

## Silylene과 Silylene 전구체의 반응 특성 연구

공영건<sup>†</sup>, 안영만

경기대학교 이과대학 화학과

(1994. 7. 27. 접수)

### Reaction and Characterization of Silylene and its Precursor

Young Kun Kong<sup>†</sup>, Young Man Ahn

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon, Kyonggi-do, 440-760, Korea

(Received Jul. 27, 1994)

**요약** : 7, 7-dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene을 과량의 methyl alcohol과 함께 저온 열분해반응을 시켰을 때 무색 침상 모양의 결정인 1-methoxydimethylsilyl-1, 2, 3, 4, 6-pentaphenylcyclohexa-2, 5-diene이 생성되었다. 그러나 7-silanorbornadiene을 ethyl alcohol과 함께 동시 광분해반응을 시켰을 때는 silylene이 생성되어 ethyl alcohol의 O-H 결합에 삽입 반응된 ethoxydimethylsilane이 생성되었다. 이와 같은 결과로 판단해 볼 때 7-silanorbornadiene의 저온 열분해반응과 광분해반응의 반응 메카니즘이 다르다는 사실을 알았다.

**Abstract** : The mild thermal decomposition of 7, 7-dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene with excess methyl alcohol proceeds to give 1-methoxydimethylsilyl-1, 2, 3, 4, 6-pentaphenylcyclohexa-2, 5-diene which is colorless needle crystal. The photolysis of the solution of 7-silanorbornadiene in the excess ethyl alcohol proceeds with loss of silylenes to give ethoxydimethylsilane which is insertion reaction product of silylene with O-H bond of ethyl alcohol. According to above results, it is presumed that the mechanism of photochemical decomposition and that of mild thermochemical decomposition of 7-silanorbornadiene are different.

**Key words** : 7, 7-dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene, 1-methoxydimethyl-1, 2, 3, 4, 6-pentaphenylcyclohexa-2, 5-diene, ethoxydimethylsilane, pentaphenylbenzene, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS, IR.

#### 1. 서 론

산업이 고도로 세분화되고 다양해짐에 따라 값싸고 가벼우며 가공성이 우수한 새로운 고분자 신소재 재료에 대한 개발이 활발해지고 있는 추세이다. 최근에는 고반응성, 고기능성 유기규소 화합물에 대한 관심이

증가하여 집중적으로 다양한 연구가 진행되고 있으며 굉장한 관심을 끌고 있다.

규소 화합물 중 poly(silylene)s로 불리는 linear polysilanes은<sup>1-7</sup> 고분자 기지가 모두 규소원자로 이루어져 있으므로 다른 무기 고분자 siloxane, phosphazene 등과 다르게 구조적으로 homoatomic organic

polymer인 polyolefins와 비슷한 것으로 예상된다. Polysilane에 대한 흥미는 1975년 Yajima<sup>3</sup>,<sup>8</sup>가 permethyl polymer( $\text{Me}_2\text{Si}$ )<sub>n</sub> 또는 cyclic oligomer ( $\text{Me}_2\text{Si}$ )<sub>6</sub>가 높은 온도에서 silicon carbide로 변환될 수 있다는 사실이 발견된 후이다. 그 후 West<sup>1</sup>,<sup>2</sup>, Watanabe<sup>7</sup> 등에 의해서 polysilane에 관하여 더욱 활발히 연구가 진행되고 있다.

Polysilane 합성은 크게 3가지 방법으로 구별할 수 있다. 첫째, Buckhard 등의 알칼리 금속과 dichlorosilane의 condensation에 의한 방법<sup>9, 10</sup>, 둘째, disilene<sup>11</sup> 또는 silylene의 polymerization방법<sup>12~14</sup>, 셋째, diorganosilane의 dehydrogenation coupling 반응<sup>15, 16</sup>이 있으며, 이외에도 cyclosilane rings의 ring opening polymerization이 있다.

본 연구에서는 antitumer 특성을 나타내는 cyclopentadienyl metal complexes와 유사한 system을 출발물질로 하여 poly(silylene)s의 전구체로서 7-silanorbornadiene system을 합성하고자 한다. 합성된 이 system 화합물을 광분해 또는 열분해반응시켜 생성된 silylene을 trapping함으로써 silylene 생성 메카니즘을 규명하고자 한다. 그리고 기존의 polyolefin polymer와 달리 polysilane은 main chain unit에 빈 3d 궤도를 가진 규소원자가 존재하므로 또 다른 특성을 나타낼 것이므로 polysilanes system과 유사한 polyolefin system을 비교 연구하는 것은 매우 흥미 있는 연구 대상이다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험기기 및 시약

생성물질 확인을 위하여 IR spectra로 JISCO-IR810 spectrophotometer로, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR spectra는 Bruker WP80SY FT NMR 및 Varian Gemini-200FT NMR로, Mass spectra는 저분해능 VG70-SEQ spectrometer로 얻었다. 본 실험은 진공장치를 사용하여 질소 분위기에서 행하여졌다. 모든 시약은 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. Diethyl ether와 tetrahydrofuran 등 사용된 용매는 특급시약을 나트륨금속으로 처리하여 무수 용매로 만들어서 사용하였다.

### 2.2. 7, 7-Dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene(II)의 합성

1-Silacyclopentadiene(silole) 합성은 1987년 주안철 그룹이<sup>17</sup> 개발한 방법으로 합성하여 출발 물질로 사용하였다. 합성한 1, 1-dimethyl-2, 3, 4, 5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiene 2g(4.84mmole)과 phenylacetylene 4.3ml(39.2mmole)을 100ml flask에 넣고 질소 분위기에서 120℃에서 12시간 반응시킨 후 과량의 phenylacetylene을 감압증류(75℃, 90mmHg)로 제거시킨 다음 상온에서 24시간 방치하였다. 반응 flask에 petroleum ether 80ml를 첨가하여 reflux시켜 점성 있는 물질을 완전히 녹였다. 이 용액을 -5℃에서 4~5일 방치한 후 생성된 침전물을 여과시켜 흰색 고체를 얻었다.

수율 2g(80%), 녹는 점 149℃, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) 0.38(3H, s, SiMe), 0.67(3H, s, SiMe), 6.5~7.4(25H, m, Ph), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) -4.05, -3.02(SiMe), 59.24(=CH), 124.55, 124.88, 124.96, 125.50, 125.62, 126.23, 126.59, 126.92, 127.06, 127.12, 127.26, 127.55, 127.83, 127.94, 128.09, 129.61, 130.08, 131.74, 134.16, 137.35, 138.53, 139.04, 139.45, 145.59, 146.13, 150.62(Ph, ring C), MS m/e 516(M<sup>+</sup>), 501(M<sup>+</sup>-Me), 458(M<sup>+</sup>-SiMe<sub>2</sub>), IR(KBr, cm<sup>-1</sup>), ν(SiMe) 1243

### 2.3. 7-Silanorbornadiene의 분해반응

#### 2.3.1. 7, 7-Dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene의 고온 열분해반응

화합물(II) 2.0g(3.88mmol)과 trapping agent로서 diphenylacetylene 0.691g(3.88mmol)을 Pyrex관에 넣고 진공상태로 봉한 후 300℃에서 4시간 반응시켰다. 흑갈색의 점성이 큰 열분해 생성물에 뜨거운 benzene 50ml를 첨가하여 용해시킨 후 용매를 일부 제거한 후 상온에 방치하면 무색의 침상 모양의 결정 1, 4-disilacyclohexadiene(III)이 얻어졌다. 결정을 거르고 남은 모액의 용매를 완전히 제거한 후 petroleum ether 25ml를 가하여 상온에서 방치하였더니 회색 고체(IV)가 생성되었다.

1, 1, 4, 4-tetramethyl-2, 3, 5, 6-tetraphenyl-1, 4-disilacyclohexadiene(III)

수율 0.55g(67%), 녹는 점 323℃, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>,

ppm) 0.07(12H, s, SiMe), 6.6~7.3(20H, m, Ph), IR(KBr, cm<sup>-1</sup>), ν(SiMe) 1231

Pentaphenylbenzene(IV)

수율 1.42g(80%), 녹는 점 246°C, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm), 6.9~7.2(25H, m, Ph)

2.3.2. 7, 7-Dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene의 mild condition에서의 열분해반응

화합물(II) 2.0g(3.88mmole)과 methyl alcohol 10ml(246mmole)을 flask에 넣고 질소 분위기에서 4시간 동안 reflux시킨 후 상온에서 방치하여 투명한 무색 침상 모양의 결정 1-methoxydimethylsilyl-1, 2, 3, 4, 6-pentaphenylcyclohexa-2, 5-diene(V)을 얻었다. 결정을 거르고 남은 용액의 용매를 제거한 후 petroleum ether 25ml를 가한 후 상온에서 방치하면 pentaphenylbenzene(IV)이 생성되었다.

1-methoxydimethylsilyl-1, 2, 3, 4, 6-pentaphenylcyclohexa-2, 5-diene(V)

수율 1.81g(85%), 녹는 점 172°C <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm), 0.24(3H, s, SiMe), 0.31(3H, s, SiMe), 3.57(3H, s, SiOMe), 4.98(H, d, C-CH), 6.25(H, d, C=CH), 6.53~7.69(25H, m, Ph) <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm), -1.29, -1.04(SiMe), 48.50(sp<sup>3</sup> CH), 50.63(SiOMe), 134.72(sp<sup>2</sup> CH), 125.32, 125.81, 125.96, 126.31, 126.44, 126.49, 126.61, 127.59, 127.92, 128.19, 130.33, 130.38, 130.73, 131.42, 137.22, 137.43, 140.87, 141.64, 142.04, 142.48, 144.53(Ph, ring C), MS m/e 548(M<sup>+</sup>), 459(M<sup>+</sup>-SiMe<sub>2</sub>OMe), 382(M<sup>+</sup>-SiMe<sub>2</sub>OMePh), IR(KBr, cm<sup>-1</sup>), ν(SiOMe) 1188, 1086, ν

(SiMe) 1252

2.3.3. 7, 7-Dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene과 ethyl alcohol의 동시 광분해반응

질소 분위기의 screw cap nmr관에 화합물(II) 1.0g(1.94mmol)과 ethyl alcohol 0.2ml(4.3mmol)를 넣은 후 시료를 254~320nm의 immersion형 광분해장치(Neu-

mann Co.)에 고정시켜 4시간 동안 광분해시켰다. 광분해 생성물로 ethoxydimethylsilane(VI)과 pentaphenylbenzene(VI)이 각각 생성되었다.

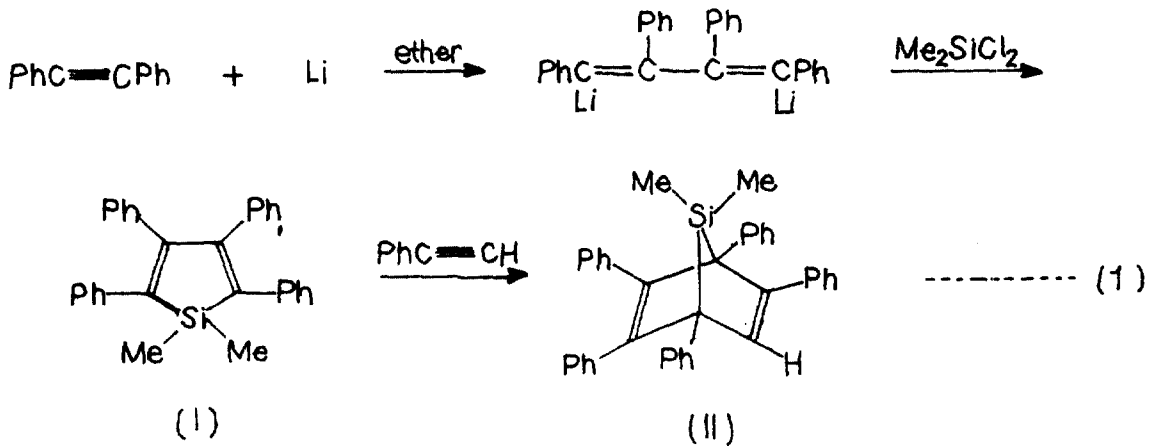
Ethoxydimethylsilane(VI)

끓는 점 54°C, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm), 4.73(1H, sept, SiH, J. 2.9Hz), 3.35(2H, q, OCH<sub>2</sub>), 0.91(3H, t, CH<sub>3</sub>), 0.05(6H, d, SiMe, J 2.9Hz), IR(cm<sup>-1</sup>) ν(SiH) 2110, ν(SiOEt) 1080, 1110, ν(SiMe) 1250

3. 결과 및 고찰

3.1. 7-Silanorbornadiene 합성

1-Silacyclopentadiene계 화합물은 7-silanorbornadiene계 화합물의 출발물질로써 필수적이나 합성방법이나 매우 제한되어 있을 뿐만 아니라 규소에 functional group을 도입하는 것은 더욱 제한되어 있다. 그래서 1987년 주완철 그룹에서 개발한 1, 4-dilithio-1, 2, 3, 4-tetraphenylbutadiene을 합성하여 dichlorodimethylsilane Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>와의 고리화 반응으로 간편하고 높은 수율의 새로운 합성방법을 사용하여 silole 출발물질을 합성하였다. 7-Silanorbornadiene system은



1-silacyclopentadiene을 alkyne 화합물과 Diels-Alder 반응을 통하여 합성하였다.

7, 7-Dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene (II)이 생성됨으로써  $^1\text{H}$  NMR에서 출발물질 1, 1-dimethyl silole의 singlet SiMe peak가 0.47ppm에서 감소하여 사라지고 화합물(II)의 7-silanorbornadiene의 새로운 SiMe의 signal이 0.38ppm, 0.69ppm에서 각각 singlet로 나타났으며,  $^{13}\text{C}$ -NMR에서 silole의 SiMe peak  $-0.92\text{ppm}$ 은 사라지고  $-4.05$ ,  $-3.02\text{ppm}$ 으로 새로운 SiMe peak가 생겼다. 그리고 MS에서 화합물(II)는 516의 어미 peak와 어미 peak에서 메틸기가 이탈된 501 및  $\text{SiMe}_2$ 기가 이탈된 458 peak가 각각 강하게 나타났다. 이같은 결과로 7-silanorbornadiene 화합물이 합성되었음을 확인하였다.

### 3.2. Silylene 생성반응

Silylene의 생성반응은 크게 polysilane, siloles 및 7-silanorbornadiene 등의 광분해반응<sup>21, 22</sup>과 열분해반응<sup>23, 24</sup> 및 환원반응<sup>25</sup>이 있다.

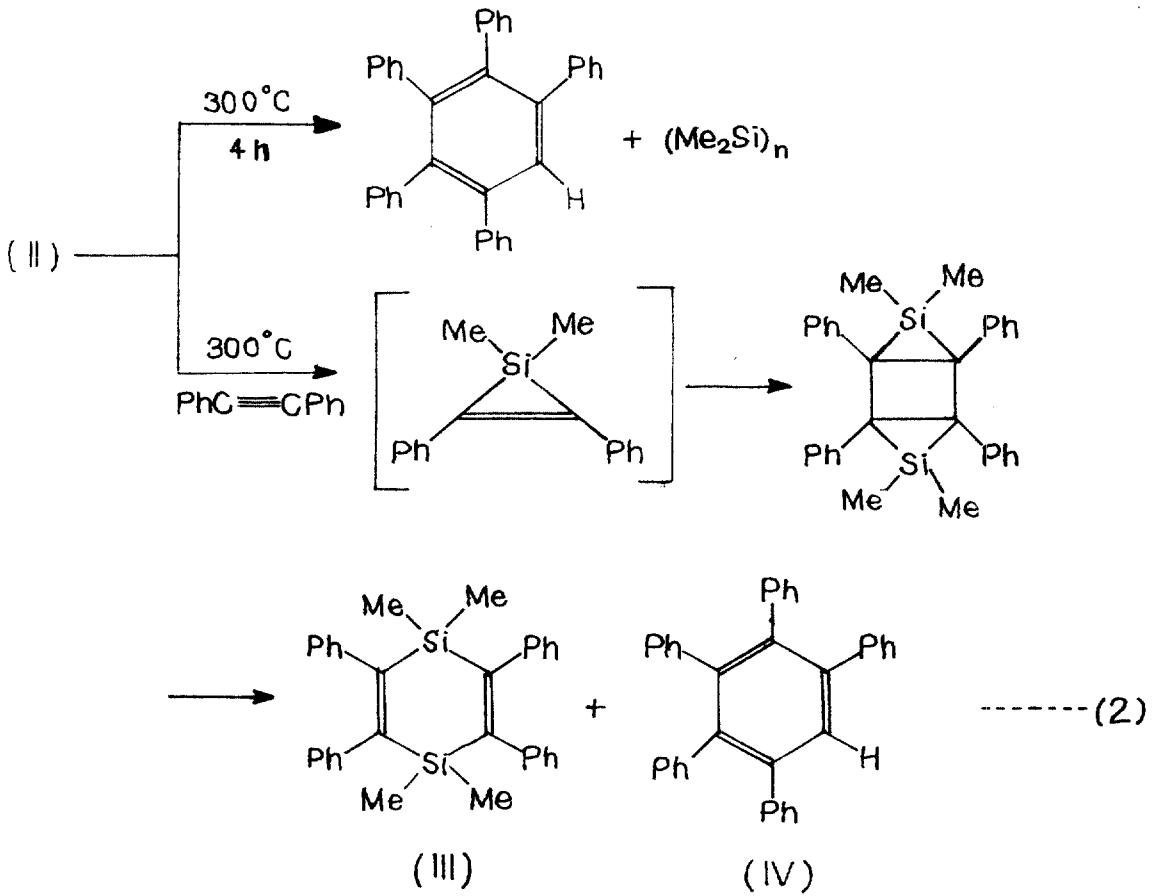
#### 3.2.1. 7, 7-Dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene의 고온 열분해반응

Acetylene계와 silylene의 부가반응은 1962년 Volpin 등<sup>26</sup>이 diphenylacetylene 존재하에서 polydimethylsilane을 열분해시켜 1, 1-dimethyl-2, 3-diphenyl-1-silacyclopent-2-ene을 분리하였다. 그러나 Gilman, Cottis에 의해서 1, 4, 5, 6-tetraphenyl-2, 3-benzo-7, 7-dimethyl-7-silanorbornadiene의 열분해반응<sup>27</sup>에서 생성된 silacyclopentene 중간체가 이합체 반응을 한다는 것이 알려지면서 이 생성물이 1, 3-disilacyclohexa-2, 4-diene(수율 15%)로 알려졌다. 최근에 West<sup>28</sup> 및 본 연구팀<sup>24</sup>에 의해서 7-silanorbornadiene으로부터 전이금속이 치환된 silylene 생성에 대한 연구가 보고되었다. 300°C에서 화합물(II)를 열분해시켰을 때 생성될 것으로 예상되는 silylene을 확인하기 위하여 diphenyl acetylene을 trapping agent로 사용한 경우와 trapping agent 없이 생성된 silylene이 중합되어 polydimethylsilane이 생성되는 경우에 대하여 각각 조사하였다. Trapping agent 없이 300°C에서 화합물(II)를 열분해시켰을 때 생성된 열분해 생성물로 얻은 무색 침상 모양의 결정은 녹는 점이

323°C로서  $^1\text{H}$  NMR에서 SiMe signal이 0.07ppm에서 singlet로 나타났고 SiMe IR stretching band가  $1231\text{cm}^{-1}$ 에서 얻어졌으므로 1, 1, 4, 4-tetramethyl-2, 3, 4, 5-tetraphenyl-1, 4-disilacyclohexadiene임을 알 수 있었고, 회색 고체의 화합물은 녹는 점이 246°C로,  $^1\text{H}$  NMR에서 6.9~7.2ppm에서 multiplet로 phenyl 기반의 signal만 나타났으므로 pentaphenylbenzene임을 확인할 수 있었다. Diphenylacetylene 존재하에서 화합물(II)을 열분해시켰을 때 화합물(III)과 (IV)가 생성되었고 7-silanorbornadiene의 MS 스펙트럼에서 dimethylsilylene( $:\text{SiMe}_2$ )이 제거된 peak가 458에서 강하게 나타났다는 사실은 silylene이 생성되었음을 알 수 있었다. 열분해 생성물로 1, 4-disilacyclohexadiene(III)의 화합물이 67% 생성되었고 pentaphenylbenzene(IV)는 80% 얻어졌다. 즉 화합물(IV)가 화합물(III)보다 약 13% 과량 생성되었음은 생성된 silylene 중 일부가 diphenylacetylene과 부가반응을 하지 못하고 silylene 자체의 중합반응에 의한 polydimethylsilane이 생성되었다고 추측된다. 이와 같은 결과로 이 두 반응을 비교 하였을 때, silylene이 중합하는 반응과 diphenylacetylene과의 부가반응은 서로 경쟁 반응이지만 부가반응이 우세함을 알 수 있다. 그리고 1, 4-disilacyclohexadiene은 7-silanorbornadiene의 열분해 반응에서 생성된 silylene이 diphenylacetylene과 부가반응하여 불안정한 silacyclopentene이 생성된 후 dimerization을 일으킨 다음 다시 rearrangement한 반응경로를 통하여 생성되었다고 예상된다.

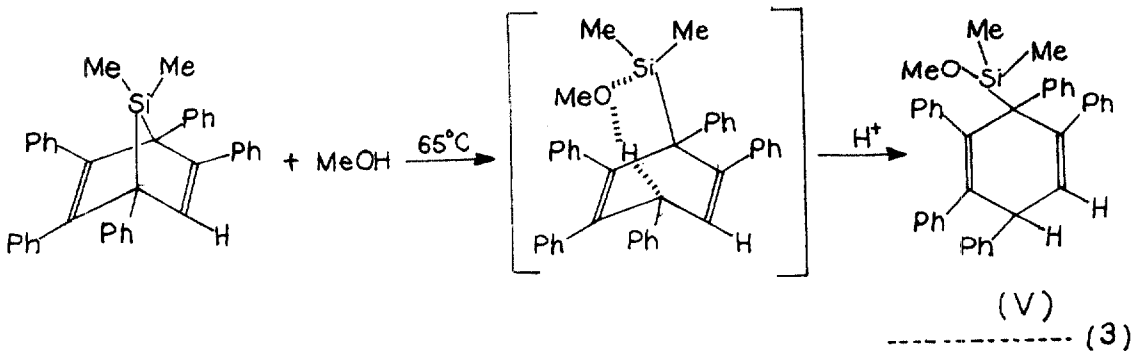
#### 3.2.2. 7, 7-Dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene의 mild condition 열분해반응

Silylene의 전환을 확인하기 위하여 7-silanorbornadiene을 메틸알코올로 reflux(65°C)시켰다. 화합물(II)가 열분해되어서 투명한 무색을 띤 흰 침상 결정인 1-methoxydimethylsilyl-1, 2, 3, 4, 6-pentaphenylhexa-2, 4-diene(V)이 생성되었다. 화합물(V)의  $^1\text{H}$  NMR에서 SiMe peak가 0.24ppm, 0.31ppm에서 각각 singlet로 나타났고, SiOMe는 산소에 의한 deshielding 때문에 3.57ppm에서 나타났으며,  $s\text{P}^{\beta}$  혼성궤도 CH peak는 4.98ppm에서,  $s\text{P}^{\gamma}$  혼성궤도 CH peak는 6.25ppm에서 각각 doublet로 나타났다. 또한  $^{13}\text{C}$  NMR에서 SiMe peak가  $-1.29\text{ppm}$ ,  $-1.04\text{ppm}$ 에서 각각 나타났고, SiOMe peak는 50.63ppm에서 나타났으며



$sP^3$  혼성 CH는 48.50ppm에서,  $sP^2$  혼성 CH는 134.72ppm에서 특징적인 peak가 나타났다. IR Spectrum에서 OSiMe의 전형적인 signal이 1185, 1086 $cm^{-1}$ 에서 언어졌다. MS에서는 어미 peak가 548에서 나타났고, cyclohexadiene의 1번 탄소에 붙어 있는 SiMe<sub>2</sub>OMe기가 제거된 459 peak와 SiMe<sub>2</sub>OMe과 phenyl기가 모두 제거된 382에서의 peak가 강하게 나타났으므로 화합

물(V)임을 확인하였다. (2)식의 고온 반응에서는 (II)화합물이 열분해하여 silylenes이 생성되었으나 (3)식의 온화한 반응 조건에서는 silylene이 메틸알코올의 O-H bond에 insertion반응으로 예측되는 생성물 methoxydimethylsilane이 생성되지 않고 새로운 화합물(V)가 생성되었다. 그러므로 이 반응은 고온 열분해와 다른 반응 메카니즘으로 진행된다고 판단된다.



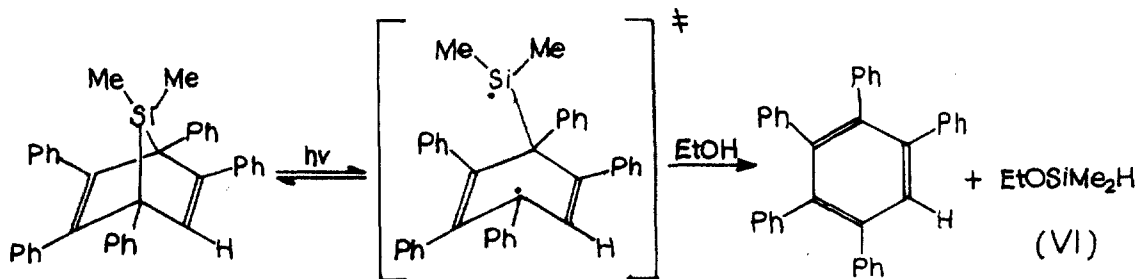
3.2.3. 7, 7-Dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene과 ethyl alcohol의 동시광분해반응

1990년 Nefedov<sup>29</sup> 등은 CIDNP <sup>1</sup>H technique를 사용하여 7, 7-dimethyl-1, 4, 5, 6-tetraphenyl-2, 3-benzo-7-silanorbornadiene의 광분해반응 메카니즘에 대한 연구를 하였다. 이들은 전이상태의 triplet biradical이 비가역적으로 분해되어 silylene과 tetraphenylnaphtalene을 생성한다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 7-silanorbornadiene (II) 화합물을 에틸알코올과 함께 질소 분위기에서 동시 광분해반응을 시켰다. 그래서 ethoxydimethylsilane(VI) 화합물과 pentaphenylbenzene(IV)이 생성되었음을 <sup>1</sup>H NMR로

을 경우에 각각 다른 반응 메카니즘을 보였다. 화합물 (II)를 고온 열분해반응과 광분해반응을 각각 시켰을 때에는 silylene이 생성되어 silylene adduct가 형성되었으나, mild condition의 열분해 반응에서는 silylene이 생성되지 않고 전혀 다른 메카니즘으로 반응이 진행되었다. 현재로서는 그 이유를 알 수 없다. 그러나 광분해반응에서는 biradical mechanism에 의해 silylene이 생성됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1993년 경기대학교 교내 연구비의 지원을 받아 수행한 것으로 연구자는 학교 당국에 감사를 드



----- (4)

확인할 수 있었다. Ethoxydimethylsilane에서 4.73ppm에서 SiH가 이웃한 2개 methyl기에 의한 septet로 쪼개지며 Coupling const. 2.9 Hz였고 ethoxy의 OCH<sub>2</sub> group은 3.35ppm에서 quartet로 쪼개지고 CH<sub>3</sub> group은 0.91ppm에서 triplet로 쪼개졌다. 그리고 SiMe group은 0.05ppm에서 doublet로 쪼개졌다. 그리고 IR spectrum에서 SiH는 2110cm<sup>-1</sup>에서, SiMe 1250cm<sup>-1</sup>에서, SiOEt는 1110, 1080cm<sup>-1</sup>에서 각각 강한 peak로 나타났으므로 화합물(VI)임을 확인하였다. 화합물(VI)이 생성되었다는 사실은 silylene이 에틸알코올의 O-H 결합에 삽입반응을 한 전형적인 반응으로 판단된다.

4. 결론

7, 7-dimethyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenyl-7-silanorbornadiene을 열분해시켰을 경우와 광분해시켰

를 합니다.

Referenc

1. R. West., *Pure Appl. Chem.* **54**, 1041(1982).
2. L. F Brough., R. West., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3049(1981).
3. S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Chem. Lett.* **931**(1975), *ibid.* 1209(1975).
4. S. Gauthier, D. J. Worsfold, *Macromolecules*, **22**, 2213(1989).
5. D. Seyferth, H. Lang, *Organometallics*, **10**, 551 (1991).
6. R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J-M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics*, **12**, 454(1993).
7. H. Watanabe, K. Hatayama, M. Tohe, M. Abe, Xth International Symposium on Organosilicon

- chemistry pp. 55, Poznan, Poland. (1993).
8. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashe, M. T. Imura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569(1978).
  9. C. A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **693**(1949).
  10. M. Fujino, H. Isaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 466(1989).
  11. M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 821(1984).
  12. R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 1201 (1987).
  13. K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7641(1989).
  14. B. Boury, R. J. P. Corriu, D. Leclercg, P. H. Mutiu, J-M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics*, **10**, 1457(1991).
  15. C. T. Aitken, J. F. Harrd, E. Samulel, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4059(1986).
  16. W. H. Campbell, T. K. Hitty, L. Yurga, *Organometallics*, **8**, 2615(1989).
  17. W. C. Joo, Y. C. Park, S. K. Kang, J. H. Hong, Y. K. Kong. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **8**, 270 (1997).
  18. Y. Nakadira, Xth International Symposium on Organosilicon Chemistry, pp. 133 Poznan, Poland (1993).
  19. M. Ishikawa, H. Sugisawa, O. Harata, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **317**, 43(1981).
  20. J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.*, **90**, 215(1990).
  21. J. A. Hawarl, M. Lesage, D. Griller, W. P. Weber, *Organometallics*, **6**, 880(1987).
  22. J. B. Wilking, M. Y. Ching, P. P. Gaspar, *Organometallics*, **12**, 197(1993).
  23. D. Seyferth, D. C. Annarelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7162(1975).
  24. C. Paek, J. Ko, Y. K. Kong, C. H. Kim, M. E. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 460(1994).
  25. O. M. Nefedov, M. N. Manakov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5**, 1021(1966).
  26. M. E. Volpin, Yu. D. Koresnikov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron*, **18**, 107(1962).
  27. H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Afwel, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1596(1964).
  28. A. Marinetti-Mignani, R. West, *Organometallics*, **6**, 141(1987).
  29. O. M. Nefedov, S. K. Kolesnikov, M. P. Egorov, A-M. Galminas, M. B. Ezhova. IXth International Symposium on Organosilicon Chemistry pp. 425, Edinburgh, U. K (1990).