

광분해 반응에 의한 Phenylsilylene의 생성과 그 반응성에 관한 연구

李道南 · 申翰雲 · 金長煥 · 李鳴徽*

연세대학교 이과대학 화학과

(1993. 4. 9 접수)

Photochemical Generation of Phenylsilylene and Its Chemistry

Do Nam Lee, Han Seop Shin, Chang Hwan Kim, and Myong Euy Lee*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received April 9, 1993)

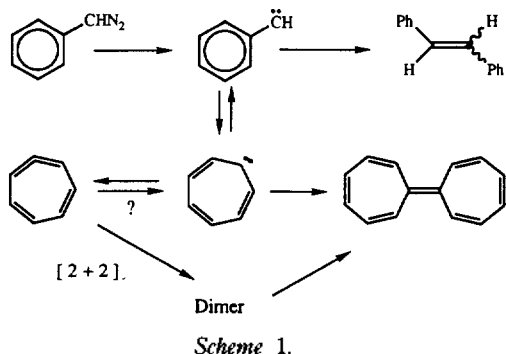
요 약. Phenylsilylene(PhHSi:)의 광분해 전구체인, 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-phenyltrisilane(2)과 2,3-dicarbomethoxy-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silanorbornadiene(5)을 10%와 73%의 수율로 각각 합성하였다. 전구체 2를 254 nm의 빛을 조사시켜 광분해 실험시킨 결과 triethylsilane 존재하에서는 phenylsilylene이 Si-H 결합에 삽입된 생성물인 1,1,1-triethyl-2-phenyldisilane(6)이 44%의 수율로 얻어졌고, diphenylacetylene 존재하에서는 phenylsilylene이 삼중결합에 첨가된 후 diphenylacetylene과 [2+2] 첨가반응이 일어나 얻어진 생성물, 1-phenyl-1-silacyclopenta-2,4-diene(4)과 phenyl-silylene이 삼중결합에 첨가된 다음 곧 이합체화되어진 화합물인 1,2-diphenyl-1,2-disilacyclohexa-2,5-diene(10)이 각각 68%와 26%의 수율로 얻어졌다. Neat 광반응에서는 생성된 phenylsilylene이 분자간 C-H 삽입반응을 하여 생성된 화합물, 1,5-dihydrosilanthrene (11)과 전구체 2가 Si-H 결합에 삽입된 화합물, 1,2-diphenyltrisilane(12)이 5%와 7%의 수율로 각각 얻어졌다. 같은 조건에서 화합물 5를 triethylsilane과 methanol 존재하에서 광분해시킨 결과 phenylsilylene은 생성되지 않고 분자내 1,5-sigmatropic 자리옮김에 의한 silylenoether가 생성됨을 확인하였다.

ABSTRACT. The photochemical precursors, 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-phenyltrisilane(2) and 2,3-dicarbomethoxy-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silanorbornadiene(5) were synthesized in the yield of 10% and 73%, respectively. Irradiation of 2 at 254 nm in the presence of triethylsilane gave 1,1,1-triethyl-2-phenyldisilane (6) in 44% yield which was the product of phenylsilylene insertion into the Si-H bond. Irradiation of 2 in the presence of diphenylacetylene gave 1-phenyl-1-silacyclopenta-2,4-diene(4) in 68% yield together with 1,2-diphenyl-1,2-disilacyclohexa-2,5-diene(26%) which were formed from [2+2] addition of the silacyclopene to diphenylacetylene and formed from dimerization of silacyclopene, respectively. From the neat photolysis of precursor 2, 1,5-dihydrosilanthrene(11), intermolecular C-H insertion product of phenylsilylene and 1,2-diphenyltrisilane(12), Si-H insertion product of phenylsilylene to the precursor were obtained in the yield of 5% and 7%, respectively. In the same experimental condition, both photolyses of 5 in the presence of triethylsilane and methanol showed that the intramolecular 1,5-sigmatropic rearrangement of precursor 5 to give the formation of silylenoether was more favorable process than the generation of phenylsilylene.

서 론

본 연구에서는 다양한 반응성을 나타내는 silylene 가운데 규소에 phenyl기가 치환된 phenylsilylene (PhHSi:)을 생성시키고 그 반응성을 이미 지난 수

십년간 연구되어진 phenylcarbene의 것과 비교 조사해 봄으로써 그 유사성과 특이성을 연구하고자 하였다. 이미 많은 연구가 되어진 phenylcarbene의 반응성은 Scheme 1에 보인 바와 같이 intramolecu-



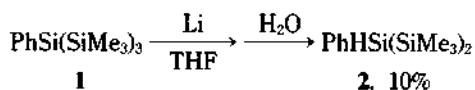
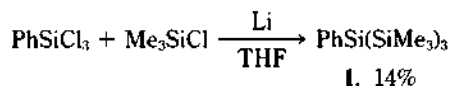
lar π -addition 반응에 기인한 heptafulvalene과 dimerization에 의한 stilbene을 생성한다고 보고되어 있다¹.

그러나 phenylcarbene이 많은 연구가 되어진 것과는 대조적으로 phenylsilylene에 관한 보고는 거의 없었고 Baggot가 phenylsilane의 광분해 반응에서 부산물로 phenylsilylene이 생성된다고 유일하게 보고하였으나² 반응성에 관한 연구는 거의 보고되지 않았다.

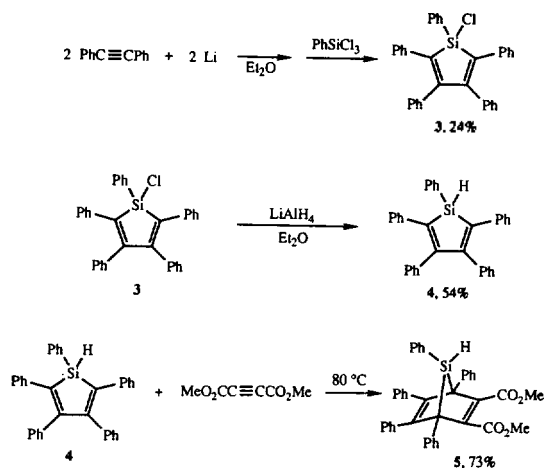
따라서 본 연구에서는 phenylsilylene의 반응성을 연구하기 위하여 전구체 2와 5을 각각 합성하고 이들 화합물을 광분해 반응시켜 그 결과를 서로 비교 연구하고 특히 화합물 5의 경우에는 열분해 반응과 광분해 반응에서 서로 상반되는 반응메카니즘으로 반응이 진행된다고 보고하여 논쟁이 되었던 Barton과 Newmann의 7-silanorbornadiene 구조를 가지는 silylene 전구체의 연구결과와 비교하여 논의하고자 한다^{3,4}.

결과 및 고찰

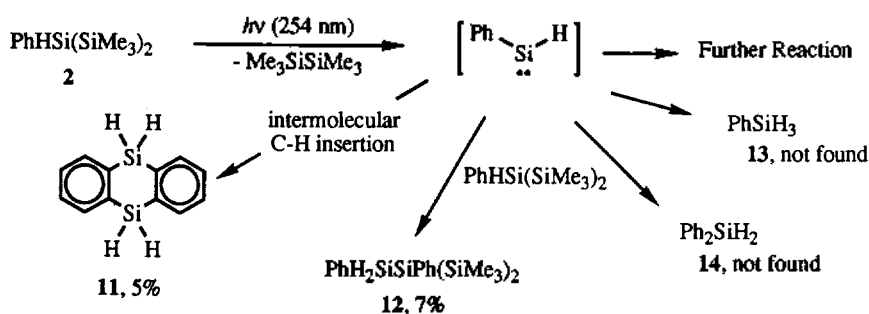
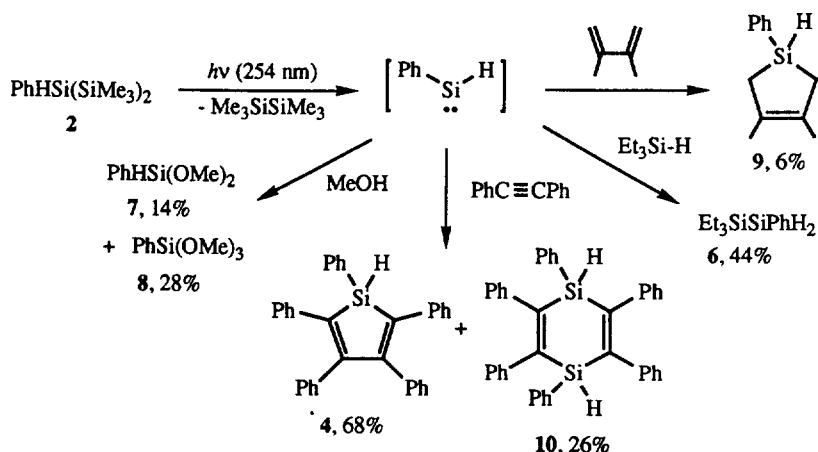
Phenylsilylene 전구체인 화합물 2와 5를 다음과 같은 방법으로 각각 합성하였다. 화합물 2는 THF 용매에서 trichlorophenylsilane과 chlorotrimethylsilane을 lithium과 반응시켜 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-phenyl-2-trimethyltrisilane(1)을 합성한 후 화합물 1의 규소와 규소의 결합을 lithium으로 끊은 다음 가수분해시켜 10%의 수율로 얻었다⁵.



2,3-Dicarbomethoxy-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silanorbornadiene(5)은 1-chloro-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadiene(3)을 이미 알려진 방법⁶으로 합성한 후 화합물 3을 LiAlH₄로 환원시켜 1-hydrido-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadiene(4)을 합성한 다음 dimethylacetylenedicarboxylate(DMADC)와의 Diels-Alder 반응을 시켜 73%의 수율로 합성하였다.



Scheme 2에 보인 바와 같이 광분해 반응에서 생성된 free phenylsilylene(PhHSi: 1)을 trap하기 위하여 과량의 triethylsilane 존재하에서 화합물 2를 254 nm의 파장을 갖는 빛을 조사시켜 광분해 반응시켰다. 그 결과 phenylsilylene이 Si-H 결합에 삽입된 화합물인 1,1,1-triethyl-2-phenyldisilane(6)을 44%의 수율로 얻었다. 그리고 methanol 존재하에서는 phenylsilylene이 methanol의 O-H 결합에 삽입되어 phenylmethoxysilane이 생성된 후 이 화합물이 다시 methanol과 2차 반응하여 생성된 화합물인, dimethoxyphenylsilane(7)과 trimethoxyphenylsilane(8)이 각각 14%와 28%의 수율로 얻어짐을 관찰할 수 있었다. Diene에 대한 반응성을 조사하기 위하여 2,3-dimethylbutadiene 하에서 광분해 반응시킨 경우에는 phenylsilylene이 diene에 첨가된 화합물인 1-phenyl-1-silacyclopent-3-ene(9)이 6%의 수율로 얻어졌다. 이렇게 낮은 수율로 생성물이 얻



어진 것은 2,3-dimethylbutadiene이 phenylsilylene을 trap하기 보다는 [2+2] 고리화 첨가반응이 주 반응으로 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

Diphenylacetylene 존재하에서의 화합물 2의 광분해 반응에서는 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopenta-2,4-diene(4)과 1,2,3,4,5,6-hexaphenyl-1,4-disilacyclohexa-2,5-diene(10)의 68%와 26%의 수율로 각각 얻어졌다. 이들 화합물의 생성경로는 이미 알려진 반응경로로 설명될 수 있다⁷. 위와 같은 trapping 실험결과는 본 광분해 반응 조건에서 free phenylsilylene(PhHSi:)이 생성되었음을 확인하여 주고 있다.

Free phenylsilylene의 분자내 반응성을 연구하기 위하여 trapping 시약이 존재하지 않는 조건에서 광분해 반응을 수행하였다. Neat 광분해 생성물로는 확인하지 못한 여러가지 소량 생성된 화합물들과

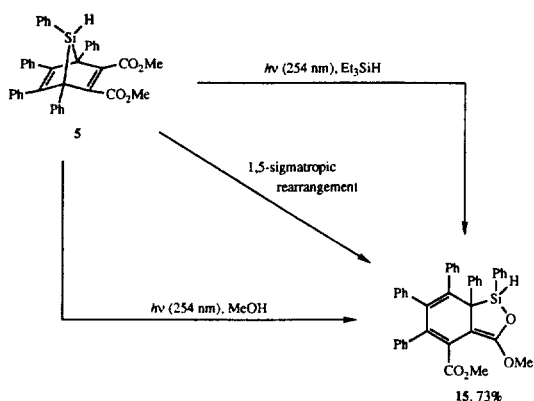
함께 생성물 11과 12를 5%와 7%의 수율로 각각 얻었다.

화합물 11은 생성된 phenylsilylene이 분자내 C-H 삽입반응을 하여 얻어졌고 화합물 12은 phenylsilylene이 출발물질인 화합물 2의 Si-H 결합에 삽입되어 생성되었다고 본다. 위의 광분해 실험결과에서는 이미 수행된 phenylsilylene의 neat 열분해 반응에서 주생성물(major)로 확인된 화합물, phenylsilane(13)과 diphenylsilane(14)은 관찰되지 않아 열분해와 광분해 반응에서의 phenylsilylene의 반응성의 차이가 있음을 보여주었다⁸. 광분해 조건에서는 우리가 관심을 두었던 phenylsilylene의 분자내 C-H 삽입반응 또는 π -첨가반응은 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

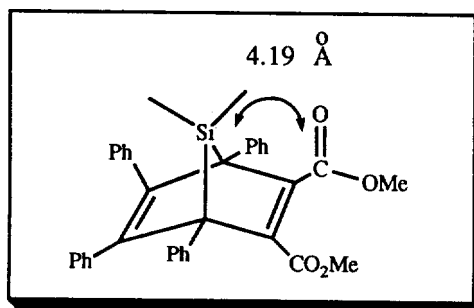
7-Silanorbornadiene 구조를 가지는 화합물들은 silylene 전구체로 많이 알려져 왔다⁹. 본 연구에서는

이러한 연구결과들을 참고하여 화합물 5을 광분해 반응시켜 free phenylsilylene을 생성시켜 화합물 2의 광분해 반응결과와 비교하여 연구하고자 하였다. 화합물 5의 반응성을 조사하기 위하여 triethylsilane 존재하에서 앞서와 같은 조건에서 광분해 반응시킨 후 분석하였다. 그 결과 phenylsilylene이 생성되어 triethylsilane의 Si-H 결합에 트랩된 화합물 6은 관찰되지 않았고 분자내 1,5-sigmatropic 자리옮김에 의하여 silylenoether 화합물 15가 생성되었음이 확인되었다.

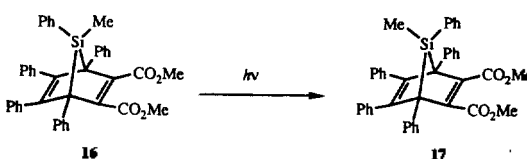
광분해 반응에서 silylenoether 화합물 15가 생성되는 반응경로는 먼저 bridge를 이루고 있는 Si-C 결합 중 하나가 끊어져 규소와 탄소에 각각 radical을 가지는 diradical 중간체를 거친 후, 규소의 radical이 이웃의 carbony기의 산소원자를 공격하여 1,5-sigmatropic 자리옮김을 일으키는 과정으로 설명할 수 있다. 따라서 중간체로 존재하는 diradical 화합물을 trap하기 위하여 화합물 5을 같은 방법으로 과량의 methanol 존재하에서 광분해 실험을 하였다. 이러한 실험조건에서도 silylenoether 화합물 15가 얻어졌다.



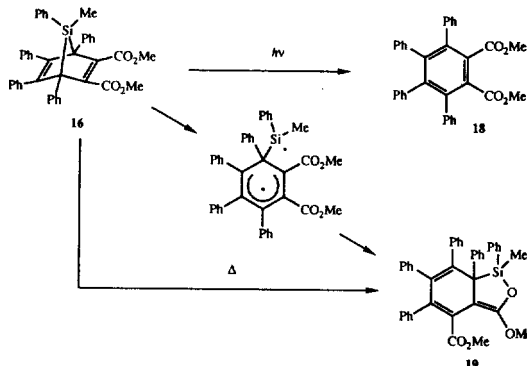
따라서 radical로 존재하는 중간체는 methanol과 분자간 반응을 하기보다는 분자내에 존재하는 carbonyl의 산소와 우선적으로 반응한다고 제안할 수 있다. 이러한 결과는 이미 2,3-dicarbomethoxy-7-silanorbornadiene 화합물에서 분자내 규소와 산소의 거리가 4.19 Å으로 두 원자의 van der Waals 결합 길이의 합보다 작아 분자내 Si-O 결합이 쉽게 형성될 수 있어 분자내 자리옮김이 용이하게 일어나게 된다는 연구결과와 잘 일치되고 있다¹⁰.



그리고 본 연구결과를 7-silanorbornadiene 유도체 화합물의 열분해 반응과 광분해 반응에서 주로 상반된 주장을 하였던 Newmann과 Barton의 결과와 비교하여 논의해 보면 다음과 같다. Newmann은 2,3-dicarbomethoxy-7-methyl-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silanorbornadiene(16)을 광분해 반응을 시킨 경우 bridge Si-C 결합이 끊어지는 radical process를 통해 epimerization이 일어나 화합물 17이 생성된다고 보고하였다³.



그러나 Barton은 같은 화합물 16을 열분해 반응시켰을 경우 분자내 자리옮김이 일어나 silylenoether 화합물 19가 생성되었으며 광분해 반응에서는 silylene의 counter part인 tetraphenylphthalate(18)를 확인함으로써 silylene의 생성을 간접적으로 시사하였다⁴.



따라서 본 연구에서 나타난 결과를 이들의 연구결과와 비교해 보면 광분해 반응에서는 silylene이

생성되었고 열분해 반응의 경우에는 radical process를 통해 자리옮김이 일어난다고 보고한 Barton의 결과와는 대조를 이루며 광분해 반응에서는 자리옮김 반응이 일어나 epimer가 생성되었다고 보고한 Newmann의 결과와는 일치함을 볼 수 있었다.

결 론

지금까지의 연구결과를 통하여 본 연구에서 전구체로 합성하여 사용한 화합물 2은 trap 실험과 neat 실험에서 모두 phenylsilylene을 생성하였으며, 생성된 phenylsilylene은 Si-H, O-H, C-H 삽입반응 그리고 diene과 다중결합에 대한 첨가반응을 할 수 있음을 관찰하였다.

전구체 5의 경우에는 concerted extrusion mechanism을 통해 phenylsilylene을 생성시키는 전구체로서의 반응성을 나타내지 않았지만 radical process를 통하여 분자내 자리옮김 반응이 용이하게 일어나 silylenol ether 화합물 15가 생성되는 흥미 있는 반응성을 나타내는 화합물임을 관찰할 수 있었다.

실 험

본 실험에서 사용한 시약들은 공기 중의 수분에 의해 쉽게 가수분해가 되기 때문에 사용되는 용매의 정제와 초자의 건조에 유의하였다. 모든 실험은 질소나 알곤 대기하에서 이루어졌고 질소나 알곤은 P₂O₅로 잔류수분을 건조시켰으며 잔류산소는 BTS-catalyst로 제거하여 사용하였다. 실험에 사용한 초자는 150°C에서 충분히 건조시킨 후 질소를 흘려주면서 flame-drying하여 사용하였다. *n*-Hexane, THF, 그리고 benzene은 질소하에서 sodium으로 건조시킨 후 사용하였다. 광분해 반응에 사용한 cyclohexane은 activated alumina로 deoxygenation시킨 후 건조시켜 사용하였다.

Trichlorophenylsilane, chlorotrimethylsilane, diphenylacetylene, 그리고 chlorotriphenylsilane은 Merck사의 제품을 사용하였고 모든 용매와 시약은 cannula technique을 사용하여 옮겨졌다.

화합물의 확인에 사용한 ¹H-NMR은 Varian EM-

360L NMR spectrometer(60 MHz)와 Bruker AM-80 NMR spectrometer(80 MHz)을 사용하였고 NMR의 용매로는 C₆D₆와 CDCl₃을 사용하였고, chemical shift는 solvent의 residual proton이나 외부 기준물질로 tetramethylsilane을 사용하여 ppm(δ) 단위로 나타내었다. ¹³C-NMR은 Bruker AM-300 NMR spectrometer(75.5 MHz)를 사용하였고 solvent의 chemical shift를 기준으로 ppm(δ) 단위로 나타내었다. GC 분석에는 3×1 mm stainless steel column(10% SE-30 on 80~100 mesh chromosorb W/AW)을 장치한 Hitachi-163 gas chromatograph를 사용하였고 검출기는 FID를 이용하였다. Preparative GC는 TCD 검출기가 장치된 Hitachi-063 gas chromatograph에 1/4 in×13 ft stainless steel column(15% SE-30 on 80~100 mesh chromosorb P/AW-DMCS)을 사용하거나 Gow Mac gas chromatograph를 사용하였다. GC/MS 분석은 Hewlett-Packard 5890 GC/5970B MSD(EI, 70 eV)을 사용하였다. IR spectra는 Shimadzu IR-435 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 광분해 반응에 사용된 기기로는 RPR-2537A UV lamp(35W×12)를 장치한 Rayonet RPR-100 photochemical reactor를 사용하였다.

1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-trimethylsilyl-2-phenyl-trisilane(1)의 합성

냉각관과 저하 깔대기 그리고 기체유도관을 장치한 500 ml 3-neck flask에 chlorotrimethylsilane(43.3 g, 0.4 mol), lithium(5.6 g, 0.8 mol) 그리고 THF 250 ml를 넣은 후 50 ml의 THF로 희석시킨 trichlorophenylsilane(39.9 g, 0.2 mol)을 0°C에서 3시간에 걸쳐 적가시키고 실온에서 20시간 동안 저어주었다. 남아있는 lithium을 제거한 후 용액을 포화 염화암모늄 용액으로 work-up한 후 분액 깔대기로 수용액층과 유기층을 분리하여 유기층은 무수 sodium sulfate로 건조시켰다. 그리고 용매를 제거한 후 여액을 진공 분별증류하여 화합물 1을 95~97°C/1 torr에서 14%의 수율로 얻었다.

¹H-NMR(CDCl₃, 60 MHz): 0.21 ppm(s, CH₃, 6), 6.4~6.8 ppm(m, Ph, 5H); Mass(m/z, relative intensity): 324(22, M⁺), 251(10), 263(13), 174(67), 135(51), 129(13), 73(100).

1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-phenyltrisilane(2)의 합성

냉각관과 적하 깔대기 그리고 기체유도관을 장치한 250 ml 3-neck flask에 40 ml의 THF와 0.8 g(0.11 mmol)의 lithium을 넣은 후 11.2 g(34.6 mmol)의 화합물 1을 50 ml의 THF로 희석시켜 1시간 30분 동안 적가시켰다. 실온에서 일주일 동안 저어준 후 반응하지 않은 lithium을 제거한 다음 ice bath에서 포화 염화암모늄 용액으로 work-up하였다. 유기층을 분리하여 무수 sodium sulfate으로 건조시킨 후 진공분별증류하여 화합물 2를 60~62°C/1 torr에서 10%의 수율로 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 60 \text{ MHz})$: 0.38 ppm(s, CH_3 , 18 H), 3.58 ppm(s, SiH, 1H), 6.63~7.05(m, Ph, 5H); Mass(m/z, relative intensity): 252(14, M^+), 221(3), 179(14), 163(73), 135(51), 105(27), 79(7), 73(100).

1-Chloro-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadiene(3)의 합성

500 ml의 3-neck flask에 적하 깔대기와 냉각관, 그리고 질소기체 유도관을 장치 후 ether 250 ml를 넣고 2 g(50% 과량)의 lithium을 가하였다. 여기에 diphenylacetylene 35.6 g을 넣어준 다음 약 4시간 동안 격렬하게 저어준다. 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene의 노란색 고체가 약 1/3 정도 얻어지면 저어주는 것을 멈추고 flask를 액체질소로 얼린 다음 trichlorophenylsilane 35 ml(0.2 mol)을 적가시킨 후 반응온도를 상온으로 유지시켜 계속 저어준다. 하루 동안 저어준 후 5~6시간 방치한 다음 용액부분만을 분리하여 5°C에서 결정화시켜 mp. 169~170°C의 노란색 결정을 25%의 수율로 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 60 \text{ MHz})$: 6.8~7.2 ppm(m, SiPh and C=CPh, 25H); Mass(m/z, relative intensity): 496(100, M^+), 417(3), 355(4), 339(3), 278(8), 178(43), 63(24).

1-Hydrido-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadiene(4)의 합성

300 ml 3-neck flask에 냉각관과 질소 기체유도관을 장치한 후 화합물 3 0.83 g(1.67 mmol)을 넣고 ether 200 ml에 녹인다. 여기에 0.04 g(2배 과량)의 LiAlH_4 을 조금씩 가하며 저어준다. 모두 가한 후 5~

6시간 reflux시키고 24시간 동안 저어준다. 이 반응 혼합물을 포화 염화암모늄 용액으로 처리한 후 유기층을 분리시켜 무수 탄산 나트륨으로 건조시키고 이 용액을 농축하여 엷은 노란 형광색 결정인 화합물 4을 수율 54%로 얻었다(mp. 182~184°C).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 60 \text{ MHz})$: 1.7 ppm(s, Si-H, 1H), 7.1~8.3 ppm(m, SiPh and C=CPh, 25H); IR(cm^{-1}): 3051.5(m), 2112.5(m), 1505.2(s), 733.5(s); Mass(m/z, relative intensity): 462(2, M^+), 358(100), 317(5), 281(58), 267(97), 252(27), 239(8), 203(26), 178(41), 167(93), 152(17), 140(19), 91(7).

2,3-Dicarbomethoxy-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silaborbonadiene(5)의 합성

50 ml flask에 냉각관과 질소기체 유도관을 장치한 후 화합물 4 0.2 g(0.43 mmol)을 넣고 여기에 dimethylacethylenedicarboxylate 0.61 ml(10배 과량)을 가한다. 반응온도를 80°C로 유지하여 12시간 동안 반응시킨다. 그 다음 cyclohexane 10 ml를 가하고 24시간 동안 reflux 시켜준다. 여기에 *n*-hexane 2.5 ml를 가하고 이 용액층을 옮겨서 농축시켜 결정화시킨다. 엷은 노란색 결정인 화합물 5을 73%의 수율로 얻었다(mp. 184~185°C).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 60 \text{ MHz})$: 1.8(s, Si-H, 1H), 3.5 ppm(s, CO_2CH_3 , 6H), 6.7~7.2 ppm(m, SiPh and C=CPh, 25H); IR(cm^{-1}): 3076.0(m), 2192.0(w), 1730.0(s), 1489.8(m), 699.2(s); Mass(m/z, relative intensity): 500(32), 468(79), 440(35), 409(65), 391(100), 331(11), 303(30), 289(15), 182(9), 121(17), 105(7), 69(8).

과량의 triethylsilane 존재하에서 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-phenyltrisilane(2)의 광분해 반응

Quartz tube(12 mm O.D.×200 mm)에 0.19 g(0.75 mmol)의 화합물 2와 2.16 g(22.5 mmol, 30-fold excess)의 triethylsilane을 넣고 freeze-pump-thaw로 3번 degassing한 후 torch를 사용하여 봉한다. 이 sealed tube을 7시간 동안 254 nm의 빛을 조사시켜 GC로 분석한 결과 89%의 전구체가 광분해되었다. 과량의 triethylsilane은 trap-to-trap distillation으로 분리하였고 나머지 생성물들은 prep. GC로 분리하여 GC/MS와 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하였다.

1,1,1-Triethyl-2-phenyldisilane(6). $^1\text{H-NMR}$

(CDCl₃, 80 MHz): 0.69~1.12 ppm(m, Si(C₂H₅)₃, 15 H), 4.18 ppm(s, SiH₂, 2H), 7.29~7.57 ppm(m, SiPh, 5H); Mass(m/z, relative intensity): 222(19, M⁺), 193(4), 165(11), 139(3), 137(22), 115(100), 87(95), 59(41).

과량의 methanol 존재하에서 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-phenyltrisilane(2)의 광분해 반응

Quartz tube(12 mm O.D.×200 mm)에 220 mg(0.87 mmol)의 화합물 2와 1.68 g(52 mmol, 60-fold excess)의 methanol을 넣고 freeze-pump-thaw로 3번 degassing한 후 torch를 사용하여 봉한다. 이 sealed tube을 8시간 동안 254 nm의 빛을 조사시킨 후 GC로 반응을 확인하였다. 과량의 methanol은 trap-to-trap distillation으로 분리하였고 나머지 생성물들은 prep. GC로 분리하여 GC/MS와 ¹H-NMR로 분석하였다.

Dimethoxyphenylsilane(7). ¹H-NMR(C₆D₆, 80 MHz): 2.88 ppm(s, SiOMe, 6H), 4.78 ppm(s, SiH, 1 H), 6.60~7.18 ppm(m, SiPh, 5H); Mass(m/z, relative intensity): 168(M⁺, 43), 167(100), 137(27), 107(11), 90(27), 78(2), 59(10), 45(1).

Trimethoxyphenylsilane(8). ¹H-NMR(C₆D₆, 80 MHz): 3.48 ppm(s, SiOMe, 9H), 7.20~7.85 ppm(m, SiPh, 5H); Mass(m/z, relative intensity): 198(24, M⁻), 167(18), 137(11), 120(100), 107(33), 91(47), 59(18), 51(5).

과량의 2,3-dimethylbutadiene 존재하에서 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-phenyltrisilane(2)의 광분해 반응. Quartz tube(12 mm O.D.×200 mm)에 145 mg(0.58 mmol)의 화합물 2와 1.42 g(17.4 mmol, 30-fold excess)의 2,3-dimethylbutadiene을 넣고 freeze-pump-thaw로 3번 degassing한 후 torch를 사용하여 봉한다. 이 sealed tube을 4시간 30분 동안 254 nm의 빛을 조사시켜 GC/MS로 분석하였다. 과량의 2,3-dimethylbutadiene은 trap-to-trap distillation으로 분리하였고 나머지 생성물들은 prep. GC로 분리하여 GC/MS와 ¹H-NMR로 분석하였다.

3,4-Dimethyl-1-phenyl-1-silacyclopent-3-ene(9). ¹H-NMR(CDCl₃, 80 MHz): 1.64 ppm(d, ³J=3.1 Hz, SiCH₂, 2H), 1.70 ppm(d, ³J=3.7 Hz, SiCH₂, 2H), 1.72 ppm(s, C=CCH₃, 6H), 4.87 ppm(q, ³J=3.2 Hz, SiH, 1H), 7.17~7.64 ppm(m, SiPh, 5H); Mass(m/z

relative intensity): 188(70, M⁺), 145(30), 111(18), 110(100), 78(32), 53(35), 32(41).

과량의 diphenylacetylene 존재하에서 1,1,1,3,3,3-hexamethyl-2-phenyltrisilane(2)의 광분해 반응

0.15 g(0.06 mmol)의 화합물 2와 0.21 g(1.20 mmol, 20-fold excess)의 diphenylacetylene을 3 ml의 cyclohexane에 용해시켜 12 mm O.D.×200 mm quartz tube에 넣고 freeze-pump-thaw로 3번 degassing한 후 torch로 봉한다. 이 sealed tube를 7시간 동안 254 nm의 빛을 조사시켰다. 초록색의 반응 용액을 GC/MS로 분석하고 재결정으로 분하여 ¹H-NMR과 GC/MS로 확인하였다.

1,2,3,4,5,6-Hexaphenyl-1,2-disilacyclohexa-2,5-diene(10). ¹H-NMR(C₆D₆, 500 MHz): 1.58 ppm(s, SiH, 2H), 6.88~7.65 ppm(m, Ph, 30H); Mass(m/z, relative intensity): 256(100), 276(10), 252(4), 202(3), 170(3), 139(3), 78(3).

1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-phenyltrisilane(2)의 neat 광분해 반응

Quartz tube에 0.2 g(0.79 mmol)의 화합물 2와 3 ml의 cyclohexane을 넣고 freeze-pump-thaw로 3번 degassing한 후 봉한다. 254 nm의 빛을 조사시켜 7 시간 동안 광분해 시켰다. Cyclohexane을 trap-to-trap distillation으로 제거한 후 광반응 생성물들을 prep. GC로 분리하였고 GC/MS와 ¹H-NMR로 분석 확인하였다.

5,10-Dihydrosilanthrene(11). ¹H-NMR(C₆D₆, 500 MHz): 5.02 ppm(s, SiH₂, 4H), 7.11 ppm(t, ³J=4.2 Hz, SiCH, 4H), 7.56 ppm(t, ³J=4.2 Hz, SiCCH, 4 H); Mass(m/z, relative intensity): 212(98, M⁺), 210(100), 181(43), 157(4), 155(9), 134(25), 105(85), 81(12), 53(22).

1,1,1-Trimethyl-2-trimethylsilyl-2,3-diphenyltrisilane(12). ¹H-NMR(C₆D₆, 80 MHz): 0.27 ppm(s, SiMe₃, 18H), 4.83 ppm(s, SiH₂, 2H), 7.06~7.67 ppm(m, SiPh, 10H); Mass(m/z, relative intensity): 360(3, M⁻), 358(8), 343(8), 284(57), 239(49), 162(38), 135(73), 73(100).

과량의 triethylsilane 존재하에서 2,3-dicarbomethoxy-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silanorbornadiene(5)의 광분해 반응

2,3-Dicarbomethoxy-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silanor-

bornadiene(5), 0.015 g(0.025 mmol)을 cyclohexane 1.5 ml에 녹인다. 여기에 trapping agent인 triethylsilane 0.087 g(0.75 mmol, 30-fold excess)을 가한 후 혼합한다. 위의 혼합액을 quartz tube에 넣고 freeze-pump-thaw로 3번 degassing한 후 봉한다. 이 tube에 254 nm를 빛을 조사시켜 220분 동안 광분해 시켰다. GC와 ¹H-NMR로 분석하였다.

Silylenolether(15). ¹H-NMR(CDCl₃, 80 MHz): 1.8 ppm(s, SiH, 1H), 3.4 ppm(s, OCOMe, 3H), 3.6 ppm(s, CO₂Me, 3H), 6.8~7.3 ppm(m, Ph, 25H).

과량의 methanol 존재하에서 2,3-dicarbomethoxy-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silanorbornadiene(5)의 광분해 반응

2,3-Dicarbomethoxy-1,4,5,6,7-pentaphenyl-7-silanorbornadiene(5), 0.01 g(0.0165 mmol)을 1.5 ml의 benzene-d₆에 녹인다. 여기에 0.02 g(0.495 mmol, 30-fold excess)의 methanol을 가한 후 혼합한다. 이 혼합용액을 quartz tube에 넣고 freeze-pump-thaw로 3번 degassing한 후 봉한다. 이 sealed tube를 254 nm의 빛을 조사시켜 220분 동안 광분해 시키고 GC와 ¹H-NMR로 분석하였다(생성물인 silylenolether(15)의 ¹H-NMR은 위의 data 참조).

본 연구는 과학재단 연구비로 이루어졌으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. (a) R. J. MacMahon, J. A. Christopher, O. L. Cha-

- pma, J. W. Johnson, C. L. Kjeil, J.-P. LeRoux, A. M. Mooring, and P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2456 (1987); (b) R. C. Joines, A. B. Turner, and W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7754 (1969).
2. J. E. Baggott, H. A. Frey, P. D. Lightfoot, and R. Walsh, *Chem. Phys. Letters.*, **125**, 22 (1986).
3. W. P. Newmann and B. Mayer, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4887 (1980).
4. T. J. Barton and W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.*, **225**, 87 (1982).
5. M. Ishikawa and M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **42**, 325 (1972).
6. W. C. Joo, J. H. Hong, H. L. Sohn, E. K. Kang, and C. H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**(1), 31 (1990).
7. (a) R. West and R. E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2871 (1963); (b) F. Johnson, R. S. Gohlke, and W. H. Nasutavicus, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 233 (1965).
8. M. E. Lee, D. N. Lee, and C. H. Kim, "Generation of Phenylsilylene and Its Chemistry", pp. 11~15, Proceedings of the Third Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, October 19~20, 1990.
9. (a) H. Gilman and W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5584 (1964); (b) W. Ando and J. Hamada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 789 (1982); (c) S. Bain and T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2621 (1988).
10. H. Appler, L. W. Gross, B. Mayer, and W. Newmann, *J. Organomet. Chem.*, **291**, 9 (1985).