

니켈/백금 촉매에 의한 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene과 Aldehydes의 선택적 Silylation 반응

김진식 · 최성근 · 이정현 · 공영건*
경기대학교 자연과학부 화학과
(2007. 2. 7 접수)

Selective Silylation Reaction of Aldehydes with 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene in the Presence of Ni/Pt Catalyst

Jin-Sik Kim, Sung-Keun Choi, Jung-Hyun Lee, and Young Kun Kong*
Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received February 7, 2007)

요 약. 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene과 다양한 aldehydes를 소량의 Ni(PEt₃)₄ 촉매하에서 반응시켰을 경우 hydrosilylation 반응에 의한 비고리형의 monohydrosilylation 된 생성물이 얻어졌다. 그러나 촉매를 Ni(PEt₃)₄ 대신에 (C₂H₄)Pt(PPh₃)₂를 사용한 경우에는 고리형의 double silylation 된 6각 고리 생성물이 얻어졌다. 특히 Pt 촉매하에서 4-cyanobenzaldehyde silylation 반응은 double silylation 된 5,6-ferrocenylene-1,1,4,4-tetramethyl-2-oxa-2-cyanophenyl-1,4-disilacyclohexane의 결정을 얻었다.

주제어: 1,1'-비스디메틸실릴페로센, 수소화실릴화반응, 이중실릴화반응, 알데히드

ABSTRACT. The reaction of 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene with various aldehydes in the presence of a catalytic amount of Ni(PEt₃)₄ lead to the acyclic products by monohydrosilylation. The same reaction in the presence of a catalytic amount of (C₂H₄)Pt(PPh₃)₂ leads to the different cyclic six membered ring compound by double silylation. Platinum catalyzed double silylation of 4-cyanobenzaldehyde was generated 5,6-ferrocenylene-1,1,4,4-tetramethyl-2-oxa-2-cyanophenyl-1,4-disilacyclohexane which was crystallized to have crystal structure.

Keywords: 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene, Hydrosilylation, Double Silylation, Aldehydes

서 론

유기 규소 화합물은 전기적, 광학적, 구조적 세라믹 전구체, 실리콘 고분자 및 촉매 등의 분야¹⁻³⁾에서 응용성이 다양하므로 흥미의 대상이 되어왔다. 특히 불포화 유기규소 화합물에 규소를 함유한 화합물을 첨가함으로써 규소-탄소간의 결합을 생성하는 반응들이 꾸준히 연구되어 왔다. 새로운 유기규소화합물을 합성시키는 방법으로는 낮은 산화상태의 d¹⁰ 전이 금속인 Ni, Pd, Pt 착화합물⁴⁾을 촉매로 이용하여 silylation 시키는 연구가 진행되고 있다. Silylation 반

응은 double silylation 반응과 hydrosilylation 반응이 있으며 Kumada⁵⁾ 등에 의해 double silylation 반응이 개발되었고, Sakurai⁶⁾, West⁷⁾ 등에 의해 double silylation 생성물들이 얻어졌다. 백금 촉매가 알킨^{8,9)}, 알켄¹⁰⁾, 알데히드¹¹⁻¹²⁾, 니트릴¹³⁾ 등에서 반응성이 우수하다고 Eaborn¹³⁾이 보고하였다.

유기 화합물이나 값이 비싼 carborane 보다 ferrocene은 제법이 용이하고, 안정성이 있고, 전기적 특성을 지니고 있으므로 전도성 고분자, 세라믹 재료, 의약품 및 촉매 등에서 관심의 대상이 되고 있다.

그러나 페로센 화합물에 대한 hydrosilylation이나

double silylation에 대한 연구가 미미한 상태이므로 본 연구에서는 다양한 특성을 지닌 2개의 silyl기를 함유한 ferrocene을 출발물질로 하여 알데히드 및 케톤 화합물에 대한 촉매에 의한 hydrosilylation 반응 및 dehydrogenetic double silylation 반응에 대한 특성을 규명하고자 한다.

결과 및 고찰

최근 Tanaka 등¹⁶⁾은 o-bis(dimethylsilyl)benzene과 알데히드의 반응에서 double silylation된 고리화합물을 얻었고, Ko¹⁷⁾ 등도 Ni(PEt₃)₄ 촉매하에서 1,2-bis(dimethylsilyl)carborane과 알데히드의 반응에서 5,6-carboranyl-ene-1,1,4,4-tetramethyl-2-oxa-3-alkyl-1,4-disilacyclohexane의 double silylation된 고리화합물을 얻었다. Ito¹⁸⁾ 등도 RhCl(PPh₃)₃ Wilkinson 촉매하에서 1,2-dimethylsilyl ethane과 케톤, 올레핀 및 아세틸렌과의 반응에서 hydrosilylation된 비고리 화합물을 얻었다. 그래서 값이 싸고 산업적으로 이용가치가 높은 silyl기를 함유한 ferrocene 화합물에 aldehydes를 부가하여 silylation 반응을 시키고자 하였다.

Ni(PEt₃)₄ 촉매를 이용한 1,1'-Bis(dimethylsilyl)-ferrocene과 Aldehydes의 반응

Ni(PEt₃)₄ 촉매를 이용하여 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene과 다양한 알데히드와의 반응을 통하여 Scheme 1과 같이 monohydrosilylation된 생성물을 얻었다.

실험 결과는 Table 1에 수록하였다.

Trimethylacetaldehyde를 80 °C에서 화합물 [1]과 촉매 Ni(PEt₃)₄를 넣고 14시간 동안 반응시켜 1-(dime-

thylheptoxylsilyl)-1'-(dimethylsilyl)ferrocene [2]를 55%의 수득율로 얻었다. 생성물 2의 경우 ¹H-NMR은 2종류의 SiCH₃의 피크가 0.35, 0.31 ppm에서 singlet로 각각 나타났고, CH₃의 피크는 0.85 ppm에서, O-CH₂의 피크는 3.22 ppm에서 각각 singlet로 나타났다. ¹³C-NMR에서 SiCH₃의 피크가 -1.09, -2.84 ppm에 나타났고, CH₃ 피크는 26.22 ppm에서 C-CH₃의 피크는 32.86 ppm에서, O-CH의 피크는 68.28 ppm에서 나타났다.

그리고 GC/MS 스펙트럼에서 분자 이온 피크가 472(M⁺)에서 나왔고 317(M⁺-C₃H₁₁), 301(M⁺-C₃H₁₁O), 285(M⁺-C₆H₁₄O)의 조각 이온을 얻었으므로 화합물 2임을 확인할 수 있었다.

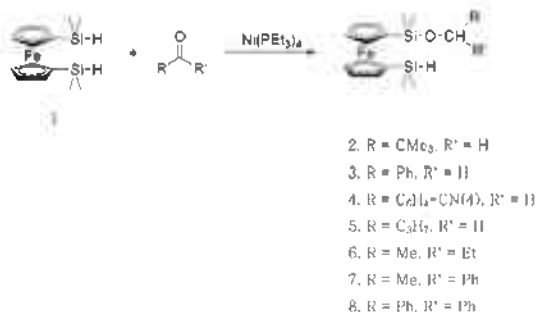
Ni 촉매하에서 화합물 1과 benzaldehyde와 4-cyano-benzaldehyde의 반응에서도 유사한 반응의 비고리 형태의 monohydrosilylation된 생성물 3과 4를 얻었다. 그러나 Isobutyraldehyde의 hydrosilylation 반응에서는 앞의 알데히드와 다르게 dihydrosilylation된 생성물 5를 얻었다. 화합물 5의 ¹H-NMR에서 SiCH₃의 피크가 0.29 ppm에서 singlet로, CH₃의 피크는 0.77, 0.75 ppm에서 singlet로, CH의 피크는 1.63 ppm에서 singlet로, OCH₂의 피크는 3.28 ppm에서 doublet로 나타났고 이론적 적분비(integration ratio)가 CH:CH₂:CH₃=1.0:2.0:6.0로 계산되었는데 ¹H-NMR실험결과에 따르면 CH:CH₂:CH₃=1.0:2.0:6.0로 나타났으므로 이론치와 잘 일치 하였다.

¹³C-NMR에서는 SiCH₃의 피크가 -1.05 ppm에서 CH₃의 피크는 19.28 ppm에서 CH의 피크는 30.89 ppm에서 OCH₂의 피크는 69.76 ppm에서 나타났다.

GC/MS 스펙트럼에서 분자이온 피크가 444(M⁺)에서 나타났고 371(M⁺-C₃H₇O), 300(M⁺-C₈H₁₆O₂)의 조각이온을 얻었으므로 화합물 5임을 확인할 수 있었다. 이는 isobutyraldehyde 내에 존재하는 매우 산성의(acidic)수소는 반응활성이 크기 때문에 dihydrosilylation 반응이 일어난 것으로 추정된다.

(C₂H₅)Pt(PPh₃)₂ 촉매를 이용한 1,1'-Bis(dimethylsilyl)-ferrocene과 Aldehydes의 반응

1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene과 aldehydes의 반응성을 높이기 위하여 Ni(PEt₃)₄ 촉매 대신 (C₂H₅)Pt(PPh₃)₂ 촉매를 사용하여 hydrosilylation 반응을 시도하였는데 예상하지 않은 dehydrogenetic double silylation 반응이 일어남으로써 Scheme 2와 같이 고리 형태의 생

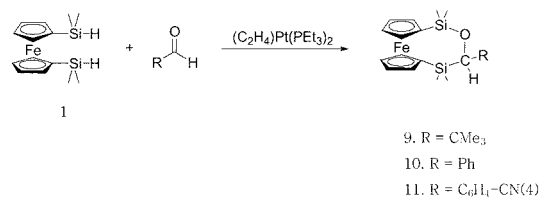


Scheme 1. Nickel catalyzed reaction of carbonyls with 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene.

Table 1. Nickel catalyzed hydrosilylation of carbonyl compounds

Entry	Substrate	Products	Reaction Ratio / Temp. °C / Hrs			Yield (%) ^a
1			1.35	80	14	58
2			1.76	80	14	55
3			1.67	80	14	52
4			1.48	80	14	60
5			1.78	80	14	60
6			1.62	80	14	75
7			1.65	80	14	60

^aIsolated yield after column chromatography.



Scheme 2. Platinum catalyzed reaction of aldehyde with 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene.

성물을 얻었다. 실험결과는 Table 2에 수록하였다.

4-cyanobenzaldehyde를 화합물 1과 (C₂H₄)Pt(PPh₃)₂ 촉매를 넣고, 111 °C에서 16시간 동안 반응시켜서 5,6-ferrocenylene-1,1,4,4-tetramethyl-2-oxa-3-cyanophenyl-1,4-disilacyclohexane 11을 75%의 수득율로 얻었다. 생성물 11의 경우 ¹H-NMR은 서로 다른 환경을 지닌 SiCH₃의 피크가 -0.02, 0.02, 0.05, 0.16 ppm에서 singlet로

Table 2. The platinum complex (C₂H₄)Pt(PPh₃)₂-catalyzed dehydrogenative double silylation of carbonyls

Substrates	Products	Reaction Ratio / Temp. °C / hrs			Yield (%) ^b
8		1.25	80	2	55
9		1.58	80	2	70
10		1.0	110	16	75
11		1.54	80	2	80

^aRatio of aldehydes vs. 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene used.

^bIsolation yield after column chromatography.

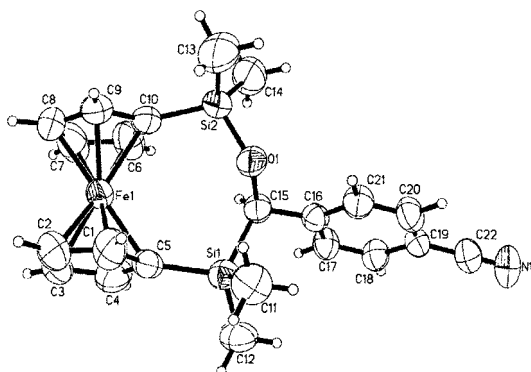


Fig. 1. X-ray crystal structure of 11 showing the atom-labeling scheme with thermal ellipsoids. Selected bond length (Å) and angles (deg). Si(2)-O(1) 1.640(3), O(1)-C(15) 1.446(3), Si(1)-C(15) 1.910(3), C(15)-C(16) 1.501(5), N(1)-C(22) 1.133(5), O(1)-Si(1)-C(10) 112.98(14), Si(2)-C(10)-Fe(1) 130.5(2), C(15)-Si(1)-C(5) 109.27(16), Si(1)-C(15)-O(1) 105.7(2).

각각 나타났으며, OCH의 피크는 4.89 ppm에서 singlet로, Ph의 피크는 7.00~7.38 ppm에서 multiplet로 나타났다. ¹³C-NMR에서 SiCH₃의 피크는 -7.41, -2.58, -2.39, -0.47ppm 에서 나타났고 OCH의 피크는 69.47 ppm 에서, CN의 피크는 149.88 ppm에서 Ph의 피크는 131.83, 125.30, 119.37, 108.95 ppm에서 나타났다. 그리고 GC/MS 스펙트럼에서 분자 이온피크가 431(M⁺)에서 나왔고, 416(M-CH₃), 300(M-C₈H₈ON)의 이온 조각을 얻었으므로 화합물 11임을 확인할 수 있었다.

4-Cyanobenzaldehyde 생성물 11의 구조적인 정보를 얻기 위하여 단결정 X-ray 회절 방법을 이용하였다. 화합물 11의 분자 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

Cell constants 의 요약과 collection 파라미터는 Table 3에 나타내었다.

화합물 11의 X-ray 결정구조는 2개의 ferrocenylene 탄소와 2개의 규소원자 그리고 C-O 조각에 의해 형성된 6각 고리 생성물임을 확인할 수 있었다. Si(2)-O(1)의 결합 길이는 1.640 Å이고 O(1)-C(15)의 결합 길이는 1.446 Å으로 5,6-carboranylene-1,1,4,4-tetramethyl-2-oxa-cyanophenyl-1,4-disilacyclohexane (A)과 비교하여 각각 0.019, 0.290 Å 길어졌다. 그러나 고리 형성에 무관한 C(22)-N의 결합 길이는 1.133 Å으로 (A)의 C-N 결합 길이 1.130 Å와 거의 같으므로 이는 ferrocenylene의 cyclopentadienyl 고리의 탄소-탄소 간의 결합 거리는 carboranylene의 탄소-탄소 간의 결

Table 3. Crystal data and structure refinement for compound 8

Empirical formula	C ₂₂ H ₂₅ FeNO ₂ Si ₂	
Formula weight	431.46	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pca2(1)	
Unit cell dimension	a = 16.7407(14) Å	α = 90°
	b = 10.7943(9) Å	β = 90°
	c = 12.3854(10) Å	γ = 90°
Volume, Å ³	2238.1(3)	
Z	4	
Density(calculated)	1.280 Mg/m ³	
F(000)	904	
Crystal size	0.4 × 0.5 × 0.6 mm ³	
Theta range for data collection	1.89 to 28.33 deg.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -14 ≤ k ≤ 14, -8 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	13814	
Independent reflections	3777 [T(int) = 0.0653]	
Completeness to theta	28.33°, 97.7%	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least squares on F ²	
Data/restraints/parameters	3777 / 1 / 244	
Goodness-of fit on F ²	0.990	
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0807	
R indices (all data)	R1 = 0.0661, wR2 = 0.0941	
Absolute structure parameter	-0.03(2)	
Largest diff. peak and hole	0.195 and -0.182 e.Å ⁻³	

합 거리보다 약 2배 길어짐으로 Si(2)-O(1) 및 O(1)-C(15)의 결합거리가 길어진 것으로 나타났다.

화합물 1과 다른 알데히드인 trimethylsilylacetaldehyde, benzaldehyde의 반응에서도 유사한 형태의 고리형 double silylation된 생성물 9과 10을 얻었다.

그러나 isobutyraldehyde의 silylation 반응에서는 특이하게도 6각 고리화합물을 형성하지 않고 monohydrosilylation된 생성물 12를 얻었다.

화합물 1과 4-Cyanobenzaldehyde 반응에서 Ni-촉매 및 Pt 촉매를 사용하는데 따라서 다른 생성물 4와 11이 생성되었음은 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR로 확연히 구별되었다.

¹H-NMR에서 화합물 4의 Ni-촉매 경우 SiCH₃-피크는 2개가 나타났고 화합물 11의 Pt촉매 경우 SiCH₃ 피크는 4개가 나타났으므로 SiCH₃가 모두 서로 다른 환경에 있음을 알 수 있다. ¹³C-NMR에서 화합물 4의 고리를 형성하지 않은 OCH₂의 피크는 68.46 ppm에서 나타났으나 화합물 11의 고리를 형성한 OCH

의 피크는 69.47 ppm으로 downfield로 shift하였고 ¹H-NMR에서도 OCH₃의 피크는 4.69 ppm에서 OCH의 피크는 4.89 ppm으로 downfield shift 함을 볼 수 있었다. 이는 일반적으로 고리를 형성한 화합물이 chemical shift 값이 고리를 형성한지 않은 화합물의 chemical shift 값보다 downfield에서 관찰되는 것과 일치한다.

Ni(PEt₃)₄ 촉매를 이용한 Disily기를 가진 Ferrocene과 Ketones의 Hydrosilylation 반응

1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene 류의 hydrosilylation 반응은 Ni촉매를 이용한 ferrocene과 aldehydes의 hydrosilylation 반응과 유사한 반응으로 monohydrosilylation 된 생성물만 얻었다.

실험 결과는 Table 1에 수록하였고 Scheme 1과 같이 반응 생성물을 얻었다.

*2-Butene과 화합물 1을 80 °C에서 14시간 반응시켜 1-(methylpropenyloxysilyl)-1'-(dimethylsilyl) ferrocene 6을 60%의 수득율로 얻었다. 생성물 6의 경우 ¹H-NMR에서 SiCH₃의 피크는 0.31, 0.238 ppm에서 singlet로 CH₃의 피크는 0.73 ppm에서 triplet로 나타났으며 CH₂의 피크는 0.97ppm에서 doublet로 OCH 피크는 3.67 ppm에서 multiplet로 나타났다. ¹³C-NMR에서 SiCH₃의 피크는 -0.56, -2.69 ppm에서 CH₂CH₃ 피크는 10.33 ppm에서, OCCH₃ 피크는 23.38 ppm에서, OCCH₂ 피크는 32.27 ppm에서, OCH 피크는 70.10 ppm에서 나타났다. 그리고 GC/MS 스펙트럼에서 분자 이온 피크가 374 [M⁺]에서 나왔고, 317(M-C₂H₅)의 조각 이온을 얻었으므로 화합물 6임을 확인할 수 있었다.

화합물 6과 다른 케톤인 acetophenone, benzophenone의 hydrosilylation 반응에서도 유사한 형태의 비고리형 monohydrosilylation된 생성물 7, 8을 얻었다.

Ni 촉매하에서 hydrosilylation 반응도 aldehyde의 경우와 유사하여 ketones의 치환기에 반응성이 큰 산성인 수소(acidic proton)가 존재하지 않으므로 monohydrosilylation 된 생성물만 얻어졌다고 추측된다.

결 론

알데히드 화합물과 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene와의 silylation 반응에서 Ni촉매를 이용한 경우에는 비고리형의 monohydrosilylation 된 생성물이 얻어졌고 Pt촉매를 이용한 경우에는 고리형의 double silylation

된 생성물이 얻어졌다. 예외적으로 반응성이 큰 산성인 수소를 가진 치환기의 알데히드는 dihydrosilylation 된 생성물이 얻어졌음을 확인하였다. 케톤 화합물과 화합물 1과의 반응에서는 monohydrosilylation 된 화합물이 생성되었음을 확인하였다.

실험방법

시약 및 기기. Ferrocene은 Aldrich사 제품으로 승화시켜 정제하여 사용하였고, bis(1,5-cyclooctadiene)nickel와 potassium tetrakis chloroplatinate는 Stern사에서, Triethylphosphine(1.0 M in THF), n-butyllithium(1.6 M in hexane), dimethyl chlorosilane, TMEDA(tetramethylethylenediamine), aldehydes, ketones 화합물들은 Aldrich사에서 E.P급을 정제없이 사용하였다. 반응 용매인 benzene, toluene, THF 등은 Sodium, benzophenone으로 건조 후 증류하여 사용하였다. 모든 실험은 건조된 질소 분위기에서 standard Schlenk technique를 이용하여 수행하였다. 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)은 Varian Gemini 200(¹H-NMR: 200.1 MHz, ¹³C-NMR: 50.3 MHz)을 사용하였고 chemical shift는 TMS를 기준으로 δ값으로 표시하였다. 질량 분석 스펙트럼은 Hewlett Packard 5890 Series II Gas chromatograph 5791 Mass Selective Detector를 사용하였고, 머무름 인자(Retention Factor, Rf) 값은 Merck사의 TLC silicagel 60 F254로 측정하였으며 column chromatography는 충전제로 Merck의 Silicagel 60(230-400 mesh ASTM)과 유리관(I.D.·O.D.·Length=25·30·500 mm)을 이용하였다.

Ni(PEt₃)₄ 촉매를 이용한 trimethylacetaldehyde의 반응물[2]

Cundy 방법¹⁷⁾으로 tetrakis(triethylphosphine)nickel(0)을 합성하여 분리하지 않고 그대로 사용하였다. -20 °C 상태에서 합성된 Ni촉매 용액에 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene[1] 8.6 ml(1.1 mmol, 0.13 M soln. in toluene)과 trimethylacetaldehyde 0.16 ml(1.48 mmol)을 가한 후 80 °C에서 14시간 동안 교반시켰다. 반응생성물은 column chromatography(benzene: hexane=1: 1)로 분리하여 Rf=0.45인 부분을 모아 감압증류하여 기름 같은 검붉은 액체[2]를 얻었다.

Yield: 58%

¹H-NMR(CDCl₃): δ=0.35, 0.31(s, 12H, SiCH₃), 0.85(s,

9H, CH_3), 3.22(s, 2H, OCH_2), 4.33, 4.13(m, 8H, Cp).

^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ =-0.09, -2.84($SiCH_3$), 26.22(CCH_3), 32.86(CMe_3), 68.28(OCH_2), 73.15, 71.94(Cp).

GC/MS: 388(M^+), 301(M^+ - $C_8H_{11}O$).

Ni(PEt_3)₄ 촉매를 이용한 benzaldehyde의 반응물[3]

화합물[2]와 유사한 방법으로 반응시켰고 다만 benzaldehyde 0.18 ml(1.78 mmol)을 가한 후, 80 °C에서 14시간 동안 교반시켰다. 반응생성물은 column chromatography(benzene: hexane=1:1)로 분리하여 R_f =0.62인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체[3]을 얻었다.

Yield: 57%

1H -NMR($CDCl_3$): δ =0.42, 0.35(s, 12H, $SiCH_3$), 4.70(s, 2H, OCH_2), 4.48, 4.15(m, 8H, Cp), 7.38~7.26(m, 5H, Ph).

^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ =-1.09, -2.94($SiCH_3$), 64.91(OCH_2), 73.77, 71.95(Cp), 141.05, 128.30, 127.12, 126.68(Ph).

GC/MS: 408(M^+), 301(M^+ - C_8H_9O).

Ni(PEt_3)₄ 촉매를 이용한 4-cyanobenzaldehyde의 반응물[4]

화합물[2]와 유사한 방법으로 반응시켰고 4-cyanobenzaldehyde 0.18 g(1.0 mmol)을 toluene 5 ml에 녹여 가한 후, 80 °C에서 14시간 동안 교반시켰다. 반응생성물은 column chromatography(benzene: hexane=1:1)로 분리하여 R_f =0.40인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체[4]를 얻었다.

Yield: 52%

1H -NMR($CDCl_3$): δ =0.44, 0.31(s, 12H, $SiCH_3$), 4.70(s, 2H, OCH_2), 4.40, 4.24(m, 8H, Cp), 7.99~7.34(m, 5H, Ph).

^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ =0.28, -2.94($SiCH_3$), 68.46(OCH_2), 73.24, 71.50(Cp), 131.30, 125.30, 119.37, 128.95(Ph).

GC/MS: 433(M^+), 301(M^+ - C_8H_6ON).

Ni(PEt_3)₄ 촉매를 이용한 isobutyraldehyde의 반응물[5]

화합물[2]와 유사한 방법으로 반응시켰고 isobutyraldehyde 0.14 ml(1.48 mmol)을 가한 후, 80 °C에서 14시간 동안 교반하였다. 반응생성물은 column chromatography(benzene: hexane=1:1)로 분리하여 R_f =0.55인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체[5]를 얻었다.

Yield: 67%

1H -NMR($CDCl_3$): δ =0.29(s, 12H, $SiCH_3$), 0.77, 0.75(s, 12H, CH_3), 1.63(sept, 2H, CH), 3.23(d, 4H, J =3.2Hz, OCH_2), 4.23, 4.04(m, 8H, Cp).

^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ =-1.05 ($SiCH_3$), 19.28(CH_3), 30.89 ($OC-CH$), 69.76(OCH_2), 73.52, 71.95(Cp).

GC/MS: 446(M^+), 373(M^+ - C_8H_9O).

Ni 촉매를 이용한 2-butanone의 반응물[6]

화합물[2]와 유사한 방법으로 반응시켰고 다만 2-butanone 0.14 ml(1.57 mmol)과 화합물 1.2 ml(0.8 mmol, 0.4 M in toluene)을 가한 후, 80 °C에서 12시간 동안 교반시켰다. 용매를 제거한 반응생성물은 column chromatography(benzene: hexane=1:1)로 분리하여 R_f =0.30인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체[6]를 얻었다.

Yield: 60%

1H -NMR($CDCl_3$): δ =0.31, 0.23(s, 12H, $SiCH_3$), 0.73(t, 6H, CH_3), 0.97(m, 2H, CH_2), 3.67(m, H, OCH), 4.36, 4.03(d, 8H, Cp).

^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ =-0.56, -2.96($SiCH_3$), 10.33(CH_2CH_3), 23.38($CHCH_3$), 32.27(CH_3), 70.10(OCH), 73.72, 71.81(Cp).

GC/MS: 374(M^+), 317(M^+ - C_8H_9O).

Ni 촉매를 이용한 acetophenone의 반응물[7]

반응물[10]과 동일한 방법으로 반응시켰으며 acetophenone 0.16 ml(1.33 mmol)을 가한 후, 80 °C에서 20시간 동안 교반시켰다. 반응생성물은 column chromatography (benzene: hexane=1:1)로 분리하여 R_f =0.45인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체[7]를 얻었다.

Yield: 40%

1H -NMR($CDCl_3$): δ =0.30, 0.25(s, 12H, $SiCH_3$), 1.33(d, 3H, CH_3), 4.78(m, H, OCH), 4.37, 4.01(m, 8H, Cp), 7.24~7.12(m, 5H, Ph).

^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ =-0.83, -3.11($SiCH_3$), 26.87(CH_3), 69.65(OCH), 73.37, 71.90(Cp), 146.50, 128.18, 126.90, 125.42(Ph).

GC/MS: 422(M^+), 301(M^+ - C_8H_9O).

Ni 촉매를 이용한 benzophenone의 반응물[8]

반응물[10]과 동일한 방법으로 반응시켰으며 benzophenone 0.24 g(1.33 mmol)을 가한 후, 80 °C에서 15

시간 동안 교반시켰다. 반응생성물은 column chromatography(benzene:hexane=1:1)로 분리하여 Rf=0.46인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체[8]를 얻었다.

Yield: 45%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =0.25, 0.21(s, 12H, SiCH_3), 5.66(m, H, OCH), 4.45, 4.04(m, 8H, Cp), 7.24~7.12(m, 5H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =-0.48, -3.00(SiCH_3), 68.82(OCH), 70.30, 71.82(Cp), 144.85, 128.24, 127.10, 126.67(Ph).

GC/MS: 484(M^+), 301($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 촉매를 이용한 trimethylacetaldehyde의 반응물[9]

Nyman 방법¹⁶⁾으로 합성한 bis(triphenylphosphine)ethylene platinum(0) 0.02 g(0.017 mmol)을 toluene 15 ml에 녹인 후, 1,1'-bis(dimethylsilyl)ferrocene[1] 2.0 ml(0.8 mmol, 0.4 M soln. in toluene)과 trimethylacetaldehyde 0.11 ml(1.04 mmol)을 가한 후 80 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography(benzene: hexane=1:4)로 분리하여 Rf=0.36인 부분을 모아 감압증류하여 기름 같은 주황색 액체[9]를 얻었다.

Yield: 70%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =0.35, 0.31(s, 12H, SiCH_3), 0.85(s, 9H, CH_3), 4.40(s, 1H, OCH), 4.33, 4.13(m, 8H, Cp).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =-1.09, -2.84(SiCH_3), 26.52(CCH_3), 32.86(CMe_3), 70.12(OCH), 73.16, 71.40(Cp).

GC/MS: 386(M^+), 371($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 300($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 촉매를 이용한 benzaldehyde의 반응물[10]

화합물[6]과 유사한 방법으로 반응시켰고 benzaldehyde 0.13 ml(1.278 mmol)을 가한 후, 80 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. 용매를 제거한 반응생성물은 column chromatography (hexane)로 분리하여 Rf=0.60인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 주황색 액체[10]를 얻었다.

Yield: 70%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =0.38, 0.28, 0.05, -0.05(s, 12H, SiCH_3), 4.85(s, H, OCH), 4.38, 4.08(m, 8H, Cp), 7.34~7.24(m, 5H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =2.91, 1.01, -2.30, -3.05(SiCH_3), 68.28(OCH), 73.29, 71.42(Cp), 128.32, 127.84, 125.38,

124.96(Ph).

GC/MS: 406(M^+), 391($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 촉매를 이용한 4-cyanobenzaldehyde의 반응물[11]

화합물[6]과 유사한 방법으로 반응시켰고 4-cyanobenzaldehyde 1.557 g(1.20 mmol)을 toluene 8 ml에 녹여 가한 후, 111 °C에서 16시간 동안 교반시켰다. 용매를 제거한 반응생성물은 column chromatography(benzene: hexane=1:1)로 분리하여 Rf=0.33인 부분을 모아 감압 증류하여 붉은 고체[11]를 얻었다.

Yield: 75%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =0.16, 0.05, 0.02, -0.02(s, 12H, SiCH_3), 4.89(s, H, OCH), 4.38, 4.25(d, 8H, Cp), 7.60~7.36(m, 4H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =-0.47, -2.39, -2.58, -7.41(SiCH_3), 68.47(OCH), 73.23, 71.48(Cp), 149.88(CN), 131.84, 125.30, 119.37, 108.95(Ph).

GC/MS: 431(M^+), 416($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 촉매를 이용한 isobutyraldehyde의 반응물[12]

화합물[6] 합성방법과 동일하게 반응시켰고 다만 isobutyraldehyde 0.13 ml(1.43 mmol)을 가한 후, 80 °C에서 2시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 반응생성물은 column chromatography(benzene: hexane=1:4)로 분리하여 Rf=0.38인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 주황색 액체[12]를 얻었다.

Yield: 80%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =0.34, 0.29(s, 12H, SiCH_3), 0.81(s, 6H, CH_3), 1.66(hept, 1H, CH), 3.28(d, 2H, OCH_2), 4.30, 4.08(m, 8H, Cp).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =1.01, -3.08 (SiCH_3), 19.02(CH_3), 30.65(OC-CH), 69.56(OCH_2), 73.43, 71.61(Cp).

GC/MS: 374(M^+), 301($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$).

본 연구는 과학재단의 연구지원사업 R01-2001-000053에 의해 수행되었습니다.

인용문헌

- Bortole-Scott, A.; Resendes, R.; Manners, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1259.

2. Arsenault, A. C.; Míguez, H.; Kitaev, V.; Ozin, G. A.; Manners, I. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 503.
3. Moran, M.; Casado, C. M.; Cuadrado, I. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4327.
4. a) Beletskaya, I.; Moberg, C.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3435, b) Sharma, H. K.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 9263.
5. Okinoshima, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 9263.
6. Sakurai, H.; Kamiyama, Y.; Nakadaira, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 931.
7. Carlson, C. W.; West, R. *Organometallics*, **1983**, *2*, 1081.
8. a) Rajsapan J.; Lalancette, Roger A.; Sheridan, John B. *Organometallics*, **2005**, *24*, 1458, b) Rajsapan J.; Choi, H.; Lalancette, Roger A.; Sheridan, John B. *Organometallics* **2005**, *24*, 1468.
9. Naka, A.; Okazaki, S.; Hayashi, M.; Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *499*, 35.
10. Ishikawa, M.; Okizaki, S.; Naka, A.; Yachibana, A.; Kawachi, S.; Yamabe, T. *Organometallics*, **1995**, *14*, 114.
11. Kong, Y. K.; Lee, J. *J. Korean Chem. Soc.* **2002**, *46*, 139.
12. Kang, Y.; Kim, J.; Kong, Y. K.; Lee, J.; Lee, S. W.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics*, **2000**, *19*, 5026.
13. Ishikawa, M.; Naka, A.; Okizaki, S.; Sakamoto, H. *Organometallics*, **1993**, *12*, 87.
14. Kim, J.; Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Gong, M. S.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics*, **2001**, *20*, 937.
15. Eaborn, C.; Methan, T. N.; Pidcock, A. *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *63*, 107.
16. Uchimaru Yu, Lautenschlager, Hans Juergen, Wynd Andrew J., Tanaka Masato, Goto Midori, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2639.
17. Nagashima, H.; Tanabe, K.; Sakakibara, J.; Ishibashi, T.; Itoh, K. *Organometallics*, **1989**, *8*, 2495.
18. Cundy, C. S. *J. Organomet. Chem.*, **1974**, *69*, 305.
19. a) Nyman, C. J.; Wymore, C. E.; Wilkinson, G. *Chem. Comm.*, **1967**, 407, b) Hayward, P. J.; Blake, D. M.; Wilkinson, G.; Nyman, C. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 5873, c) Nyman, C.; Wymore, C. E.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 561.