DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 34, No. 5, 1990
Printed in the Republic of Korea

## 단 신

# 게르만 이민의 중합체 형성

金貞均† · 鄭世英
동아대학교 화학과

(1990. 4. 10 접수)

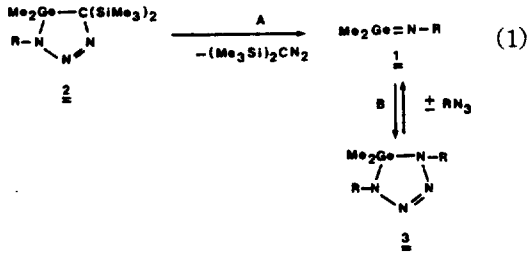
# Polymerization of the Germanimine $Me_2Ge=NSiMe_3$

## -Unsaturated Germanium Compounds VIII[1]-

**Chung-Kyun Kim† and Se-Yong Chung**
*Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea*

(Received April 10, 1990)

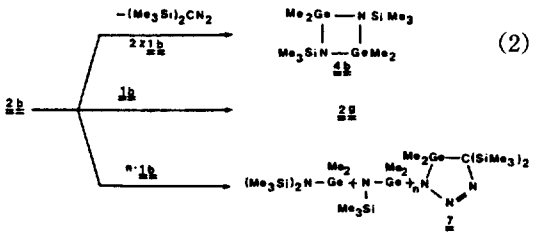
반응중간체로서 게르만 이민(Germanimine) $Me_2Ge=NR$ **1a-h**은 게르마디히드로트리아졸(Germadihydrotriazole) **2a-h**의 [2+3]-고리화 분해반응에 의해 반응식 (1)의 A를 경유하여 얻어진다[2]. **1a-h**은 상온에서 매우 불안정한 반응중간체로만 그 존재가 가능하고 생성 즉시 이합체가 형성되며 여러 형태의 반응물과 [2+2]-, [2+3]-, [2+4]- 고리화 부가반응, 그리고 삽입반응에 의한 화학적 방법에 의해 확인되며 또 **2a-h**의 2+3-고리화 분해반응 속도가 반응용매에 관계없이 유사 일차반응속도상수를 가짐으로서 $Me_2Ge=NR$ **1**가 $4P\pi 2P\pi$ 결합성 화합물임이 확인되었다[3].



(1)

| R; | $^t$Bu | $Me_3Si$ | $^t$BuMe$_2$Si | $^t$Bu$_2$MeSi |
|---|---|---|---|---|
| | **a** | **b** | **c** | **d** |
| | $^t$Bu$_3$Si | $(Me_3Si)_2NMe_2Si$ | $(Me_3Si)_2NMe_2Ge$ | |
| | **e** | **f** | **g** | |
| | $Ph_3Si$ | | | |
| | **h** | | | |

게르마디히드로트리아졸 **2b**의 고리화 분해반응은 70℃에서 그 반감기가 $Et_2O$ 용액속에서 23.8분($k=4.85\times10^{-4}S^{-1}$) 그리고 벤젠용액 속에서 18.1분($k=6.36\times10^{-4}S^{-1}$)으로 극성용매인 $Et_2O$ 용매속에서 분해속도가 비극성용매인 벤젠용액 속에서의 분해속도 보다 느리며 이 분해반응 생성물은 **2c-h**의 분해반응 생성물과 다른 형태를 취하고 있고 반응용매에 불용성인 중합체를 형성한다(반응식2)[2].

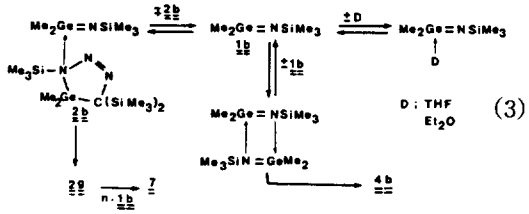


(2)

| Solvent \ Product | **4b** | **2g** | **7(g)** |
|---|---|---|---|
| BENZENE | 0 | 47 | 53 |
| PENTANE | 0 | 42 | 58 |
| $Et_2O$ | 47 | 29 | 22 |
| THF | >90 | 0 | <10 |

즉, 반응식 2에서 제시한 **2b**의 열분해 생성물은 비극성용매로서 펜탄 용액에서는 이합체 **4b**의 형성을 전혀 관찰할 수 없었으며, **2g** 및 반응용액에 불용성인 중합체 **7**이 형성되었고 극성용매로서 THF 용액에서는 **4b**의 형성이 두드러지게 증가하였으며

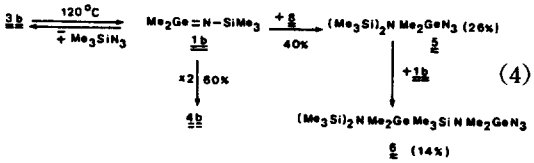
(90%) **2g**의 형성은 전혀 없었다. 극성용매로서 $Et_2O$ 용액속에서의 열분해는 같은 조건하에서 펜탄과 THF의 열분해 생성물을 모두 형성하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 반응식 1에 의해 형성된 준안정 분자상태로의 게르만 이민 $Me_2Ge=NSiMe_3$ **1b**에 제공되는 Donor의 능력에 따라 **1b**가 안정화되고 있음을 제시하고 있다. 비극성용매인 펜탄 용액에서의 **2b**의 열분해과정에서는 **1b**의 안정화에 **2b**가 Donor로서 제공되고 있음을 반응식 2의 반응생성물을 통하여 증명할 수 있다. 즉 반응식 3에서 보는 바와 같이 **2g**와 **4b**의 형성은 극성용매(THF, $Et_2O$ 등) 속에서는 **1b**·**2b**의 형성이 **1b**·THF에 의해 제한받고 있으며 비극성용매(*n*-pentane) 속에서는 **2b**가 **1b**의 안정화에 Donor로서 크게 기여하고 있다. 따라서 THF 용매속에서 THF는 Donor로서 작용하여 **1**·THF가 형성되고 **1**·THF의 농도가 **1b**·**2b**의 농도보다 크게 증가하여 **1b**·THF⇆**1b**+THF의 평형에 의해 **1b**의 농도가 증가하게 되며 **1b**·**1b**형성에 의해 최종적으로 **4b**의 형성으로 연결된다. 비극성용매(*n*-pentane)속에서의 열분해과정은 **1**·D의 형성에 의한 안정화가 **1b**·**2b**⇆**1b**+**2b**로 진행되며 최종적으로 **1b**의 Si-N-결합과 **2b**의 Si-N-사이에 삽입반응이 형성되며 **2g**의 형성이 **4b**의 형성보다 탁월해지고 **2g**의 Ge-N-결합과 **1b**의 Si-N-결합사이의 삽입 반응이 **2g**가 형성되는 반응보다 쉽게 이루어져 중합체 **7**의 형성으로 이어지고 있음을 볼 수 있다(반응식 3참조).



(3)

유기용매에 불용성인 **7**의 확인은 **7**을 벤젠으로 여러번 세척한 후 벤젠용매속에서 200℃에서 다시 열분해 시켜본 결과 $(Me_3Si)_2CN_2$가 H-NMR상에 추적되고 있음으로써 중합체 내에 **2**의 5-membered ring이 존재하고 있음을 알 수 있으며 여기에서 얻어진 불용성고체를 pentane으로 세척한 후 진공건조시켜 원소 분석해본 결과 C 31.48%(계산치 36.63%), H 7.87%(계산치 7.97%) N 7.05%(계산치 7.37%)을 얻어 $(Me_2GeNSiMe_3)_n$임을 확인하였다. 따라서 반응식 3에 의해 얻어진 유기용매에 불용성인 중합체 **7**은 **1b**와 **2b**사이에 삽입 반응결과로 형성되었음을 확인하였으며 **2b**의 열분해과정은 **4b**의 형성에 관계없이 준안정 분자상태로의 게르만 이민 **1b**를 형성함을 볼 수 있다.

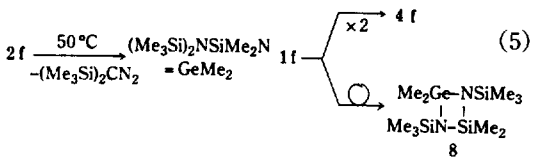
반응식 3에서와 같은 현상은 게르마디히드로테트라졸(Germadihydrotetrazole) **3b**의 2+3−고리화 분해반응(반응식 1B 및 반응식 4참조)에서도 같은 현상을 볼 수 있다[2]. **3b**의 열분해반응 생성물은 120℃ 벤젠용매속에서 **3c-f, 3h**의 열분해 생성물과 달리 그 반응생성물이 **1b**의 이합체인 **4b** 60% $Me_3SiN_3$ 60% 그리고 **1b**와 $Me_3SiN_3$사이의 삽입반응 생성물인 새로운 형태의 Azide **5**가 26% 그리고 **5**와 $Me_3SiN_3$사이의 삽입반응 생성물인 Azide **6**이 14% 형성되었으며 이 때의 분해반응속도는 유사일차반응으로 그 반감기가 32분($k=3.59\times10^{-4}S^{-1}$)이었다[4].



(4)

반응식 4의 결과는 반응식 3의 결과와 같이 **1b**의 Si-N-결합과 $Me_3SiN_3$의 Si-N-결합사이의 삽입반응에 의해 **5**가 형성되었으며 **5**의 Ge-N-결합과 $Me_3SiN_3$의 결합사이에 다시 삽입반응이 형성되어 **6**이 형성되었음을 볼 수 있다.

반응식 3에 나타난 용매 효과는 50℃에서 **2f**의 2+3−고리화 분해반응에서도 같은 결과를 가져왔다(반응식 5참조)[2].



(5)

즉, 비극성용매속에서 **2f**의 열분해생성물은 **1f**의 이합체인 **4f**가 정량적으로 형성되었고 극성용매로서 THF 용액속에서의 열분해 생성물은 **8**이 정량적으로 형성되었으며 $Et_2O$속에서의 열분해 생성물은 33%의 **2f**와 67%의 **8**이 형성되었다[4]. 반응식 3과 5의 결

과에서 Germandihydrotriazole의 열분해 생성물인 준안정 분자상태의 **1b**와 **1f**는 Donor로서 용매에 의해 **1**·D을 형성하여 **1**의 농도를 증가시키는 결과를 가져와 반응식 3에서는 **4b**의 생성을 증가시키며 같은 결과로 반응식 5에서는 **1f**의 $Me_3Si$-기의 자리바꿈에 의한 생성물 **8**의 증가를 가져오게 된다.

이상과 같은 실험적 사실은

1. 불포화 게르마늄 화합물로서 Germanimine $Me_2Ge=NR$**1b-h**는 $2P\pi 2P\pi$ 결합화합물이며 준안정 분자상태로 존재하고 있고 Donor에 의해 $Me_2Ge=NR\cdot D$로 안정화 된다. 이 Donor첨가물은 Silanimine $Me_2Si=NR\cdot D$(R=Si$^t$$Bu_2$Me, Si$^t$$Bu_3$)와는 달리 준안정 분자상태로 존재하고 이들의 Donor에 의한 안정화 정도는 Silanimine·D가 Germanimine·D보다 크며[5~9]

2. Germadihydrotriazole **2b**의 열분해에 의해 형성된 중합체 **7**은 Germanimine $Me_2Ge=NSiMe_3$ **1b**의 $4P\pi 2P\pi$-결합의 안정화 반응에 따르지 않고 삽입반응 결과에 따른 생성물이다.

3. Germadihydrotetrazole **3b**의 열분해에 의해 얻어진 새로운 형태의 공유결합성 Azide **5**와 **6**는 Germanimine **1b**와 $Me_3SiN_3$ 사이의 삽입반응 생성물으로 확인되었다.

이 연구는 한국과학재단의 신진연구에 의하여 이루어졌으며 관계제위께 감사드린다.

## 인 용 문 헌


1. VII. Publication, Ch. -K. Kim, Proceeding of the symposium organometallic chemistry, 1988.
2. N. Wiberg, P. Karampatses, and Ch. -K. Kim, *Chem. Ber.* **120,** 1203 (1987).
3. N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, Ch. -K. Kim, and K. Schurtz, *Chem. Ber.*, **120,** 1357 (1987).
4. Ch. -K. Kim, Dissertation, Univ. Munchen 1985.
5. N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, **273,** 141 (1984).
6. N. Wiberg, P. Karampatses, and Ch. -K. Kim, *Chem. Ber.*, **120,** 1357 (1987).
7. P. Karampatses, Dissertation, Univ. Munchen 1985.
8. N. Wiberg, G. Wagner, and G. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **24,** 229 (1985).
9. A. G. Brook, S. C. Nybrug, F. Abdesaken, B. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. -M. Chang, and W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **104,** 5667 (1982).
10. Characterization of Germadihydrotfriazoles **2a-h** and Germadihydroteltrazoles **3b-b**; see ref. 4 and Reaction products **4b, 8, 4f**; see ref. 7.