₆): 1.85(s, 6H, =C-CH₃), 1.48(q, 1H, -CHCH₃), 1.20[d, 3H, -CHCH₃, ³J(HH)=6.8Hz], 0.70(s, 6H, B-CH₃)

¹³C-NMR(δ , C₆D₆): 172.5(s, br, C=C), 41.2[d, br, CHCH₃, J(CH)=104Hz], 14.0[q, CCH₃, ¹J(CH)=124.3Hz], 10.0[qd, CHCH₃, ¹J(CH)=125.1Hz, ²J(CH)=6Hz], 3.6[q, br, BCH₃, J(CH)=115Hz], 12.0(br, BCH₃)

B¹¹-NMR(δ , C₆D₆): 70.4 ppm

(η^5 -Cyclopentadienyl)- μ -(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole) cobalt 착물의 생성⁴

화합물 1과 Jonas시약¹¹ [(C₅H₅)Co(C₂H₅)₂]을 혼합하고, 실온에서 3시간을 반응시켰더니 두 종의 샌드위치 착물, 3과 4를 얻었으며, 수율은 각각 25%와 23%였다.

3:

¹H-NMR(δ , C₆D₆): 4.0(s, 5H), 1.62(s, 6H, =C-CH₃), 1.10(s, 6H, B-CH₃), 0.88[d, 3H, -CHCH₃, J(HH)=3.8Hz], -8.50[q, 1H, J(HH)=3.8Hz].

¹¹B-NMR(δ , C₆D₆): 26 ppm.

MS(EI): m/z 258 (M⁺, 100), 242 [(M-CH₄)⁺, 52], 230 [(M-C₂H₄)⁺, 20], 227[(M-C₂H₇)⁺, 22], 216[(M-BC₂H₇)⁺, 38], 202[(M-C₃H₁₀)⁺, 10], 133[(2-H)⁺, 11.4], 124[(CpCo)⁺, 36] 65(Cp⁻, 4.0) 59(Co⁻, 6.6).

4:

¹H-NMR(δ , C₆D₆): 4.0(s, 5H), 1.50(s, 6H, =C-CH₃), 1.12(s, 6H, -CH₃), 0.92(s, 3H, -CCH₃), -11.32(s, Co-H)

¹¹B-NMR(δ , C₆D₆): 20 ppm.

MS(EI): m/z 258 (M⁺, 100), 242 [(M-CH₄)⁺, 52], 230 [(M-C₂H₄)⁺, 20], 227[(M-C₂H₇)⁺, 22], 216[(M-BC₂H₇)⁺, 38], 202[(M-C₃H₁₀)⁺, 10], 133[(2-H)⁺, 11.4], 124[(CpCo)⁺, 36] 65(Cp⁻, 4.0) 59(Co⁻, 6.6).

(η^5 -Cyclopentadienyl)- μ -(1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene)cobalt 착물(5)의 생성

100 mL Schlenk tube에 화합물, 1 750 mg(5.22 mmol)과 Jonas 시약 980 mg(5.44 mmol)을 넣고 용매로 석유 에터를 30 mL 가하고 reflux 장치를 한 후에 60 °C로 가열하면서 2시간 이상 반응을 시켰다. TLC 결과 반응이 되었음을 확인하고 silica gel 판 크로마토그

래피에 의해 생성물을 분리하였다. 처음에는 오렌지색의 생성물, **3i**가 분리되었고, 다음은 옅은 보라색 생성물, **3ii**가 각각 얻어졌다. 마지막으로 한참 후에 분리되는 성분이 짙은 보라색 결정 상태였으나 재결정하였더니 오렌지색 결정질이었으며 착물, **5**로 확인되었다.

3i

¹H-NMR(δ, C₆D₆): 4.0(s, 5H), 1.62(s, 6H, =C-CH₃), 1.10(s, 6H, B-CH₃), 0.88[d, 3H, -CHCH₃, J(HH)=3.8Hz], -8.50[q, 1H, J(HH)=3.8Hz].

¹³C-NMR(δ, C₆D₆): 82.4(5C), 96.4(C=C), 15.8(=C-CH₃), 18.8(CH-CH₃), 13.6(CH-CH₃), 10.4(B-CH₃).

¹¹B-NMR(δ, C₆D₆): 25.9 ppm.

MS(EI): m/z 258 (M⁺, 100), 242 [(M-CH₄)⁺, 52], 230[(M-C₂H₄)⁺, 20], 227[(M-C₂H₃)⁺, 22], 216[(M-BC₂H₃)⁺, 38], 202[(M-C₃H₁₀)⁺, 10], 133[(2-H)⁺, 11.4], 124[(CpCo)⁺, 36] 65(Cp⁺, 4.0) 59(Co⁺, 6.6)

3ii

¹H-NMR(δ, C₆D₆): 4.0(s, 5H), 1.50(s, 6H, =C-CH₃), 1.12(s, 6H, B-CH₃), 0.32(s, 3H, -CCH₃), -0.19(s, H)

¹¹B-NMR(δ, C₆D₆): 19.8 ppm.

MS(EI): m/z 258(M⁺, 100), 242[(M-CH₄)⁺, 52], 230[(M-C₂H₄)⁺, 20], 227[(M-C₂H₃)⁺, 22], 216[(M-BC₂H₃)⁺, 38], 202[(M-C₃H₁₀)⁺, 10], 133[(2-H)⁺, 11.4], 124[(CpCo)⁺, 36] 65(Cp⁺, 4.0) 59(Co⁺, 6.6).

5

¹H-NMR(δ, C₆D₆): 0.88(s, B-Me) 1.50(s, 4Me) 3.96(s, Cp).

¹³C-NMR(δ, C₆D₆): 82.0(5C), 96.8(C=C), 15.6(C-CH₃), 9.98(B-CH₃).

¹¹B-NMR(C₆D₆)δ: 24.4 ppm.

MS(EI) m/e 286(M⁺, 100)[271(M-Me)⁺, 45.2], 245[(M-BMe₂)⁺, 18.8] 160[(M-CpCo)⁺, 5.8] 124[(CpCo)⁺, 35.6] 65(Cp⁺, 10.4) 59(Co⁺, 16.8) 57[(Me₂BH)⁺, 84.8] 41[(Me₂B)⁺, 73.6].

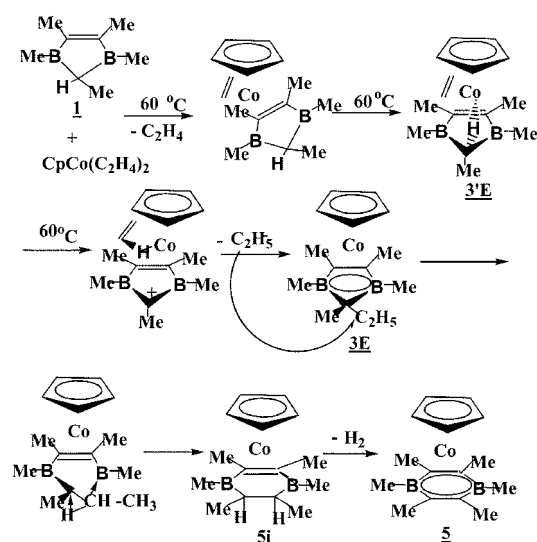
결과 및 고찰

(η⁵-Cyclopentadienyl)-μ-(1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)cobalt 착물(**5**)의 생성

리간드, **2**와 Jonas 시약[CpCo(C₂H₄)₂]은 상기 실험에서와 같이 대단히 반응이 잘되어 (η⁵-Cyclopentadienyl)-

μ-(1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole)cobalt 착물, **3i**이 좋은 수율로 얻어졌으며, 반응과정을 식 (6)에 상세히 나타내었다.⁴

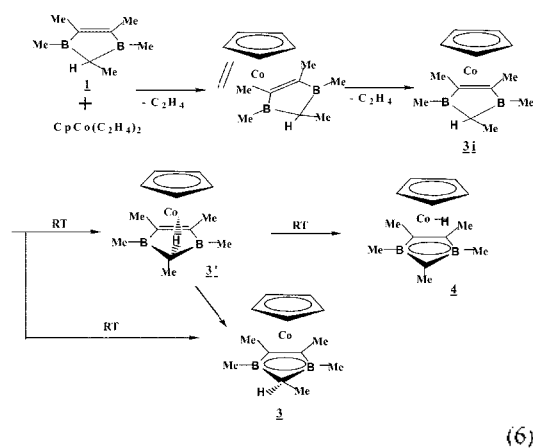
본 연구에서는 같은 반응물질을 60 °C에서 2시간 반응시키면 전혀 예상치 못했던 새로운 생성물, **5**가 얻어지며 그 반응과정을 다음과 같이 예측할 수 있다. 리간드, **1**과 Jonas 시약을 반응시키면 60 °C에서, Jonas 시약이 쉽게 분해하여 ethylene 한 분자가 리간드로 작용하여 코발트 금속에 결합한 것으로 예상된다. 다음으로 diborole 리간드의 수소가 쉽게 코발트 금속과 결합하면서 **3'E**와 같은 agostic 상태¹²로 되었다가 분리되면서 ethylene에 첨가된 것으로 생각된다.^{3a,13} 이렇게 작용되는 가운데 ethylene은 ethyl 음이온이 되면서 diborole의 4번 탄소의 전자가 부족한 부분에 결합하여 **3E**의 착물이 된다. 이때 methylene의 한개 수소는 수소 양이온으로 분리되고 전자가 풍부한 탄소는 보론 원자와 결합하면서 중간생성물인 **5i**, (η⁵-Cyclopentadienyl)-μ-(1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene)cobalt를 생성시킨다. 이 화합물은 16개의 가전자(valence electron)를 가지며,¹⁴ 분리는 가능하나 불안정한 보라색 결정질이다.⁵ 이 화합물을 재결정하는 동안 수소 한 분자를 이탈하면서 착물, **5**가 생성된 것으로 추측할 수 있다.^{3b,15} 예상되는 반응 메커니즘을 Scheme 1에 나타내었다. Jonas 시



Scheme 1. Expected Mechanism of Complex **5** by the Ring-Expansion.

약은 60 °C 이상이면 쉽게 분해한다. ethylene 가스가 빨리 분해하여 방출하면서 직접 리간드로 작용하면서 변화를 준 것으로 생각된다. 따라서 diborole 리간드의 고리팽창에 의한 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 으로 바뀐다고 생각된다.¹² 물론 이 때도 정상적인 착물, **3**과 불안정한 착물, **3i**가 동시에 얻어졌는데, **3i**는 반응중간체의 일부로서 생성된 것으로 예상된다.¹¹

그렇지만 실온에서 같은 반응을 시키면 분해되는 ethylene 가스는 서서히 계 외로 방출되므로, 더 이상 착물 생성에 어떤 변화도 주지 않으므로 착물, **3**과 **4**의 두 종류만 생성된다.¹⁶ 이 과정에서 도식 (6)과 같이 가전자 16개를 가지는 중간체 착물 **3i**를 거쳐 가는 것으로 예상은 되지만 직접 얻지는 못하였다. 이러한 내용은 이전 연구에서도 확인한 바와 같다.⁴



(6)

결 론

2중결합과 보론 두 원자를 포함하는 5원환화합물, 1,3-diborole 유도체인 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-diborole과 Jonas 시약을 60 °C에서 2시간 반응시키면 예상외의 착물, **5**인 (η^5 -Cyclopentadienyl)₄μ-(1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)cobalt가 생성되었다. 반응물 Jonas 시약이 분해할 때 유리되는 ethylene 가스가 리간드로 작용하였다가, 고리 팽창에 관여하므로 6각형 고리가 된 것으로 생각할 수 있다.

본 연구는 본인이 지난 연구년(2005. 8~2006. 8) 중에 독일 Erlangen-Nuernberg 대학교 화학과 Zenneck,

Ulrich 교수의 연구실에서 수행된 연구의 일부이며, 본 연구를 위해 지원해준 대학 당국에 감사드린다.

인용 문헌

1. 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**.
2. a) Binger, P., *Tetrahedron Lett.*, **1966**, *24*, 2675. b) Binger, P., *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 288, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 286.
3. a) Roemich, H., *Ph.D. Dissertation*, Universitaet Heidelberg, **1987**. b) Stumpf, K., *Ph.D. Dissertation*, Universitaet Heidelberg, **1985**.
4. Uhm, J. k., *J. Kor. Chem. Soc.*, **2005**, *49*, 329.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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**.
9. Schuetze, M., *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 693.
10. Uhm, J. k.; Roemich, H.; Wadepohl, H.; Siebert, W., *Z. Naturforsch.* **1988**, *43B*, 306.
11. Jonas, K.; Krueger, C., *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513, *Int. Ed. Engl.* **1990**, *19*, 520.
12. 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.
13. Edwin, J.; Boehm, M. C.; Chester, N.; Hoffman, D. M.; Hoffman, R.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; Stumpf, K.;

- Wadepohl, H., *Organometallics*, **1983**, 2, 1666.
14. Sidwick, N. V., *Trans. Faraday Soc.* **1923**, 19, 469.
15. Uhm, J. k., unpublished personal result.
16. a) Koester, R., *Angew. Chem.* **1983**, 75, 1079. b) Rossi, F. M.; McCusker, P. A.; Hennion, G. F., *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 450.
-