

1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체를 리간드로 갖는 니켈 Double-decker 촉물의 합성

嚴 在 國
계명대학교 자연과학부 화학전공
(2002. 2. 22 접수)

Synthesis of Nickel Double-decker Complexes Containing 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene Derivatives as Ligand

Jae-Kook Uhm

Department of Chemistry, College of Natural Science, Keimyung University, Daegu 704-701 Korea
(Received February 22, 2002)

요 약. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Ni(**5**) 는 cyclopentadienyl(carbonyl)-nickel dimer² 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene (**1**)을 반응시켜서 주생 성물로 얻었다. Di-allyl nickel과 2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene (**2**)을 -20°C 에서 반응시켜서 bis(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)nickel (**6**) 촉화합물을 15% 수율로 생성하였다. 그리고 di-allyl nickel과 2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2-cyclohexene (**3**)을 역시 -20°C 에서 반응시켜서 22% 수율로 bis[η^6 -2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene]nickel (**7**)을 생성하였다. 이들 double-decker 촉화합물들은 불안정하여 분리하기 어려웠으며, NMR, MS, 원소분석 등으로 확인하였다.

주제어: 니켈 더블-덱카 촉물, 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체

ABSTRACT. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Ni (**5**) was synthesized as a main product by the reaction of cyclopentadienyl(carbonyl)nickel dimer and 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene (**1**). Di-allyl nickel reacted with 2,3-diethyl-1,4-di-methyl-1,4-dibora-2-cyclohexene (**2**) at -20°C to give bis(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)nickel (**6**) in the yield of 15%. By the reaction of di-allyl nickel and 2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-di- bora-2-cyclohexene (**3**) at -20°C bis[η^6 -2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-di- bora-2,5-cyclohexadiene]nickel (**7**) was obtained in 22% yield. These double-decker complexes were difficult to separate because of their instabilities and were identified by ESR, NMR, MS and elemental analysis, etc.

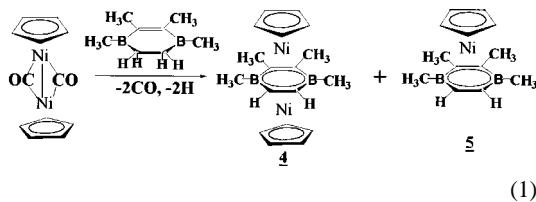
Keywords: Ni double-Decker Complexes, 1,4-Dibora-2,5-Cyclohexadiene Derivatives

서 론

보론 두 원자와 이중결합 두 개를 포함하는 6각형 고리, 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체를 리간드로 하는 촉화합물은 Timms¹와 Herberich 등이 최초로 합성하였다.^{1,2} 특히 보론 원자에 알킬기가 결합된 1,4-

dialkyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 화합물을 포함하는 촉화합물은 Herberich가 간접적인 방법으로 최초로 합성하였다.² 이 화합물은 매우 불안정하여 실온에서 Ar 가스 기류 하에서도 분해하여 *nido*-carbaborane을 생성시키기 때문이다.³ 본 연구자는 비교적 안정한 화합물인 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2-cyclohexene을 리간드로

이용하여 여러 종류의 sandwich형 카본을 생성하였다.^{4,5} 주로 코발트 카본을 많이 생성시켰으며, 이것은 코발트 중간체 카본을 많이 이용할 수 있었기 때문이다.⁶ 그렇지만 니켈 중간체 카본은 생성시키기 어렵고, 니켈 원자의 전자 구조에 의해서 카복합물을 생성할 때 구조상 문제점이 있을 수 있다. 본 연구실에서는 이런 중간체 카복합물로 (CpNiCO)₂⁷를 이용하여, 6각형 고리인 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체와 리간드 교환 반응에 의해서 카복합물을 생성하였으며, 그 하나의 예가 (CpNiCO)₂ 와 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene를 반응 시켜서 Ni triple-decker 카복합물 4인, bis(η^5 -cyclopentadienylnickel)- μ -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene을 비교적 좋은 수율로 생성하여 그 성질을 조사하였다.^{4,5} 그 반응 내용을 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수가 있다.



본 연구는 니켈 중간체 카복합물로 (CpNiCO)₂와 diallyl nickel을 출발 물질로 이용하고, 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체를 작용시켜 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체를 리간드로 포함하는 새로운 종류의 double-decker 니켈 카복합물을 생성하는 데에 연구의 목적을 두었다.

실험

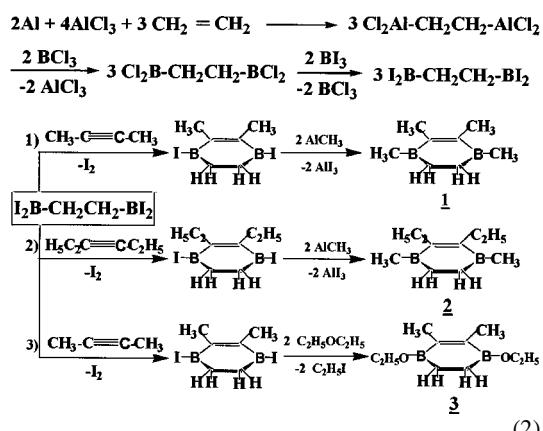
시약 및 기기

본 연구를 수행하기 위하여 모든 반응과 조작은 Schlenk 기술을 이용하였으며, 건조된 질소와 Ar(건조제는 미국 W.A. Hammond사 제품과 탈산제는 독일 BASF사 제품 BTS-촉매⁸를 이용) 기류 하에 행하였다. 용매는 Aldrich사, Merck사 및 국산 제품을 Ar 가스를 불어 주면서 potassium, sodium, 그리고 CaH_2 와 benzophenone을 가한 후 장시간 증류하여 정제한 것을 사용하였다. NMR 기기는 Bruker AC-200, Bruker WX-360, ¹¹B-NMR은 Jeol FX-90Q, mass-spectra는 Varian MATCH 7을 이용하여 측정하였고, ESR 확인은 Varian

Instruments ESR spectrometer EE3을 이용하였으며, 원소 분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CHNS-O EA1108 기기로 각각 결정하였다. 각 생성물의 용점은 영국제 Gallen Kamp. M.P. apparatus 기기로 측정하였다. 본 연구에 사용된 시약은 Aldrich사, Strem사, 그리고 Merck사 특급 제품으로 대부분 정제하여 사용하였으며, 생성물 분리를 위하여 사용한 크로마토그래피용 충진제는 silica gel 60(독일 Merck사 제품)을 160 °C 감압하에서 충분히 건조시킨 후 Ar가스를 채워 사용하였다.

리간드, 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체의 생성

본 연구자가 합성했던 동일한 방법으로 식 (2)와 같이 생성하였다.⁴



(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Ni (5)의 합성

100 mL Schlenk tube를 Ar가스로 치환시키고 1 g (3.29 mmol)의 (CpNiCO)₂를 넣은 후 30 mL toluene⁹로 녹이고, 100 °C로 가열해 준다. 계속해서 30 mL toluene에 700 mg(5.22 mmol) 리간드 1인, 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene을 녹인 용액을 동시에 작용시켰다. 반응 혼합물은 1.5시간 동안 계속 반응을 시키면서 tlc로 반응이 이루어졌음을 확인하였다. 대부분의 용매를 제거하고 silica gel 관 크로마토그래피에 의해서 생성물을 분리하였다. 처음 double-decker 카본으로 예상되는 황색 부분을 분리하였으며, 다음은 triple-decker 카본인 짙은 녹황색 부분을 분리하여 얻었다.

수율: 250 mg 황색 결정질(0.98 mmol, 19%), m.p.: 78.5 °C, 320 mg 녹황색 결정질(0.85 mmol, 16.2%),

m.p.: 112 °C

황색 결정질의 분석 결과;

^1H -, ^{11}B -NMR(C_6D_6 , δ): 상자성으로 spectra를 얻지 못함.

MS(EI): m/e(%) 255(M^+ , 7.6), 188[$(\text{Cp}_2\text{Ni})^+$, 100], 132[$(\text{M}-\text{CpNi})^+$, 2.5], 127(M^{+2} , 3.3), 123[$(\text{CpNi})^+$, 49.8], 65(Cp^+ , 6.3), 58(Ni^+ , 2.1), 41[$(\text{BMe}_2)^+$, 24.4]

원소 분석: $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{Ni}(255.6054)$

calcd.: C 61.09 H 7.49

found: C 60.92 H 7.31

Bis(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Ni (6)의 합성

100 mL Schlenk tube를 Ar 가스로 치환시키고 260 mg (1.84 mmol)의 di-allyl Ni을 넣어 30 mL diethyl ether로 녹이고, -20 °C의 저온으로 냉각시킨다. 600 mg (3.7 mmol)의 리간드 2인, 2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene을 30 mL diethyl ether에 녹인 용액을 서서히 작용시켰다. 반응 혼합물을 3시간 동안 반응을 시키면서 tlc로 반응이 이루어졌음을 확인하였다. 용매를 제거하고 생성물을 60 °C/10⁻² torr의 감압에서 승화시켜서 분리하였고, 다시 silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 생성물을 정제하였다. Double-decker 친화물인 황금색의 침상 결정질을 얻었다.

수율: 105 mg 결정질(0.28 mmol, 15.1%), m.p.: 79.5 °C

^1H -NMR(C_6D_6 , δ): 4.23(s, 4H), 1.36(q, 8H), 1.11(t, 12H), 0.74(s, 12H)

^{11}B -NMR(C_6D_6 , δ): 33.3 ppm

MS(EI): m/e(%) 378(M^+ , 36.5), 218[$(\text{LNi})^+$, 100], 189(M^{+2} , 5.8), 160(L^+ , 3.8], 58(Ni^+ , 4.6), 41[$(\text{BMe}_2)^+$, 15.8]

원소 분석: $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{B}_4\text{Ni}(378.437)$

calcd.: C 63.48 H 9.59

found: C 63.32 H 9.44

Bis[η^6 -2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene]Ni (7)의 합성

100 mL Schlenk tube를 Ar 가스로 치환시키고 260 mg (1.84 mmol)의 di-allyl Ni을 넣고 30 mL diethyl ether로 녹이고, -20 °C의 저온으로 냉각시킨다. 계속해서 30 mL diethyl ether에 720 mg(3.71 mmol)의 리간드 3인, 2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2-cyclohexene을 녹인 용액을 서서히 작용시켰다. 반응 혼합물을 12

시간 동안 계속 반응을 시키면서 tlc로 반응이 이루어졌음을 확인하였다. 반응 혼합물은 짙은 황색으로 변하였고, 대부분의 용매를 제거하고 생성물은 석유에테르를 용매로 0 °C의 저온 silica gel 판 크로마토그래피에 의해서 분리하였다. double-decker 친화물인 황색의 결정질을 얻었다.

수율: 180 mg 황색 결정질(0.41 mmol, 22%), m.p.: 68.5 °C

^1H -NMR(C_6D_6 , δ): 4.78(4, 4H), 3.48(q, 8H), 1.50(s, 12H), 1.12(t, 12H)

^{11}B -NMR(C_6D_6 , δ): 29.2 ppm

MS(EI): m/e(%) 442(M^+ , 66), 250[$(\text{M}-\text{L})^+$, 100], 221(M^{+2} , 7.9), 192(L^+ , 5.5], 58(Ni^+ , 10.4), 41[$(\text{BMe}_2)^+$, 29.8]

결과 및 고찰

1,4-Dialkyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체의 성질

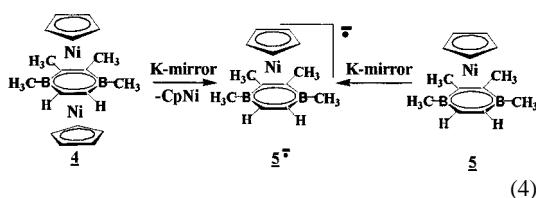
본 연구실에서는 보론 두 원자를 포함하고 이중결합을 하나 갖는 6각형 고리 화합물인 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체의 성질에 대해서 많은 연구를 수행하여왔다.^{4,9} 이 화합물은 유리 상태의 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체와는 다르게 비교적 안정하며, 금속과 반응을 시키면 5,6 위치에 결합된 두 개의 수소가 이탈하여 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 유도체를 형성하며, 4개의 π 전자 공여체로 작용하여 금속 원자와 친화물을 형성한다. 특히 1,4 위치에 결합되어 있는 두 개의 보론 원자는 6각형 고리에 전자를 비편재화 시켜주므로 비교적 안정한 친화물을 생성시킨다. 이와 같은 성질은 Siebert의 연구¹⁰에서도 유사함을 볼 수 있었고, 그 과정을 다음 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.



(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Ni (5)의 확인

식 (1)에서 보았듯이 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2-cyclohexene의 유도체와 (CpNiCO)₂를 반응시킬 때, (CpNiCO)₂를 과량으로 작용시키면 triple-decker 친화물인 4의 화합물

이 주 생성물로 얻어졌고, double-decker 쪽물인 **5**의 화합물은 1% 이내로 소량 생성됨을 알 수가 있었다.⁴ 본 연구에서는 화합물 **5**를 많이 얻기 위하여 리간드 2인, 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene을 과량으로 반응시켰더니 그 생성물이 19% 정도의 수율로 얻어졌다. 이때에는 쪽화합물 **4**가 16%의 수율로 만 얻어지므로 **5**가 주 생성물이 되었다. 이 반응은 $(CpNiCO)_2$ 에서 CO가 이탈되면서 그 자리에 리간드가 치환되어 들어간다고 추측이 되나, 만일 리간드의 양이 충분하면 CpNi가 분리되어 직접 리간드와 결합된다고 볼 수 있다. 얻어진 쪽물 **5**는 원자가 전자(valence electron, VE) 수를 19개 갖게 되므로 상자성임을 NMR로 확인하였다. 본 연구실에서는 쪽물 **4**의 전기화학적인 성질을 조사한 바가 있으며,¹¹ 본 연구에서도 생성물 **5**의 ESR 조사를 위하여 다음과 같은 연구를 수행하였다. ESR 측정용 probe에 쪽물 **5**를 넣고 정제된 THF 용매로 녹인 후에 $-60^{\circ}C$ 로 냉각을 시키고, potassium 거울과 반응시키면서 즉시 ESR을 측정하였다. 그 결과는 $\langle g \rangle = 2.063$, $g_1 = 2.17$, $g_2 = 2.03$ 그리고 $g_3 = 1.99$ gauss로서 쪽물 **4**의 ESR 측정 결과와 같았다. 화합물 **4**는 원자가 전자수 34개를 갖고 있으며, 이것은 반결합(anti-bonding) HOMO에 4개의 전자로 채워져 있으므로 반응성이 를 뿐만 아니라, triple-decker 쪽물로는 최대수의 원자가 전자를 가지고¹² 있음을 알게 하여준다. 그러므로 이 화합물은 potassium의 환원에 의해서 쉽게 분해하여 double-decker 쪽물로 된다는 것이 이미 조사한 바와 같다. 따라서 쪽물 **4**에서부터 CpNi가 분해하여 화합물 **5**의 radical 음이온이 생성되는 것이다. 그 과정을 다음과 같이 식 (4)로 나타낼 수가 있다.

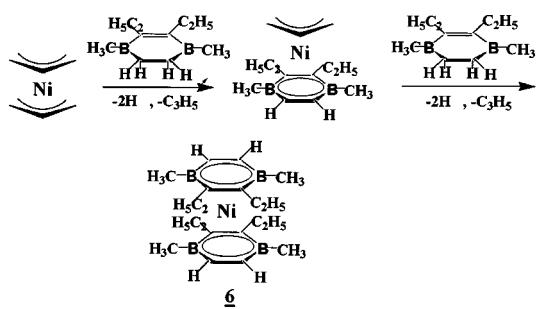


이 식에서 쪽물 **4**가 분해하여 radical 음이온 **5**가 되었다는 것은 상기 결과 및 여러 가지 전기화학적인 성질로서 확인이 되었다.¹¹ 이미 본 연구실에서 합성하였던 tetra-decker 쪽물 생성 과정에서도 같은 성질을 밝힌 바가 있다.¹³ 그리고 쪽화합물 **4**의 x-ray에 의한 분자구조도 밝혔으며, 그것의 구조적인 모습도 보아왔다.⁵ 본

연구에서 생성된 쪽물 **5**도 potassium 거울에 환원되어 radical 음이온이 되었기 때문에, ESR 측정 결과는 화합물 **4**가 분해하여 얻어진 결과와 같았다. 이러한 성질은 코발트 sandwich 쪽화합물의 성질을 조사하는 연구에서도 유사함을 볼 수 있었다.¹⁴ 이것은 생성물 **5**의 구조에 $CpNi$ 가 결합된다면, 쪽물 **4**의 구조와 같음을 알게 해준다. 또 쪽화합물 **5**는 상자성이므로 NMR로 확인이 불가능하였으나, 상기 ESR 측정의 값으로 그 구조를 알 수 있었으며, 또 이 쪽물의 MS, 원소 분석 결과로 예상하는 화합물임을 확인할 수 있었다.

Bis(η^6 -2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexa-diene)Ni (**6**)의 확인

Di-allyl Ni과 리간드 2인, 2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene을 1:2의 비율로 반응을 시키면 다음 식 (5)과 같은 과정으로 생성물 **6**이 얻어질 것으로 예상할 수 있다.



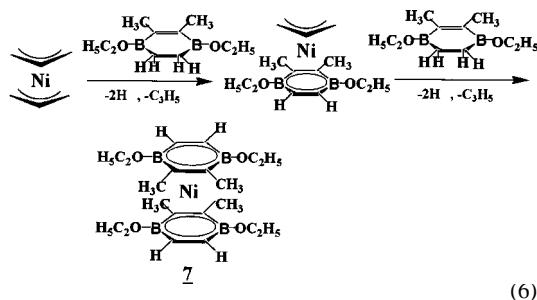
(5)

Di-allyl Ni $\bullet+$ 안정한 화합물이 아니므로 저온에서 반응을 시켰으며, 생성물도 6각형 고리에 결합된 alkyl 기들이 부피가 커서 입체 장애가 작용되므로 두 개의 6각형 고리가 니켈금속 중심으로 완전 대칭은 되지 않을 것으로 생각되며, Siebert의 연구에서도 그와 같은 유사성을 볼 수 있다.¹⁰ 그러므로 쪽화합물 **6**은 그렇게 안정한 물질이 아님을 알 수가 있다. 화합물 **6**은 18개의 가전자(VE)를 갖게 되므로 반자성이며 NMR, MS 및 원소 분석 등으로 쉽게 확인할 수 있었다.

Bis[η^6 -2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene]Ni (**7**)의 확인

서론에서 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene은 불안정하여 nido-carborane으로 변한다고 언급하였으나,³ 만일 두 개의 보론 원자에 전기음성도가 큰 원자나 원자단이 결합되면 비교적 안정하게 존재할 수 있다.¹ 그렇지만 본 연구에서는 1,4-dibora-2-cyclohexene 유도

체에 포함된 두 개의 보론 원자에 ethoxy 기가 결합된 화합물을 리간드로 이용하였다. 이미 유사한 연구를 통해서 이런 화합물에 ethoxy나 amino 기가 결합되면 보론 원자에 전자 밀도가 약해져서 금속과의 배위결합하는 것이 그 만큼 약해진다고 볼 수 있다.¹⁵ 그러므로 이들 친화합물은 대단히 불안정하여 쉽게 분해하며, 분리하는데 어려움이 있었고, 또 확인하는 데도 어려움이 있었다. 친화합물 bis[η⁶-2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene]Ni을 생성하기 위하여, di-allyl Ni과 2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2-cyclohexene을 1:2의 비율로 저온에서 반응시켜서 새로운 친화합물 7을 얻을 수 있었다. 이 화합물의 생성 과정을 다음식 (6)과 같이 나타내었다. 리간드로 사용된 화합물 3이 결합되지 않는 유리 상태로 존재하면 ¹¹B-NMR의 값이 53.8 ppm이 되나, 생성물 7과 같은 친화합물을 생성하면 그 값이 29.2 ppm으로 높은 자기장으로 이동됨을 알 수 있다. 이것은 보론 원자가 금속과 배위하였음을 나타내는 것이다.¹⁶ 그 외에도 이 화합물의 NMR, MS 결과와 이러한 종류의 유사한 연구 결과¹⁵를 종합하여 볼 때, 본 연구에서 생성된 화합물이 예상하는 7과 같은 구조를 갖는 물질임을 알 수 있었다.



결 론

본 연구는 1,4-dialkyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체를 생성하여, 니켈 중간체 친화합물인 (CpNiCO)₂와 di-allyl Ni을 각각 반응시켜 세 종류의 니켈 double-decker 친화합물을 생성시켰다. 이들 니켈 친화합물들은 전자 구조와 독특한 분자 구조를 가지고 있으므로 대부분 불안정하였다.

Cyclopentadienyl(carbonyl)nickel dimer와 1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene (1)을 반응시켰더니, double-decker 니켈 친화합물로 (η⁵-cyclopentadienyl)(η⁶-1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)Ni

(5)와 triple-decker 친화합물로 bis(η⁵-cyclopentadienylnickel)-μ-1,2,3,4-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene (4)를 생성하였다. 이때 리간드를 과량으로 사용하면 double-decker 친화합물이 주 생성물로 얻어졌다. Di-allyl nickel과 2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene (2)을 -20 °C의 저온에서 반응시켰더니, bis(2,3-diethyl-1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)nickel (6)이 15%의 수율로 생성되었다. 그리고 di-allyl nickel과 2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2-cyclohexene (3)을 역시 -20 °C의 온도에서 반응시켰더니, bis[2,3-dimethyl-1,4-diethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene]nickel (7)이 22%의 수율로 얻어졌다. 이들 double-decker 친화합물들은 ESR, NMR, MS, 원소분석 등으로 확인되었다.

인 용 문 헌

1. Timms, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585.
2. (a) Herberich, G. E.; Hessner, B.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 472. (b) Herberich, G. E.; Hessner, B.; Beswetherick, S.; Howard, J. A. K.; Woodward, P. J. *Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 421.
3. (a) Camp, R. N.; Marynick, D. S.; Graham, G. D.; Lipscomb, W. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6781. (b) Binger, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 286.
4. (a) Uhm, J. K.; Hu, D.; Zenneck, U.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *J. Korean. Chem. Soc.* **1990**, *34*, 490. (b) Uhm, J. K. *Ph.D. Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1987.
5. Woerner, K. F.; Uhm, J. K.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1239.
6. (a) Jonas, K.; Krüger, C. *Angew. Chem.*, **1980**, *92*, 513. (b) Jonas, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 716. (c) Cordes, J. F. *Chem. Ber.*, **1962**, *95*, 3084.
7. (a) Fischer, E. O.; Palm, C. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725. (b) Tilney-Bassett, J. F. *J. Chem. Soc. [London]* **1961**, 577.
8. Schuetze, M. *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697.
9. Uhm, J. K.; Roemich, H.; Wadeppohl, H.; Siebert, W. Z. *Naturforsch.* **1988**, *43 Teil B*, 306.
10. (a) Siebert, W.; Ender, U.; Herter, W. Z. *Naturforsch.* **1985**, *40b*, 326. (b) Edwin, J.; Boehm, M. C.; Chester, N.; Hoffmann, D. M.; Hoffman, R.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; Stumpf, K.; Wadeppohl, H. *Organometallics*, **1983**, *2*, 1666. (c) Kuhlmann, T.; Siebert, W. Z. *Naturforsch.* **1984**, *39b*, 1046. (d) Siebert, W. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 943.
11. Uhm, J. K.; Siebert, W. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1996**, *17*, 206.

12. Lauher, J. W.; Elian, M.; Summerville, R. H.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219.
13. Uhm, J. K.; Siebert, W. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1992**, *13*, 528.
14. (a) Vollhardt, K. P. C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539. (b) Uhm, J. K.; Park, Y. B.; Byun, S. I.; Lee, H.; Kwak, Y. W.; Kim, T. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 410.
15. Uhm, J. K.; Lee, J. O.; An, H. W. *J. Kor. Chem. Soc.* **1997**, *41*, 608.
16. Noeth, H.; Wrackmeyer, B. *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag Heidelberg, 1978.