단 신

1,4-Dibora-2,5-Cyclohexadiene 유도체를 리간드로 갖는 철 착물의 합성

엄재국

계명대학교 자연과학대학 화학과
(2003. 2. 12 접수)

Synthesis of the Iron Complexes containing 1,4-Dibora-2,5-Cyclohexadiene Derivatives as a Ligand

Jae-Kook Uhm

Department of Chemistry, College of Natural Science, Keimyung University, Daegu 704-701 Korea
(Received February 12, 2003)

주제어: 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체 철-착물

Keywords: 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene Derivatives Iron Complex

Boron 두 원자를 포함하는 5각형 또는 6각형 고리를 리간드로 하는 철 샌드위치 착화합물은 이미 합성되었다.^{1,2} Siebert 등은 5각형 고리인 diborolene 철 착화합물 triple-decker 또는 tetra-decker 등을 다양하게 합성하였다.^{1,3} 그렇지만 6각형 고리인 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체 철 착화합물은 double-decker 몇 종만이 합성되었다.^{2,4} 이것은 리간드의 특성에 의한 안전성의 문제로 생각된다.⁵ 일반적으로 샌드위치형 철 착화합물은 몇 층을 제외하고는 대부분이 불안정하다. 그러므로 본 연구를 위하여 철 원자를 포함하는 출발물질도 직접 생성하여 이용하여야 한다. 이들 철 출발물질은 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체와 리간드 교환반응에 의해서 복표로 하는 착물을 생성시켜야 한다. 본 연구실에서는 bis(tolucene)iron 또는 toluene(diethylene) iron 등의 철 중간체 착물에 직접 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체를 각각 반응시켜서(η^6 -toluene)(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Fe를 비교적 좋은 수율로 얻었으며,^{2,4} 그 반응은 다음 식 (1)과 같다.

본 연구는 철 중간체 착화합물로 bis(mesitylene)iron을 생성하였으며, 이것과 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체를 반응시켜서 새로운 철 착물을 생성하고자 한다. 또 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체를 리간드로 하는 다른 종류의 철 착화합물을 합성하는 데에 연구의 목적을 두었다.

실 험

시약 및 기기

본 연구를 수행하기 위하여 모든 반응과 조작은 Schlenk 기술을 이용하였으며, 건조된 질소와 Ar(건조제는 미국 W.A. Hammond사 제품과 탈산제는 독일 BASF사 제품 BTS-룩매⁶블 이용) 기류 하에 행하여졌다. 각 종 용매는 Aldrich사, Merck사 및 국산제품을 Ar가스를 붙여 주면서 potassium, sodium, 그리고 CaH₂와 benzophenone을 가한 후 장시간 증류하여 정제한 것을 사용하였다. NMR기기는 Bruker AC-200, Bruker WX-360, ¹¹B-NMR은 Jeol FX-90Q, mass-spectra는 Varian MATCH 7을 이용하여 측정하였다. 원소분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CTINS-O EA1108로부터 결정되었다. 각 생성물의 용점은 영국제 Gallen Kamp, M.P. apparatus 기기

로 측정하였다. 본 연구에 사용된 시약은 Aldrich사, Strem사, 그리고 Merck사 특급 제품으로 대부분 정제하여 사용하였으며, 생성물 분리를 위하여 사용한 크로마토그래피용 충진제는 silica gel 60(독일 Merck사 제품)을 160 °C 온도와 진공 하에서 충분히 건조시킨 후 Ar가스를 채워 사용하였다.

리간드, 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체의 생성

이미 본 연구실에서 합성했던 동일한 방법으로 생성하였다.¹⁴ 새로운 철 착화합물을 얻기 위하여 리간드, 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene(**1**)과 2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene(**2**)를 사용하였다.

중간체 착물, bis(mesitylene)iron의 생성⁷

공응축 금속원자반응기(cocondensation metal-atom reactor)⁸에 설치된 전기가열장치에 철 금속 덩어리 5.5 g(98.5 mmol)을 넣고, 또 mesitylene 30.8 g(257 mmol)을 넣은 후에 반응기를 5×10³ Torr로 감압 하였다. 반응기 외부는 액체질소로 -130 ~ -140 °C 정도로 냉각을 시키고, 내부는 가열하여 철 금속원자를 증발시킨다. 감압 하에서 증발된 철 원자는 mesitylene 분자와 반응하여, bis(mesitylene) iron을 생성하게 된다. 이 화합물은 매우 불안정하므로 이 반응장치에서 직접 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체와 연속적으로 반응시켜야한다.

(Mesitylene)(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)iron(**3**)의 합성

상기 반응용기에 Ar 개스를 채워 상압이 되게 한 후에 700 mg(4.5 mmol)의 리간드 **2**와 250 ml의 methylcyclohexane을 용매로 동시에 작용시키 연속적인 반응이 되도록 한다. 즉 생성된 bis(mesitylene)iron은 화합물 **2**와 리간드 교환반응에 의해서(mesitylene)(2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)iron을 생성시킨다. 반응용기 외부의 온도는 -135 °C이었고 반응은 2시간 동안 진행하였다. 계속해서 반응혼합물은 2시간동안 -10 °C가 되도록 서서히 온도를 올려준다. 용매인 methylcyclohexane을 감압상태에서 제거하고 대신 250 ml의 petroleum ether를 가하여준다. 검은 갈색 용액으로 얻어졌으며,

-25 °C silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 생성물을 분리하였다. 처음 오렌지색 부분을 두 번째 녹색부분을 분리하였다.

오렌지색 결정: 240 mg(0.714 mmol; 15.8%), m.p.: 48.3 °C

녹색 결정: 800 mg(1.56 mmol; 34.7%), m.p.: 일정치 않음

불안정하여 확인하지 못함.

오렌지색 생성물의 분석 결과:

¹H-NMR(C₆D₆, δ): 4.28(s, =C-H), 6.84(s, mesitylene의 C-H), 2.20(q, -CH₂-), 2.42(s, mesitylene의 CH₃), 1.14(t, ethyl의 CH₃), 1.02(s, B-CH₃)

¹¹B-NMR(C₆D₆, δ): 23.4 ppm

MS(EI): m/e(%) 336(M⁺, 51), 310[(M-BCH₃)⁺, 32.8], 295[(M-BMe₂)⁺, 7.7], 216[(M-mesitylene)⁺, 59.4], 176[(mesitylene·Fe)⁺, 42.6], 168(M⁺, 18.6), 160[(M-mesitylene·Fe)⁺, 15.8], 120[(mesitylene)⁺, 12.8], 56(Fe⁺, 38.5), 41[(BMe₂)⁺, 18.4]

원소분석: C₁₉H₃₁B₂Fe(335.9085)

calcd.: C 67.936 H 9.002

found: C 67.787 H 8.814

Bis(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)iron 착화합물(**6**)의 합성

Ar gas로 치환한 50 mL Schlenk tube에 0.692 g(1.9 mmol)의 Fe₂(CO)₉을 넣고 석유에테르를 용매로 녹인 후에 50 °C로 가열하고, 511 mg(3.8 mmol)의 리간드 **1**을 가하고 8시간 반응시켰다.^{7a} 반응물은 적색으로 변하였으며, 실온까지 온도를 내린 후에 한번 더 511 mg의 리간드 **1**을 작용시키고 5일 동안 계속해서 반응시켰다. 용매를 제거하였더니 황금색 잔여분을 얻었으며, 석유에테르를 용매로 0 °C에서 silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 분리하였다.

황금색 결정(double-decker); 150 mg(0.047 mmol, 12.4%)
m.p.: 44.5 °C

¹H-NMR(C₆D₆, δ): 3.80(s, =CH), 1.50(s, -CH₃), 1.18(s, B-CH₃)

¹¹B-NMR(C₆D₆, δ): 32.7 ppm

MS(EI): m/e(%) 319(M⁺, 46.9), 293[(M-BCH₃)⁺, 40.6], 278[(M-BMe₂)⁺, 12.8], 187[(M-I)⁺, 42.8], 188[(I·Fe)⁺, 31.7], 168(M⁺, 11.2), 132[(I)⁺, 21.5], 56(Fe⁺, 38.5), 41[(BMe₂)⁺, 32.9]

결과 및 고찰

(Mesitylene)(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)iron(3)의 확인

1,4-dibora-2-cyclohexene의 유도체는 본 연구실에서 직접합성 하였고, 그 성질에 대해서 많은 연구를 하여 왔다. 5,6 위치의 두 개의 수소가 이탈하면서 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체를 형성하여 4개의 π 전자 공여체로 작용하며, 철 금속과 착물을 형성한다.^{2,3} 특히 1,4 위치에 결합되어 있는 두 개의 보론 원자는 6각형 고리에 전자분포를 좋게 하여 비교적 안정한 착화합물을 생성시킨다. 이미 언급한바와 같이 bis(mesitylene)iron은 대단히 불안정하므로 저온에서 2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene과 mesitylene 한 분자와 치환반응 하므로 비합당한 double-decker형, 또는 triple-decker형 착물을 얻게 된다.² 이러한 반응 내용을 다음 식 (2)에 나타내었다.

이들 생성물을 silica gel판 크로마토그래피로 분리하는 중에 제일 먼저 얻어지는 오렌지색의 물질은 화합물 3의 구조를 갖는 double-decker 착물이다. 두 번째로 분리되는 짙은 녹색의 물질은 저온에서 분리하는 중에도 분해하여 검은색으로 변하였으며, 더 이상 확인할 수 없었다. 이 화합물은 많은 유사한 연구결과로부터 추정하여, 4의 구조를 갖는 triple-decker 착물 일 것으로 상상할 수 있다.^{2,3,7} 식 (1)에서 얻어졌던 화합물(η^6 -toluene)(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)iron 착물은 공기 중에도 비교적 안정하였고, 이 화합물의 x-ray 구조에 의하면 toluene의 methyl기가 6각형 고리의 alkyl기가 없는 5,6 위치로 뻗어있음을 확인할 수 있었다.^{2,3} 그렇지만 화합물 3은 mesitylene에 있는 3개의 methyl기가 6각형 고리의 alkyl기 사이로 뻗어 있으므로 입체장애가 상당히 커서 불안정한 것으로 추측이 된다. 따라서 이 화합물은 Ar 가스 기류 하에서도 분해가 잘 일어났다. 그렇지만 저온측정에 의하여 이 화합물의 ^1H - 그리고 ^{11}B - NMR 결과와 MS, 원소분석

결과로 예상되는 화합물임을 확인할 수 있었다.

Bis(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)iron 착화합물(6)의 확인

이미 본 연구실에서 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체와 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 를 반응시켜서 화합물 5와 같은 생성물을 얻은 바가 있다.²⁰ 다음 식 (3)에 다른 철 화합물 6의 생성과정을 나타내었다.

본 연구에서는 리간드 1을 사용하였고, 50 °C까지 가열하여 반응시키면 처음에는 대부분 액체 상태의 착화합물 5가 얻어진다. 계속해서 리간드 1을 가해주고 실온에서 5일 동안 반응시켜주므로 화합물 5에서부터 일산화탄소가 이탈되고 리간드 1로부터 두 개의 수소가 떨어지면서 반응하여 6과 같은 물질이 얻어진다.^{1h,93} 화합물 6은 두 개의 보론 원자에 결합된 methyl기들의 입체장애에 의해서 그렇게 안정한 화합물은 아닌 것으로 생각된다.² 더구나 이 화합물의 가전자(valence electron)는 16개이며, 일반적인 철 화합물의 18개를 갖는 것보다 불안정한 것으로 생각된다.¹ 이들 가전자의 차이는 보통 NMR 값으로도 추측할 수 있다. 화합물 3의 double-decker 경우에는 ^{11}B 의 δ 값이 21 ~ 25 ppm 정도이며, 화합물 6의 값은 33 ppm이 되어 다른 종류의 double-decker임을 알 수 있었다.² 그 외에 다른 NMR의 값, MS 결과 등으로 예상되는 화합물임을 확인할 수 있었다.

결론

공용축금속원자 반응장치에 철 금속덩어리를 증발시킨 후에 mesitylene과 반응시켜서 bis(mesitylene)iron을 생성시킨다. 계속해서 리간드, 2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene (2)을 methylcyclohexane 용매 속에서 반응시켜 double-decker 착물인, (η^6 -mesitylene)(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Fe(3)를 16% 수율로 얻었다. 다른 종류의 double-decker 착물인, bis(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Fe(6)는 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 를 출발물질로 작용시

키코 과량의 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene(1)과 실온에서 만응시킴서 12%의 수율로 생성하였다.

인용문헌

1. (a) Siebert, W. *Angew. Chem.* **1985**, 97, 943. (b) Wadepohl, H. *Ph.D. Dissertation*, Univ. Marburg. **1982**.
2. (a) Woerner, K. F.; Uhm, J. K.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1239. (b) Uhm, J. K.; Hu, D.; Zenneck, U.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *J. Korean Chem. Soc.* **1990**, 34, 490.
3. (a) Siebert, W.; Ender, U.; Herter, W. *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 326. (b) Edwin, J.; Boehm, M. C.; Chester, N.; Hoffmann, D. M.; Hoffman, R.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; Stumpf, K.; Wadepohl, H. *Organometallics*, **1983**, 2, 1666.
4. Uhm, J. K. *Ph.D. Dissertation*, Univ. Heidelberg. **1987**.
5. Ender, U. *Ph.D. Dissertation*, Univ. Heidelberg. **1984**.
6. Schuetze, M. *Angew. Chem.* **1958**, 70, 697.
7. Zenneck, U. *Habilitationsschrift*, Univ. Heidelberg. **1988**.
8. Timms, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4585.
9. (a) Uhm, J. K. *J. Korean Chem. Soc.* **2002**, 46, 213. (b) Noeth, H.; Wackmeyer, B. *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*. Springer-Verlag Heidelberg, **1978**.