

1,4-Bis(silyl)benzene의 고리화반응에 의한 1,4-Bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzenes 리간드의 합성

孔永健* · 安樂萬

경기대학교 이과대학 화학과
(1996. 11. 18 접수)

Synthesis of 1,4-Bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzenes

Young Kun Kong* and Young Man Ahn

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received November 18, 1996)

요 약. 다양한 bis(silacyclopentadienyl)aromatic 화합물 합성에 필요한 전구체인 1,4-bis(alkyldichlorosilyl)benzene을 합성하였다. 이 전구체에 1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadiene을 첨가하여 고리화반응을 시킴으로써 리간드로 또는 안정한 silacyclopentadienyl anion 전구체로 사용될 1,4-bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene을 합성하였다.

ABSTRACT. The 1,4-bis(alkyldichlorosilyl)benzene was synthesized to be a precursor of the bis(silacyclopentadienyl) aromatic system. The cyclization reaction of the precursor with 1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadiene produced the 1,4-bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene as the ligand of organotransition metal compound and the precursor of the stable silacyclopentadienyl anion.

서 론

반응성이 큰 유기규소 중간체는 포착체에 의해 간접적인 방법으로 이들 화학종의 존재가 확인되었다. 1981년 이후부터 카르보음이온, 에텐과 각각 유사한 silylanion, disilene, silene 등의 반응성이 큰 중간체들이 안정한 화합물로 분리되기 시작하였다. 현재에는 반응성이 큰 carbene 유사체인 silylene을 안정화시키는 연구가 진행되고 있고 또한 안정한 silyl anion의 분리는 매우 흥미로운 연구대상으로 되어있다. 최초의 안정한 silene은 Brook¹와 Wiberg²에 의하여, disilene은 West³에 의하여 각각 합성되었다. 규소의 이중결합(P_r-P_n) 화합물의 활성화에너지는 탄소의 이중결합 활성화에너지보다 훨씬 낮으므로 열역학적으로 불안정하다. 그래서 규소의 이중결합을 안정화시키기 위하여 반응속도론적 안정성을 높이고자 매우 거대한 치환체로 규소 또는 탄소원자에 치환시켜 자리움김반응 혹은 이합체반응등이 쉽게 일어나지 않도록 활성화에너지 장벽을 높여 주었다. 반응성이

큰 중간체 유기규소 화합물의 전구체로서 five-membered heterocyclic diene인 헤테로고리화합물은 다양한 분야에서 이용되고 있으며 특히 group 14 heterocyclopentadiene⁴⁻⁶은 일부만이 알려져 있으며, 합성의 어려움으로 근래에 와서야 가시적인 발전을 이루고 있다. 고리탄소가 치환되지 않은 silacyclopentadiene의 경우는 최초로 1979년 Barton⁷에 의해 1-methylsilacyclopentadiene이 1-allyl-1-methyl-1-silacyclopent-3-ene의 진공 열분해에 의해 이합체 형태로 얻어졌으며, 1981년에 와서 Burn과 Dubac 그룹^{8,9}에 의해 1,1-dimethyl-1-silacyclopent-4-ene-3-ol의 탈수반응에 의한 고리탄소가 치환되지 않은 silacyclopentadiene의 단량체가 합성되었다. Corriu¹⁰와 Ishikawa¹¹ 등은 다양한 silacyclopentadiene의 합성방법 개발과 반응메카니즘 규명 등에 크게 기여하였다. 최근 silacyclopentadiene을 리간드로 사용한 착물 화학¹²⁻¹⁴에 대한 관심이 높아지고 있고 새로운 리간드 개발이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 규소

를 포함하는 고리화 큰주계이선이 가능한 1,4-bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene을 합성하고자 한다. 이 화합물은 silylene의 precursor인 7-silanorbornadiene의 출발물질로 이용하여 새로운 형태의 silylene을 생성시킬 수 있는 전구체 뿐만 아니라 전이금속화합물과 다중결합을 형성할 수 있는 리간드로서 사용될 것이며 또한 안정한 silyl anion을 생성시킬 수 있는 적합한 전구체이다.

실 험

시약 및 기기

모든 시약은 특급으로 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 모든 용매는 나트륨으로 건조시켜 사용하였다. 녹는점은 Philip Harris사의 녹는점 측정장치로 측정하였고 IR spectra는 JASCO사의 IR 810을 사용하였으며 ^1H , ^{13}C NMR spectra는 Varian사의 Model Gemine 200(200 MHz)를 사용하였다. 그리고 Mass spectra는 VG 70-SEQ를 사용하였다.

1,4-bis(dichlorosilyl)benzene(Ia). 질소 분위기 하에서 Mg 62 mmol(1.45 g)을 잘게 잘라 넣고 여기에 ether 10 mL와 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 소량(0.5 mL)을 넣어 Mg를 활성화시켜 ether 15 mL에 녹인 *p*-dibromobenzene 24.8 mmol(5.84 g)을 첨가하였다. 이 반응용액에 HSiCl_3 79.1 mmol(10.72 g)을 서서히 첨가하여 3시간 동안 교반시킨 다음 기울어 따르기로 회색 고체와 노란색 액체를 분리하였다. 분리한 액체를 감압증류시켜 노란색의 점도가 큰 액체를 얻었다. Yield 29.3%(2.0 g); ^1H NMR(CDCl_3) δ 5.39, 5.69 ppm(s, H, Si-H), 7.35~7.67 ppm(m, 4H, Si-Ph); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 131.38, 131.51 ppm(Si-Ph); IR(KBr): $\nu_{\text{Si-H}}$ 2170 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-Ph}}$ 3010, 3030, 3050, 3070 cm^{-1} .

1,4-bis(methyldichlorosilyl)benzene(Ib). 실험 Ia와 동일한 방법으로 실험을 하였고, 다만 HSiCl_3 대신 MeSiCl_3 128 mmol(19.14 g)을 첨가하였다. 생성된 회색 고체와 노란색 액체를 분리한 후 감압증류시켜 노란색의 점도가 큰 액체를 얻었다. Yield 70.8%(10.39 g); ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.03 ppm(s, 3H, Si-CH₃), 7.28~7.90 ppm(m, 4H, Si-Ph); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 5.39 ppm(Si-Me), 132.55, 132.70 ppm(Si-Ph); IR(KBr): ν_{CH_3} 2870, 2930, 2960 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-CH}_3}$ 1260 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-Ph}}$ 3055 cm^{-1} .

1,4-bis(ethyldichlorosilyl)benzene(Ic). 실험 Ia와

동일한 방법으로 실험을 하였고, 다만 HSiCl_3 대신 EtSiCl_3 63.9 mmol(10.46 g)을 첨가하였다. 반응생성물로 회색 고체와 노란색 액체를 얻었으며 액체를 분리한 후 감압증류시켜 노란색의 점도가 큰 액체를 얻었다. Yield 63.2%(5.40 g); ^1H NMR(CDCl_3) δ 1.16 ppm(q, $J=14$ Hz, 2H, Si-CH₂CH₃), 1.33 ppm(t, $J=14$ Hz, 3H, Si-CH₂CH₃), 7.35~7.82 ppm(m, 4H, Si-Ph); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 6.15 ppm(Si-CH₂CH₃), 12.94(Si-CH₂CH₃), 132.89, 133.44 ppm(Si-Ph); IR(KBr): $\nu_{\text{Si-Ph}}$ 2870, 2930, 2960 cm^{-1} , ν_{Et} 2880, 2945, 2970 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-Et}}$ 1243 cm^{-1} .

1,4-bis(trichlorosilyl)benzene(Id). 실험 Ia와 동일한 방법으로 실험을 하였고, 다만 HSiCl_3 대신 SiCl_4 76.0 mmol(12.92 g)을 첨가하였다. 생성물 중 액체 부분을 분리하여 감압증류시켜 노란색의 점도가 큰 액체를 얻었다. Yield 34.3%(3.0 g); ^1H NMR(CDCl_3) 7.78~7.96 ppm(m, 4H, Si-Ph); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 131.90, 132.68 ppm(Si-Ph); IR(KBr): ν_{Ph} 3060 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-Cl}}$ 570 cm^{-1} .

1,4-bis(2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene(IIa). 질소로 치환된 플라스크에 diphenylacetylene 14.7 mmol(2.671 g)을 넣고 교반시키면서 진공건조시킨 후 질소를 불어주면서 ether 16 mL와 Li 22.6 mmol(0.158 g)을 잘게 잘라 넣고 상온에서 2~3시간 교반시키면 1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadiene의 노란색 고체가 나타났다. 노란색 고체가 충분히 생성되도록 잠시 동안 교반을 계속한 후 -78°C에서 램칭시켰다. 여기에 ether 8 mL에 녹인 1,4-bis(dichlorosilyl)benzene 7.25 mmol(2.0 g)을 넣은 후 서서히 상온으로 온도를 올리며 1시간 30분간 교반시켰다. 용액내 액체를 분리하여 감압증류시킨 후 냉장고에 방치하면 적자색의 점도가 큰 액체가 얻어졌다. 이 액체에 ether-hexane(8:2) 용액 10 mL을 넣고 0°C에서 2~3일 방치하면 노란색 고체가 얻어졌다. Yield 64.3%(2.0 g); mp 264°C 이상; ^1H NMR(CDCl_3) δ 5.36 ppm(s, H, Si-H), 6.80~7.68 ppm(m, 44H, Ph); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ 131.35, 131.54 ppm(Si-Ph), 126.51, 128.15, 128.50, 129.90, 131.29, 133.64, 135.62, 137.62, 137.08, 139.48, 148.15 ppm(Ph and ring carbon); IR(KBr): $\nu_{\text{Si-H}}$ 2140 cm^{-1} , ν_{Ph} 3040, 3055 cm^{-1} ; Mass: 846(M^+), 845(M^+-H), 461($M^+-\text{SiC}_4\text{Ph}_4$), 384($M^+-\text{SiC}_4\text{Ph}_4\text{HPh}$), 356(C_4Ph_4), 105(SiPh).

1,4-bis(1'-methyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene(IIb). IIa와 동일한 방법으로 실험을 하였으며 1,4-bis(dichlorosilyl)benzene 대신 1,4-bis(methyldichlorosilyl)benzene 9.87 mmol (3.0 g)을 첨가하였다. 용액내 고체와 액체를 분리한 다음 액체를 감압증류시킨 후 냉장고에 방치하면 적자색의 점도가 큰 액체가 얻어졌다. 액체를 IIa와 동일한 방법으로 처리를 하여 노란색 고체를 얻었다. Yield 71.8%(3.0 g); mp 264 °C 이상; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.03 ppm(s, 3H, Si-CH₃), 6.82~7.80 ppm(m, 44H, Ph); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 5.40 ppm(Si-CH₃), 132.55, 132.70 ppm(Si-Ph), 126.57, 127.53, 128.23, 128.33, 129.91, 131.60, 133.37, 134.31, 139.18, 156.14 ppm (Ph and ring carbon); IR(KBr): $\nu_{\text{Si-CH}_3}$ 1260 cm^{-1} , ν_{Ph} 3025, 3055, 3075 cm^{-1} , ν_{CH_3} 2925, 2960 cm^{-1} ; Mass: 874(M⁺), 859(M⁺-Me), 476(M⁺-SiC₄Ph₄Me), 389(M⁺-SiC₄Ph₄MePh), 384(M⁺-SiC₄Ph₄Me₂Ph), 356(C₄Ph₄), 105(SiPh).

1,4-bis(1'-ethyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene(IIc). IIa와 동일한 방법으로 실험을 하였으며 1,4-bis(dichlorosilyl)benzene 대신 1,4-bis(ethyldichlorosilyl)benzene 7.25 mmol(2.0 g)을 첨가하였다. 생성물을 IIa와 동일한 방법으로 처리하여 노란색 고체를 얻었다. Yield 37.0%(1.5 g); mp 264 °C 이상; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.11~1.20 ppm(q, $J=8$ Hz, 2H, Si-CH₂CH₃), 1.28~1.34 ppm(t, $J=8$ Hz, 3H, Si-CH₂CH₃), 6.83~7.83 ppm(m, 44H, Ph); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 6.15 ppm(Si-CH₂CH₃), 12.92 ppm(Si-CH₂CH₃), 132.87, 133.03 ppm(Si-Ph), 126.98, 127.50, 128.23, 128.33, 129.96, 131.61, 133.38, 134.80, 139.71, 156.89 ppm(Ph and ring carbon); IR(KBr): $\nu_{\text{Si-C}_2\text{H}_5}$ 1243 cm^{-1} , ν_{Ph} 3060 cm^{-1} , ν_{Et} 2970, 2880 cm^{-1} ; Mass: 902(M⁺), 873(M⁺-Et), 518(M⁺-C₄Ph₄-EtPh), 490(M⁺-SiC₄Ph₄Et), 412(M⁺-SiC₄Ph₄EtPh), 384(M⁺-SiC₄Ph₄Et₂Ph), 356(C₄Ph₄), 105(SiPh).

1,4-bis(1'-chloro-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene(IId). IIa와 동일한 방법으로 실험을 하였으며 1,4-bis(dichlorosilyl)benzene 대신 1,4-bis(trichlorosilyl)benzene 8.70 mmol(3.0 g)을 첨가하였다. 액체를 IIa와 동일한 방법으로 처리를 하여 노란색 고체를 얻었다. Yield 82.0%(3.0 g); mp 264 °C 이상; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 6.86~7.90 ppm(m, 44H, Ph);

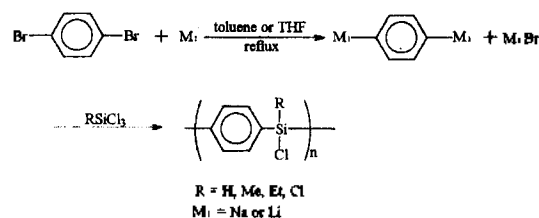
$^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 131.89, 132.70 ppm(Si-Ph), 126.59, 128.22, 128.32, 129.63, 131.59, 133.71, 135.48, 137.73, 139.56, 156.98 ppm(Ph and ring carbon); IR(KBr): $\nu_{\text{Si-Cl}}$ 557 cm^{-1} .

결과 및 고찰

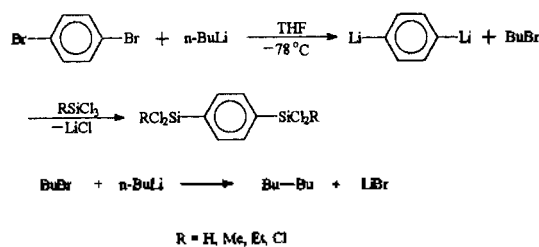
1,4-bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene을 합성하기 위하여 1,4-bis(silyl)benzene을 출발물질로 택하였다. 1,4-dibromobenzene을 이용하여 1,4-bis(silyl)benzene을 합성하는데는 금속화 반응에 의한 방법, 유기금속화합물에 의한 방법 및 Grignard 반응을 이용하는 방법이 있다. 금속화 반응에 의한 1,4-bis(silyl)benzene 합성반응에서는 1,4-dimetallobenzene의 반응활성계가 trichloroalkylsilane과 반응하여 고분자가 45%의 수율로 생성되는 부반응이 우세한 것이 결점이었다(Scheme 1).

그래서 1,4-dibromobenzene과 알칼리 금속과의 반응에서는 Li 또는 Na이 너무 반응성이 크기 때문에 고분자가 생성되었다고 판단이 되었으므로 이보다 반응성이 약한 *n*-BuLi으로 1,4-dibromobenzene을 lithiation시킨 후 실릴화 반응으로 1,4-bis(silyl)benzene을 합성하고자 시도하였다(Scheme 2).

n-BuLi과 1,4-dibromobenzene의 반응으로 1,4-bis(methyldichlorosilyl)benzene이 생성되었으나 반응중 간 생성물인 BuBr과 출발물질인 *n*-BuLi이 짝지음반



Scheme 1.



Scheme 2.

응을 하여 옥탄이 생성되어 25% 수율로 함께 공존 하였으므로 옥탄 제거가 어려운 것이 단점이었다.

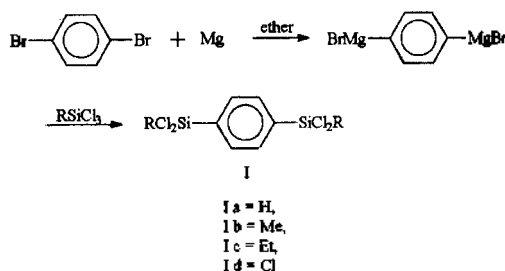
그래서 Grignard 반응을 이용하여 1,4-bis(silyl)benzene을 합성하였다. Magic reagent로 알려진 di-bromoethane을 소량 가하여 Mg를 활성화시킨 후 반응을 시켰더니 1,4-bis(silyl)benzene이 생성되었다. 이때 Grignard 반응시 에탄의 기체가 발생됨을 관찰할 수 있었고 자동적으로 제거되었다(Scheme 3).

1,4-bis(silyl)benzene의 화합물은 NMR, IR 스펙트럼으로 확인하였다(Table 1. 참조). Ia 경우, IR 스펙트럼에서 Si-H의 신축진동수가 2170 cm^{-1} 에서 나타났고 ^1H NMR에서 Si-H 피이크가 5.39 ppm에서 단일선으로 나타났으며 ^{13}C NMR에서 Si-Ph 피이크가 131.38, 131.51 ppm에서 나타났으므로 1,4-bis(dichlorosilyl)benzene임을 확인하였다. Ib 경우 IR에서 Si-CH₃의 신축진동수가 1260 cm^{-1} 에서 나타났고 ^1H NMR에서 Si-CH₃ 피이크는 1.03 ppm에서 나타났고 ^{13}C NMR에서는 5.39 ppm에서 나타났으므로 1,4-bis(methyldichlorosilyl)benzene임을 확인할 수 있었다. Ic 경우 Si-Et의 IR 신축진동수는 1243 cm^{-1} 에서 나타났으며 Si-Et group의 ^1H NMR 스펙트럼에서는 CH₂CH₃기의 -CH₂는 1.16 ppm에서 사중선으로 -CH₃

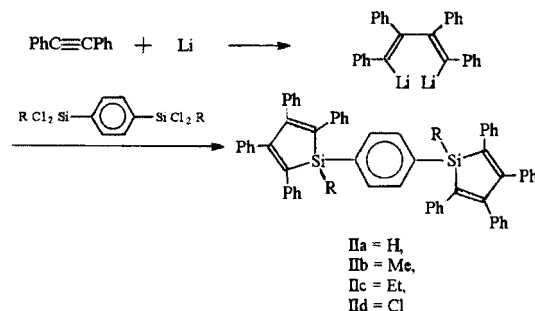
는 1.33 ppm에서 삼중선으로 나타났으며 ^{13}C NMR에서도 Si에 직접 결합된 -CH₂는 6.15 ppm에서 나타났고 Si에 CH₂를 거쳐 결합된 -CH₃는 12.94 ppm으로 낮은 자기장으로 이동되어 나타났으므로 1,4-bis(ethyldichlorosilyl)benzene임을 확인하였다. Id 경우 IR 스펙트럼에서 Si-Cl의 신축진동수가 570 cm^{-1} 에서 전형적인 피이크가 나타났으므로 이를 확인하는데 도움이 되었다.

전형적인 silacyclopentadiene 합성방법으로 알려진 고리화반응법인 diphenylacetylene과 Li을 반응시켜 얻은 1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadiene에다 합성한 dichlorosilyl기를 가진 Ia~Id 화합물을 첨가시켜 고리화 반응을 시켰다(Scheme 4).

반응 생성물로 벤젠의 1,4 위치에 1-silacyclopentadienyl기가 존재하는 1,4-bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene, IIa~IIId를 얻었다. 1,4-bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene 화합물들은 IR, ^1H , ^{13}C NMR, 질량분석기로 확인하였다. IIa 경우 IR 스펙트럼에서 Si-H 신축진동수가 2140 cm^{-1} 에서 나타났고 ^1H NMR 스펙트럼에서 Si-H 피이크는 5.36 ppm



Scheme 3.



Scheme 4.

Table 1. The spectrum data of 1,4-bis(alkyldichlorosilyl)benzene

Compound	^1H NMR(ppm)	^{13}C NMR(ppm)	IR(cm^{-1})
R=H	δ : 5.39(s, H, Si-H) δ : 7.39~7.75(m, 4H, Si-Ph)	δ : 131.38, 131.51(Si-Ph)	$\nu_{\text{Si-H}}$ 2170 $\nu_{\text{Si-Ph}}$ 3010, 3030, 3050, 3070
R=Me	δ : 1.03(s, 3H, Si-CH ₃) δ : 7.28~7.90(m, 4H, Si-Ph)	δ : 5.39(Si-CH ₃) δ : 132.55, 132.70(Si-Ph)	ν_{CH_3} 2870, 2930, 2960 $\nu_{\text{Si-CH}_3}$ 1260 $\nu_{\text{Si-Ph}}$ 3055
R=Et	δ : 1.16(q, $J=14$ Hz, 2H, Si-CH ₂ CH ₃) δ : 1.33(t, $J=14$ Hz, 3H, Si-CH ₂ CH ₃) δ : 7.35~7.82(m, 4H, Si-Ph)	δ : 6.15(Si-CH ₂ CH ₃) δ : 12.94(Si-CH ₂ CH ₃) δ : 132.98, 133.44(Si-Ph)	$\nu_{\text{Si-Ph}}$ 2870, 2930, 2960 ν_{Et} 2880, 2945, 2970 $\nu_{\text{Si-Et}}$ 1243
R=Cl	δ : 6.96~7.78(m, 4H, Si-Ph)	δ : 131.90, 132.68(Si-Ph)	ν_{Ph} 3060 $\nu_{\text{Si-Cl}}$ 570

Table 2. The spectrum data of 1,4-bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene

Compound	¹ H NMR(ppm)	¹³ C NMR(ppm)	Mass spect.	IR(cm ⁻¹)
R=H	δ: 5.36, 5.39(s, 2H, Si-H) δ: 6.80~7.68(m, 44H, Ph)	δ: 131.35, 131.54(Si-Ph) δ: 126.51, 128.15, 128.50, 129.90, 131.29, 133.64, 135.62, 137.08, 139.48, 148.15(Ph and ring carbon)	846(M ⁺) 845(M ⁺ -H) 461(M ⁺ -SiC ₄ Ph ₄ Me)	ν _{Si-H} 2140
R=Me	δ: 1.03(s, 3H, Si-CH ₃) δ: 6.82~7.80(m, 44H, Ph)	δ: 5.40(Si-CH ₃) δ: 132.55, 132.70(Si-Ph) δ: 126.57, 127.53, 128.23, 128.33, 129.91, 131.60, 133.57, 134.31, 139.18, 156.14(Ph and ring carbon)	874(M ⁺) 859(M ⁺ -Me) 476(M ⁺ -SiC ₄ Ph ₄ Me)	ν _{Si-CH₃} 1260
R=Et	δ: 1.11~1.20(q, J=8 Hz, 2H, Si-CH ₂ CH ₃) δ: 1.28~1.34(t, J=8 Hz, 3H, Si-CH ₂ CH ₃) δ: 6.83~7.83(m, 44H, Ph)	δ: 6.15(Si-CH ₂ CH ₃) δ: 12.92(Si-CH ₂ CH ₃) δ: 132.87, 133.03(Si-Ph) δ: 126.98, 127.50, 128.23, 128.33, 129.96, 131.61, 133.38, 134.80, 139.71, 156.98(Ph and ring carbon)	902(M ⁺) 873(M ⁺ -Et) 490(M ⁺ -SiC ₄ Ph ₄ Et)	ν _{Si-C₂H₅} 1243
R=Cl	δ: 6.83~7.83(m, 44H, Ph)	δ: 131.89, 132.70(Si-Ph) δ: 126.59, 128.22, 128.32, 129.63, 131.59, 133.71, 135.48, 137.73, 139.56, 156.98(Ph and ring carbon)		ν _{Si-Cl} 557

에서 나타났으며 질량스펙트럼에서 어미 피이크가 846에서 아주 작은 피이크로 나타났다. IIb 경우 Si-CH₃기는 IR에서 신축진동수가 1260 cm⁻¹에서 나타났고 ¹H NMR에서는 1.03 ppm에서 나타났고, ¹³C NMR에서는 5.40 ppm에서 나타났다. 또한 질량스펙트럼에서 어미 피이크가 874이었고 어미 피이크에서 메틸기가 떨어져 나간 859에서의 피이크와 SiC₄Ph₄Me이 떨어진 476 등의 토막조각이 정확하게 나타났다으므로 1,4-bis(1'-methyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene을 확인하였다. IIc 경우에 IR 스펙트럼에서 Si-Et기의 신축진동수가 1243 cm⁻¹에서 나타났고 Si-CH₂CH₃의 피이크가 ¹H NMR에서 -CH₂는 1.11~1.22 ppm에서 사중선으로 나타났고 -CH₃는 1.28~1.34 ppm에서 삼중선으로 나타났으며, ¹³C NMR에서 Si-CH₂는 6.15 ppm에서 -CH₃ 피이크는 12.92 ppm에서 나타났다. 그리고 질량스펙트럼에서 어미 피이크는 902에서 얻어졌고 어미 피이크에서 에틸기가 떨어져 나간 873 피이크와 이들 화합물의 토막조각이 SiC₄Ph₄Et가 떨어진 490에서 나타났으므로 1,4-bis(1'-ethyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene임을 확인하였다. II d 경우에 IR에서 Si-Ph기의 신축진동수가 557 cm⁻¹이며 ¹³C NMR 피이크는 131.89, 132.70 ppm에

서 얻어졌으므로 1,4-bis(1'-chloro-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene으로 판단하였다(Table 2 참조).

현재 bis(silacyclopentadienyl)기를 가진 화합물에 대한 보고는 거의 전무한 실정이며, 합성한 1,4-bis(1'-alkyl-2',3',4',5'-tetraphenyl-1'-silacyclopentadienyl)benzene 화합물을 구조화학에서 아직도 미해결로 남아있는 규소의 안정한 silacyclopentadienyl anion의 전구체 및 silylene 전구체뿐만 아니라 전이금속화합물의 리간드로서 사용하고자 한다.

본 연구는 1995학년도 경기대학교 해외파견연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사할 드립니다.

인 용 문 헌

1. Brook, A. G.; Abdesaken, F.; Gukekunst, G.; Plavac, N. *Organometallics* **1982**, *1*, 994.
2. Wiberg, N.; Waggner, G.; Muller, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1985**, *24*, 229.
3. West, R.; Fink, M. J.; Michi, J. *Science(Washington, D.C)* **1981**, *214*, 1343.
4. Giltman, H.; Cottis, S. G.; Atwell, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1596.

5. Hong, J. H.; Boudjouk, P.; Castellino, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 3387.
6. West, R.; Shon, H.; Baukwitz, U.; Calabrese, J.; Abeloig, Y.; Mueller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11608.
7. Barton, T. J.; Burns, G. T. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, C17. *ibid.* **1981**, *209*, C25.
8. Guimon, C.; Pfister-Guillouze, G.; Dubac, J.; Laporterie, A.; Manuel, G.; Iloughmance, H. *Organometallics* **1985**, *4*, 636.
9. Dubac, J.; Laporterie, A.; Iloughmance, H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 295.
10. Carré, F.; Colomer, E.; Corey, J. Y.; Corriu, R. J. P.; Guédrin, C.; Henner, B. J. L.; Kolani, B.; Wong Chi Man, W. W. C. *Organometallics* **1986**, *5*, 910.
11. Ishikawa, M.; Sugisawa, H.; Harata, O.; Kudama, M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *317*, 43.
12. Kang, J. K.; Ko, J. J.; Kong, Y. K.; Kim, C. H.; Lee, M. E.; Carroll, P. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 542.
13. Paek, C. O.; Ko, J. J.; Kong, Y. K.; Kim, C. H.; Lee, M. E. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 460.
14. Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Lheureux, M. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265.