

The synthesis and crystal structure of $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_2(1,2\text{-S,S-}o\text{-carborane})$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}_2$)

Sung Il Cho[†]

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(Received March 5, 2008)

(Accepted April 4, 2008)

Abstract An Organometallic compound, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}_2$, was synthesized from *o*-carborane, $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ and $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$. The molecular structure of this complex has been determined by X-ray diffraction. Crystallographic data: monoclinic, space group Cc, $a = 15.981(4)$ Å, $b = 15.478(17)$ Å, $c = 12.0562(17)$ Å, $\beta = 115.063(16)^\circ$, $Z = 4$, $V = 9683(4)$ Å³. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods to give a model with a reliability factor $R = 0.0630$ for 9948 reflections.

Key words Crystal structure, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}_2$, Reliability factor, Direct methods, Full-matrix least-squares, *o*-Carborane, Monoclinic, Cyclo-pentadienyl, ORTEP, X-Ray diffraction

$[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_2(1,2\text{-S,S-}o\text{-Carborane})$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}_2$)의 합성 및 결정구조

조성일*

서울시립대학교 화학공학과, 서울, 130-743

(2008년 3월 5일 접수)

(2008년 4월 4일 심사완료)

요약 유기금속 화합물 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}_2$ 를 *o*-carborane으로 출발하여 $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 을 합성하고, $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ 를 가하여 합성하였다. X-선 회절법을 이용하여 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}_2$ 화합물의 분자구조를 규명하였다. 이 화합물의 결정학적 자료는 monoclinic, space group Cc, $a = 15.981(4)$ Å, $b = 15.478(17)$ Å, $c = 12.0562(17)$ Å, $\beta = 115.063(16)^\circ$, $Z = 4$, $V = 9683(4)$ Å³이다. 결정 구조는 직접법으로 해석하였으며, 완전행렬최소자승법을 정밀화 하였으며 9948개의 회절 반점에 대하여 최종 신뢰도 인자 $R = 0.0630$ 인 분자모형을 구하였다.

1. 서론

최근들어 *o*-carborane 유도체 금속화합물들의 합성과 반응성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있고[1-9]. 특히, *o*-carborane dithiolato ligand가 있는 유기금속착물의 합성과 연구가 활발히 진행되고 있다[10-12]. *o*-carborane dithiolate 화학의 발전과 전이금속 착화합물이 만들어지는 반응 특성을 알아보하고자 cyclo-pentadienyl 전이금속 착화합물을 선택 합성하여 반응성을 조사하여왔다. 특히, low-valent Co 금속과 cyclo-pentadienyl과 bulky $\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 과의 결합성을 조사하는데 목적이 있다. 원하는 전이금속 착화합물이 합성되었는지를 확인하기 위하여 X-ray를

이용 하여 분자구조를 규명하고자 한다. 또한, 결정상태의 분자구조를 규명하여 분자의 입체적인 결합구조와 배열상태를 밝히고자 한다.

2. 실험

1몰(0.144 g)의 *o*-carborane을 THF(20 ml)에 녹인 용액에 -10°C 하에서 2당량의 *n*-BuLi를 천천히 적가한 후 상온에서 6시간 동안 교반하였다. 이 용액을 -10°C 에서 S_8 2당량을 천천히 적가한 후 상온에서 12시간 교반하였다. 생성된 $\text{Li}_2[\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ 용액을 0.5몰의 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 가 녹아있는 THF용액에 -78°C 하에서 서서히 적가한 후 상온에서 2시간 동안 교반하여 금속화합물 $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻은 $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$ 에 0.5몰의 $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ 가 녹아있는 THF용액을 -78°C 하에서

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-2210-2446
Fax: +82-2-2216-0570
E-mail: sijo@uos.ac.kr

서서히 적가한 후 상온에서 12시간 동안 교반한 후 반응을 종료시켰다. 이어서 톨루엔으로 재결정을 통하여, 금속화합물 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}_2$ 의 순수한 결정인 본 화합물을 얻을 수 있었다.

크기가 $0.2 \times 0.3 \times 0.2$ mm인 결정을 X-선 회절 시험에 사용하였다. $1.45^\circ \leq \theta \leq 25.97^\circ$ 사이에서 9948개의 회절반점을 측정할 때 $a = 15.981(4)$ Å, $b = 15.478(17)$ Å, $c = 12.0562(17)$ Å, $\beta = 115.063(16)^\circ$, $V = 9683(4)$ Å³이었으며 결정계는 monoclinic 임을 알았다.

$-17 \leq h \leq 19$, $-68 \leq k \leq 68$, $0 \leq l \leq 14$ 사이를 수집하였으며 회절독립반점수는 9948이고 사용한 파장의 graphite로

Table 1
Experimental and crystal data

| | |
|---------------------------------|--|
| Chemical formula | $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{S}_2\text{Co}_2$ |
| Molecular weight | $M_r = 454.40$ |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | Cc |
| Unit cell dimension | $a = 15.981(4)$ Å $b = 15.478(17)$ Å $c = 12.0562(17)$ Å |
| Unit cell volume | $V = 9683(4)$ Å ³ |
| Molecular number per unit cell | $Z = 4$ |
| Radiation | λ (Mo-K α) = 0.71070 Å |
| Density | $D_c = 1.555$ g/cm ³ |
| Theta range for data collection | $\theta = 1.45\text{--}25.97^\circ$ |
| Absorption coefficient | $\mu = 1.921$ mm ⁻¹ |
| Temperature | $T = 293(2)$ K |
| Crystal size | $0.2 \times 0.3 \times 0.2$ mm ³ |
| Index range | $-17 \leq h \leq 19$, $-68 \leq k \leq 68$, $0 \leq l \leq 14$ $-17 \leq h \leq 19$, $-68 \leq k \leq 68$, $0 \leq l \leq 14$ |
| Reflections collected/unique | 19719/9948 |
| Data/parameters | 9948/1171 |
| Final reliability factor | $R = 0.0630$ |

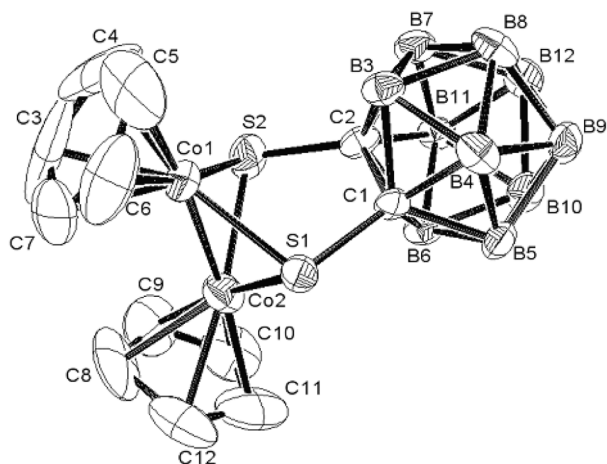


Fig. 1. Molecular structure and atomic numbering scheme and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

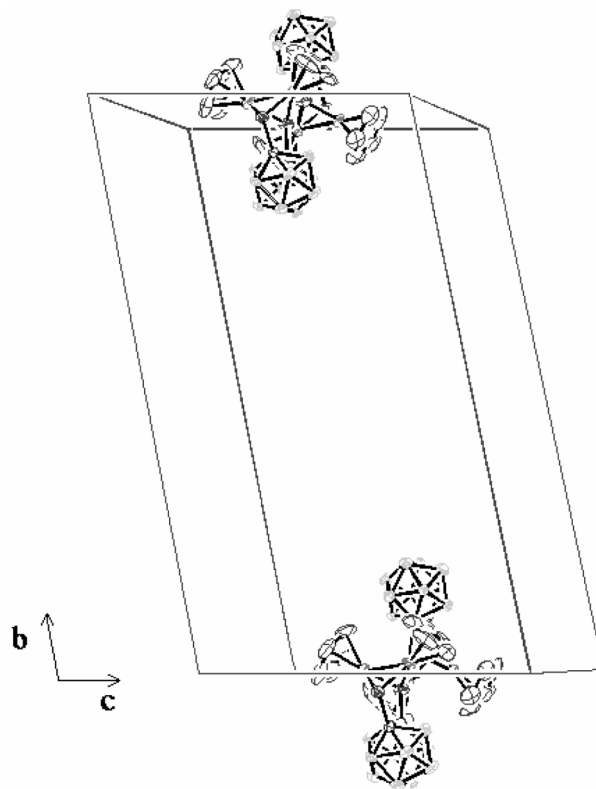


Fig. 2. Unit cell packing structure, viewing along to a-axis. Displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

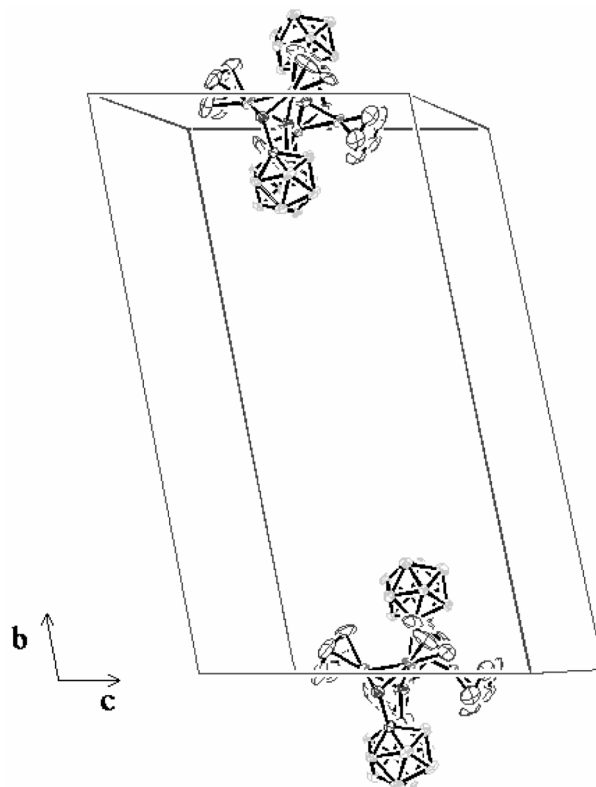


Fig. 3. Unit cell packing structure, viewing along to c-axis. Displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

단색화한 Mo-K α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)이고 $\omega/2\theta$ 로 scan 하였다.

측정한 회절데이터는 Lorentz-Polarization factor를 보정하였으며 흡수계수 $\mu = 1.921 \text{ mm}^{-1}$ 로 흡수보정하였다. 모든 결정학적 자료는 Table 1에 나타내었다

구조해석은 SHELXS-86[13]을 사용하여 F_o^2 써서 직접법으로 하였으며 수소원자를 제외한 모든 원자에 anisotropic displace 인자들을 사용했다. SHELXS-93[14]으로 full-matrix least-squares 방법을 정밀화하였다.

Table 2

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

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|---------|----------|---------|
| Co(1) | 3490(1) | 83(1) | 7570(2) | 32(1) |
| Co(2) | 1873(2) | 24(1) | 6712(2) | 39(1) |
| S(1) | 2761(3) | -146(1) | 5932(4) | 38(1) |
| S(2) | 2823(3) | -151(1) | 8443(3) | 31(1) |
| C(1) | 2980(12) | -454(4) | 7976(15) | 40(4) |
| C(2) | 2947(10) | -449(3) | 6591(12) | 29(3) |
| C(3) | 580(2) | 39(7) | 5190(3) | 129(13) |
| C(4) | 525(15) | 9(5) | 6360(3) | 102(10) |
| C(5) | 1017(18) | 210(6) | 7180(3) | 96(10) |
| C(6) | 1327(15) | 383(4) | 6500(2) | 83(7) |
| C(7) | 1076(15) | 260(5) | 5270(2) | 75(7) |
| C(8) | 3747(15) | 425(4) | 8297(17) | 61(6) |
| C(9) | 3709(13) | 427(4) | 7035(19) | 62(6) |
| C(10) | 4447(13) | 272(3) | 7110(2) | 54(5) |
| C(11) | 4930(2) | 153(5) | 8240(3) | 79(11) |
| C(12) | 4590(3) | 231(8) | 8860(4) | 150(3) |
| B(3) | 4018(17) | -493(5) | 7780(2) | 63(7) |
| B(4) | 3710(16) | -663(4) | 8859(17) | 45(5) |
| B(5) | 2470(17) | -704(4) | 8204(19) | 51(5) |
| B(6) | 1948(18) | -561(5) | 6700(2) | 55(7) |
| B(7) | 3717(16) | -659(4) | 6439(19) | 54(5) |
| B(8) | 4209(16) | -801(4) | 7920(2) | 60(6) |
| B(9) | 3228(17) | -942(3) | 8125(18) | 60(6) |
| B(10) | 2183(19) | -871(4) | 6820(2) | 77(8) |
| B(11) | 2442(18) | -709(4) | 5823(17) | 64(6) |
| B(12) | 3205(19) | -934(4) | 6639(19) | 67(7) |

Table 3

Bond lengths [\AA]

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Co(1)-C(12) | 1.96(3) | Co(1)-C(8) | 2.06(2) |
| Co(1)-C(9) | 2.09(2) | Co(1)-C(11) | 2.13(3) |
| Co(1)-C(10) | 2.115(17) | Co(1)-S(2) | 2.208(5) |
| Co(1)-S(1) | 2.217(5) | Co(1)-Co(2) | 2.365(3) |
| Co(2)-C(5) | 1.97(2) | Co(2)-C(4) | 2.01(2) |
| Co(2)-C(7) | 2.12(2) | Co(2)-C(3) | 2.10(3) |
| Co(2)-C(6) | 2.15(2) | Co(2)-S(2) | 2.217(5) |
| Co(2)-S(1) | 2.218(5) | S(1)-C(2) | 1.832(16) |
| S(2)-C(1) | 1.82(2) | C(1)-C(2) | 1.65(2) |
| C(1)-B(4) | 1.67(3) | C(1)-B(5) | 1.69(3) |
| C(1)-B(6) | 1.81(3) | C(1)-B(3) | 1.79(3) |
| C(2)-B(11) | 1.72(3) | C(2)-B(3) | 1.72(3) |
| C(2)-B(7) | 1.76(2) | C(2)-B(6) | 1.77(3) |
| C(3)-C(4) | 1.46(5) | C(3)-C(7) | 1.44(4) |
| C(4)-C(5) | 1.48(4) | C(5)-C(6) | 1.48(4) |
| C(6)-C(7) | 1.52(3) | C(8)-C(9) | 1.50(3) |
| C(8)-C(12) | 1.63(5) | C(9)-C(10) | 1.43(3) |
| C(10)-C(11) | 1.41(4) | C(10)-C(12) | 2.04(6) |
| C(11)-C(12) | 1.19(6) | B(3)-B(7) | 1.74(3) |
| B(3)-B(8) | 1.73(3) | B(3)-B(4) | 1.83(3) |
| B(4)-B(9) | 1.79(3) | B(4)-B(5) | 1.81(3) |
| B(4)-B(8) | 1.81(3) | B(5)-B(10) | 1.79(3) |
| B(5)-B(6) | 1.82(3) | B(5)-B(9) | 1.82(3) |
| B(6)-B(10) | 1.75(4) | B(6)-B(11) | 1.77(4) |
| B(7)-B(8) | 1.79(3) | B(7)-B(12) | 1.80(3) |
| B(7)-B(11) | 1.87(3) | B(8)-B(12) | 1.84(3) |
| B(8)-B(9) | 1.86(3) | B(9)-B(12) | 1.78(3) |
| B(9)-B(10) | 1.79(3) | B(10)-B(11) | 1.68(3) |
| B(10)-B(12) | 1.77(4) | B(11)-B(12) | 1.73(3) |

Table 4

Bond angles [deg]

| | | | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(12)-Co(1)-C(8) | 47.6(15) | C(12)-Co(1)-C(9) | 69.7(14) | C(8)-C(9)-Co(1) | 67.7(11) |
| C(8)-Co(1)-C(9) | 42.3(9) | C(12)-Co(1)-C(11) | 33.4(18) | C(11)-C(10)-C(12) | 34(2) |
| C(8)-Co(1)-C(11) | 71.4(12) | C(9)-Co(1)-C(11) | 69.8(9) | C(11)-C(10)-Co(1) | 71.1(14) |
| C(12)-Co(1)-C(10) | 60.0(16) | C(8)-Co(1)-C(10) | 67.5(9) | C(12)-C(10)-Co(1) | 56.3(12) |
| C(9)-Co(1)-C(10) | 39.8(8) | C(11)-Co(1)-C(10) | 38.9(10) | C(12)-C(11)-Co(1) | 66(3) |
| C(12)-Co(1)-S(2) | 108.4(14) | C(8)-Co(1)-S(2) | 112.8(7) | C(11)-C(12)-C(8) | 120(4) |
| C(9)-Co(1)-S(2) | 149.4(7) | C(11)-Co(1)-S(2) | 126.1(8) | C(8)-C(12)-Co(1) | 69.2(15) |
| C(10)-Co(1)-S(2) | 165.0(6) | C(12)-Co(1)-S(1) | 154.4(16) | C(8)-C(12)-C(10) | 77(2) |
| C(8)-Co(1)-S(1) | 147.3(5) | C(9)-Co(1)-S(1) | 109.9(6) | C(2)-B(3)-B(7) | 61.1(12) |
| C(11)-Co(1)-S(1) | 121.2(11) | C(10)-Co(1)-S(1) | 102.5(6) | B(7)-B(3)-B(8) | 62.3(14) |
| S(2)-Co(1)-S(1) | 84.91(19) | C(12)-Co(1)-Co(2) | 147.8(16) | B(7)-B(3)-C(1) | 106.4(17) |
| C(8)-Co(1)-Co(2) | 107.3(6) | C(9)-Co(1)-Co(2) | 106.6(5) | C(2)-B(3)-B(4) | 101.0(16) |
| C(11)-Co(1)-Co(2) | 176.0(8) | C(10)-Co(1)-Co(2) | 137.0(6) | B(8)-B(3)-B(4) | 61.0(13) |
| S(2)-Co(1)-Co(2) | 57.89(14) | S(1)-Co(1)-Co(2) | 57.80(16) | C(1)-B(4)-B(9) | 104.4(15) |
| C(5)-Co(2)-C(4) | 43.5(12) | C(5)-Co(2)-C(7) | 70.3(12) | B(9)-B(4)-B(5) | 60.8(13) |
| C(4)-Co(2)-C(7) | 68.6(12) | C(5)-Co(2)-C(3) | 71.6(13) | C(11)-C(10)-C(9) | 116(2) |
| C(4)-Co(2)-C(3) | 41.3(13) | C(7)-Co(2)-C(3) | 39.9(11) | C(9)-C(10)-C(12) | 82(2) |
| C(5)-Co(2)-C(6) | 41.8(11) | C(4)-Co(2)-C(6) | 70.7(11) | C(9)-C(10)-Co(1) | 69.2(11) |
| C(7)-Co(2)-C(6) | 41.8(9) | C(3)-Co(2)-C(6) | 70.0(11) | C(12)-C(11)-C(10) | 103(4) |
| C(5)-Co(2)-S(2) | 104.0(10) | C(4)-Co(2)-S(2) | 115.2(11) | C(10)-C(11)-Co(1) | 70.0(14) |

Table 4
Continued

| | | | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(7)-Co(2)-S(2) | 167.7(8) | C(3)-Co(2)-S(2) | 150.0(12) | C(11)-C(12)-Co(1) | 81(3) |
| C(6)-Co(2)-S(2) | 126.9(7) | C(5)-Co(2)-S(1) | 170.8(10) | C(11)-C(12)-C(10) | 42(2) |
| C(4)-Co(2)-Co(1) | 166.4(10) | C(7)-Co(2)-Co(1) | 116.0(7) | Co(1)-C(12)-C(10) | 63.7(14) |
| C(3)-Co(2)-Co(1) | 149.7(12) | C(6)-Co(2)-Co(1) | 103.8(7) | C(2)-B(3)-B(8) | 107.0(18) |
| S(2)-Co(2)-Co(1) | 57.50(15) | S(1)-Co(2)-Co(1) | 57.75(15) | C(2)-B(3)-C(1) | 56.0(10) |
| C(2)-S(1)-Co(2) | 102.8(5) | C(2)-S(1)-Co(1) | 102.3(5) | B(8)-B(3)-C(1) | 104.2(18) |
| Co(2)-S(1)-Co(1) | 64.45(16) | C(1)-S(2)-Co(1) | 103.7(5) | B(7)-B(3)-B(4) | 109.7(18) |
| C(1)-S(2)-Co(2) | 104.0(6) | Co(1)-S(2)-Co(2) | 64.61(15) | C(1)-B(3)-B(4) | 54.9(11) |
| C(2)-C(1)-B(4) | 111.7(14) | C(2)-C(1)-B(5) | 111.4(14) | C(1)-B(4)-B(5) | 58.0(11) |
| B(4)-C(1)-B(5) | 65.2(14) | C(2)-C(1)-B(6) | 61.3(11) | C(1)-B(4)-B(8) | 105.6(13) |
| B(4)-C(1)-B(6) | 116.8(17) | B(5)-C(1)-B(6) | 62.5(12) | B(9)-B(4)-B(8) | 62.3(13) |
| C(2)-C(1)-B(3) | 60.0(10) | B(4)-C(1)-B(3) | 64.0(12) | C(1)-B(4)-B(3) | 61.1(11) |
| B(5)-C(1)-B(3) | 117.3(17) | B(6)-C(1)-B(3) | 114.2(15) | B(5)-B(4)-B(3) | 109.2(14) |
| C(2)-C(1)-S(2) | 110.5(12) | B(4)-C(1)-S(2) | 126.4(13) | C(1)-B(5)-B(10) | 102.9(14) |
| B(5)-C(1)-S(2) | 124.6(13) | B(6)-C(1)-S(2) | 111.7(14) | B(10)-B(5)-B(6) | 58.0(13) |
| B(3)-C(1)-S(2) | 114.3(14) | C(1)-C(2)-B(11) | 109.9(13) | B(10)-B(5)-B(4) | 105.8(16) |
| C(1)-C(2)-B(3) | 64.0(11) | B(11)-C(2)-B(3) | 113.9(16) | C(1)-B(5)-B(9) | 102.1(15) |
| C(1)-C(2)-B(7) | 111.9(13) | B(11)-C(2)-B(7) | 65.1(13) | B(6)-B(5)-B(9) | 107.4(15) |
| B(3)-C(2)-B(7) | 60.0(12) | C(1)-C(2)-B(6) | 63.9(11) | B(10)-B(6)-C(2) | 100.3(18) |
| B(11)-C(2)-B(6) | 61.0(13) | B(3)-C(2)-B(6) | 119.9(13) | C(2)-B(6)-B(11) | 58.0(12) |
| B(7)-C(2)-B(6) | 118.1(15) | C(1)-C(2)-S(1) | 112.5(11) | C(2)-B(6)-B(5) | 100.4(16) |
| B(11)-C(2)-S(1) | 125.8(11) | B(3)-C(2)-S(1) | 114.3(13) | B(10)-B(6)-C(1) | 99.7(17) |
| B(7)-C(2)-S(1) | 123.7(11) | B(6)-C(2)-S(1) | 111.7(12) | B(11)-B(6)-C(1) | 100.5(17) |
| C(4)-C(3)-C(7) | 107(3) | C(4)-C(3)-Co(2) | 65.9(13) | B(3)-B(7)-C(2) | 58.9(11) |
| C(7)-C(3)-Co(2) | 70.6(15) | C(3)-C(4)-C(5) | 109(3) | C(2)-B(7)-B(8) | 102.6(13) |
| C(3)-C(4)-Co(2) | 72.7(16) | C(5)-C(4)-Co(2) | 66.9(12) | C(2)-B(7)-B(12) | 99.7(14) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 109(3) | C(6)-C(5)-Co(2) | 75.3(13) | B(3)-B(7)-B(11) | 105.8(15) |
| C(4)-C(5)-Co(2) | 69.6(14) | C(5)-C(6)-C(7) | 104(2) | B(8)-B(7)-B(11) | 105.9(15) |
| B(7)-C(2)-S(1) | 123.7(11) | B(6)-C(2)-S(1) | 111.7(12) | B(3)-B(8)-B(7) | 59.2(12) |
| C(5)-C(6)-Co(2) | 62.9(12) | C(7)-C(6)-Co(2) | 68.2(11) | B(7)-B(8)-B(4) | 108.3(13) |
| C(3)-C(7)-C(6) | 111(2) | C(3)-C(7)-Co(2) | 69.5(13) | B(7)-B(8)-B(12) | 59.1(12) |
| C(6)-C(7)-Co(2) | 70.0(11) | C(9)-C(8)-C(12) | 96(2) | B(3)-B(8)-B(9) | 107.7(15) |
| C(9)-C(8)-Co(1) | 70.0(11) | C(12)-C(8)-Co(1) | 63.2(15) | B(4)-B(8)-B(9) | 58.3(12) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 104.8(18) | C(10)-C(9)-Co(1) | 71.1(11) | B(12)-B(9)-B(10) | 59.5(13) |
| B(10)-B(9)-B(4) | 106.8(14) | B(12)-B(9)-B(5) | 107.7(14) | B(5)-B(4)-B(8) | 111.3(15) |
| B(7)-B(8)-B(12) | 59.1(12) | B(4)-B(8)-B(12) | 103.6(15) | B(9)-B(4)-B(3) | 106.3(14) |
| B(3)-B(8)-B(9) | 107.7(15) | B(7)-B(8)-B(9) | 106.2(15) | B(8)-B(4)-B(3) | 56.6(12) |
| B(4)-B(8)-B(9) | 58.3(12) | B(12)-B(8)-B(9) | 57.3(11) | C(1)-B(5)-B(6) | 62.0(12) |
| B(12)-B(9)-B(10) | 59.5(13) | B(12)-B(9)-B(4) | 107.3(14) | C(1)-B(5)-B(4) | 56.8(12) |
| B(10)-B(9)-B(5) | 59.5(13) | B(4)-B(9)-B(5) | 60.2(12) | B(6)-B(5)-B(4) | 109.5(15) |
| B(12)-B(9)-B(8) | 60.8(13) | B(10)-B(9)-B(8) | 108.2(14) | B(10)-B(5)-B(9) | 59.3(13) |
| B(4)-B(9)-B(8) | 59.4(12) | B(5)-B(9)-B(8) | 108.6(13) | B(4)-B(5)-B(9) | 59.1(13) |
| B(11)-B(10)-B(6) | 62.0(14) | B(11)-B(10)-B(5) | 110.2(16) | B(10)-B(6)-B(11) | 57.1(14) |
| B(6)-B(10)-B(5) | 61.8(14) | B(11)-B(10)-B(12) | 60.1(14) | B(10)-B(6)-B(5) | 60.1(14) |
| B(6)-B(10)-B(12) | 111.3(16) | B(5)-B(10)-B(12) | 109.3(17) | B(11)-B(6)-B(5) | 105.1(18) |
| B(11)-B(10)-B(9) | 109.0(18) | B(6)-B(10)-B(9) | 112.0(16) | C(2)-B(6)-C(1) | 54.8(10) |
| B(5)-B(10)-B(9) | 61.2(13) | B(12)-B(10)-B(9) | 59.9(13) | B(5)-B(6)-C(1) | 55.5(11) |
| C(2)-B(11)-B(10) | 105.4(13) | C(2)-B(11)-B(12) | 104.0(15) | B(3)-B(7)-B(8) | 58.5(13) |
| B(10)-B(11)-B(12) | 62.4(14) | C(2)-B(11)-B(6) | 61.0(12) | B(3)-B(7)-B(12) | 106.7(15) |
| B(10)-B(11)-B(6) | 60.9(14) | B(12)-B(11)-B(6) | 112.3(15) | B(8)-B(7)-B(12) | 61.8(13) |
| C(2)-B(11)-B(7) | 58.5(11) | B(10)-B(11)-B(7) | 110.6(16) | C(2)-B(7)-B(11) | 56.3(11) |
| B(12)-B(11)-B(7) | 59.6(13) | B(6)-B(11)-B(7) | 112.4(15) | B(12)-B(7)-B(11) | 56.3(12) |
| B(11)-B(12)-B(9) | 107.5(16) | B(11)-B(12)-B(10) | 57.5(13) | B(3)-B(8)-B(4) | 62.4(12) |
| B(9)-B(12)-B(10) | 60.6(13) | B(11)-B(12)-B(7) | 64.0(12) | B(3)-B(8)-B(12) | 105.1(15) |
| B(9)-B(12)-B(7) | 110.0(16) | B(10)-B(12)-B(7) | 110.2(15) | B(4)-B(8)-B(12) | 103.6(15) |
| B(11)-B(12)-B(8) | 109.8(15) | B(9)-B(12)-B(8) | 61.9(13) | B(7)-B(8)-B(9) | 106.2(15) |
| B(10)-B(12)-B(8) | 109.9(15) | B(7)-B(12)-B(8) | 59.1(12) | B(12)-B(8)-B(9) | 57.3(11) |
| B(12)-B(9)-B(4) | 107.3(14) | | | | |

정밀화 계산은 $\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ 을 최소화하였으며 $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1319 \times P)v + 1.08 \times P]$, $P = [\text{Max}(F_o^2) + 2 \times F_c^2]/3$ 이고 변수의 수는 1171이다. 최종신뢰도는 독립 회절반점수인 9948개에 대하여 $R = 0.0630$ 이다. 이때 이용한 원자 산란인자는 International Table for X-ray Crystallography[15]에 수록된 값을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

$C_{12}H_{20}B_{10}S_2Co_2$ 분자와 원자번호 부여에 대한 입체 그림을 ORTEP 으로 Fig. 1 단위 세포 내에서의 분자배열은 Fig. 2와 Fig. 3에 a축과 c축의 projection을 나타내었다. Table 2에는 최종 수소를 제외한 모든 원자의 좌표를, Table 3에는 결합길이를, Table 4에는 결합각을 나타내었다. Table 5에는 비등방성 온도 인자를 각각 나타내었다.

이 분자의 모델에서 끝부분에 있는 cyclopentadienyl 기의 C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12의 온도인자는 큰 것으로 나타났으며 Fig. 1에서도 크게 나타난 것을 볼 수 있다.

Table 5

Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Co(1) | 32(1) | 31(1) | 27(1) | 6(1) | 7(1) | 4(1) |
| Co(2) | 31(1) | 45(2) | 36(1) | 5(1) | 8(1) | 10(1) |
| S(1) | 58(3) | 35(2) | 22(2) | 6(2) | 17(2) | 5(2) |
| S(2) | 40(2) | 39(3) | 17(2) | -3(2) | 15(2) | 6(2) |
| C(1) | 61(10) | 49(10) | 22(8) | 3(7) | 29(7) | -6(7) |
| C(2) | 53(8) | 26(7) | 17(6) | 8(5) | 24(6) | 8(5) |
| C(3) | 86(16) | 170(3) | 80(2) | 9(18) | -12(15) | 92(17) |
| C(4) | 36(11) | 98(18) | 160(3) | -24(18) | 30(14) | -4(11) |
| C(5) | 55(14) | 120(2) | 110(2) | -30(18) | 38(15) | 31(14) |
| C(6) | 62(11) | 57(12) | 108(17) | 0(11) | 16(11) | 37(9) |
| C(7) | 57(10) | 73(14) | 72(13) | 34(11) | 4(9) | 20(9) |
| C(8) | 74(12) | 33(10) | 47(10) | -10(8) | -4(9) | -8(8) |
| C(9) | 49(9) | 52(11) | 55(11) | 7(8) | -7(8) | -18(7) |
| C(10) | 41(8) | 36(10) | 81(13) | 11(8) | 22(8) | -14(7) |
| C(11) | 55(14) | 55(14) | 100(2) | 36(15) | 3(14) | -20(11) |
| C(12) | 90(3) | 140(4) | 150(4) | 50(3) | -30(2) | -80(3) |
| B(3) | 79(14) | 91(17) | 29(10) | 22(10) | 31(10) | 33(11) |
| B(4) | 76(13) | 46(11) | 19(8) | 13(7) | 26(8) | 10(9) |
| B(5) | 92(14) | 38(10) | 31(9) | 7(7) | 33(9) | -11(9) |
| B(6) | 81(16) | 42(13) | 43(12) | -3(9) | 26(11) | -17(10) |
| B(7) | 99(15) | 30(10) | 37(10) | 3(8) | 33(10) | 19(9) |
| B(8) | 75(13) | 62(13) | 43(11) | 15(9) | 26(10) | 33(10) |
| B(9) | 108(16) | 29(9) | 38(9) | 11(7) | 26(10) | 11(9) |
| B(10) | 130(2) | 46(12) | 48(12) | 5(9) | 29(12) | -31(12) |
| B(11) | 124(18) | 47(11) | 27(9) | -1(8) | 37(11) | -13(11) |
| B(12) | 140(2) | 32(10) | 42(11) | 11(8) | 50(12) | 13(11) |

Co(1)-S(1), Co(1)-S(2), Co(2)-S(1), Co(2)-S(2)는 각각 2.217(5) Å, 2.208(5) Å, 2.218(5) Å, 2.217(5) Å로 배위결합으로 나타났다. Co(1)-Co(2)는 2.365(3) Å로서 역시 배위결합으로 나타났으며¹⁶⁾ 분자간 결합은 Van der Waals 결합에 의하여 이루어졌다고 판단된다.

4. 결 론

서론에서 언급하였던 low-valent Co 전이금속과 리간드인 bithio-o-carborane과 bicyclo-pentadienyl은 반응성이 좋아 90 %의 수율을 얻었다. 이 착화합물은 톨루엔 솔벤트를 이용하여 재결정을 얻었으며, X-ray 실험을 통하여 Fig. 1과 같은 분자 구조를 결정하였다. Co-S와 Co-Co 결합이 배위결합임[16]을 확인 하였다.

참 고 문 헌

- [1] J.D. Lee, C.K. Baek, J. Ko, K. Park, S. Cho, S.K. Min and S.O. Kang, "Syntheses and crystal structures of intramolecularly stabilized organogallium compounds containing an o-carboranyl C,N-chelating ligand system", *Organometallics* 18 (1999) 2189.
- [2] D.H. Kim, J.H. Won, S.J. Kim, J. Ko, S.H. Kim, S. Cho and S.O. Kang, "Dicarbollide analogues of the constrained-geometry polymerization catalyst", *Organometallics* 20 (2001) 4298.
- [3] J.D. Lee, C.H. Lee, H. Nakamura, J. Ko and S.O. Kang, "A convenient synthesis of the novel carboranyl-substituted tetrahydroisoquinolines", *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 5483.
- [4] D. Abizanda, O. Crespo, M.C. Gimeno, J. Jimenez and A. Laguna, "Synthesis and structure of new carborane-substituted cyclotriphenylenes", *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 3310.
- [5] A.Y. Usyatinsky, K.V. Budkina, P.V. Petrovskii and V.I. Bregadze, "Mercuration of B(9)-substituted meta- and ortho-carboranes", *Russ. Chem. Bull.* 44 (1995) 724.
- [6] J.D. Lee, J. Ko, M. Cheong and S.O. Kang, "Syntheses and crystal structures of intramolecularly stabilized organo aluminum, gallium, and indium", *Organometallics* 24 (2005) 5845.
- [7] J.A. Weinstein, M.T. Tierney, E.S. Davies, K. Base, A.A. Robeiro and M.W. Grinstaff, "Probing the electronic structure of platinum (II) chromophores", *Inorg. Chem.* 45 (2006) 4544.
- [8] X.F. Hou, X.C. Wang, J.Q. Wang and G.X. Jin, "Sulfur and oxygen functionalized cyclopentadienyl half-sandwich cobalt complexes", *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 2228.
- [9] S.O. Kang, J. Lee and J. Ko, "Transition metal-catalyzed double silylation and germylation with 1,2-bis(dimethylsilyl)carborane and 1,2-bis(dimethylgermyl)carborane", *Coordination Chemistry Reviews* 231 (2002) 47.
- [10] X.F. Yu, G.X. Jin, N.H. Hu and L.H. Weng, "Synthesis

- and structural characterization of organolanthanide complexes with 1,2-dicarba-closo-dodecaborane-1,2-dichalcogenolate ligands”, *Organometallics* 21 (2002) 5540.
- [11] J.Y. Bae, Y.I. Park, J. Ko, K.I. Park, S.I. Cho and S.O. Kang, “Synthesis, X-ray crystal structure, and reactivity of the monomeric dithio-*o*-carboranyl iridium complex $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ ”, *Inorg. Chim. Acta* 289 (1999) 141.
- [12] B.Y. Kim, C. Lee, S.W. Chung, Y. J. Lee, J.Y. Pak, J. Ko and S.O. Kang, “Electrochemical behavior of the $\text{Cp}^*(\text{dithiolato})\text{Co(III)}$ complex $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}(1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-S,S'})]$ and its derivatives”, *J. Organomet. Chem.* 688 (2003) 236.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. Program. for the Solution of Crystal Structures from diffraction Data, Univ. of Göttingen, Germany (1986).
- [14] G.M. Sheldrick, SHELXS-93. Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany (1993).
- [15] International Table for X-ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [16] Y.Q. Chen and J. Zhang. etc. “Syntheses and structures of heterometallic clusters by the reaction of *o*-carboranyl cobaltadichalcogenolate complexes”, *Dalton Trans.* (2007) 749.