Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 35, No. 6, 1991
Printed in the Republic of Korea

단 신

초음파를 이용한 수소 규소화 반응

張東奎 · 申大鉉 · 韓秉熙
충남대학교 자연과학대학 화학과
(1991. 5. 20 접수)

Ultrasound Induced Hydrosilylation Reaction

Dong Gyu Jang, Dae Hyun Shin, and Byung Hee Han†
The Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received May 20, 1991)

탄소-탄소 이중결합에 규소-수소를 부가시키는 수소 규소화 반응(hydrosilylation)에 대한 연구가 지난 수십년 동안 보고[1]되었는 바 이는 부가 생성물이 상업적분야가 많은 실리콘 polymer의 monomer로 사용되기도 하고 학문적으로도 흥미가 있어서 이다. Speier가 chloroplatinic acid을 수소 규소화 반응 촉매로 사용하기 시작하였는데 $PtCl_6^{2-}$가 반응에 관여하는 것으로 알려졌다[2].

수소 규소화 반응 촉매의 대부분은 Speier's Chloroplatinic acid의 착염[3~4]과 Wilkinson's Rhodium 착화합물[5~10]인데 Fe[11], CO[12~13], Cr[14~15], Mn[16], Rh[17]의 Carbonyl 착화합물이나 Pt[18~21], Pd[22~23], Ir[24~26], Ru[27~29], Cu[30], Ni[31~32] 등의 금속 착화합물 보다 그 촉매효율이 비교적 크다. 최근 organolantanide complex[33~34], Rhodium complex[35], Ruthenium complex[36], olefin platinum chloride complex[37], polymer supported Pd and Pt complex[38], quaternary onium Pt complex[39] 등이 보고된 바 있으나 학술적인 가치가 있을 뿐 실리콘 monomer의 공업적인 대량생산에는 많은 제약을 받고 있다.

한편 초음파 반응[40]에서는 상온, 상압하에서 반응을 시킬 수 있다는 장점이 있는데 Boudjouk과 본 연구자는 불균일 반응 조건하에서 초음파를 수소 규소화 반응에 응용하여 보고한 바 있다[41~42]. 본 실험에서는 최근 새로 고안한 초음파 반응기[43]를 이용하여 수소 규소화 반응을 시켜 교반 반응과는 다른 생성물의 생성 여부와 주생성물의 수율 변화를 가열교반 반응에 의한 결과와 비교 분석하였다. 우선 Wilkinson 촉매 존재하에서 새로 고안한 초음파 반응기를 이용하여 수소 규소화 반응을 실시한 결과 예상외로 A. Onopchenko[44]의 교반 반응에 비하여 높은 수율과 선택성을 얻을 수 있었는데 그 결과를 비교 정리하여 보면 *Table* 1과 같다.

Table 1에서 보는 바와 같이 Han's cup[43]을 이용하여 수소 규소화 반응을 시킨 결과 교반 반응과는 생성물질의 종류와 수율이 각각 차이가 있음을 알 수 있었다. 예를들어 20 mmol의 styrene, 10 mmol의 triethylsilane, 5 m*l*의 benzene 그리고 0.05 g의 Wilkinson catalyst를 가하고 초음파 반응을 시킨 결과(*Table* 1, run 1) 교반 반응에서는 생성되지 않는 β-(triethylsilyl)-cis-styrene 화합물이 19% 얻을 수 있었으나 1-(triethylsily)-1-phenylethane은 확인되지 않았다.

Ru/C와 Pt/C을 촉매로하여 styrene과 triethylsilane의 혼합물에 초음파를 조사할 때 $RhCl(PPh_3)_3$을 촉매로 사용한 결과와 생성율은 차이가 있으나 같은 생성물을 얻을 수 있었다(*Table* 1, run 2, 3). 그러나, 같은 조건하에서 교반을 시켜주면 전혀 반응이 진행되지 않았다.

Wilkinson 촉매 대신 $RhH(CO)(PPh_3)_3$을 사용하면 교반 반응 보다는 triethylsilane의 전환율은 62%에서 22%로 감소하지만 초음파 반응의 경우는 β-(triethylsilyl)-trans-styrene이 주생성물(68%)로 얻어졌다(*Table* 1, run 4).

Table 1. Ultrasound Induced Hydrosilylation Reaction of Styrene with Trialkylsilane using various Catalysts

run	Silane	Catalyst	Time,h	Products and % yield $PhCH_2CH_3$	$PhCH_2CH_2SiR_3$	t-PhCH=CHSiR$_3$	c-PhCH=CHSiR$_3$	$PhCH(CH_3)SiR_3$	R_3SiH conv.,%
1	$HSiEt_3$	$RhCl(PPh_3)_3$	2(4.7)	40(39)	21(34)	20(43)	19	0(3[c])	70(80)
2	$HSiEt_3$	Ru/C	6	22	43	32	3	0	80
3	$HSiEt_3$	Pt/C	3	41	42	7	10	0	11
4	$HSiEt_3$	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	3(5.5)	15(35)	10(15)	68(38)	7	0(9)	22(62)
5	$HSiEt_3$	$RhCl(PPh_3)_3$	2(6.5)	0(78)	100(12)	0(75)	0(1)	0	54(88)
6	$HSiEt_3$	$RhCl(PPh_3)_3$	3[b]	27	62	9	0	2	32
7	$HSiEt_3$	Ru/C	3[b]						0
8	$HSiEt_3$	Pt/C	3[b]						0

[a]Reactants: 20 mmol of styrene, 10 mmol of silane and catalyst(0.05 g) in benzene(5 ml) at 15℃ under N_2. [b]Stirring at 25℃ under N_2. [c]Values in the parentheses were refered to ref[44].

Table 2. Ultrasound Induced Hydrosilylation Reaction of Phenylacetylene with Triethylsilane using various Catalysts

run	Silane	Catalyst	Time(h)	PhC≡CSiEt$_3$	c-PhCH=CHSiEt$_3$	t-PhCH=CHSiEt$_3$	$Ph(SiEt_3)C=CH_2$	Et_3SiH conv.,%
1	$HSiEt_3$	$RhCl(Ph_3)_3$	3(22)	(4)	38(31)	62(57)	(8)	100(18)
2	$HSiEt_3$	$HPtCl\cdot 6H_2O$[c]	2(65)	(3)	26(55)	74(35)	(7)	98(46)

[a]Reactants; 20 mmol of phenylacetylene, 10 mmol of $HSiEt_3$ and Catalyst(0.05 g, 5.22×10 mmol) in benzene(6 ml) at 15℃ under nitrogen. [b]Values in the parentheses were refered to ref[44].

Triphenylsilane과 styrene의 반응에서는 Onopchenko의 결과는 3가지의 생성물[44]이 생성되었으나 초음파 반응에서는 단지 2-(triethlysilyl)-1-phenylethane 만이 생성되였다(*Table* 1, run 5). 이러한 결과는 초음파 반응이 가열 교반 반응과는 다른 생성물을 얻을 수 있다는 종래의 보고[41, 45~48]를 감안하면 같은 반응이라 해도 초음파를 이용하여 다른 생성물을 얻을 수 있다는 중요한 결과이며 가열 교반 반응으로는 합성할 수 없는 물질을 초음파 반응으로 만들 수 있다는 또 하나의 예라 믿어진다.

Phenylacetylene과 triethlysilane을 반응시킬 때 교반 반응에서는 네 가지 화합물이 생성되었으나 초음파 반응에서는 (*Table* 2, run 1) triethylsilane이 100% 과량 존재하는 phenylacetylene과 반응하여 β-(triethylsilyl)-cis-styrene과 β-(triethylsilyl)-trans-styrene만이 각각 38%, 62% 얻을 수 있었다.

같은 반응을 Onopchenko[44]는 22시간 반응시켜 18%의 수율을 얻은 반면 같은 조건에서 초음파를 조사할 경우 3시간 만에 반응이 종결됨을 GC로 확인하였다.

이러한 결과의 차이는 Speier 촉매를 사용한 수소규소화 반응(*Table* 2, run 2)에서도 교반 반응과는 달리 β-(triethylsilyl)-cis-styrene과 β-(triethylsilyl)-trans-styrene만이 각각 26%, 74%로 주생성물이 달라짐을 알 수 있었으며 Wilkinson 촉매 대신 Speier 촉매를 이용하여 비교하여 보았으나(*Table* 2, run 1, 2) 생성물과 수율이 비슷하였다.

한편 잘 건조시킨 벤젠 용매에 Pt/C를 넣고 질소기체 하에서 triethylsilane이나 diphenylsilane을 초음파 조사하면 좋은 수율로 siloxane이 생성됨을 알 수 있었다(*Table* 3).

그러나, 같은 조건하에서 교반 반응을 시킬 경우 반응은 전혀 진행되지 않았다. 또한 같은 반응을 산소가스하에서 초음파 반응을 시켜본 결과 수율은 증가 되지 않았고, 용매와 Pt/C 존재하에서 수소가스를 30분 동안 bubbling시킨 다음 반응을 진행시킬 경우 siloxane은 전혀 형성되지 않았으며 출발 물

Table 3. Ultrasound Promoted Siloxane Formation of Triethylsialne and Diphenylsilane in the Presence of Pt/C

Run	Silane	Solvent	Time/h	Product	Substrate, conv %
1	Et_3SiH	benzens	2	Et_3SiOH(10), Et_3Si-O-$SiEt_3$(90)	53
2	Ph_2SiH_2	THF	5	$Ph_2HSiOSiHPh_2$	70

[a]Experiments were run with a mixture of 1.0 mmol of silane, 0.05 g of platinum on active carbon (platinum content 10%) and 5 *ml* of a solvent at 15℃ under nitrogen.

질인 triethylsilane이나 diphenylsilane만을 회수할 수 있었다.

이러한 결과로 미루어 보아 Pt/C을 촉매로 사용할 경우에는 먼저 수소를 통과시켜 산소를 제거한 후 반응에 사용해야 함에 주의할 필요가 있으며, 산소가 촉매인 Pt/C에 흡착되어 있었던 것으로 밝혀졌다. 한편, 초음파에 의한 촉매의 영향과 재사용 여부에 관한 실험에서 Ru/C, Pt/C와 같은 촉매는 반응물을 가하기전 용매인 벤젠하에서 10분 초음파로 활성화시킨 후에 수소 규소화 반응을 시켜 활성화시키지 않았을 때와 비교하여 보면 차이가 거의 없었으며 재사용도 가능하였다. 그러나 벤젠하에서 Wilkinson 촉매를 초음파 처리 후 반응물질을 가하고 수소 규소화 반응을 실시해 보았으나 반응은 거의 진행되지 않는 것으로 미루어 보아 Wilkinson 촉매는 초음파에 의해 분해됨을 알 수 있었다.

Wilkinson 촉매를 이용한 초음파적 수소 규소화 반응도 교반 반응과 같이 이미 알려진 반응경로[44]를 따르는 것으로 판단되며 주생성물 및 수율의 차이는 초음파 유기 반응에서 볼 수 있는 특이한 결과라 사료된다. 새로운 유기 초음파 반응기구를 이용한 Diels-Alder 반응, 유기작용기의 변환에 관한 연구가 현재 진행 중이며 그 결과를 발표할 예정이다.

실 험

Ultrasound Induced Hydrosilylation Reaction of Triethylsilane and Styrene with Catalyst.

잘 건조된 50 *ml* 초음파 반응 용기에 benzene 6 *ml*, styrene 20 mmol, triethylsilane 10 mmol과 Hydrido(carbonyl)tris (triphenylsilane)rhodium (I) 1.63×10^{-3} mmol(or Ru/C 50 mg or Pt/C50 mg)를 가한다.

반응 용기를 질소가스 존재하에서 ultrasound generator의 power을 1.2 A(96 w)로 조절하여 반응 혼합물에 초음파를 통과시킨다. 이때 발진자에서 발생되는 열을 제거하고 반응 용기의 온도를 일정하게 유지시켜 주기 위하여 발진자와 용기에 물을 순환시켜 주었다. 일정한 시간간격으로 sample를 취하여 GC를 사용하여 monitoring하면서 초음파 반응을 시켰다. 반응이 종결되었을 때 short silica column(70~230 mesh, 1.5 cm×5 cm)를 이용하여 촉매를 제거한 후 감압증류하여 농축시킨 후 GC/MS와 NMR로 생성물을 확인하였다. GC(10% ov 101, chrom. G. H. P. 100/200, 2 m, column 사용)-MS(Finnigan 4510)에서 유기 및 실리콘 화합물을 머무는 시간이 짧은 순서대로 나열하고 data를 정리하였는데 GC column에서 머무는 시간이나 GC-MS, NMR, IR 등은 이미 보고[44]된 data와 일치하였다.

Ph-CH_2CH_3. GC/MS, m/e, 106(23)M^+, 91(100), 78(8), 77(10).

Ph$CH_2CH_2SiEt_3$. GC/MS, m/e(relative intensity) no parent M^+, 191(79)$(M-Et)^+$, 163(42), 133 (7) 105(10), 87(100); ^{1}H NMR δ=7.1(s, 5H), 2.48−2.70(2H), 0.3−1.3(m, 17H)

c-PhCH=CHSiEt_3. GC/MS, m/e(relative intensityH 218(10)M^+, 189(100)(M-Et), 161(70), 131 (31), 103(25), 77(19), 58(10); ^{1}H NMR δ 7.43(d, 1 Ha, J=14Hz), 5.72(d, 1Hb, J=14Hz)

t-PhCH=CHSiEt_3. GC/MS, m/e(relative intensity) 218(10)M^+, 189(100)$(M-Et)^+$, 161(73), 131 (56) 103(5); ^{1}H NMR(CCl_4) δ6.15(d,1Ha,J=19Hz), 6.72(d, 1Hb, J=19Hz) similar to that reported[44]. After careful distillation, ethylbenzene was isolated: ^{1}H NMR δ=7.1(s, 5H), 2.4~2.8(q, 2H), 1.1~1.3(t, 3H).

Ultrasound Induced Hydrosilylation Reaction of

Tripheylsilane and Styrene with Wilkinson Catalyst.

잘 건조된 50 m*l* 초음파 반응 용기에 benzene 6 m*l*, styrene 20 mmol, triethylsilane 10 mmol of triphenylsilane 10 mmol)를 가한 후 위 실험과 같은 방법으로 초음파 반응을 실시하였다.

$PhCH_2CH_2SiPh_3$. GC/MS, m/e(relative intensity) 364(2), 284(58), 207(40), 181(100), 105(22); ^1H NMR δ 7.10~7.70(m, 15H), 2.67~2.89(2Hb), 1.6~1.64(2H).

Ultrasound Induced Hydrosilylation Reaction of Triethylsilane and Phenylacetylene with Wilkinson Catalyst.

반응조건 및 방법은 위에서 제시한 Styrene의 경우와 같다. 생성물의 확인은 ^1H NMR과 GC/MS을 사용하였다. GC(10% ov101, chrom. G. H. P. 100/200, 2m, column사용)-MS(Finnigan 4510)에서 유기 및 실리콘 화합물을 머무는 시간이 짧은 순서대로 나열하고 data를 정리하면 다음과 같다.

c-PhCH=CHSiEt$_3$. GC/MS, m/e(relative intensity) 218(10)M^+, 189(100)(M-Et), 161(70), 131(31), 103(25), 77(19), 58(10); ^1H NMR δ 7.43(d, 1Ha, J=14 Hz), 5.72(d, 1Hb, J=14Hz)

t-PhCH=CHSiEt$_3$. GC/MS, m/e(relative intensity) 218(10)M^+, 189(100)$(M-Et)^+$, 161(73), 131 (56) 103(5); ^1H NMR(CCl_4) δ 6.15(d, 1Ha, J=19Hz), 6.72(d, 1Hb, J=19Hz).

Ultrasound Induced Disiloxane Formation in the Presence of Platinum on Carbon

50 m*l* 반응 용기에 Benzene 6 m*l*, Silane 10 mmole, Pt/c(content 10%) 50 mg을 넣는다. 반응 용기를 약 10분간 질소가스로 환류시킨다. Generator의 전류를 1.2A(96w)로 조절하고 발진자와 반응 용기에 물을 순환시켜 냉각시킨다. GC를 사용하여 monitoring하면서 2~5시간 동안 초음파를 통과 시킨다. 반응이 종결되면 Short Silicagel Column을 이용하여 sample를 여과 한 다음 GC/MS, IR로 생성물을 확인하였다.

Et_3SiOH. GC/MS, m/e(relative intensity) 132 M^+, 103(100)$(M-Et)$, 75(94), 74(4), 45(37); IR= 1080(Si-O, cm ^{1})

$Et_3SiOSiEt_3$. GC/MS, m/e(relative intensity) noparent M^+, 217(100)$(M-Et)^+$, 189(91), 188(2) 159 (5), 130(3), 101(2); IR=1080(Si-O, cm^{-1})

$Ph_2HSiOSiHPh_2$. GC/MS, m/e(relative intensity) 382(2) M^+, 305(8)$(M-Ph)^+$, 304(28), 303(64), 228(12), 226(100), 182(11), 151(4)

이 연구는 1989~1991년도 한국 과학재단 기초연구지원(891-0302-026-2)에 의하여 수행된 결과이며 한국 과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. J. L. Speier, Advanced Organomet. *Chem.*, **17**, 407 (1979).
2. J. L. Speier, J. A. Webster, and G. H. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 974 (1957).
3. J. C. Saam, J. L. J. Sperir, *J. Org. Chem.*, **24**, 427 (1985).
4. J. W. Ryan, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **31**, 2968 (1966).
5. H. J. Liu, B. Ramani, *Syn. Comm.*, **15**, 965 (1985).
6. B. Marciniec, J. Gulinski, and W. Urbaniak, *Chem. Abstr.*, **102**, 204, 451 (1985).
7. E. J. Crawford, Paul K. Hanna, and Alan R. Cutler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 6891 (1989).
8. E. T. Sabourn and D. L. beach. *J. Org. Chem.*, **49**, 3389 (1984).
9. K. Felfoldi, I. Kapocsi, and M. Bartok. *J. Organomet. Chem.*, **362** , 411 (1989).
10. H. Nagashima, K. Tatebe, T. Ishibashi, J. Sakakinbara, and K. Icoh, *Organometallics.*, **8**, 2495 (1989).
11. G. Bellachioma and G. Cardaci, *Inorg. Chem.*, **28**, 519 (1989).
12. A. J. Chalk, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 207 (1970).
13. A. J. Cornish, M. F. Lappert, and T. A. Nile. *J. Organomet. Chem.*, **136**, 73 (1977).
14. J. F. Harrod, A. Sharer, and A. Tucker, *Organometallics*, **4**, 2166 (1985).
15. A. D. Calboun, K. R. Lung, T. A. Nile, L. L. Stokes, and S. C. Smith, *Transition Met. Chem.*, **8**, 365 (1983).
16. S. L. Pratt and Robert A. Faltynek. *J. Organomet. Chem.*, **258**, C5-C8 (1983).
17. A. D. Calhoun, K. R. Lung, T. A. Nile, L. L. Stokes, and S. C. Smith, *Transition Met. Chem.*, **8**, 365-368

(1983).
18. W. Carseri and P. Pregosin, *Orgnometallics.* 7, 1373 (1988).
19. W. R. Cullen and N. F. Han. *J. Oganomet. Chem.* **333**, 269 (1987).
20. J. L. Sperier. *Adv. Orgnometal. Chem.* **17**, 407 (1979).
21. M. Gree. J. L. Spencer, F. G. A. Stone, and C. A. Tsipis. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1525 (1977).
22. Hayash, t,; Kabeta., *Tetrahedron. Lett.* **26**(25), 3023 (1985).
23. C. N. Macosko, J. C. Saam, Pollym. Prepr., 1985, 26(2), 48. *Chem. Abstr.*, 1986, 104, 131, 177.
24. J. Maria, Z. Fernande, and A. Luis, Oro. *J. Mol. Catal.* **45**, 7 (1988).
25. L. A. Oro, M. J. Fernandez, M. A. Esteruelas, and M. S. Jimenez. *J. Mol. Catal.* 37, 51 (1986).
26. M. J. Fernandez, M. A. Esteruelas, M. S. Jimenez, and L. A. Oro. *Organometallics,* **5**, 1519 (1986).
27. Y. Hori, T. Mitsuno, and Y. Watanabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3011 (1988).
28. S. Marciniec and J. Gulinski. *J. Organomet. Chem,* **253**, 349-362 (1983).
29. C. Eaborn, K. Odell, and A. Pidcock. *J. Organomet. Chem,* **63**, 93 (1973).
30. A. B. Rajkumar and P. Boudjouk. *Organometallics.* **8**, 549 (1989).
31. E. W. Bennett and P. J. Orenski. *J. Organomet. Chem.*, **28**, 137 (1971).
32. A. J. Cornish, M. Lappert, and T. Nile, *J. Organomet. Chem.* **132**, 133 (1977).
33. T. Sakakura, H. J. Lautenschlager, and M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commu.*, **40** (1991).
34. H. J. Heerres, A. Heeres, and J. H. Teuben. *Organometallics,* **9**, 1508 (1990).
35. A. Onopchenko, E. T. Sabourin, and D. L. Beach, *J. Org. Chem.*, 49, 3389 (1984) and review papers cited therein.
36. Y. Hori, T. Mitsud, and Y. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3011 (1988).
37. W. Caseri and P. S. Pregosin, *Organometallics,* 7, 1373 (1988).
38. W. R. Cullen and N. F. Han, *J. Organomet. Chem.*, **333**, 269 (1987).
39. I. G. Iovel, Y. S. Goldberg, M. V. Shymanska, and E. Lukevics, *Organometallics,* **6**, 1410 (1987) and previous related papers cited.
40. For the latest review of sonochemistry see: (a) Y. Goldberg, R. Strurkovich, and E. Lukevics, Heterocycles, **29**, 3, 597 (1989); (b) C. Einhorn, J. Einhorn, and J. L. Luche, *Synthesis,* 787 (1989); (c) B. H. Han, *Kor. Chem. Soc., Progress in Chemistry ε Chemical Industry,* **23**, 10, 624 (1983).
41. B. H. Han and P. Boudjouk, *Organometallics,* **2**, 769 (1983).
42. A. B. Rajkumar and P. Boudjouk, *Organometallics,* **8** 549 (1989).
43. B. H. Han, D. H. Shin, D. G. Jang, and S. N. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **11**, 2, 157 (1990).
44. A. Onopchenko, E. T. Sabourin, and D. L. Beach, *J. Org. Chem.*, **48**, 5101 (1983).
45. B. H. Han and P. Boudjouk, *J. Org. Chem.*, **47**, 751 (1982).
46. R. Neumann and Y. Sasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commu.*, 616 (1985).
47. J. Lee, H. S. Mei, and J. K. Snyder, *J. Org. Chem.*, **55**, 5013 (1990).
48. L. Lee and J. K. Snyder, *J. Org. Chem.*, **55**, 4995 (1990).