

1,2-비스(2-(1,1,2,2,2-펜타메틸디실릴)페녹시)에탄의 광반응

곽진호 · 박승기*

수원대학교 공과대학 바이오화학산업학부
(접수 2019. 4. 9; 게재확정 2019. 4. 24)

Photoreaction of 1,2-Bis(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethane

Jin Ho Kwak and Seung Ki Park*

Department of Bio and Chemical Industry, College of Engineering, The University of Suwon, Hwaseong 18323, Korea.

*E-mail: skpark@suwon.ac.kr

(Received April 9, 2019; Accepted April 24, 2019)

Key words: 1,2-Bis(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethane, Silatriene

1975년에 Ishikawa에 의해 1,1,1,2,2-pentamethyl-2-phenyldisilane¹의 광 반응에서 실리콘을 포함한 새로운 중간체들이 알려진 이후에 많은 후속연구가 최근^{2,3}까지도 진행되었으며, 그 많은 연구결과 현재는 phenyldisilane 화합물들의 광 반응들은 다음과 같은 4가지의 반응 경로를 거쳐 진행된다는 것이 잘 알려져 있다. 즉, a) 경로: silene (C=Si)의 형성,⁴ b) 경로: 1,3-trimethylsilyl 라디칼의 이동을 거쳐 silatriene 중간체의 형성,⁵ c) 경로: silylene(SiMe₂)의 제거반응,⁶ d) 경로: 들뜬 상태에서 실리콘-실리콘 결합의 친핵성 분해⁷이다. 그동안 연구된 많은 논문들을 살펴본 결과 위의 4가지 반응 경로로 분자간 반응을 통하여 실리콘이 포함된 반응 중간체의 존재를 확인하거나 새로운 화합물을 합성하는 것이 전부였고, 분자내 반응을 통하여 실리콘이 포함된 새로운 고리 화합물의 합성은 연구된 바가 없었다. 그래서 저자는 1998년에 1-((2-(allyloxy)phenyl)ethynyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane⁸과 같이 ortho위치에 실리콘을 포함한 중간체가 생기면 즉시 분자내 반응을 할 수 있는 작용기를 가진 화합물을 합성한 후, 빛 반응을 하여 실리콘이 포함된 새로운 고리 화합물들을 합성하기 시작하였으며, 이 연구 이후로 20년 이상 계속 관련 연구를 하여 오고 있다.⁹

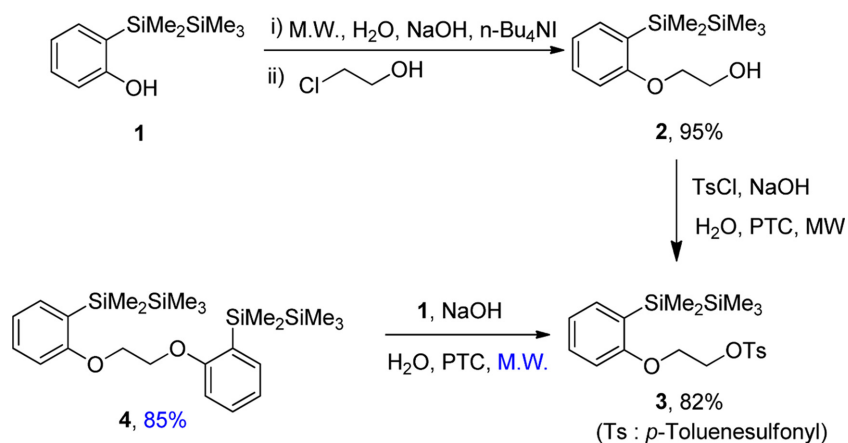
많은 연구 결과 중에, 1993년도에 Ishikawa는 trapping 시약이 없는 조건하에서, silene 중간체의 광 반응 생성물을 연구하기 위하여 1,4-bis(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)benzene^{10,11}을 합성하여 광 반응을 하였더니, silene 중간체가 1:1로 머리-머리 이합체반응을 하여 다음과 같은 2개의 이성질체 이합체들 즉, 7,7,8,8-tetramethyl-3,12-bis(pentamethyl-disilanyl)-13,14-bis(trimethylsilyl)-7,8-disilatricyclo[7.3.1.12,6]tetradeca-3,5,9,11-tetraene과 7,7,8,8-tetramethyl-3,12-bis(pentamethyldisilanyl)-

10,14-bis(trimethylsilyl)-7,8-disilatricyclo[7.3.1.12,6]tetradeca-3,5,9(13),11-tetraene이 합성되었음을 발표하였다.

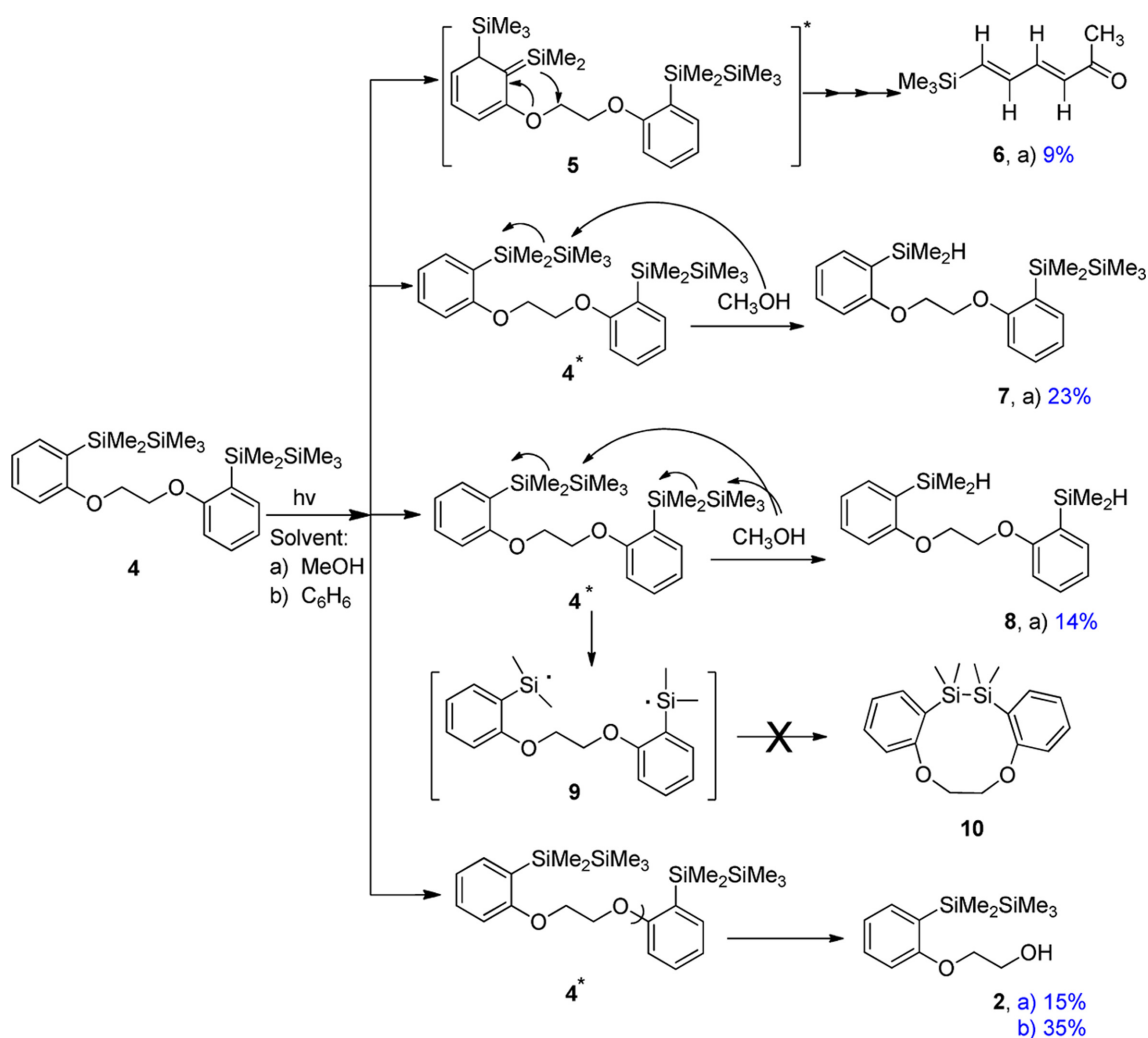
이와 관련하여 이번의 연구에서는 저자들도 위와 같이 실리콘이 포함된 매우 큰 고리 화합물을 광 반응을 통하여 합성하고자, 1,2-bis(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethane **4**를 합성하여 빛을 조사하였으며, 그 결과 매우 흥미로운 결과를 얻어서 본 논문에서 보고하고자 한다.

결과 및 고찰

빛 반응에 사용할 화합물 **4**의 합성은 Scheme 1에서 보여지는 바와 같이, 반응 용매로 물을 사용하고, 초음파 반응기, MicroSYNTH에서, 염기로 sodium hydroxide(NaOH)를 사용하고, 상 전이 촉매(phase transfer catalyst, PTC)로 tetra-*n*-butyl ammonium iodide를 사용하여 2-(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethyl 4-methylbenzenesulfonate **3**과 2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenol **1**의 반응으로 부터 85%의 수율로 합성하였다. 화합물 **1**,¹² 2-(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethanol **2**,¹² 그리고 **3**¹³의 합성은 이미 발표된 논문에서와 같이 하여 얻어졌다. 화합물 **4**에 빛을 쬐이면 중간체 **9**를 거쳐 실리콘이 포함된 매우 큰 고리 화합물, 13,13,14,14-tetramethyl-6,7,13,14-tetrahydrodibenzo[e,i][1,4,7,8]dioxadisicene **10**이 합성되는지를 연구하기 위하여, 화합물 **4**를 용매로 극성을 띤 메탄올 존재 하에서 254 nm의 빛을 쬐었다. 그 결과 Scheme 2에서 보여지는 바와 같이 화합물(3E, 5E)-6-(trimethylsilyl)hexa-3,5-dien-2-one **6** (9% 수율), 1-(2-(2-(2-(dimethylsilyl)phenoxy)ethoxy)phenyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane **7** (23% 수율), 1,2-bis(2-(dimethylsilyl)



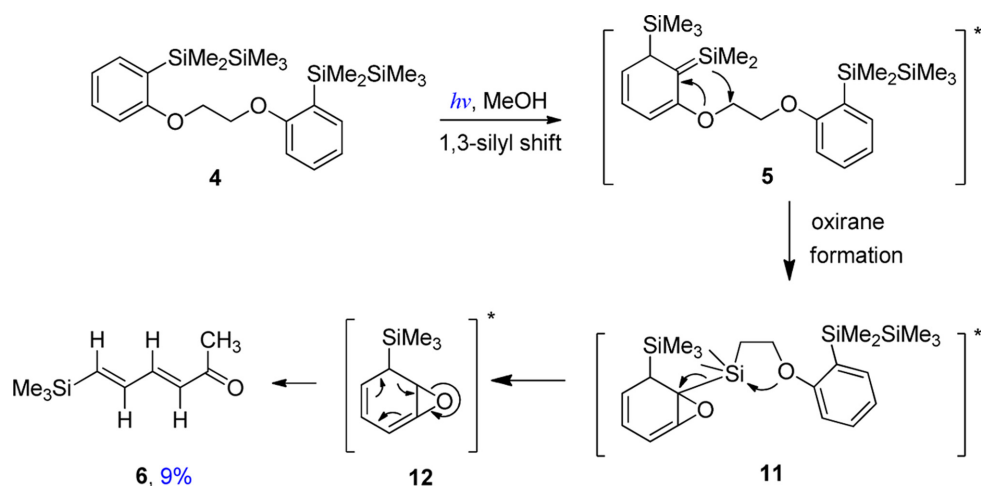
Scheme 1. 화합물 4의 합성.



Scheme 2. 화합물 4의 빛 반응.

phenoxy) ethane **8** (14% 수율) 그리고 2-(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethanol **2** (15% 수율)가 얻어졌다. 이외에도 구조를 알 수 없는 약간의 분해 화합물들이

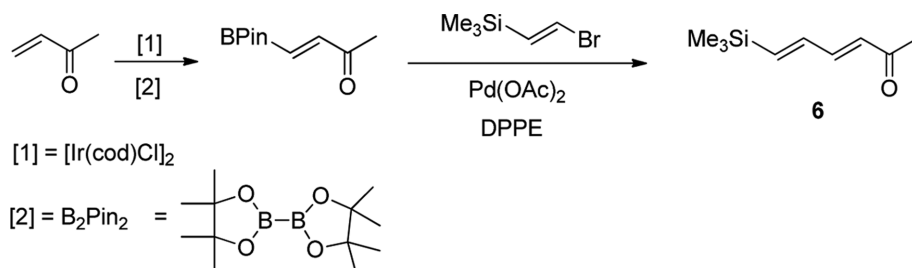
생성되었다. 광 반응 생성물 **7**의 생성은 반응 경로 d)를 거쳐서 진행되었는데, 이 경로는 들뜬 상태의 화합물 **4**에 있는 펜타메틸디실라닐기의 β 실리콘 원자에 반응 용매인



Scheme 3. 화합물 6의 생성 mechanism.

메탄올의 친핵성 공격으로 설명된다. 광 반응 생성물 8의 생성 역시 들뜬 상태의 화합물 4에 있는 2개의 펜타메틸디실라닐기의 β 실리콘 원자에 반응 용매인 메탄올이 2번 친핵성 공격을 한 것으로 설명된다. 예상되어지지 않았던 화합물 2의 생성은 들뜬 상태의 화합물 4에 있는 산소 원자와 치환된 벤젠 고리 사이의 결합 끊어짐으로 설명된다. 화합물 4의 광 반응에서 매우 흥미롭고 새로운 결과는 화합물 6의 생성이다. 화합물 6의 생성 mechanism은 Scheme 3에 보여지는 바와 같이, 다음과 같이 설명된다. 첫번째 단계는 화합물 4에 254 nm 자외선을 쬐이면 들뜬 상태가 된 후 phenyldisilane의 광 반응의 반응 경로 중 b) 경로로 중간체, 1-(2-(2-((6-(dimethylsilylene)-5-(trimethylsilyl)cyclohexa-1,3-dien-1-yl)oxy)ethoxy)phenyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane 5가 생성되는 것이다. 즉, 펜타메틸디실라닐기에 있는 실리콘-실리콘 결합이 균일 분해를 한 후 생긴 trimethylsilyl 라디칼이 1,3-이동을 하여 silatriene 중간체 5가 되는 것이다. 두번째 단계는 중간체 5에 있는 silene (C=Si) 부분에 있는 탄소 원자에 산소 원자의 분자내 공격에 의해 반응이 시작되고, 그 이후에 실리콘 원자가 탄소 원자를 공격하여 oxirane 고리를 가진 중간체, 1-(2-(2-(dimethyl(2-(trimethylsilyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]hepta-3,5-dien-1-yl)silyl)ethoxy)phenyl)-

1,1,2,2,2-pentamethyldisilane 11이 생성되는 것이다. 세번째 단계에서는 중간체 11의 옆 사슬에 있는 산소 원자가 실리콘 원자를 공격하고 나머지 방향족 화합물들이 제거되면 중간체, 7-oxabicyclo[4.1.0]hepta-3,5-dien-2-yltrimethylsilane 12가 생성되는 것이다. 마지막 단계에서는 매우 불안정한 중간체 12가 보여지는 바와 같이 재배열을 하여 3개의 짝지은 이중결합을 가진 안정한, 그러면서 매우 흥미로운 광 반응 생성물 6이 얻어지는 것이다. 화합물 6이 저자에게 흥미롭게 여겨지는 이유는, 유기화학에서 벤젠은 매우 안정한 화합물이라서 벤젠의 방향족 고리가 잘 반응하지도 않고, 방향족 고리를 분해하기가 매우 어렵다고 서술되어 있는데, 화합물 4의 광 반응에서는 벤젠의 방향족 고리를 분해하여 일련의 사슬로 만들었다고 하는 것이다. 사실, 화합물 6의 합성은 저자의 실험실에서 3-(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)propan-1-ol¹⁴, 1,2-bis(2-(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethoxy)benzene¹³, 그리고 1,1,2,2,2-pentamethyl-2-(2-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl)disilane¹⁵의 광반응에서도 이루어졌다. 이번이 화합물 6의 합성이 이루어진 4번째 논문으로써, 앞으로도 계속 다른 화합물들의 광 반응을 하여 화합물 6의 생성을 주시하여 볼 예정이다. 화합물 6의 합성은 Olsson¹⁶과 Szabo에 의해서도 이루어졌는데, 이 경우에



Scheme 4. 화합물 6의 생성.

는 Scheme 4에서 보여지는 바와 같이 but-3-en-2-one에서 출발하여 iridium 촉매와 4,4,4',4',5,5,5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane)을 사용하여 borylation을 시킨 후, Pd(OAc)₂와 DPPE를 촉매로 사용하여 (E)-(2-bromovinyl)trimethylsilane과 반응시켜 얻었다. 화합물 6을 얻는 두가지 방법의 차이점은, 저자들은 치환된 벤젠 화합물의 빛 반응으로부터 화합물 6이 생성되는 것이고, Olsson들은 palladium 촉매를 사용하여 탄소-탄소 결합을 하여 화합물 6을 얻는 것이다. 화합물 7과 8의 구조는, ¹H NMR, ¹³C NMR, 그리고 FT-IR 스펙트럼들을 해석하여 확인하였다. ¹H NMR 스펙트럼에서, 화합물 7과 8의 특징적인 디메틸실릴기에 연결된 수소는 δ 4.44와 4.42에서 칠중선으로 각각 나타났다. ¹H NMR 스펙트럼에서, 화합물 4, 7, 그리고 8은 디메틸실릴기를 제외하고는 거의 비슷한 화학적 이동과 짝지음 상수를 나타내었다. ¹³C NMR 스펙트럼에서, peak의 수가 화합물 7은 17개이고, 화합물 8은 8개이므로, 화합물 8이 대칭적 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. ¹³C NMR 스펙트럼에서, 화합물 4와 화합물 8의 화학적 이동이 거의 비슷하다. 이것은 두가지 화합물이 모두 대칭적 구조를 가지고 있음을 나타낸다. FT-IR 스펙트럼에서, 화합물 7과 8의 특징적인 디메틸실릴기에 있는 Si-H 신축 방식에 기인한 흡수는 2119.4와 2116.5 cm⁻¹에서 각각 나타났다. 빛 반응 용매로 비극성인 벤젠을 사용하면, 화합물 4의 빛 반응에서 어떤 결과를 얻을 수 있나 하는 기대감으로 화합물 4를 빛 반응 시킨 결과 예상과는 다르게 화합물 2 (35% 수율)와 구조를 알 수 없는 분해된 물질들만 얻어졌고, 흥미로운 새로운 구조의 화합물은 얻을 수가 없었다.

실험방법

1,2-Bis(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethane 4의 합성

Two-neck flask에 2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenol 1 (1 g, 4.46 mmol), sodium hydroxide (0.89 g, 22.3 mmol), tetrabutylammonium iodide (16 mg, 0.04 mmol) 그리고 물 (15 mL)을 넣는다. 이 용액을 상온에서 30분간 교반한다. 이 반응 flask에 2-(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethyl 4-methylbenzenesulfonate 3 (1.88 g, 4.46 mmol)을 넣는다. 이 반응 용액을 MicroSYNTH 기기에 넣고, 500 W로 60 °C에서 3시간 반응시킨다. 이 반응 용액에 물(10 mL)을 넣고 소량의 묽은 염산 용액으로 반응 용액의 pH를 4.5로 맞춘다. 이 반응 용액에 ethyl acetate (20 mL)를 3번 사용하여 추출한다. 모두 합한 ethyl acetate 용액을 물(20 mL)와 소금물(20 mL)을 사용하여 씻은 후, 적당량의 MgSO₄를 사용하여 건조한다. 이 용액을 감압 농축한 후, 용매로 n-

hexane : ethyl acetate = 200 : 1을 사용하여 컬럼 크로마토 그래피를 하여 원하는 생성물 4 (1.8 g, 85% yield)을 얻었다. 4; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_H 7.39 (2H, m), 7.35 (2H, m), 7.01 (2H, td, *J* = 7.2, 0.6 Hz), 6.88 (2H, d, *J* = 8.1 Hz), 4.38 (4H, s), 0.36 (12H, s), 0.08 (18H, s); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ_C 162.8, 135.5, 130.4, 127.5, 121.1, 109.9, 65.7, -1.61, -3.16; UV (CH₂Cl₂) λ_{max} 279, 286 nm; FT-IR (NaCl) 3015.2, 2947.7, 1466.6, 1436.7, 1228.4, 832.1 cm⁻¹; MS (70 eV) *m/z* 474 (M⁺); MS *m/z* (%) 474 (M⁺, 1.2), 402 (35), 401 (100), 255 (35), 235 (48), 193 (35), 151 (35), 73 (49); HRMS (M⁺) calcd for C₂₄H₄₂O₂Si₄ 474.2262, found 474.2210.

메탄올 용매 하에서 1,2-Bis(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethane 4의 빛 반응

메탄올 (1 L)에 1,2-bis(2-(1,1,2,2,2-pentamethyl disilyl)phenoxy)ethane 4 (237 mg)을 녹인 5 × 10⁻⁴ M 농도의 용액을 1시간 동안 질소 기체를 계속 bubbling 시키면서 메탄올 용액 안의 공기를 질소 기체로 교환한다. 이 용액을 RUL 254 nm lamp 가 장치된 Rayonet photochemical reactor, RPR-208에 넣고 3시간동안 빛을 쬐인다. 반응 용액을 감압 농축한 후, n-hexane : ethyl acetate = 20 : 1을 사용하여 컬럼 크로마토 그래피를 한 후, n-hexane : ethyl acetate = 5 : 1을 사용하여 normal phase HPLC를 하여 빛 반응 생성물 (3E, 5E)-6-(trimethylsilyl)hexa-3,5-dien-2-one 6 (7.5 mg, 9% yield), 1-(2-(2-(2-(dimethylsilyl)phenoxy)ethoxy)phenyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilane 7 (46.2 mg, 23% yield), 1,2-bis(2-(dimethylsilyl)phenoxy)ethane 8 (23.1 mg, 14% yield) 그리고 2-(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethanol 2 (20.1 mg, 15% yield)를 얻었다. 7; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_H 7.47 (1H, dd, *J* = 7.2, 1.8 Hz), 7.38 (3H, m), 7.00 (2H, m), 6.89 (2H, dd, *J* = 8.1, 2.7 Hz), 4.44 (1H, septet, *J* = 3.9 Hz), 4.37 (4H, s), 0.35 (6H, d, *J* = 3.9 Hz), 0.34 (6H, s), 0.06 (9H, s); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ_C 163.3, 162.9, 136.1, 135.5, 131.3, 130.4, 127.6, 125.9, 121.1, 121.0, 110.4, 109.9, 66.3, 66.0, -1.62, -3.19, -3.44; UV (CH₂Cl₂) λ_{max} 279, 285 nm; FT-IR (NaCl) 3064.3, 3005.5, 2989.1, 2119.4, 1587.1, 1435.7, 1275.7, 1259.3, 750.1 cm⁻¹; MS (70 eV) *m/z* 402 (M⁺); MS *m/z* (%) 402 (M⁺, 0.1), 329 (82), 269 (11), 235 (100), 227 (15), 209 (51), 165 (7); HRMS (M⁺) calcd for C₂₁H₃₄O₂Si₃ 402.1867, found 402.1801. 8; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_H 7.46 (2H, dd, *J* = 7.2, 1.8 Hz), 7.39 (2H, td, *J* = 7.8, 1.8 Hz), 6.99 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 6.89 (2H, d, *J* = 8.1 Hz), 4.42 (2H, septet, *J* = 3.6 Hz), 4.36 (4H, s), 0.33 (12H, d, *J* = 3.6 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ_C 163.4, 136.1, 131.3, 125.9, 121.1, 110.4, 66.5, -3.46; UV (CH₂Cl₂) λ_{max} 278, 284 nm; FT-IR (NaCl) 3065.3, 2987.2, 2116.5, 1587.1,

1435.7, 1225.5, 876.5 cm^{-1} ; MS (70 eV) m/z 330 (M^+); MS m/z (%) 330 (M^+ , 0.3), 271 (40), 211 (23), 193 (11), 179 (19), 177 (100), 150 (45), 121 (13), 91 (19); HRMS (M^+) calcd for $C_{18}H_{26}O_2Si_2$ 330.1471, found 330.1426.

벤젠 용매 하에서 1,2-Bis(2-(1,1,2,2,2-pentamethyl-disilyl)phenoxy)ethane **4**의 빛 반응

벤젠(1 L)에 1,2-bis(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethane **4** (237 mg)을 녹인 5×10^{-4} M 농도의 용액을 1시간동안 질소 기체를 계속 bubbling 시키면서 벤젠 용액 안의 공기를 질소 기체로 교환한다. 이 용액을 RUL 254 nm lamp가 장치된 Rayonet photochemical reactor, RPR-208에 넣고 3시간동안 빛을 쬐인다. 반응 용액을 감압 농축한 후, n-hexane : ethyl acetate = 20 : 1을 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 한 후, n-hexane : ethyl acetate = 5 : 1을 사용하여 normal phase HPL를 하여 빛 반응 생성물 2-(2-(1,1,2,2,2-pentamethyldisilyl)phenoxy)ethanol **2** (46.9 mg, 35% yield)를 얻었다.

결 론

화합물 **4**를 합성한 후, 용매로 메탄올을 사용하여, 254 nm의 빛을 쬐여서 화합물 **6**, **7**, **8**, 그리고 **2**를 얻었다. 이 중에서 화합물 **6**은 벤젠고리가 분해된 매우 흥미로운 화합물이었다. 화합물 **4**가 빛을 흡수하여 들뜬 상태가 된 후, 1,3-trimethylsilyl 이동을 하여 silatriene 화합물 **5**가 된 후, oxirane이 형성되는 단계를 거쳐서 매우 불안한 중간체 **12**가 되고, 이 화합물이 보다 안정한 화합물로의 변환을 통해 화합물 **6**이 생성되었다. 화합물 **7**과 **8**의 생성은 용매인 메탄올이 들뜬 상태의 화합물 **4**에 있는 실리콘 원자에 대한 공격으로부터 생성됨을 알 수 있었다. 또한, 화합물 **2**의 생성은 페닐기와 산소원자사이의 결합이 분해되어 생긴

것으로 생각된다. 용매를 벤젠으로 바꾸어 빛 반응을 하여서는 화합물 **2**외에는 다른 빛 반응 생성물들을 얻지 못하였다. 결국, 이 연구에서 기대하였던 실리콘이 포함된 거대 고리 화합물 **10**의 생성은 관찰되지 않았다.

REFERENCES

- Ishikawa, M.; Fuchikami, T.; Sugaya, T.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5923.
- Ishikawa, M.; Naka, A.; Kobayashi, H. *Coordination Chem. Rev.* **2017**, *335*, 58.
- Ottosson, H.; Eklöf, A. M. *Coordination Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1287.
- Nate, K.; Ishikawa, M.; Ni, H.; Watanabe, H.; Saheki, Y. *Organometallics* **1987**, *6*, 1673.
- Ishikawa, M.; Fuchikami, T.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 139.
- Kira, M.; Sakamoto, K.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7469.
- Mochida, K.; Kimijima, K.; Wakasa, M.; Hayash, H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *465*, 101.
- Shim, S. C.; Park, S. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6891.
- Shin, H. H.; Park, S. K. *J. Korean Chem. Soc.* **2018**, *62*, 314.
- Ishikawa, M.; Kikuchi, M.; Kunai, A.; Takeuchi, T.; Tsukihara, T.; Kido, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 3474.
- Ishikawa, M.; Kikuchi, M.; Watanabe, K.; Sakamoto, H.; Kunai, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C3.
- Park, S. K.; Seong, W. J. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1331.
- Jeong, E. J.; Park, S. K. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2015**, *36*, 699.
- Park, S. K.; Kwon, S. T. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2012**, *33*, 3823.
- Lee, J. Y.; Park, S. K. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2017**, *38*, 671.
- Olsson, V.; Szabo, K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3129.