

철 알킨일카르벤 착물 유도체의 합성과 열린 사슬 1,3-디엔에 대한 반응성 연구

朴載旭* · 姜仙花 · 黃同穆 · 金基文

포항공과대학 화학과

(1992. 5. 4 접수)

Synthesis of Iron Alkynylcarbene Complexes and Their Reactivities Toward Open-Chain 1,3-Dienes

Jaiwook Park*, Sunhwa Kang, Dongmok Whang, and Kimoon Kim

Department of Chemistry and Center for Biofunctional Molecules, Pohang Institute of Science
 and Technology, Pohang P.O. Box 125, Kyung-Buk 790-600, Korea

(Received May 4, 1992)

요약. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 와 알킨일리튬의 반응에서 생성된 아실 음이온 착물을 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{F}$ 로 처리하는 방법으로 5종의 철 알킨일카르벤 착물 유도체(1)들을 합성하였다. $[\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = n$ -프로필, 시클로헥실, *t*-부틸, 트리메틸실릴, 페닐). 트리메틸실릴기가 치환된 유도체(1d)와 8종의 열린 고리 1,3-디엔과의 반응에서 η^3 -비닐카르벤 착물 유도체(2)를 주생성물로 얻었다.

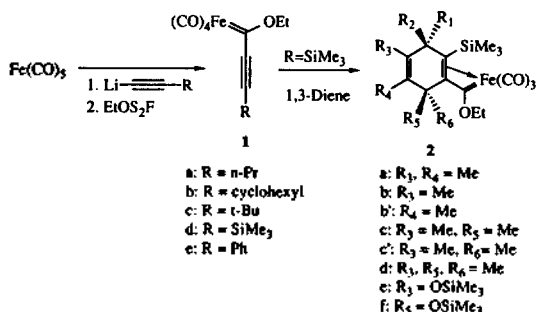
ABSTRACT. Five (alkynylethoxymethylene) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ complexes (1) are prepared through the reaction of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ with alkynyllithium ($\text{R} = n$ -Pr, cyclohexyl, *t*-Bu, trimethylsilyl, Ph) and subsequent O-ethylation of the resulting acyl anion complexes with ethyl fluorosulfonate. In the reactions of trimethylsilyl-substituted alkynylcarbene complex (1d) with 8 open-chain 1,3-dienes, (η^3 -vinylcarbene) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ complexes (2) are obtained as major products.

서론

최근 Fischer-type 금속 카르벤 착물을 유기합성에 이용하려는 연구가 많은 관심을 끌고 있다. 특히, 지금까지 주로 연구가 되어온 금속-카르벤 탄소 작용기의 반응성 연구에서 나아가, 카르벤 탄소에 인접한 작용기의 반응성에 대한 연구가 활발하다: 카르벤 탄소에 인접한 알킬기², 시클로프로필기³, 알켄일기⁴, 알킨일기⁵, 아미노기⁶ 등에 대한 연구에서 이들의 결과가 유기합성에 응용될 가능성이 큼을 보여주었다. 그러나, 앞서 언급한 대부분의 결과들은 크롬이나 텅스텐과 같은 6족 원소가 중심인 금속 카르벤 착물들을 사용하여 얻어졌으며, 여타 전이 금속 카르벤 착물들에 대한 연구는 상대적으로 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구실에서는 철 카르벤 착물⁷들에 관

심을 갖고, 흥미있는 반응성을 보일 것으로 예상한 철 알킨일카르벤 착물유도체들의 합성과 반응성 연구⁸를 수행하였다. 본 논문에서는 철 알킨일카르벤 착물 유도체들의 합성과 열린고리 1,3-디엔들에 대한 이들의 반응성 연구 결과를 발표하고자 한다(Scheme 1).



*Other substituents are protons

Scheme 1

실 험

일반적인 실험방법. 공기중에서 불안정한 화합물들은 진공 상태와 아르곤 환경을 번갈아 제공할 수 있는 dual manifold⁹를 이용하여 다루었다.

시약 및 기기. 반응에 사용한 시약들 중 언급이 없는 것은 특급을 구입하여 별도의 정제없이 사용하였다. Diethyl ether(Et_2O)와 tetrahydrofuran (THF)은 sodium benzophenone ketyl로 산소와 수분이 제거된 상태의 것을 반응직전 증류하여 사용하였다. Hexamethylphosphoramide(HMPA)는 무수 염화칼슘과 함께, hexane과 pentane은 lithium aluminum hydride(LAH)와 함께 환류하여 수분을 제거하고 증류한 다음, molecular seive와 함께 보관하면서 사용하였다. Benzene- d_6 (C_6D_6)는 아르곤 환경에서 칼럼과 함께 환류하여 수분을 제거한 다음 vacuum-transfer 방법으로 Schlenk flask에 옮겨 아르곤 환경에서 보관하며 사용하였다. *n*-Butyllithium은 diphenylacetic acid로 적정하여 농도를 확인한 다음 사용하였고, iron pentacarbonyl, alkynes, 1,3-dienes는 Aldrich사에서 구입한 것을 단순 증류하여 사용하였다. Aldrich사에서 구입한 filter agent Celite 521은 오븐(120°C)에서 수분을 제거한 후 사용하였다. Ethyl fluorosulfonate¹⁰(EtOSO_2F)와 2-trimethylsilyloxy-1,3-butadiene¹¹은 알려진 방법에 따라 합성하여 사용하였다.

얇은 층 크로마토그래피는 Merck사 제품인 Silica Gel 60 F₂₅₄를, 판 크로마토그래피는 Merck사 제품인 Kiesel Gel 60(230~400 mesh)을 사용하였다. 판 크로마토그래피에 사용한 hexane과 ethyl acetate (EtOAc)는 질소 환경에서 증류한 것을 사용하였다.

IR spectra는 NaCl solution cell(path length: 0.5 mm)에 채운 용액 상태의 시료에 대해 Perkin-Elmer model 843이나 Bomem Michelson 100 FT-IR을 사용하여 얻었고 cm^{-1} 을 단위로 기록하였다 (intensity: vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak). NMR spectra는 Bruker ASPECT 300 MHz를 사용하여 얻었고, 화학적 이동은 내부 표준으로 쓰인 tetramethylsilane(0.00 ppm), 또는 NMR용 용매 자체의 중수소화가 덜된 불순물(CDCl_3 : 7.24 ppm; C_6D_6 : 7.15 ppm, acetone- d_6 : 2.04 ppm)을

기준으로 삼아 ppm 단위로 기록하였다(multiplicity: s=singlet, br s=broad singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, dd=doublet of doublet, m=multiplet). Low Resolution Mass Spectra는 Kratos 25-RFA를 사용하여 얻었으며, 기준 봉우리에 대한 백분율로 봉우리들의 세기를 기록하였다. High Resolution Mass Spectra와 원소분석 결과는 한국과학재단 부설 기초과학연구지원센터에 의뢰하여 얻었다.

철 알킬일카르벤 착물(1)의 합성. 일반적인 철 알킬일카르벤 착물의 합성방법은 다음과 같다. Et_2O 에 알킨을 녹여 만든 용액(5 ml/1.5 mmol 알킨)을 -78°C 로 냉각시킨 다음, *n*-BuLi(1.0 당량)를 주사기로 취하여 적가한다. -78°C 에서 30분간, 0°C 에서 30분간(phenylacetylene과 1-pentyne은 -78°C 에서 1시간) 교반하여 얻어진 용액을 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 가 녹아있는 -78°C 의 Et_2O 용액(10 ml/1.5 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_5$)에 적가한다. 이 반응혼합물을 -78°C 에서 1시간 동안 교반한 후 서서히 상온으로 반응온도를 올려 붉은 색의 용액으로 변하는 것을 관찰한다. 상온에서 HMPA(3 ml/1.5 mmol 알킨)를 반응 혼합물에 적가하고, -78°C 로 재차 반응 온도를 낮춘 다음 EtOSO_2F (4당량)를 주사기로 적가한다. -78°C 에서 4시간 동안 교반하고 서서히 상온으로 온도를 올려 짙은 보라색의 용액을 얻는다. 보라색 용액을 hexane(20 ml/1.5 mmol 알킨)으로 희석하여 분리 깔대기로 옮긴 다음, 유기층을 포화 NaHCO_3 수용액, 증류수, 포화 NaCl 수용액의 차례로 씻고 무수 MgSO_4 로 수분을 제거한다. 이어, 유기용액을 아르곤 환경에서 Celite를 통해 여과하고, 얻어진 여과액의 온도를 0°C 로 유지하면서 진공에서 용매를 제거하여 오일 상태의 조생성물을 얻는다. 조생성물은 hexane 또는 hexane과 EtOAc 혼합액을 용리액으로 택하여, silica gel을 사용한 판 크로마토그래피로 정제한다.

$(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{OEt})(\text{CC-}^i\text{Pr})$, (1a)의 합성. 1-Pentyne(0.58 ml, 6.1 mmol), *n*-BuLi(2.40 M in Hexane: 2.40 ml, 5.8 mmol), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.80 ml, 6.1 mmol), EtOSO_2F (2.20 ml, 23.3 mmol)을 사용한 반응에서 얻은 조생성물을 판 크로마토그래피(hexane, $R_f=0.36$)로 정제하여 보라색 오일인 착물 1a를 얻었다(737 mg, 44%).

IR(hexane): $\nu_{\text{C-C}}$ 2180(w), $\nu_{\text{C-O}}$ 2050(s), 1995(w),

1975(s), 1960(vs); $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 3.90(q, $J=7.1$ Hz, 2H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.94(t, $J=7.0$ Hz, 2H: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.23~1.16(m, 2H: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.88(t, $J=7.1$ Hz, 3H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 0.69(t, $J=7.4$ Hz, 3H: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 286.6(Fe=C), 215.1(CO), 133.1(-CC- ^nPr), 88.0(-CC- ^nPr), 74.9(-OC H_2CH_3), 22.1(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.1(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.0(- OCH_2CH_3), 13.4(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); MS(EI): 292 (M^+ , 14), 264(4.9), 236(3.1), 218(8.3), 206(3.6), 168 (79), 136(79), 84(100), 66(11), 42(11), 42(26); HRMS (EI): m/e 292.0025($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Fe}$ 의 이론치: 292.0033).

(CO) $_4$ Fe=C(OEt)(CC-cyclohexyl), (1b)의 합성. Cyclohexylacetylene(0.79 ml, 6.1 mmol), n -BuLi(2.40 M in Hexane: 2.40 ml, 5.8 mmol), Fe(CO) $_5$ (0.80 ml, 6.1 mmol), EtOSO $_2$ F(2.20 ml, 23.3 mmol)를 사용한 반응에서 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(hexane: EtOAc=100:1, $R_f=0.32$)로 정제하여 보라색 오일인 착물 1b를 얻었다(1.00 g, 53%).

IR(hexane): $\nu_{\text{C-C}}$ 2200(w), $\nu_{\text{C-O}}$ 2070(s), 2025(w), 1985(s), 1960(vs); $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 3.90(q, $J=7.2$ Hz, 2H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.30(m, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 1.50~1.00(m, 10H: $-\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 0.90(t, $J=7.1$ Hz, 3H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 286.5(Fe=C), 215.2(CO), 136.2(-CC-cyclohexyl), 88.0(-CC-cyclohexyl), 74.8(- OCH_2CH_3), 31.4(- $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 31.2(- $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 25.6(- $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 24.8(- $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 14.3(- OCH_2CH_3); MS(EI): 332(M^+ , 19), 276(33), 248(91), 220 (100), 191(21), 163(74), 134(34), 84(59), 56(31), 42 (54); HRMS(EI): m/e 332.0363($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Fe}$ 의 이론치: 332.0347).

(CO) $_4$ Fe=C(OTf)(CC- t Bu), (1c)의 합성. 3,3-Dimethyl-1-butyne(0.80 ml, 6.5 mmol), n -BuLi(2.40 M in hexane: 2.60 ml, 6.2 mmol), Fe(CO) $_5$ (0.85 ml, 6.5 mmol), EtOSO $_2$ F(2.40 ml, 25.5 mmol)를 사용한 반응에서 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(hexane: $R_f=0.29$)로 정제하여 보라색 오일인 착물 1c를 얻었다(1.72 g, 90%).

IR(CHCl_3): $\nu_{\text{C-C}}$ 2200(w), $\nu_{\text{C-O}}$ 2070(s), 2040(w), 1965(s), 1920(vs); $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 3.90(q, $J=7.1$ Hz, 2H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.0(s, 9H: $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.80(t, $J=7.1$ Hz, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 286.5

(Fe=C), 215.1(CO), 138.5(-CC- t Bu), 86.8(-CC- t Bu), 74.8(- OCH_2CH_3), 29.8(- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.3(- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 14.2 (- OCH_2CH_3); MS(EI): 206(M^+ , 12), 278(5.9), 250 (23), 222(27), 194(96), 169(15), 137(82), 122(32), 96 (17), 69(100); HRMS(EI): m/e 306.0256($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$ Fe의 이론치: 306.0190).

(CO) $_4$ Fe=C(OEt)(CC-SiMe $_2$ -SiMe $_3$), (1d)의 합성. Trimethylsilylacetylene(2.20 ml, 15.6 mmol), n -BuLi(2.34 M in hexane: 6.00 ml, 14.0 mmol), Fe(CO) $_5$ (2.00 ml, 15.2 mmol), EtOSO $_2$ F(6.00 ml, 63.6 mmol)를 사용한 반응에서 얻은 조생성물을 관 크로마토마토프(hexane: EtOAc=100:1; $R_f=0.55$)로 정제하여 보라색 오일인 착물 1d를 얻었다(3.73 g, 83%).

IR(C_6D_6): $\nu_{\text{C-C}}$ 2200(w), $\nu_{\text{C-O}}$ 2090(s), 2040(w), 1990 (s), 1970(vs); $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 3.95(q, $J=7.2$ Hz, 2H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 0.83(t, $J=7.1$ Hz, 3H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 0.10(s, 9H: $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 280.8 (Fe=C), 214.3(CO), 132.5(-CC-TMS), 107.3(-CC-TMS), 74.8(- OCH_2CH_3), 14.3(- OCH_2CH_3), 1.3(- $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); MS(EI): 322(M^+ , 11), 294(13), 266(49), 238 (94), 210(89), 181(45), 166(13), 153(100), 138(62), 108(11), 83(22); HRMS(EI): m/e 321.9947($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ SiFe의 이론치: 321.9959).

(CO) $_4$ Fe=C(OEt)(CC-Ph), (1e)의 합성. Phenylacetylene(0.31 ml, 2.8 mmol), n -BuLi(2.34 M in hexane: 1.20 ml, 2.8 mmol), Fe(CO) $_5$ (0.40 ml, 3.0 mmol), EtOSO $_2$ F(1.20 ml, 12.9 mmol)를 사용한 반응으로 부터 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(hexane, $R_f=0.33$)로 정제하여 보라색 오일인 착물 1e를 얻었다(137 mg, 15%).

IR(hexane): $\nu_{\text{C-C}}$ 2190(w), $\nu_{\text{C-O}}$ 2060(s), 2040(w), 1975(s), 1940(vs); $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 7.31~7.28(m, 2H: $-\text{C}_6\text{H}_5$), 6.96~6.85(m, 3H: $-\text{C}_6\text{H}_5$), 3.95(q, $J=7.1$ Hz, 2H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 0.93(t, $J=7.1$ Hz, 3H: $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 280.5(Fe=C), 214.8(CO), 158.5(- C_6H_5), 132.4(- C_6H_5), 131.3(- C_6H_5), 129.0(- C_6H_5), 121.3(-CC-Ph), 95.0(-CC-Ph), 74.7(- OCH_2CH_3), 14.3(- OCH_2CH_3); MS(EI) m/e 325(M^+ , 6.0), 270 (25), 242(20), 214(50), 185(12), 157(100), 95(14), 71 (19), 57(49), 44(75); HRMS(EI): m/e 325.9884(C_{15}H

$^{10}\text{O}_5\text{Fe}$ 의 이론치: 325.9877).

(CO)₄Fe=C(OEt)(CC-SiMe₃)(**1d**)와 열린 고리 1,3-diene의 반응. 착물 **1d**와 1,3-diene의 일반적인 반응 방법은 다음과 같다. 착물 **1d**가 녹아있는 THF 용액(5.0 ml/1.0 mmol 착물 **1d**)에 과량의 1,3-diene (40~50 당량)을 넣은 다음 반응 온도를 50°C로 유지시키면서 교반한다. TLC로 반응의 진행 정도를 관찰하여 착물 **1d**의 소모를 확인한 후, vacuum line에서 남은 1,3-diene과 용매를 회수한다. 얻어진 조생성물은 hexane 또는 hexane과 EtOAc 혼합액을 용리액으로 택하여, silica gel을 사용한 관 크로마토그래피로 정제한다.

착물 **1d**와 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene의 반응. 착물 **1d**(130 mg, 0.404 mmol)와 2,3-dimethyl-1,3-butadiene(5.60 ml, 49.5 mmol)을 17시간 동안 반응시켜 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(hexane, $R_f=0.61$)로 정제하여 주황색 오일인 (η^3 -vinylcarbene)Fe(CO)₃ 착물 **2a**를 얻었다(92 mg, 57%).

mp (pentane-toluene 용액으로부터 -78°C에서 재결정): 52~53°C; IR(CHCl₃): ν_{CO} 2045(s), 1910(s), 1895(s); ¹H-NMR(C₆D₆): δ 4.39(dq, $J=10.3, 7.1$ Hz, 1H; -OCH₂CH₃), 4.17(dq, $J=10.3, 7.1$ Hz, 1H; -OCH₂CH₃), 2.65~2.55(bs, 3H; -C=C-CH₂-C-C_{carbene} and -C=C-CH₂-C-Si), 2.08(br d, $J=17$ Hz, 1H; -C=C-CH₂-C-C_{carbene}), 1.61(s, 3H; CH₃-C-CH₂-C-Si), 1.37(s, 3H; CH₃-C-C_{carbene}), 1.05(t, $J=7.2$ Hz, 3H; -OCH₂CH₃), 0.12(s, 9H; -Si(CH₃)₃); ¹³C-NMR(C₆D₆): δ 266.8(Fe=C), 214.8(CO), 125.6(CH₃C=CCH₃), 122.1(CH₃C=CCH₃), 76.8(C=C), 75.3(-OCH₂CH₃), 69.2(C=C), 36.5(C1), 33.2(C4), 18.6(CH₃C=CCH₃), 18.2(CH₃C=CCH₃), 14.1(-OCH₂CH₃), 0.4(-Si(CH₃)₃); MS(ESI): m/e 376(M⁺, 46), 348(89), 320(69), 248(100); 원소분석: C, 53.99%; H, 6.38%(C₁₁H₁₀O₆ SiFe의 이론치: C, 54.25%; H, 6.49%).

착물 **2a**의 산화로부터 Ethyl 4,5-Dimethyl-2-(trimethyl)silylbenzoate의 생성. Ethanol(2 ml)에 녹아있는 착물 **2a**(30 mg, 0.080 mmol)에 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (73.5 mg, 0.13 mmol)를 넣고 5분 동안 교반하였다. Hexane(20 ml×3)으로 추출한 후, 용매를 제거하여 얻어진 조생성물을 관 크로마토그래피(hexane : EtOAc = 8 : 1, $R_f=0.64$)로 정제하여 ethyl 4,5-dime-

thyl-2-(trimethyl)silylbenzoate를 오일 형태로 얻었다(20 mg, 100%).

IR(neat): $\nu_{\text{C=O}}$ 1705(s), $\nu_{\text{C-O}}$ 1120(s); ¹H-NMR(CDCl₃): δ 7.78(s, 1H; -CH-), 7.41(s, 1H; -CH-), 4.34(q, $J=7.1$ Hz, 2H; -OCH₂CH₃), 2.30(s, 3H; -CH₃), 2.28(s, 3H; -CH₃), 1.38(t, $J=7.1$ Hz, 3H; -OCH₂CH₃), 0.30(s, 9H; -Si(CH₃)₃); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ 168.4(-CO₂), 140.2(-C-Si), 139.4(-C-CH₃), 137.2(-C-CH₃), 136.9(-CH-), 133.9(C6), 131.3(-CH-), 60.8(-OCH₂CH₃), 19.9(-CH₃), 19.5(-CH₃), 14.4(-OCH₂CH₃), 0.35(-C-CO₂); MS(ESI): m/e 235(M⁻-15, 73.2), 207(100), 191(18.1), 161(4.3), 147(9.8), 133(6.0), 119(13.0), 105(5.5), 91(8.4), 84(27.2), 77(10.6), 43(12.9).

착물 **1d**와 isoprene의 반응. 착물 **1d**(119 mg, 0.370 mmol)와 isoprene(5.0 ml, 50 mmol)을 9시간 동안 반응시켜 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(hexane, $R_f=0.63$)로 정제하여 (η^3 -vinylcarbene)Fe(CO)₃ 착물 **2b**와 **2b'**의 혼합물(4 : 1)을 노란색 오일의 형태로 얻었다(64 mg, 44%).

mp (pentane-toluene 용액으로부터 -78°C에서 재결정): 53~55°C; IR(hexane): ν_{CO} 2040(s), 1965(s), 1940(s); ¹H-NMR(C₆D₆): 주이성질체 δ 5.02(broad d, $J=6.4$ Hz, 1H; -C=CH-), 4.45~4.33(m, 1H; -OCH₂CH₃), 4.30~4.08(m, 1H; -OCH₂CH₃), 2.60(broad s, 3H; -C=C-CH₂-C-C_{carbene} and -C=C-CH₂-C-Si), 2.25~2.00(m, 1H; -C=C-CH₂-C-C_{carbene}), 1.65(s, 3H; CH₃C=C-), 1.02(t, $J=7.0$ Hz, 3H; -OCH₂CH₃), 0.09(s, 9H; -Si(CH₃)₃); 부이성질체 5.50~5.45(m, 1H; -C=CH-), 4.45~4.33(m, 1H; -OCH₂CH₃), 4.20~4.08(m, 1H; -OCH₂CH₃), 2.70~2.50(m, 3H; -C=C-C_{carbene} and -C=C-CH₂-C-Si), 2.25~2.00(m, 1H; -C=C-CH₂-C-C_{carbene}), 1.41(s, 3H; CH₃C=C-), 1.04(t, $J=7.0$ Hz, 3H; -OCH₂CH₃), 0.10(s, 9H; -Si(CH₃)₃); ¹³C-NMR(C₆D₆): 주이성질체 δ 267.2(Fe=C), 214.9(CO), 134.3(CH₃C=CH-), 116.9(CH₃C=CH-), 75.7(-C=C-), 75.6(-OCH₂CH₃), 67.1(-C=C-), 34.6(-CH₂-), 27.5(-CH₂-), 22.9(CH₃C=CH-), 14.4(-OCH₂CH₃), 0.53(-Si(CH₃)₃); 부이성질체 267.4(Fe=C), 215.0(CO), 129.7(CH₃C=CH-), 121.0(CH₃C=CH-), 116.9(C2), 75.7(-C=C-), 75.6(-OCH₂CH₃), 67.4(-C=C-), 31.8(-CH₂-), 30.4(-CH₂-), 23.1(CH₃C=

CH-), 14.4(-OCH₂CH₃), 0.57(-Si(CH₃)₃); MS(ED): m/e 362(M⁺, 6.5), 334(35), 306(28), 278(6.0), 262(12), 234(62), 218(100), 149(17).

착물 1d와 2-Methyl-1,3-pentadiene의 반응. 착물 1d(119 mg; 0.370 mmol)와 2-methyl-1,3-pentadiene(4.0 ml, 35 mmol)을 9시간 동안 반응시켜 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(hexane, R_f=0.63)로 정제하여 (η³-vinylcarbene)Fe(CO)₃ 착물 2c와 2c'의 혼합물(4.4 : 1.0)을 주황색 오일의 형태로 얻었다(196 mg, 57%).

IR(CH₂Cl₂): ν_{CO} 2030(s), 1950(s), 1931(s); ¹H-NMR(C₆D₆): 주이성질체 δ 5.13(m, 1H; -C=CH-), 4.42~4.34(m, 1H; -OCH₂CH₃), 4.17~4.11(m, 1H; -OCH₂CH₃), 2.66(broad s, 2H; -C=C-CH₂-C-Si), 2.50~2.35(m, 1H; -C=C-CH-CH₃), 1.63(s, 3H; CH₃=C-), 1.12(d, J=7.0 Hz, 3H; -C=C-CHCH₃), 1.04(t, J=7.0 Hz, 3H; -OCH₂CH₃), 0.09(s, 9H; -Si(CH₃)₃); 부이성질체 4.80(bs, 1H; -C=CH-), 4.42~4.34(m, 1H; -OCH₂CH₃), 4.17~4.11(m, 1H; -OCH₂CH₃), 2.67(broad s, 1H; -C=C-CH-CH₃), 2.61(m, 2H; -C=C-CH₂-C-Si), 1.63(s, 3H; CH₃C=C-), 1.04(t, J=7.0 Hz, 3H; -OCH₂CH₃), 0.86(d, J=6.8 Hz, 3H; -C=C-CHCH₃), 0.07(s, 9H; -Si(CH₃)₃); ¹³C-NMR(C₆D₆): 주이성질체 δ 267.0(Fe=C), 214.7(CO), 132.9(CH₃C=CH-), 123.2(CH₃C=CH-), 79.0(-C=C-), 75.8(-OCH₂CH₃), 64.9(-C=C-), 34.1(-CHCH₃-), 33.8(-CH₂-), 33.0(CH₃C=CH-), 20.5(-CHCH₃-), 14.4(-OCH₂CH₃), 0.24(-Si(CH₃)₃); 부이성질체 269.0(Fe=C), 214.9(CO), 134.0(CH₃C=CH-), 124.4(CH₃C=CH-), 81.0(-C=C-), 75.7(-OCH₂CH₃), 64.9(-C=C-), 34.9(-CHCH₃-), 29.7(-CH₂-), 22.8(CH₃C=CH-), 18.3(-CHCH₃-), 14.4(-OCH₂CH₃), 0.42(-Si(CH₃)₃); MS(ED): m/e 376(M⁺, 66), 348(100), 320(56), 292(41), 279(42), 248(92), 232(95), 219(23), 177(35), 163(41).

착물 1d와 2,4-Dimethyl-1,3-pentadiene의 반응. 착물 1d(470 mg; 1.46 mmol)와 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene(3.0 ml; 23 mmol)을 4시간 동안 반응시켜 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(hexane, R_f=0.60)로 정제하여 (η³-vinylcarbene)Fe(CO)₃ 착물 2d를 얻었다(20 mg, 수율=3.2%).

¹H-NMR(C₆D₆): δ 4.89(t, J=1.2 Hz, 1H; -C=CH-),

4.33(dq, J=10.4, 7.1 Hz, 1H; -OCH₂CH₃), 4.03(dq, J=10.4, 7.1 Hz, 1H; -OCH₂CH₃), 2.70(bs, 2H; 2H; -C=C-CH₂-C-Si), 1.65(s, 3H; CH₃C=C-), 1.23(s, 3H; CH₃-C-CH₃), 0.99(s, 3H; CH₃-C-CH₃), 0.99(t, J=7.2 Hz, 3H; -OCH₂CH₃), 0.10(s, 9H; -Si(CH₃)₃).

착물 1d와 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadiene의 반응. 착물 1d(200 mg, 0.62 mmol)와 2-trimethylsilyloxy-1,3-butadiene(10 ml, 29 mmol)을 5시간 동안 반응시켜 얻은 조생성물을 관 크로마토그래피(triethylamine을 소량 섞은 hexane : EtOAc=100 : 1, R_f=0.60)로 정제하여 (η³-vinylcarbene)Fe(CO)₃ 착물 2e를 주황색 오일의 형태로 얻었다(74 mg, 29%).

IR(CHCl₃): ν_{CO} 2060(s), 1910(s), 1870(s); ¹H-NMR(C₆D₆): δ 4.57~4.54(m, 1H; -C=CH-), 4.39(dq, J=10.3, 7.3 Hz, 1H; -OCH₂CH₃), 4.14(dq, J=10.3, 7.3 Hz, 1H; -OCH₂CH₃), 2.97~2.88(m, 2H; -C=C-CH₂-C-C_{carbene} and -C=C-CH₂-C-Si), 2.92(dm, J=18 Hz, 1H; -C=C-CH₂-C-C_{carbene}), 2.31(dd, J=18, 0.5 Hz, 1H; -C=C-CH₂-C-Si), 1.03(t, J=7.1 Hz, 3H; -OCH₂CH₃), 0.18(s, 9H; -OSi(CH₃)₃), 0.07(s, 9H; -Si(CH₃)₃); ¹³C-NMR(C₆D₆): δ 266.6(Fe=C), 214.5(CO), 151.1(Si-O-C=CH), 96.7(Si-O-C=CH), 75.7(-OCH₂CH₃), 75.3(-C=C-), 65.1(-C=C-), 35.1(-CH₂-), 27.1(-CH₂-), 0.4(-OSi(CH₃)₃), 0.2(-Si(CH₃)₃); MS(ED): m/e 436(M⁺, 64), 408(35), 380(20), 296(11), 256(11), 252(9), 218(25), 166(63), 136(68), 122(65), 106(51), 84(100).

착물 1d와 1-Trimethylsilyloxy-1,3-butadiene의 반응. 착물 1d(145 mg, 0.45 mmol)와 1-trimethylsilyloxy-1,3-butadiene(2.0 ml, 11 mmol)을 5시간 동안 반응시켜 얻은 반응 조생성물을 관 크로마토그래피(triethylamine을 소량 섞은 hexane, R_f=0.29)로 정제하여 (η³-vinylcarbene)Fe(CO)₃ 착물 2f를 노란색 오일의 형태로 얻었다(30 mg, 18%).

IR(C₆D₆): ν_{CO} 2030(s), 1955(s), 1935(s); ¹H-NMR(C₆D₆): δ 5.72~5.69(m, 1H; -CH₂CH=CH-CH-O-Si), 5.29~5.25(dm, J=10.1 Hz, 1H; -CH₂CH=CH-CH-O-Si), 4.80~4.78(m, 1H; -CH₂CH=CH-CH-O-Si), 4.47(dq, J=10.4, 7.1 Hz, 1H; -OCH₂CH₃), 4.18(dq, J=10.4, 7.1 Hz, 1H; -OCH₂CH₃), 2.76(dm,

$J=8.1$ Hz, 1H; $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-\text{Si}$), 2.53~2.43 (dm, $J=8.1$ Hz, 1H; $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-\text{Si}$), 1.10(t, $J=7.2$ Hz, 3H; $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 0.27(s, 9H; $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 0.07(s, 9H; $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); MS(EI): m/e 436(M^+ , 1.9), 408(4.8), 380(4.0), 352(15), 323(19), 295(25), 240(38), 145(69), 130(60), 73(85), 57(100), 43(19).

결과 및 고찰

철 알킨일카르벤 착물 유도체(1)의 합성은 alkynyllithium과 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 의 반응에서 생성된 아실 음이온 착물을, 친전자체가 산소에 결합하는 선택성을 높이는 역할을 하는 것으로 알려진 HMPA로 처리한 다음, EtOSO_2F 와 반응시킴으로써 달성할 수 있었다. 합성한 착물 1a~e의 구조는 IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 등에 의한 분석으로 추정할 수 있었다. IR spectra에서 탄소-탄소 삼중결합 신축에 해당하는 흡수띠와 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 부분을 설명할 수 있는 카르보닐 신축에 해당하는 4개의 흡수띠를 $2,200\sim 1,920\text{ cm}^{-1}$ 영역

Table 1. Yields and typical spectroscopic data of iron alkynylcarbene complexes

Complex	IR, cm^{-1}		$^{13}\text{C-NMR}$, ppm		Yield ^a %
	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\text{C}_{\text{carbene}}$	$\text{C}=\text{C}$	
1a	2180(w)	2050(s) 1995(w) 1975(s) 1960(vs);	286.6	88.1 133.1	44
1b	2200(w)	2070(s) 1025(w) 1985(s) 1960(vs);	286.5	88.0 135.2	53
1c	2200(w)	2070(s) 2040(w) 1965(s) 1920(vs);	286.5	86.8 138.5	90
1d	2200(w)	2090(s) 2040(w) 1990(s) 1970(vs);	280.8	107.3 132.5	83
1e	2190(w)	2060(s) 2040(w) 1975(s) 1940(vs);	280.5	95.9 121.3	15 ^b

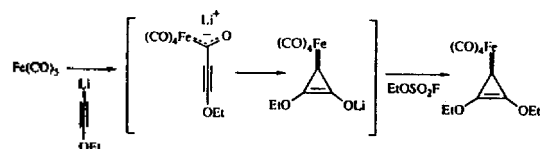
^aYields after column chromatography. ^b75% purity based on $^1\text{H-NMR}$.

에서 관찰하였고, $^{13}\text{C-NMR}$ spectra에서는 특징적으로 매우 낮은 장 영역의 화학적 이동값을 갖는 카르벤 탄소의 공명 봉우리¹²를 280 ppm 근처에서 관찰하였다(Table 1).

착물 1의 수율과 안정성은 치환기에 크게 좌우되는 결과를 얻었다. 치환기의 입체적 크기가 상대적으로 작은 *n*-프로필기(1a)나 시클로헥실기(1b)를 치환기로 가진 경우, *t*-부틸기(1c)나 트리메틸실릴기(1d)가 결합된 유도체에 비해 수율이 낮았고, 특히 페닐기(1e)의 영향은 0°C에서 용매를 제거하는 과정에서 자체 반응에 의한 점진적인 분해가 일어나는 결과를 주었다(Table 1).

한편, 전자 주기 치환기인 에톡시기를 가진 유도체의 합성 시도에서는 알킨일카르벤 착물 대신, 아실 음이온 착물이 자리 옮김 과정¹³을 거친 후 O-ethylation이 일어나 생성된(diethoxycyclopropenyliene) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 착물(3)을 84%의 수율로 얻었다(Scheme 2).

트리메틸실릴기 이외의 치환기를 가진 알킨일카르벤 착물과 열린 고리 1,3-디엔의 반응에서는 착물 자체의 점진적인 분해만 관찰되었지만, 50°C에서 진행된 착물 1d와의 반응에서는 1:1 첨가생성물이 얻어졌다. 대표적으로 2,3-디메틸부타디엔과의 반응 생성물(2a)을 분석한 분광학적 자료를 살펴보면 다음과 같다: 적외선 스펙트럼에서 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 부분의 카르보닐 신축에 해당하는 강한 흡수띠가 2045, 1910, 1895 cm^{-1} 에서 나타나고, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 에톡시기의 2개의 메틸렌 양성자가 부분 입체 이성질성 자리에 있음을 알 수 있으며, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에서는 266.8, 214.8, 125.6, 122.1, 76.8, 그리고 69.2 ppm에서 4차 탄소들의 공명 봉우리가 관찰되는데, 앞의 두 개는 각각 카르벤 탄소(266.8 ppm)와 철에 배워진 카르보닐기(214.8 ppm)에 해당하는 것으로 해석하였고, 중간 두 개는 탄소-탄소 이중결합의 존재를 나타내며, 나머지 두 개는 중심 금속에 배워져 있는 탄소-탄소 이중결합의 탄소



Scheme 2

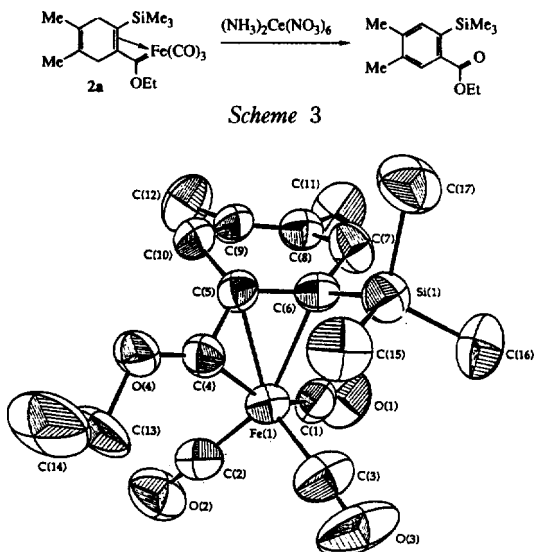


Fig. 1. Structure of one of the two crystallographically independent molecules of **2a** of which structures are nearly identical. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

들에 대응하는 것으로 추정하였다.

한편, 착물 **2a**를 $(\text{NH}_3)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 로 산화시켜 얻은 생성물이 4,5-디메틸-2-(트리메틸)실릴벤조산 에틸임을 확인함으로써, 착물 **2a**의 구조가 [2+4]-고리화 첨가 반응에 의해 형성된 6각 고리를 포함하고 있음을 알 수 있었다(Scheme 3).

착물 **2a**의 최종적인 구조는 X-선 결정학에 의해 밝혀졌다(Fig. 1): 철-카르벤 탄소간 거리는 일반적인 철 η^1 -카르벤 착물¹⁴의 경우보다 상당히 짧으며, C(4)-C(5)간의 거리도 보통의 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ 단일 결합보다 짧다. 한편, C(4)-C(5)간의 거리는 일반적인 탄소-탄소 이중결합¹⁵보다 길어 철에 배워된 특성을 보여 준다. 따라서, 이러한 구조의 착물 **2a**는 비닐기가 철에 강하게 배워된 η^3 -비닐카르벤 착물¹⁶로 해석되며, 착물 **2a**의 생성은, 알킬인카르벤 착물의 탄소-탄소 삼중결합과 1,3-디엔 사이에 [2+4]-고리화 첨가 반응이 일어난 후, 카르보닐기 이탈과 병행된, 카르벤 탄소에 인접한 탄소-탄소 이중결합의 배위가 진행되는 경로를 따르는 것으로 설명할 수 있다.

1,3-디엔의 치환기가 반응에 미치는 효과를 알아보기 위해 Table 6에 나타난 8종의 1,3-디엔과의 반응 생성물을 분석하였다. 착물 **2a**의 구조에서 예

Table 2. Crystallographic data for **2a**

formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{SiFe}$
f. w.	376.31
space group	P1 (#2)
<i>a</i> , Å	10.455(3)
<i>b</i> , Å	13.179(3)
<i>c</i> , Å	15.134(5)
α , deg	78.20(2)
β , deg	86.80(2)
γ , deg	80.07(2)
vol, Å ³	2010(1)
Z	4
temp, °C	25
<i>d</i> (calcd), g/cm ³	1.240
$\lambda(\text{MoK}\alpha_1)$, Å	0.70926
monochromator	graphite
linear abs. coeff., cm ⁻¹	8.2
crystal size, mm	0.3×0.35×0.2
take-off angle, deg	2.0
scan mode	$\omega/2\theta$
ω -scan width, deg	0.8+0.34 tan θ
2 θ limits, deg	46
weighting scheme	$w = 4(F_o)^2 / [\rho(F_o)^2]^2$
No. of unique data	5571
No. of unique data with $F_o^2 > 3\rho(F_o^2)$	2751
No. of variables	415
<i>R</i>	0.050
<i>R_w</i>	0.054

상할 수 있는 바와 같이, [2+4]-고리화 첨가 반응의 위치 선택성은 입체적으로 매우 큰 트리메틸실릴기의 입체 장애를 피하는 방향으로 결합이 이루어지며, 이러한 입체 장애를 피할 수 없는 2,5-디메틸-2,4-부타디엔이나 1,4-디메틸-1,3-부타디엔의 경우에는 첨가 생성물이 관찰되지 않았다. 1-트리메틸실릴옥사-1,3-부타디엔의 반응에서는 이러한 위치 선택성과 함께 카르벤기의 입체 장애로 인해 β -이성질체(**2f**)만 생성되는 입체 선택성이 관찰되었다. 2-메틸-1,3-펜타디엔의 반응에서도 이러한 입체 선택성을 보여 β -이성질체(**2c**)가 주생성물로 주어지는 결과를 보였으며, 카르벤기의 입체 장애를 피할 수 없는 2,4-디메틸-1,3-펜타디엔의 첨가 반응은 매우 낮은 수율로 착물 **2d**를 생성함을 보였다. 한편, 이소프렌 또는 2-트리메틸실릴옥사-1,3-부타디엔의 반응은, 지금까지 알려진 1,3-디엔과 알켄의 Diels-Alder 반응에서

Table 3. Positional and equivalent isotropic thermal parameters for 2a

Atom	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)^e$
Fe1	0.6665(1)	0.69640(9)	0.12274(8)	4.62(3)
Si1	0.7190(2)	0.7715(2)	-0.0991(2)	5.12(6)
O1	0.5361(7)	0.5132(5)	0.1310(5)	8.9(2)
O2	0.6654(7)	0.6739(6)	0.3181(4)	8.6(2)
O3	0.9349(6)	0.5965(6)	0.0967(5)	10.8(2)
O4	0.6749(5)	0.9227(4)	0.1258(4)	5.5(1)
C1	0.5864(8)	0.5840(6)	0.1289(6)	5.8(2)
C2	0.6662(8)	0.6839(7)	0.2405(6)	5.6(2)
C3	0.8289(9)	0.6343(7)	0.1043(6)	6.7(3)
C4	0.6568(7)	0.8376(6)	0.1011(5)	4.7(3)
C5	0.5516(7)	0.8313(6)	0.0481(5)	4.3(2)
C6	0.5845(7)	0.7629(6)	-0.0126(5)	4.4(2)
C7	0.4696(8)	0.7195(7)	-0.0442(6)	5.7(2)
C8	0.3465(8)	0.7317(6)	0.0113(6)	5.2(2)
C9	0.3189(7)	0.8049(6)	0.0605(5)	4.8(2)
C10	0.4126(8)	0.8769(6)	0.0683(5)	5.1(2)
C11	0.2548(9)	0.6602(8)	-0.0042(8)	8.7(3)
C12	0.1941(9)	0.8260(8)	0.1142(8)	8.3(3)
C13	0.7767(9)	0.9125(7)	0.1903(6)	7.3(2)
C14	0.831(1)	1.0077(9)	0.1730(9)	13.1(4)
C15	0.8524(8)	0.8375(7)	-0.0701(6)	6.7(3)
C16	0.784(1)	0.6402(8)	-0.1251(7)	7.6(3)
C17	0.644(1)	0.8586(9)	-0.2037(6)	7.9(3)
Fe2	0.3071(1)	0.8326(1)	0.45442(9)	5.40(3)
Si2	0.1734(3)	0.7259(2)	0.6476(2)	5.55(6)
O5	0.0882(8)	0.9010(8)	0.3309(5)	13.4(3)
O6	0.4948(9)	0.9091(8)	0.3207(6)	15.6(3)
O7	0.2577(9)	1.0056(5)	0.5496(6)	12.1(3)
O8	0.5479(5)	0.6886(4)	0.5287(4)	6.0(2)
C18	0.171(1)	0.8769(8)	0.3772(7)	7.9(3)
C19	0.418(1)	0.8797(9)	0.3724(8)	10.5(4)
C20	0.272(1)	0.9365(7)	0.5121(7)	7.4(3)
C21	0.4262(7)	0.7271(6)	0.5104(5)	5.0(2)
C22	0.3312(7)	0.6668(6)	0.4959(5)	4.4(2)
C23	0.2080(7)	0.7056(6)	0.5306(5)	4.7(2)
C24	0.0954(8)	0.6714(7)	0.4855(6)	6.5(2)
C25	0.1266(8)	0.6392(7)	0.3979(6)	6.1(2)
C26	0.2441(9)	0.5999(7)	0.3750(6)	5.9(2)
C27	0.3543(8)	0.5851(7)	0.4403(6)	6.0(2)
C28	0.006(1)	0.6546(9)	0.3402(8)	10.7(3)
C29	0.2854(1)	0.5630(8)	0.2890(7)	8.5(3)
C30	0.6362(9)	0.7650(8)	0.5242(8)	8.5(3)
C31	0.744(1)	0.719(1)	0.576(1)	15.1(5)
C32	0.3189(9)	0.7427(8)	0.7062(6)	7.7(3)
C33	0.038(1)	0.8368(8)	0.6522(7)	7.8(3)
C34	0.119(1)	0.6038(9)	0.7135(7)	9.2(3)

$$^e B_{eq} = 8/3\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_k$$

Table 4. Bond distances (Å) for 2a

Fe1-C1	1.807(9)	Fe2-C18	1.83(1)
Fe1-C2	1.756(9)	Fe2-C19	1.75(1)
Fe1-C3	1.789(9)	Fe2-C20	1.75(1)
Fe1-C4	1.809(8)	Fe2-C21	1.803(7)
Fe1-C5	2.118(7)	Fe2-C22	2.210(7)
Fe1-C6	2.215(7)	Fe2-C23	2.210(8)
Si1-C6	1.872(8)	Si2-C23	1.851(9)
Si1-C15	1.88(1)	Si2-C32	1.87(1)
Si1-C16	1.86(1)	Si2-C33	1.87(1)
Si1-C17	1.878(9)	Si2-C34	1.87(1)
O1-C1	1.14(1)	O5-C18	1.11(1)
O2-C2	1.16(1)	O6-C19	1.15(1)
O3-C3	1.15(1)	O7-C20	1.15(1)
O4-C4	1.30(1)	O8-C21	1.311(9)
O4-C13	1.45(1)	O8-C30	1.47(1)
O4-O5	1.42(1)	O21-C22	1.43(1)
O5-C6	1.40(1)	O22-C23	1.42(1)
O5-C10	1.52(1)	O22-C27	1.48(1)
O6-C7	1.55(1)	O23-C24	1.57(1)
O7-C8	1.50(1)	O24-C25	1.48(1)
O8-C9	1.32(1)	O25-C26	1.31(1)
O8-C11	1.51(1)	O25-C28	1.53(1)
O9-C10	1.50(1)	O26-C27	1.52(1)
O9-C12	1.52(1)	O26-C29	1.50(1)
O13-C14	1.44(1)	C30-C31	1.39(2)

와 같은 위치 선택성¹⁷을 보여, 카르벤기에 대해 para-위치로 치환기가 배향된 생성물(2b, 2e)이 주 생성물로 얻어졌다.

본 논문은 새로운 금속 카르벤 착물인 철 알킬 일카르벤 착물(1)의 합성과 열린고리 1,3-디엔에 대한 반응성을 연구한 결과를 기술하였다. 알킬일카르벤 착물에서 카르벤 작용기의 반응성은 일반적인 알킬카르벤 착물에 비해 낮아지고 카르벤 탄소에 인접한 알킬 작용기의 반응성은 보통의 알킬보다 증가해, 열린 고리 1,3-디엔은 알킬일기와 반응하는 것을 관찰하였다. 그러나 보고된 크롬 유사체의 반응성¹⁸과는 달리, 반응의 진행이 단순한 [2+4]-고리화 첨가 반응에서 그치는 것이 아니라, 카르벤 탄소에 인접한 탄소-탄소 이중결합의 배위를 수반한 카르보닐 리간드의 이탈 반응을 거쳐, η³-비닐카르벤 착물(2)이 생성됨을 착물 1e와 2,3-디메틸-1,3-디엔의 반응 생성물(2a)에 대한 X-선 결정학으로 알 수 있었다.

Table 5. Bond angles ($^{\circ}$) for **2a**

C1-Fe1-C2	93.3(4)	C18-Fe2-C19	92.7(5)
C1-Fe1-C3	98.2(4)	C18-Fe2-C20	96.0(5)
C1-Fe1-C4	148.7(4)	C18-Fe2-C22	149.0(4)
C1-Fe1-C5	109.2(3)	C18-Fe2-C22	109.4(4)
C1-Fe1-C6	89.4(3)	C18-Fe2-C23	90.6(4)
C2-Fe1-C3	99.8(4)	C19-Fe2-C20	101.0(5)
C2-Fe1-C4	93.9(4)	C19-Fe2-C21	93.3(4)
C2-Fe1-C5	117.3(3)	C19-Fe2-C22	115.5(4)
C2-Fe1-C6	153.0(3)	C19-Fe2-C23	151.9(5)
C3-Fe1-C4	110.4(4)	C20-Fe2-C21	112.6(4)
C3-Fe1-C5	131.3(3)	C20-Fe2-C22	133.5(4)
C3-Fe1-C6	106.4(4)	C20-Fe2-C23	106.4(4)
C4-Fe1-C5	41.4(3)	C21-Fe2-C22	41.6(4)
C4-Fe1-C6	71.1(3)	C21-Fe2-C23	70.7(3)
C5-Fe1-C6	37.7(3)	C22-Fe2-C23	38.1(8)
C6-Si1-C15	114.1(4)	C23-Si2-C32	113.7(4)
C6-Si1-C16	111.0(4)	C23-Si2-C33	111.5(4)
C6-Si1-C17	105.7(4)	C23-Si2-C34	107.1(5)
C15-Si1-C16	111.4(4)	C32-Si2-C33	110.9(5)
C15-Si1-C17	105.6(5)	C32-Si2-C34	106.0(5)
C16-Si1-C17	108.5(5)	C33-Si2-C34	107.2(5)
C4-O4-C13	117.1(6)	C21-O8-C30	116.5(6)
Fe1-C1-O1	178.6(8)	Fe2-C18-O5	178(1)
Fe1-C2-O2	178.8(9)	Fe2-C19-O6	178(1)
Fe1-C3-O3	176(1)	Fe2-C20-O7	175(1)
Fe1-C4-O4	150.7(6)	Fe2-C21-O8	149.2(6)
Fe1-C4-O5	81.1(5)	Fe2-C21-C22	81.3(4)
O4-C4-C5	124.1(6)	O8-C21-C22	124.6(7)
Fe1-C5-C4	57.5(4)	Fe2-C22-C21	57.1(4)
Fe1-C5-C6	74.9(4)	Fe2-C22-C23	74.3(4)
Fe1-C5-C10	127.4(5)	Fe2-C22-C27	129.2(5)
C4-C5-C6	113.6(6)	C21-C22-C23	111.1(7)
C4-C5-C10	122.6(7)	C21-C22-C27	124.0(6)
C6-C5-C10	122.8(7)	C23-C22-C27	124.3(7)
Fe1-C6-Si1	109.6(7)	Fe2-C23-Si2	109.5(4)
Fe1-C6-C5	67.4(4)	Fe2-C23-C22	67.6(4)
Fe1-C6-C7	120.1(5)	Fe2-C23-C24	119.4(5)
Si1-C6-C5	124.8(6)	Si2-C23-C22	125.4(6)
Si1-C6-C7	112.2(6)	Si2-C23-C24	115.0(5)
C5-C6-C7	115.5(6)	C22-C23-C24	111.8(7)
C6-C7-C8	115.7(7)	C22-C27-C26	110.5(7)
C7-C8-C9	122.2(8)	C23-C24-C25	116.2(7)
C7-C8-C11	112.6(8)	C24-C25-C26	122.6(8)
C9-C8-C11	124.9(8)	C24-C25-C28	112.4(7)
C8-C9-C10	121.6(7)	C26-C25-C28	125.1(9)
C8-C9-C12	125.3(8)	C25-C26-C27	119.7(8)
C10-C9-C12	113.0(8)	C25-C26-C29	126.6(9)
C5-C10-C9	112.7(7)	C27-C26-C29	113.6(7)
O4-C13-C14	108.7(7)	O8-C30-C31	109.4(9)

Table 6. Products in the reactions of **2a** with 1,3-dienes

1,3-Diene	Products	Yield, % (isomeric ratio)
		57%
		44%(4 : 1)
		57%(4.4 : 1.0)
		3.2%
		29%
		18%
		0%
		0%

알킨에 결합된 치환기의 전기적 성질은 알킨일카르벤 착물의 형성과 반응성에 커다란 영향을 미친다: 전자 주기 성질을 가진 에톡시기의 경우 알킨일카르벤 착물 대신 (diethoxycyclopropenylidene)Fe(CO)₃ 착물(3)이 생성되었으며, 전자 끌기 성질을 가진 페닐기의 경우 생성된 알킨일카르벤 착물 **1e**¹⁸가 진한 농도에서는 알킨일기와 카르벤 작용기 사이의 반응 때문에 짐작되는 분해가 관찰되었다.

본 연구는 1990년도 학술진흥재단 자유공모과제의 연구비와 생리분자과학연구센터의 석, 박사 과정 논문연구비에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. For reviews, see: (a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.*

- Int. Ed. Engl.*, **23**, 587~608 (1984); (b) "Advances in Metal Carbene Chemistry", U. Schbert, Ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, U.S.A., 1989; (c) W. D. Wulff, "Advances in Metal-Organic Chemistry", Vol. 1, L. S. Liebeskind, Ed., JAI Press, Greenwich, U.S.A., 1989.
2. (a) W. D. Wulff, B. A. Anderson, and A. T. Toole, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5458~5487 (1989); (b) W. D. Wulff and S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 503~505 (1985).
 3. (a) J. W. Herndon and L. A. McMullen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6854~6856 (1989); (c) J. W. Herndon and S. U. Tumer, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 295~296 (1989); (c) J. W. Herndon, S. U. Tumer, and W. F. K. Schnatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3334~3335 (1988).
 4. (a) B. A. Anderson, W. D. Wulff, and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8615~8617 (1990); (b) W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, and D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3642~3659 (1990); (c) T. A. Brandvold, W. D. Wulff, and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1645~1647 (1990); (d) K. H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, and H. G. Alt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 812~813 (1986); (e) W. D. Wulff, P. Tang, K. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, and S. R. Gilbertson, *Tetrahedron*, **41**, 5813~5832 (1985); (f) W. D. Wulff and D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6726~6727 (1983).
 5. (a) L. F. Katherine and W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6419~6420 (1990); (b) S. L. B. Wang and W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4550~4552 (1990); (c) F. Camps, A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, and J. M. Viñas, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2479~2482 (1990); (d) K. S. Chan and W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5229~5236 (1986); (e) K. H. Dötz and W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, **286**, C23 (1985); (f) W. D. Wulff and D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7565~7567 (1984).
 6. (a) V. Dragisich and W. D. Wulff, *Organometallics*, **9**, 2867~2870 (1990); (b) C. K. Murray, B. P. Warner, V. Dragisich, W. D. Wulff, and D. J. Rogers, *Organometallics*, **9**, 3142~3151 (1990).
 7. (a) M. F. Semmelhack and J. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 935~936 (1987); (b) M. F. Semmelhack and J. Park, *Organometallics*, **5**, 2550~2552 (1986); (c) M. F. Semmelhack, R. Tamura, W. Sfnchnatter, and J. Springer, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5363~5364 (1984); (d) M. F. Semmelhack and R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6750~6752 (1983); (e) M. F. Semmelhack and R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4099~4100 (1983).
 8. (a) Jaiwook Park, Sunhwa Kang, Dongmok Whang, and Kimoon Kim, *Organometallic*, **10**, 3413~3415 (1991); (b) Jaiwook Park, Wunhwa Kang, Dongmok Whang, and Kimoon Kim, *Organometallic*, **11**, 1738~1741 (1992).
 9. D. F. Shriver and M. A. Drezdson, "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds", 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1986.
 10. G. A. Olah, J. Nishimura, and Y. K. Mo, *Synthesis*, 661 (1973).
 11. M. E. Jung and C. A. McCombs, *Org. Syn. Coll.* Vol. VI, 445.
 12. H. Fischer and F. R. Kreissl, "Transition Metal Carbene Complexes", K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. L. Kreissel, U. Schubert, and K. Weiss, Eds., Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, U.S.A., 1984.
 13. K. N. Jareau, L. S. Hegedus, and F. W. Roepke, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4762~4765 (1989).
 14. (a) P. E. Riley, R. E. Davis, N. T. Allison, and W. M. Jones, *Inorg. Chem.*, **21**, 1321~1328 (1982); (b) G. Huttner, and W. Gartzke, *Chem. Ber.*, **105**, 2714~2725 (1972); (c) P. F. Findley and O. S. Mills, *J. Chem. Soc., A*, 1279~1285 (1969).
 15. "Tables of Interatomic Distances and Configuration of Molecules and Ions", L. E. Sutton, Ed., The Chemical Society, London, U.K. 1965.
 16. K. Nakatsu, T. Mistudo, H. Nakanishi, Y. Watanabe, and Y. Takegami, *Chem. Lett.*, 1447~1448 (1977).
 17. J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **6**, 16~33 (1967).
 18. Cyclopentadiene과 농축하지 않은 상태에서 반응을 시키면, 높은 수율로 첨가 생성물인 (η^3 : η^1 -allyl)iron(II) 착물이 얻어진다: see reference 8b.