

단 신

Germlytriflate의 제조

金貞均 · 朴恩美 · 孫炳榮†

동아대학교 자연과학대학 화학과

†단국대학교 문리과학대학 화학과

(1993. 11. 4 접수)

Preparation of Germlytriflate

Chung-Kyun Kim, Eumi Park, and Byung-Yung Son†

Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

†Department of Chemistry, Dankuk University, Seoul 140-714, Korea

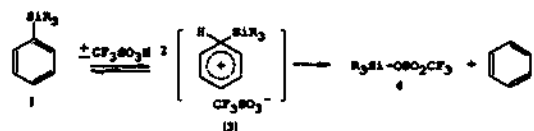
(Received November 4, 1993)

최근 Si-E 결합(E=α-naphthyl, phenyl 등)이 triflate산(trifluoromethanesulfonic acid)에 의해 쉽게 해리되어 silyltriflate 에스터결합(R₃Si-OSO₂CF₃)을 형성하는 과정이 밝혀져 유기규소화합물의 제조에 관한 손쉬운 방법으로 등장하였다^{1,2-8}. 그 반응기구는 반응속도론적 연구에 의해 밝혀진 Eaborn²의 연구를 토대로 Uhlig 등¹이 Scheme 1과 같이 제시하고 있다. 즉 triflate산 2는 온아한 조건하에서 phenyl기를 가진 유기규소화합물 trialkylphenylsilane 1과 반응하여 반응중간체 [3]를 경유하여 반응성이 매우 큰 trialkylsilyltriflate 4의 에스터 결합을 빠른 속도로 형성하게 된다³.

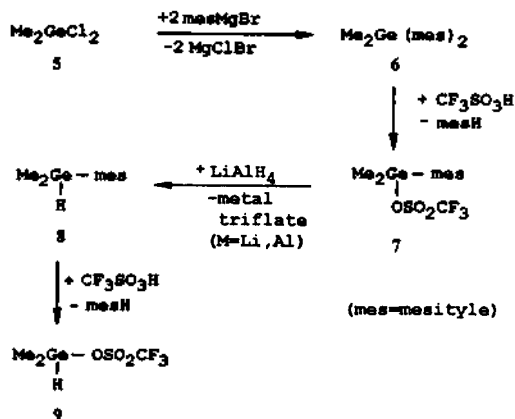
본 연구에서 메시틸기를 포함하는 유기게르마늄 화합물을 CF₃SO₃H와 반응시켜 germlytriflate 에스터 결합이 형성되는 과정을 고찰하였으며, 또 이 과정에서 제조된 7의 에스터 결합이 LiAlH₄에 의해 쉽게 Ge-H 결합으로 전환되는 것을 확인하였다.

Dimethyldimesitylgermane, 6과 CF₃SO₃H, 2의 반응은 -78°C의 비극성 용매(pentane, toluene 등)속에서 단계적인 반응과정을 경유하여⁴ 하나의 trif-

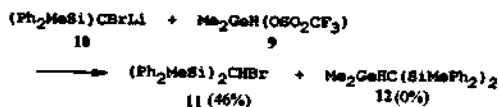
late기(CF₃SO₃⁻)가 메시틸기와 치환된 일치환체 7을 형성한다. CF₃SO₃H와 6의 반응은 매우 높은 선택성을 가진 2의 작용에 의해 일치환체 7을 형성하며 이 반응조건에서는 이치환체(Me₂Ge(OSO₂CF₃)₂)를 형성하지 못한다. 이러한 현상은 ¹H-NMR(in C₆D₆)에 의해 반응과정에서 형성된 생성물들을 확인해 본 결과 8과 메시틸렌의 비율 1:1로 형성되어 있으며 과량의 CF₃SO₃H를 첨가하여 상온에 오랫동안 방치하였을 경우에만 메시틸렌의 비율이 점진적으로 증가하고 있는 것이 관찰됨으로서 이치환체의 형성이 일치환체가 형성되는 과정과는 다른 반응조건을 가지고 있음을 확인하였다.



Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.

7의 게르마늄 원자상에 치환된 triflate기는 LiAlH_4 에 의해 Et_2O 용매 속에서 쉽게 Ge-H 결합을 형성한다. Ge-mesityl 결합과 Ge-H 결합은 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 에 의해 선택적으로 치환되며, 그 선택성은 $\text{mes} > \text{H}$ 로서 9가 형성되는 과정에서 7로 다시 돌아가는 과정은 발견되지 않았다. 이러한 경향성은 Uhlig 등에 의해 밝혀진 규소 화합물의 경우^{1,3} (α -naphthyl > Ph > H)와 매우 유사하며, 8 → 9의 과정은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 정량적인 반응으로 진행되고 있음을 확인하였다.

반응 생성물 9는 $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{CBrLi}$ 10과 같은 유기 리튬 화합물과의 반응에서 12을 형성하지 못하고 11을 형성함으로써 9의 Ge-H 결합은 CF_3SO_3^- 의 영향으로 쉽게 해리되어 C-H 결합은 형성하지만 12의 형성에는 적합하지 못한 것으로 확인되었다.

그러나, germyltriflate 7, 9는 반응성이 매우 큰 화합물이며, 그 제법이 간편하여 기능성 유기 14족 화합물(Si, Ge, Sn)의 제조에 폭 넓게 적용될 수 있다.

반응 생성물 6~9의 제법은 다음과 같다.

Dimethyldimesitylgerman, 6. Me_2GeCl_2 1.62 g (9.33 mmol)을 50 ml의 Et_2O 에 녹인 다음 18.9 mmol mesitylmagnesiumbromide(1.0 M in THF)을 0°C에서 적가시키고 난 후 30분 동안 상온에서 교반한다. 반응용액을 감압증류법에 의해 반응용매를 제거시킨 다음 pentane을 가하여 반응과정에서 형성된 염을 제거하고 -78°C 에서 재결정하였다(무색결정 2.77 g (8.22 mmol 87%)).

$^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , 400 MHz); $\delta=0.857$ (s, 6 H, Me_2Ge), 2.198(s, 6 H, *p*-Me), 2.366(s, 12 H, *o*-Me), 6.796(s, 4 H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6 , 100 MHz); $\delta=6.338$ (Me_2Ge), 20.918(*p*-Me), 24.043(*o*-Me), 129.390(CH), 137.694(*p*-C), 137.988(C-Ge), 142.005(*o*-C); Mass(70 eV); m/z (rel. int.%)=341(M^+ , 10); 326($(\text{M}-\text{Me})^+$, 78); 222($(\text{M}-\text{mes})^+$, 100); 207($(\text{M}-\text{Me}, \text{mes})^+$, 65); 192($(\text{M}-\text{mes}, 2 \text{ Me})^+$, 19); 119(mes^+ ,

57); CH Analysis in %(found/calc.) C(70.01/70.44), H(8.38/8.28).

Dimethylmesitylgermaniumtriflate, 7. 0.81 g(2.38 mmol)의 6이 녹아 있는 -78°C 로 냉각된 pentane 용액(50 ml)에 0.21 ml(2.38 mmol)의 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 를 천천히 적가시킨 다음 상온으로 방치시킨다. 반응용액을 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인해 본 결과 3과 반응과정에서 형성된 mesitylene의 비가 동일한 것으로 관찰되었다. 약 30분 후 반응용액과 반응과정에서 형성된 mesitylene을 RT/HV으로 제거시키고 4의 제조에 사용하였다(무색점성이 있는 액체로서 공기 중에서 쉽게 가수분해됨. $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 7과 mesitylene의 비율이 1:1로 확인되었다).

$^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , 400 MHz); $\delta=0.741$ (s, 6 H, Me_2Ge), 1.99(s, 3 H, *p*-Me), 2.142(s, 6, *o*-Me), 6.565(s, 2 H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6 , 100 MHz); $\delta=7.773$ (Me_2Ge), 20.886(*p*-Me), 23.488(*o*-Me), 129.824(CH), 141.540(*p*-C), 143.383(*o*-C), 129.562(C-Ge), 114.549, 117.713, 120.870, 124.033(CF_3 , $J=360$ Hz).

Dimethylmesitylgermane, 8. 0.81 g(4.74 mmol)의 LiAlH_4 가 녹아 있는 0°C의 Et_2O 용액(25 ml)에 0.59 g(3.98 mmol)의 7을 pentane 용액(5 ml)에 녹여 천천히 적가시킨 다음 상온에서 2시간 동안 교반한 후 감압증류하여 용매를 제거하였다. Pentane 용액에서 여과하여 미반응 LiAlH_4 및 반응과정에서 형성된 염을 제거시킨다. 용매를 제거한 다음 50°C / HV에서 증류하여 무색의 액체 0.620 g(2.710 mmol, 68%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , 400 MHz); $\delta=0.424$ (d, 6 H, Me_2Ge , $J=16$ Hz), 2.123(s, 3 H, *p*-Me), 2.336(s, 6 H, *o*-Me), 4.848(hept, 1 H, GeH, $J=16$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6 , 100 MHz); $\delta=-2.208$ (Me_2Ge), 21.021(*p*-Me), 24.081(*o*-Me), 128.797(CH), 134.014(C-Ge), 138.191(*p*-Cl), 143.268(*m*-C).

Dimethylgermaniumtriflate, 9. -78°C 로 냉각된 0.30 g(1.35 mmol)의 8이 녹아 있는 pentane 용액에 0.11 ml(1.35 mmol)의 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 를 5 ml의 pentane에 녹여 천천히 적가시킨 다음 약 30분 정도 상온에서 방치시킨 다음 반응용액을 20 torr에서 제거시키고 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인해 본 결과 반응과정에서 형성된 mesitylene과 Me_2Ge 기의 비가 3:2로 확인되었다

(무색액체로서 쉽게 가수분해함).

$^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , 400 MHz); $\delta=0.085$ (d, 6 H, Me_2Ge , $J=10.8$ Hz), 5.680(m, 1 H, GeH); $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6 , 100 MHz); $\delta=0.917$ (Me_2Ge), 114.660, 117.827, 120.998, 124.153(CF_3 , $J=316.3$ Hz).

이 논문은 동아대학교 교비 지원으로 이루어졌음 (1993).

인 용 문 헌

1. Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 377-383.
2. Eaborn, C.; Jenkins, I. D.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1974**, 596.
3. Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 189-197.
4. Uhlig, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 125-132.
5. Uhlig, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 144-147.
6. Uhlig, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *603*, 109-117.
7. Uhlig, W. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 47-53.
8. Uhlig, W.; Tretner, C. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, C1-4.
9. $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{CBrLi}$ **10**의 형성은 -78°C 의 THF 용액에서 $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{CBr}_2$ 에 $n\text{BuLi}$ 를 천천히 첨가시켜 제조되었으며 $\text{Me}_2\text{GeH}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ 을 반응용액에 천천히 첨가시킨 다음 상온에서 $^1\text{H-NMR}$ data(0.0366 (s, 3 H, Me_2Si), 3.415(s, 1 H, CH), 7.34(m, 10 H, Ph))에 의해 반응과정에서 형성된 **12**가 확인되었으며, 이 물질은 $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{CH}_2$ (0.299(s, 3 H, MeSi), 0.841 (s, 2 H, CH_2), 7.14(m, 10 H, Ph))과 다른 물질임을 확인되었다. $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{CH}_2$ 의 제조는 $\text{Na/K}_{2.8}$ amalgam과 $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{CBr}_2$ 을 THF 용액에서 반응시켜 제조하였다.