

니켈 촉매를 이용한 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene과 Carbonyl 화합물의 Silylation 반응

孔永健* · 李廷賢
경기대학교 자연과학부 화학과
(2002. 1. 30 접수)

Nickel Catalyzed Silylation Reaction of Carbonyl Compounds with 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene

Young Kun Kong* and Junghyun Lee

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received January 30, 2002)

요 약. 니켈 촉매를 촉매로 사용한 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene [1]과 carbonyl 화합물 - benzaldehyde, 4-cyanobenzaldehyde, trimethylacetaldehyde, acetophenone과 benzophenone - 은 3-oxa-2,5-disilacyclo-1,1'-ferrocene을 생성하였다. 이와 대비되게 동일한 반응조건에서 화합물 [1]과 isobutyraldehyde의 반응에는 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene의 Si-H 결합에 2개의 aldehyde ligand가 이중 삽입된 생성물이 형성되었다.

주제어: 1,1'-비스디메틸실릴페로센, 실릴화 반응, 니켈촉매

ABSTRACT. The nickel-catalyzed reaction of 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene [1] with carbonyls such as benzaldehyde, 4-cyanobenzaldehyde, trimethylacetaldehyde, acetophenone, and benzophenone afforded 3-oxa-2,5-disilacyclo-1,1'-ferrocene. In contrast, the reaction of [1] with isobutyraldehyde under the same reaction condition yielded the diinsertion products formed via the insertion of two aldehyde ligands into the Si-H bond of 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene.

Keywords: 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene, silylation, Ni catalyst

서 론

유기규소 화합물은 탄화수소 화합물과 규소의 특성을 지닌 화합물이므로 신소재 재료, 규소 의약품, 규소 고분자 등 다양한 응용성 측면에서 큰 관심이 집중되고 있다. 유기규소 화합물의 규소-탄소간의 결합 생성을 위하여 실릴화 반응에 대한 연구가 진행되고 있으며, 특히 10족 금속 착화합물²⁻⁸을 촉매로 이용하여 불포화 유기 화합물에 대한 이중 실릴화 반응은 지난 20여년 동안 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 니켈 촉매는 규소기를 가진 선형 화합물의 이중실릴화 반응의 반응성이 우수한 촉매로 알려져 있다. Sakurai,⁹ West,¹⁰ Eaborn,¹¹

Tanaka,¹² Fink¹³ 등에 의하여 이중실릴화 반응이 활발히 연구되고 있으며, 최근 Ishikawa 연구진에서 alkenes,¹⁴ alkynes,^{15,16} arenes,^{17,18} aldehydes¹⁹의 불포화 화합물의 이중 실릴화 반응을 통한 고리화합물 생성에 대하여 보고하였다. 특히, 2000년 Ko 연구진^{20,21}에서도 Ni(PEt₃)₄ 촉매 하에서 *o*-bis(dimethylsilyl)carborane과 alkynes과의 이중실릴화 반응에서 반응 중간체인 [*o*-(SiMe₂)₂C₂B₁₀H₁₀]-Ni(PEt₃)₂ 착화합물을 분리하여 반응 메커니즘을 제시하였다. 이중 실릴화 반응에서 carborane의 silyl 작용기 그룹은 탄소-탄소간의 거리에 비하여 탄소-탄소간의 거리가 먼 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene에서도 이중 실릴화 반응이 진행 일어나는지에 대한 관심이 집중되었다.

그래서, 본 연구에서는 샌드위치 화합물인 페로센에 실릴기가 치환된 화합물을 출발물질로 하여 니켈 촉매를 이용하여 aldehydes와 ketones의 이중실릴화 반응에 대한 연구를 하였다.

실험방법

시약 및 기기. 반응 용매로 사용된 toluene, *m*-hexane 은 sodium benzophenone으로 건조시킨 후 증류하여 사용하였고, ferrocene은 Aldrich사에서 구입하여 승화시켜 정제하여 사용하였다. Bis(1,5-cyclooctadiene)-nickel(0)은 Strem사에서, triethylphosphine(1.0 M 용액 in THF), dimethylchlorosilane, *n*-butyllithium(2.0 M 용액 in cyclohexane), TMEDA(tetramethylethylenediamine), aldehydes, ketones 화합물들은 Aldrich Co.에서 E.P급을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다. 모든 실험은 건조된 질소 분위기에서 standard Schlenk technique를 이용하여 수행하였다. 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)은 Bruker Avance 600(¹H-NMR: 600 MHz, ¹³C-NMR: 150.9 MHz)을 사용하였고 chemical shift는 CDCl₃(¹H: δ 7.260, ¹³C: δ 77.160)를 기준으로 δ 값으로 표기하였다. 적외선 흡수 스펙트럼은 JASCO IR 810 Spectrometer를 사용하였으며, 질량 분석 스펙트럼은 Hewlett Packard 5890 Series II Gas chromatography 5791 Mass Selective Detector를 사용하였다. Column chromatography는 충전제로 Merck silicagel 60(230~400 mesh ASTM)과 유리관(I.D.×O.D.×Length=25×30×500 mm)을 이용하였다.

1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene[1]의 합성

Rausch방법²²으로 ferrocenyl dianion을 합성하여 분리하지 않고 그대로 사용하였다. Ferrocene 1.5 g(8 mmol)과 TMEDA 2.4 mL(16 mmol)을 *n*-hexane 30 mL에 녹인 후, 0 °C에서 반응 용액에 *n*-BuLi 10 mL(20 mmol, 2.0 M soln. in cyclohexane)를 가하여 상온에서 15시간 교반 하면 dianion이 생성되었다. Dianion 용액에 천천히 dimethylchlorosilane 2.4 mL(22 mmol)을 가하고 12시간 상온에서 교반 시켰다. 반응 생성물을 여과하여 반응용매와 미반응 dimethylchlorosilane을 제거하여 검붉은색의 기름 같은 액체 [1]을 얻었다.

Yield: 87%; ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.44(d, ³J_{HH}=3.6Hz, 12H, Si-CH₃), 4.23(m, 4H, Cp), 4.43(m, 4H, Cp), 4.61(sept, ³J_{HH}=3.6Hz, 2H, Si-H); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ -2.90

(Si-CH₃), 68.20(CSi of Cp), 71.61, 73.73(Cp), GC/MS(M⁺, 상대적 세기): 302 (M⁺, 96), 287 (M⁺-CH₃, 40), 243 (M⁺-SiMe₂H, 100).

Benzaldehyde의 반응물[2]

Cundy 방법²³으로 tetrakis(triethylphosphine)nickel을 합성하여 분리하지 않고 그대로 사용하였다. -20 °C 상태에서 합성된 Ni 촉매 용액에 1,1'-bis(dimethylsilyl)-ferrocene[1] 8.6 mL(1.1 mmol, 0.13 M soln. in toluene)와 benzaldehyde 0.18 mL(1.78 mmol)을 가한 후 12시간 동안 환류교반 시켰다. 반응 생성물은 column chromatography(benzene:*m*-hexane=1:4)로 분리하여 R_f=0.5인 부분을 모아 감압 증류하면 검붉은 기름 같은 액체 [2]를 얻었다.

Yield: 75%; ¹H-NMR(CDCl₃): δ 0.33(s, 6H, Si-CH₃), 0.35(s, 6H, Si-CH₃), 0.45(s, 12H, Si-CH₃), 4.15(m, 4H, Cp), 4.34(m, 4H, Cp), 4.70(s, 1H, O-C-H), 7.27-7.38(m, 5H, Ph); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ -2.94(Si-CH₃), -1.09(Si-CH₃), 64.91(O-C-H), 68.46(CSi of Cp), 71.80, 73.60 (Cp), 126.68(*ortho*-C), 127.12(*para*-C), 128.30(*meta*-C), 141.05(*ipso*-C)(phenyl); GC/MS(M⁺, 상대적 세기): 408(M⁺, 100), 300(M⁺-C₆H₆O, 40), 285(M⁺-C₈H₈O, 50).

4-Cyanobenzaldehyde의 반응물[3]

화합물[2]와 유사한 방법으로 반응시켰고, 다만 4-cyanobenzaldehyde 0.13 g(1.0 mmol)을 toluene 5 mL에 녹여 가한 후, 110 °C에서 10시간 가열교반 하였다. 포화 생성물 용액을 column chromatography(benzene:*m*-hexane=1:4)로 R_f=0.3인 부분을 모아 감압증류하여 오렌지색 고체 [3]를 얻었다.

Yield: 60%; ¹H-NMR(CDCl₃): δ 0.30(s, 6H, Si-CH₃), 0.31(s, 6H, Si-CH₃), 0.44(s, 12H, Si-CH₃), 4.11(m, 4H, Cp), 4.29(m, 4H, Cp), 4.69(s, 1H, O-C-H), 7.35-7.38(m, 2H, Ph), 7.57-7.60(m, 2H, Ph); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ -2.93(Si-CH₃), -2.25(Si-CH₃), 0.28(Si-CH₃), 68.50(CSi of Cp), 71.40, 73.59(Cp), 127.93(*ortho*-C), 129.21(*para*-C), 134.31(*meta*-C)(phenyl); GC/MS(M⁺, 상대적 세기): 433 (M⁺, 100), 375 (M⁺-SiMe₂H, 4), 316 (M⁺-(SiMe₂H), 13).

Isobutyraldehyde의 반응물[4]

화합물[2] 합성방법과 동일하게 반응시켰고, 다만 isobutyraldehyde 0.14 mL(1.48 mmol)을 가한 후 15시간 환류 교반 하였다. 반응 생성물은 *m*-hexane 용리액으로 column chromatography로 R_f=0.3인 부분을 모아 감압증류하여 기름 같은 검붉은 액체 [4]를 얻었다.

Yield: 74%; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.29(s, 12H, Si-CH₃), 0.76(d, $^3J_{\text{HH}}=6.7\text{Hz}$, 12H, CH), 1.63(m, 2H, CH), 3.23(d, $^3J_{\text{HH}}=6.6\text{Hz}$, 2H, O-CH), 4.04(m, 4H, Cp), 4.23(m, 4H, Cp); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ -1.05(Si-CH₃), 19.28(CH), 30.90(CH), 69.76(CSi of Cp), 71.95, 73.52(Cp); GC/MS(M⁺, 상대적 세기): 446(M⁺, 100), 374(M⁺-C₈H₈O, 10), 300(M⁺-C₈H₈O, 20).

Trimethylacetaldehyde의 반응물[5]

앞에서 언급한 방법과 유사하게 반응시켰고, 다만 trimethylacetaldehyde 0.16 ml (1.48 mmol)을 가한 후 14시간 동안 환류 교반시켰다. *n*-hexane 용리액을 사용하여 반응 생성물을 column chromatography로 R_f=0.6인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 점액은 액체 [5]를 얻었다.

Yield: 62%; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.31(s, 6H, Si-CH₃), 0.36(s, 6H, Si-CH₃), 0.85(s, 9H, CH₃), 3.22(d, 1H, O-CH), 4.13(m, 4H, Cp), 4.33(m, 4H, Cp); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ -2.84(Si-CH₃), -1.02(Si-CH₃), 26.52(CH₃), 71.78, 73.90(Cp); GC/MS(M⁺, 상대적 세기): 388(M⁺, 100), 302(M⁺-C₈H₈O, 30), 243(M⁺-C₈H₈O-SiMe₃, 40).

Acetophenone의 반응물[6]

앞에서 언급한 반응과 동일한 조건이나 acetophenone의 경우에만 0.16 ml (1.33 mmol)을 가한 후 20시간 환류 교반 하였다. 반응 생성물은 column chromatography (benzene:*n*-hexane=1:1)로 R_f=0.6인 부분을 모아 감압 증류하여 점액은 액체 [6]를 얻었다.

Yield: 40%; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.25(s, 9H, Si-CH₃), 0.26(s, 3H, Si-CH₃), 1.32(s, 3H, CH₃), 4.07(m, 4H, Cp), 4.36(m, 4H, Cp) 7.13-7.24(m, 5H, Ph); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ -2.94, -0.63, -0.17(Si-CH₃), 26.87(CH₃), 70.89, 71.95(Cp), 125.43, 126.90, 129.15, 146.50(Ph); GC/MS (M⁺, 상대적 세기): 420(M⁺, 100), 316(M⁺-C₈H₈, 20), 300(M⁺-C₈H₈, 40).

Benzophenone의 반응물[7]

Benzophenone 0.16 g (0.88 mmol)을 toluene 5 ml에 녹여 가한 후 14시간 환류 교반 시킨 것외는 앞선 반응과 동일한 조건이며, 반응 생성물은 column chromatography (ethylacetate:*n*-hexane=1:4)로 R_f=0.5인 부분을 모아 감압 증류하여 주황색 고체 [7]를 얻었다.

Yield: 45%; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.21(s, 9H, Si-CH₃), 0.25(s, 3H, Si-CH₃), 4.35(m, 4H, Cp), 4.45(m, 4H, Cp) 7.10-7.37(m, 10H, Ph); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ -3.00, -0.48, 0.26, 1.15(Si-CH₃), 76.41, 76.69(Cp), 126.67, 126.73,

127.10, 127.71, 128.24, 128.64, 143.93, 144.84(Ph); GC/MS(M⁺, 상대적 세기): 482(M⁺, 100), 316(M⁺-C₁₅H₁₀, 20), 300(M⁺-C₁₅H₁₀O, 40).

결과 및 고찰

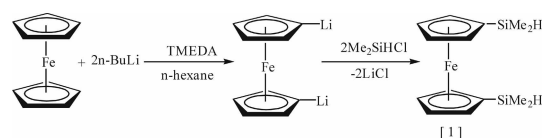
1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene의 합성. Ferrocene계의 이중 실릴화에 대한 연구는 1992년 Manners 연구진²⁾에서 이중 작용기의 유기규소 화합물로 ferrocenyldisilane을 합성하였으나, ferrocenyldisilane 합성의 반응은 여러 단계로 일어나며 수율이 좋지 않은 것으로 보고되었다. 그래서 여러 반응 단계와 낮은 수율을 개선하기 위하여 Rausch 연구진³⁾의 방법으로 ferrocenyldianion을 만든 후, 그 상태에서 2당량의 dimethylchlorosilane 첨가하여 염 제거 반응을 시켰다(Scheme 1). 그래서 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene은 87%의 높은 수득률로 2단계 반응으로 개선 시킬 수 있었다.

생성 화합물 [1]의 특징적인 스펙트럼을 살펴보면, $^1\text{H-NMR}$ 에서 Si-CH₃ 피크가 0.44 ppm에서 인접한 수소의 영향으로 doublet($^3J_{\text{HH}}=3.6\text{Hz}$)으로 나타났고, 출발 물질 페로센의 cyclopentadienyl(Cp) 고리는 4.16 ppm에서 singlet인데 비해 생성물의 Cp 고리는 α -C와 β -C에 붙어있는 수소에 의해 4.23 ppm과 4.43 ppm에서 multiplet으로, Si-H 피크는 4.63 ppm에서 CH₃의 영향으로 septet($^3J_{\text{HH}}=3.6\text{Hz}$)로 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서 분자이온 피크가 302(M⁺)로 나타났고, 287(M⁺-CH₃), 243(M⁺-SiMe₃)등의 조각 이온을 확인할 수 있었다.

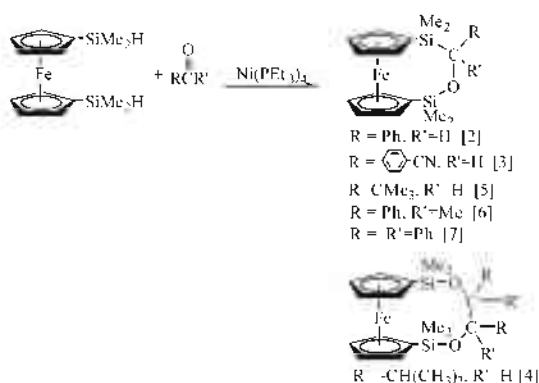
Ni(PEt₃)₄ 촉매를 이용한 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene과 carbonyl compound의 반응

1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene과 carbonyl 화합물의 silylation 반응은 Scheme 2와 같이 단일 삽입되거나 이중삽입 된 반응생성물이 얻어졌다.

1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene과 benzaldehyde의 이중 실릴화 반응에서 생성된 화합물 [2]는 단일 삽입된 화합물이다. $^1\text{H-NMR}$ 에서 3종류의 Si-CH₃의 피크가 0.33, 0.35, 0.45 ppm에서 각각 singlet로 나타났고, Cp



Scheme 1. Synthesis of 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene.



Scheme 2. Nickel-catalyzed reaction of carbonyl compound with 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene.

의 피크가 4.15, 4.34 ppm에서 multiplet으로, 4.70 ppm에서 O-C-H 피크가 singlet로, phenyl 피크가 7.27-7.38 ppm에서 multiplet으로 각각 나타났다. ¹³C-NMR에서 Si-CH₃ 피크가 -2.94, -1.09 ppm에 나타났고, O-CH 피크가 64.91 ppm에서 Cp 피크는 68.46, 71.80, 73.60 ppm에서 phenyl 피크가 126.68(*ortho*-C), 127.12(*para*-C), 128.30(*meta*-C), 141.05(*ipso*-C) ppm에서 각각 나타났다. 그리고 GC/MS 스펙트럼에서 분자 이온 피크가 408(M⁺)에서 나왔고, 300(M⁺-C₇H₆O), 285(M⁺-C₈H₆O)의 조각 이온을 얻었다. 분석 결과로 이와 같은 화합물[2]임을 확인 할 수 있었다.

4-Cyanobenzaldehyde와의 이중 실릴화 반응의 경우 생성된 화합물[3]에서 ¹H-NMR은 Si-CH₃ 피크가 0.30, 0.31, 0.44 ppm에서 각각 singlet으로 나타났고, Cp의 피크가 4.11, 4.29 ppm에서 같은 적분 비로 multiplet으로 나왔고, O-CH 피크가 4.69 ppm에서 singlet, phenyl 피크가 7.34-7.60 ppm에서 multiplet으로 나왔다. ¹³C-NMR에서 Si-CH₃ 피크가 -2.93, -2.25, 0.20 ppm에서 Cp의 피크가 68.50, 71.40, 73.59 ppm에서 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서 분자 이온 피크는 433(M⁺)으로 나타났고, 375(M⁺-SiMe₂), 316(M⁺-SiMe₂)의 조각 이온을 확인할 수 있었다.

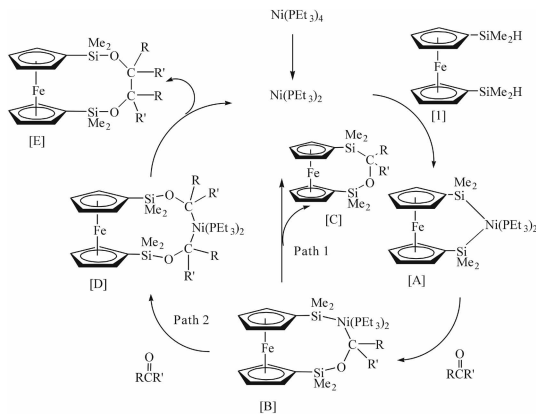
Isobutyraldehyde와 반응에서 생성된 화합물[4]의 경우 ¹H-NMR에서 Si-CH₃의 피크가 0.29 ppm에서 singlet으로 HC-(CH₃)₂의 피크가 인접한 CH의 영향으로 doublet(³J_{HH}=3.7 Hz)로, HC-(CH₃)₂의 피크가 1.63 ppm에서 multiplet으로 O-CH의 피크가 3.23 ppm에서 인접한 CH의 영향으로 doublet(³J_{HH}=3.7 Hz)로 나타났다. 또한 적분

비는 Si-CH₃:CH₂:CH:OCH:Cp:Cp=6:6:2:2:2:2로 나타났다. isobutyraldehyde가 이중 삽입된 형태임을 알 수 있었고, GC/MS 스펙트럼에서도 이중 삽입된 분자 이온 피크가 446(M⁺)으로 나타났고, 374(M⁺-C₇H₆O), 300(M⁺-C₈H₆O)의 조각 이온으로 이 화합물을 확인할 수 있었다.

Trimethylacetaldehyde의 이중 실릴화 반응의 경우 단일 삽입된 화합물과 이중 삽입된 화합물이 GC/MS spectrum으로 분석한 결과 각각 50%, 8%로 나타났는데, 단일 삽입된 화합물[5]이 주로 나타났다. NMR 분석에서는 주생성물인 단일 삽입된 화합물만 확인되었는데 ¹H-NMR에서 Si-CH₃ 피크가 0.31, 0.36 ppm에서 각각 singlet으로 나타났고, C(CH₃)₃ 피크가 0.85 ppm에서 singlet으로 O-CH 피크가 3.22 ppm에서 singlet으로 나타났고, Cp의 피크가 4.13, 4.33 ppm에서 각각 multiplet으로 나타났다. ¹³C-NMR에서 Si-CH₃ 피크가 -2.84, -1.02 ppm에서, Cp 피크가 71.78, 73.90 ppm에서 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서도 단일 삽입된 분자 이온 피크가 388(M⁺)으로 나타났고, 302(M⁺-C₇H₆O), 243(M⁺-C₈H₆O-SiMe₂)의 metastable한 조각 이온으로 이 화합물을 확인할 수 있었다.

Acetophenone과의 이중 실릴화 반응의 경우 생성된 화합물[6]에서 ¹H-NMR은 Si-CH₃ 피크가 0.25, 0.26 ppm에서 각각 singlet으로 나타났고, CH₃의 피크는 1.32 ppm에서 singlet으로, Cp의 피크가 4.07, 4.36 ppm에서 같은 적분 비로 multiplet으로 나왔고, phenyl 피크가 7.13-7.24 ppm에서 multiplet으로 나왔다. ¹³C-NMR에서 Si-CH₃ 피크가 -2.94, -0.63, -0.17 ppm에서, CH₃의 피크는 26.87 ppm에서 Cp의 피크가 70.89, 71.95 ppm에서 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서 분자 이온 피크는 420(M⁺)으로 나타났다. 이 모든 분광학적 자료로 acetophenone 한 분자가 삽입된 형태임을 확인할 수 있었다.

Benzophenone과의 이중 실릴화 반응의 경우 생성된 화합물[7]의 경우 ¹H-NMR은 Si-CH₃ 피크가 0.21, 0.25 ppm에서 각각 singlet으로 나타났고, Cp의 피크가 4.35, 4.45 ppm에서 비교적 낮은 자기장의 영역에서 나타났다. 이는 phenyl기의 영향으로 기인된다. 또한 phenyl 피크가 7.10-7.37 ppm에서 multiplet으로 나왔다. ¹³C-NMR에서 Si-CH₃ 피크가 -3.00, -0.48, 0.26, 1.15 ppm에서 Cp의 피크가 76.41, 76.69 ppm으로 비교적 낮은 자기장에서 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서 분자 이온 피크가 482(M⁺)으로 나타나서, benzophenone 한 분자가



Scheme 3. Mechanism of double silylation.

삽입된 화합물임을 확인할 수 있었다.

Tanaka 연구진²⁵ 등은 이중 실릴화 반응에 대한 반응 메카니즘을 제시하였다. 본 연구의 1,1'-bis(dimethylsilyl)-ferrocene과 carbonyl 화합물과의 이중 실릴화 반응의 경우에도 유사한 반응 메카니즘을 통하여 반응이 진행된다고 추측되며, carbonyl 화합물 중 isobutraldehyde 만이 유일하게 이중삽입 된 생성물이 얻어졌으며, 나머지 화합물들은 단일 삽입된 생성물들이 얻어 졌다. 이와 같이 서로 다른 반응 생성물들은 Scheme 3의 메카니즘에 의해서 생성되었다고 생각한다.

Ferrocene system의 단일 삽입 반응은 Path 1에 따라 첫 번째 단계에서 화합물 [I]과 Ni(PEt₃)₄와의 반응에서 중간체 [A]가 생성된 후, [A] 화합물의 Ni-Si 결합사이로 carbonyl 화합물이 삽입되어 중간체 [B]가 생성된다. [B] 화합물은 Path 1과같이 환원적 폐기 반응을 거쳐 생성물 [C]가 생성된다고 판단된다. 이중 삽입되는 반응의 경우에는 화합물 [B]까지는 단일 삽입 반응과 동일하나, 환원적 폐기반응이 일어나기 전에 Path 2와 같이 다시 한 분자의 carbonyl 화합물이 Ni-Si 결합 사이로 삽입되어 화합물 [D]가 생성된 것으로 예상된다. 이는 화합물 [B]의 환원적 폐기 반응 보다 carbonyl 화합물의 삽입 반응이 빠르게 일어나므로, 이중 삽입된 화합물이 생성되는 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 니켈 착화합물[Ni(PEt₃)₄]을 촉매로 이용하여 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene과 carbonyl 화합

물인 aldehydes, ketones와의 이중 실릴화 반응을 통하여 다양한 고리 화합물이 생성됨을 확인하였고 이들 반응 생성물은 Scheme 3과 같은 반응 메카니즘에 의하여 생성된 것으로 추측된다. 이중 실릴화 반응에서는 carbonyl 화합물이 phenyl 고리를 포함하거나 trimethylacetaldehyde와 같이 큰 입체적 작용기를 가진 carbonyl 화합물은 주로 단일 삽입 반응 생성물이 얻어졌고, 입체적 장애가 작은 작용기를 가진 carbonyl 화합물에서는 이중 삽입 반응이 일어났다고 추측된다.

본 연구는 경기대학교 2000학년도 교내 연구 과제에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Patai, S.; Rappoport, Z.; *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Eds.: John Wiley & Sons: New York, 1989.
2. Belcstskaya, I.; Moberg, C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3435.
3. Sharma, H. K.; Pannell, K. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1351.
4. Braunstein, P.; Knorr, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 21.
5. Okinoshima, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, C27.
6. Seyferth, D.; Goldman, E. W.; Escue, J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 337.
7. Yamashita, H.; Catellani, M.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1991**, 241.
8. Murakami, M.; Andersson, P. G.; Andersson, P. G.; Suginome, M.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3987.
9. Sakurai, H.; Kamiyama, Y.; Nakadaira, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 931.
10. Carson, C. W.; West, R. *Organometallics* **1983**, *2*, 1081.
11. Eaborn, C.; Metham, T. N.; Pidcock, A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, 107.
12. Tanaka, M.; Uchimaru, Y. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1992**, *129*, 667.
13. Fink, W. *Helv. Chim. Acta.* **1976**, *59*, 60.
14. Ishikawa, M.; Okazaki, S.; Naka, A.; Iachibana, A.; Kawachi, S.; Yamabe, I. *Organometallics* **1995**, *14*, 114.
15. Naka, A.; Okazaki, S.; Hayashi, M.; Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 35.
16. Ishikawa, M.; Ohshita, J.; Ito, Y. *Organometallics* **1986**, *5*, 1518.
17. Ishikawa, M.; Sakamoto, H.; Okazaki, S.; Naka, A. *J.*

- Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 19.
18. Ishikawa, M.; Okazaki, S.; Naka, A.; Sakamoto, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 4135.
19. Ishikawa, M.; Naka, A.; Okazaki, S.; Sakamoto, H. *Organometallics* **1993**, *12*, 87.
20. Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1722.
21. Kang, Y.; Kim, J.; Kong, Y. K.; Lee, J.; Lee, S. W.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 5026.
22. Rausch, M. D.; Ciappenelli, D. J. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127.
23. Cundy, C. S. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 305.
24. Finckh, W.; Tang, B.; Lough, A.; Manners, I. *Organometallics* **1992**, *11*, 2904.
25. Uchimarui, Y.; Lautenschlager, H.-J.; Wynd, A. J.; Tanaka, M.; Goto, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2639.
-