

백금/니켈 촉매를 이용한 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene과 Alkynes, Alkenes의 선택적 Hydrosilylation 반응

김진식 · 공영건*

경기대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2009. 8. 30; 수정 2009. 12. 4; 게재확정 2010. 1. 20)

Platinum/Nickel Catalyzed Selective Hydrosilylation of Alkynes and Alkenes with 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl) Ferrocene

Jin-sik Kim and Young Kun Kong*

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received August 30, 2009; Revised December 4, 2009; Accepted January 20, 2010)

요약. 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene과 alkynes의 반응에서 $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ 촉매경우는 monohydrosilylation과 dihydrosilylation된 비고리화합물의 혼합물이 주로 생성되었고, $Ni(PEt_3)_4$ 촉매 경우는 monohydrosilylation 생성물 또는 dihydrosilylation 생성물만 얻어지는 선택적인 반응을 하였다. 그리고 Alkenes의 반응에서도 monohydrosilylation된 화합물을 얻었다.

주제어: 수소화실릴화반응, 이수소화실릴화반응, 알킨, 알켄, 1,1'-비스디메틸히드로실릴페로센

ABSTRACT. The reaction of 1,1'-bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene with alkynes in the presence of a catalytic amount of $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ leads to the acyclic mixture of monohydrosilylated and/or dihydrosilylated compounds. But the analogous reactions in the presence of $Ni(PEt_3)_4$ catalyst yield monohydrosilylated compounds or dihydrosilylated products. The monohydrosilylated products were generated from the reactions of alkenes with the silylated ferrocene using nickel catalyst.

Keywords: 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene, Hydrosilylation, Dihydrosilylation, Alkynes, Alkenes

서론

전이 금속 d¹⁰ 착화합물을 촉매로 이용하여 불포화 다중결합의 alkynes,^{1,2} alkenes,³ aldehydes,^{4,5} ketones,⁶ enones,⁷ nitriles⁸ 을 Si-H결합을 가진 유기규소 화합물에 삽입반응시켜 hydrosilylation이나 dehydrogenative double silylation에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Silylation 반응은 규소가 포함된 유기규소 폴리머 합성에 중요한 역할을 하며 전기적, 광학적, 구조적 세라믹 전구체로 이용되는 폴리 실란과 폴리 카보실란 합성의 핵심물질을 합성하는 유용한 방법이다. 기존의 합성방법으로는 반응조건이 까다롭고 분자량 조절이 어려운 단점이 있을 뿐 아니라 부산물도 많이 생기므로 편리한 새로운 폴리머 합성방법으로 hydrosilylation이나 double silylation 반응이 Kumada⁹ 등에 의해 개발되었다. 이 합성법은 규소-탄소 결합을 형성시키는 가장 유용한 방법이며 다양한 분야에서도 응용이 가능하다.

최근에 페로센계를 이용한 연구는 산화 환원 활성센터(redox active centers)간의 전자 이동 화학센서, 광학 전자학적 장치(optoelectronic devices)에 사용될 분자 전선(molecular wires) 개념을 나타내는 콘주게이션계에 대한 관심이 높아지

고 있다.¹⁰⁻¹² 특히 페로센계 고분자/덴드리머(dendrimer)와 conjugate bridged 된 biferoocene 착물에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다. Manner 등은 페로센계를 이용한 고분자를 개발하였다. 그러나 페로센계 화합물에 대한 hydrosilylation이나 double silylation은 거의 연구되지 않은 실정이다. 그리고 페로센은 제법이 용이하고, 안정성이 있고, 전기적 특성을 가지고 있으므로 전도성고분자나 광학적, 자기적 생의학적 재료 분야에서 관심의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 다양한 특성을 가진 페로센을 출발물질로 하여 Si-H bond를 가진 치환체를 함유한 화합물을 이용하여 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene 과 alkynes의 선택적인 hydrosilylation 및 dehydrogenative double silylation에 대한 반응성과 특성을 확인하고자 한다.

결과 및 고찰

최근 Ko, J^{1a,3a} 등은 o-bis(dimethylhydrosilyl) carborane과 알킨계를 반응시켜 double silylation된 disilacyclic 고리 화합물을 얻었다. 뿐만 아니라 Tanaka^{3b,4b} 등도 o-bis(dimethylsilyl)benzene을 알킨 유도체와 double silylation 반응시켜 6각 고리화합물

Table 1. Platinum-Catalyzed Reactions of Alkynes with 1,1'-bis(dimethylhydrosilyl)ferrrocene

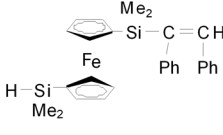
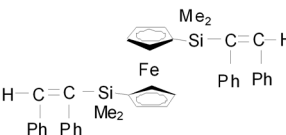
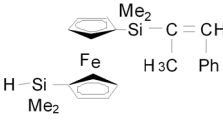
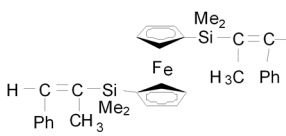
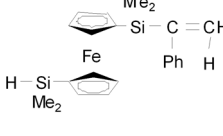
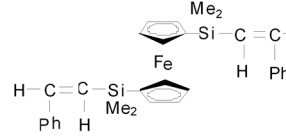
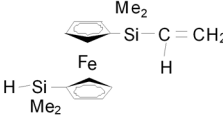
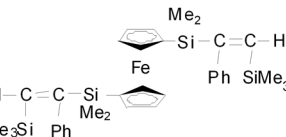
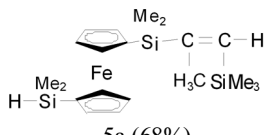
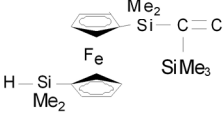
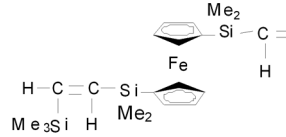
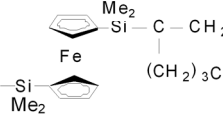
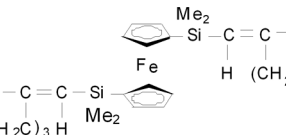
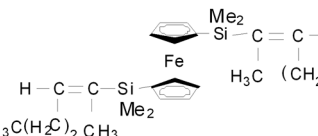
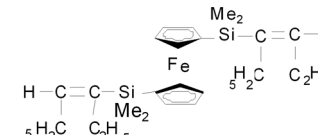
| Entry | Substrates | Reaction | | Products (yield, %) | |
|-------|--|------------|------------|---|---|
| | | Temp. (°C) | Time (hrs) | | |
| 1 | PhC≡CPh | 25 °C | 2 h |  1a (42%) |  1b (44%) |
| 2 | H ₃ CC≡CPh | 80 °C | 3 h |  2a (20%) |  2b (65%) |
| 3 | HC≡CPh | 25 °C | 2 h |  3a (40%) |  3b (46%) |
| 4 | PhC≡CSiMe ₃ | 80 °C | 10 h |  4a (42%) |  4b (45%) |
| 5 | H ₃ CC≡CSiMe ₃ | 80 °C | 10 h |  5a (68%) | |
| 6 | HC≡CSiMe ₃ | 25 °C | 2 h |  6a (15%) |  6b (70%) |
| 7 | HC≡C-(CH ₂) ₃ CH ₃ | 25 °C | 2 h |  7a (20%) |  7b (65%) |
| 8 | H ₃ CC≡C(CH ₂) ₃ CH ₃ | 25 °C | 2 h |  8b (85%) | |
| 9 | H ₃ CH ₂ CC≡CC ₂ H ₅ | 25 °C | 2 h |  9b (73%) | |

Table 2. Crystal data and structure refinement for compound 1b

| | |
|-----------------------------------|--|
| Empirical formula | C ₄₂ H ₄₂ Fe ₂ Si ₂ |
| Formula weight | 329.39 |
| Temperature | 298(1) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2(1)/C |
| Unit cell dimension | a = 14.149(2) Å α = 90° b = 11.877(2) Å β = 94.885° c = 8.1547(12) Å γ = 90° |
| Volume, Å ³ | 1825.2(5) |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.119 Mg/m ³ |
| F (000) | 694 |
| Crystal size | 0.1 × 0.4 × 0.4 mm |
| Theta range for data collection | 1.44 to 28.46 deg. |
| Index range | -18 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 21, -10 ≤ l ≤ 10 |
| Reflection collected | 11729 |
| Independent reflections | 4446[R(int)] = 0.1773 |
| Completeness to theta | 28.46%, 96.7% |
| Absorption correction | SAPABS |
| Refinement method | Full-matrix least squares on F ² |
| Data/restraints/parameters | 3777/1/244 |
| Goodness-of fit on F ² | 1.005 |
| Final R indices | R1 = 0.0622, wR2 = 0.1498 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1555, wR2 = 0.2152 |
| Largest diff. peak and hole | 0.335 and -0.687 e.Å ⁻³ |

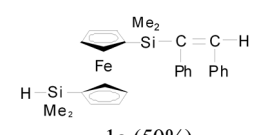
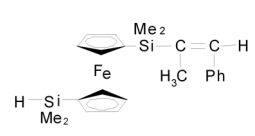
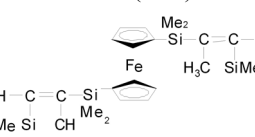
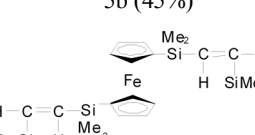
다양한 alkynes 인 methyl phenyl ethyne **2**, phenyl ethyne **3**, phenyl trimethylsilyl ethyne **4**, trimethylsilyl ethyne **6**와 1-hexyne **7**의 hydrosilylation 반응에서는 monohydrosilylation 된 생성물 **a**와 dihydrosilylation된 생성물 **b**의 혼합물이 비슷한 비율로 합성되었다.

그러나 알킨계의 치환기가 R=trimethylsilyl, R'=methyl인 1-trimethylsilyl propyne **5**의 경우는 monohydrosilylation 된 생성물 **5a**만을 얻었다.

¹H-NMR에서 Si(CH₃)₃ 피크는 0.11 ppm 에서 singlet 로, SiCH₃ 피크는 0.31, 0.29 ppm에서 =C-CH₃ 피크는 1.89ppm에서 singlet 로, vinyl-H 피크는 6.02 ppm 에서 singlet 로 나타났다. ¹³C-NMR 에서 Si(CH₃)₃ 피크는 -3.04 ppm 에서, SiCH₃ 피크는 0.19, -2.55 ppm에서, CH₃ 피크는 21.27 ppm에서 vinyl C=CH 피크는 141.32 와 141.27 ppm 나타났다. IR 스펙트럼에서는 Si-H 신축진동 피크가 2120 cm⁻¹에서 강하게 나타남을 볼 수 있었고, GC/MS 스펙트럼에서 분자이온 피크가 414[M⁺] 에서 나타남으로 **5a** 임을 확인할 수 있었다.

2-hexyne **8**와 3-Hexyne **9**의 경우는 dihydrosilylation 된 생성물만을 얻었다. **8b**화합물에서는 ¹H-NMR에서 SiCH₃ 피크가 0.32 ppm 에서 singlet 로, CH₃ 피크는 0.93 과 0.84 ppm 에서 triplet 로, CH₂ 피크는 1.34~1.44 ppm 에서 quartet 로, CCH₃ 피크는 1.69ppm 에서 doublet 로, vinyl-H 피크는 5.86~5.73 ppm 에서 multiplet 로 나타났다. ¹³C-NMR 에서 SiCH₃ 피크는 -2.63

Table 3. Nickel-Catalyzed Reactions of Alkynes with 1,1'-bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene

| Entry | Substrates | Reaction | | Products (yield, %) |
|-------|--------------------------------------|------------|------------|--|
| | | Temp. (°C) | Time (hrs) | |
| 10 | PhC≡CPH | 80 °C | 14 h |  1a (50%) |
| 11 | H ₃ CC≡CPh | 80 °C | 14 h |  2a (35%) |
| 12 | H ₃ CC≡CSiMe ₃ | 80 °C | 14 h |  5b (45%) |
| 13 | HC≡CSiMe ₃ | 80 °C | 14 h |  6b (45%) |

ppm에서, CH₂CH₃의 CH₃피크는 14.34 ppm 에서, =C-CH₃ 피크는 30.45 ppm 에서, CH₂ 피크는 22.43ppm 에서, =C-CH₂ 피크는 31.66 ppm에서, C=C 피크는 140.19 와 135.13 ppm 에서 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서 분자이온 피크는 466[M⁺]으로 나타남으로 확인할 수 있었다.

특이하게도 치환기 R, R' 가 모두 aliphatic 기인 R=propyl, R'=CH₃ 와 R=R'=ethyl 인 경우만 dihydrosilylation 된 생성물만 얻어졌다.

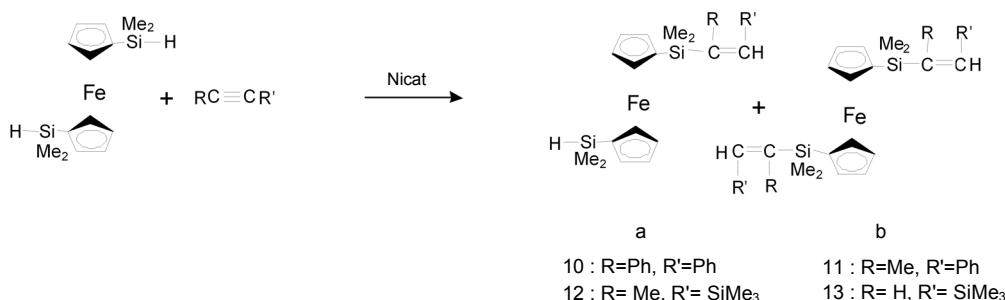
Dihydrosilylation 생성물만 얻어진 2-hexyne 과 3-hexyne 의 경우는 에틴의 삼중 결합 탄소에 치환된 치환기의 전자밀도 및 삼중 결합의 위치에 따라서 dehydrogenation 반응이 영향을 받는다고 생각된다.

Pt 촉매를 사용하였을 때 에틴의 R이 phenyl 인 경우에는 monohydrosilylation 과 dihydrosilylation 된 생성물이 혼합물 형태로 얻어졌으며 1-trimethylsilyl propyne의 경우에는 monohydrosilylation 된 생성물만을 얻었다.

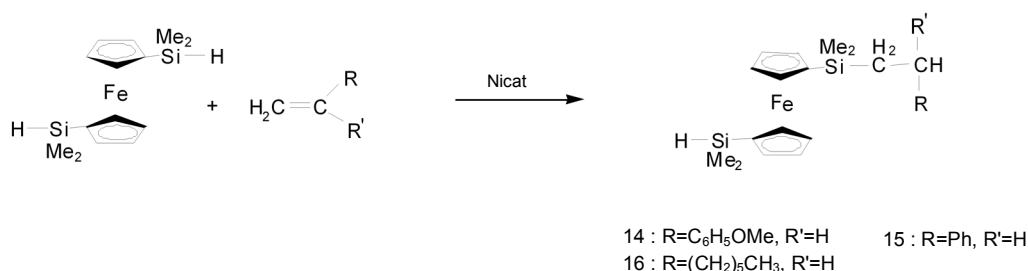
Ni촉매를 이용한 disilyl기를 지닌

페로센과 Alkyne의 Hydrosilylation 반응

일반적으로 Ni 촉매는 Pt 나 Rh 촉매에 비하여 촉매 활성이 떨어지고, chlorohydrosilanes 과의 반응에서는 부산물이 많이 생성되는 단점이 있지만, 반응 선택성이 우수하므로 널리 이용되고 있다.



Scheme 2. Nickel catalyzed reaction of alkynes with 1,1'-bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene



Scheme 3. Nickel catalyzed reaction of alkene with 1,1'-bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene

Ni(PEt₃)₄ 촉매하에서 double silylated ferrocene 을 alkynes 와 반응시켜 Scheme 2와 같이 선형의 monohydrosilylation acyclic compound 를 얻었다. 실험결과는 Table 3에 수록하였다.

Diphenyl ethyne 의 반응에서 얻어진 생성물 10은 ¹H-NMR 에서 SiMe₃ 피크는 0.39, 0.25 ppm 에서 singlet 로, vinyl-H 피크는 6.75 ppm 에서 singlet 로 각각 나타났고 ¹³C-NMR 에서 SiCH₃ 피크는 -0.12 와 -2.21 ppm 에서, vinyl C=C 피크는 137.25 와 129.64ppm에서 나타났다. IR 스펙트럼에서는 Si-H 신축진동 피크가 2150 cm⁻¹에서 강하게 나타났고 GC/MS 스펙트럼에서 분자이온 피크가 480[M⁺] 에서 나타남으로 monohydrosilylate 된 생성물 10임을 알 수 있었다. 이는 1a와 동일한 화합물임을 확인하였다.

Pt 촉매를 사용한 경우는 monohydrosilylation 된 화합물과 dihydrosilylation 된 화합물의 혼합물 형태로 얻었지만 Ni 촉매를 사용한 경우는 monohydrosilylation 된 화합물만 생성되었으므로 반응 선택성이 있음을 알 수 있다.

Methyl phenyl ethyne 11의 경우도 diphenyl ethyne 과 같은 경향성으로 monohydrosilylation 반응을 하였다. 이와 대조적으로 에틴의 치환기 R 을 phenyl 기 대신에 trimethylsilyl 기로 치환시킨 1-trimethylsilyl propyne 12의 경우 ¹H-NMR에서 SiCH₃ 피크는 0.34 ppm 에서 Si(CH₃)₃ 피크는 0.11 ppm 에서 각각 singlet 로, vinyl-H 피크는 7.32 ppm 에서 singlet 로, CH₃ 피크는 1.29 ppm 에서 singlet 로 나타났다. ¹³C-NMR 에서 SiCH₃ 피크는 1.03 ppm 에서, Si(CH₃)₃ 피크는 -2.86 ppm 에서 vinyl C=C 피크는 141.32 와 141.27 ppm 에서 CH₃ 피크는 39.60에서 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서는 분자이온 피크가 526[M⁺] 에

서 나타남으로써 dihydrosilylation 된 생성물 12b임을 확인할 수 있었다. Trimethylsilylethyne 13의 경우도 생성물12와 같은 경향성으로 dihydrosilylation 반응을 하였다.

Ni 촉매를 사용한 경우에는 특이하게도 아세틸렌의 R=Ph 에서는 monohydrosilylation 생성물만 얻어졌고 R=SiMe₃ 에서는 dihydrosilylation 생성물만 얻을 수 있었다.

특히 R=SiMe₃, R'=Me 로 치환된 에틴과 1,1'-bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene 의 반응에서는 Pt 촉매를 사용하면 monohydrosilylation 생성물만 얻었고 Ni 촉매를 사용하면 dihydrosilylation 생성물만 생성되는 흥미로운 사실을 알 수 있었다.

Ni 촉매를 이용한 silyl화된 ferrocene 과 Alkenes 의 Monohydro-silylation 반응

Ni(PEt₃)₄ 촉매로 이중 실릴화된 페로센과 방향족 또는 지방족 치환기를 가진 alkenes 과의 hydrosilylation 반응으로부터 Scheme 3와 같이 다양한 선형 화합물을 얻었다. 실험 결과는 Table 4에 수록하였다. 동일한 Ni 촉매를 사용하여 hydrosilylation 반응을 시켰을 경우 유사한 탄소-탄소 간의 Pπ-Pπ 결합을 가진 alkynes 과 유사하게 alkenes 에서도 monohydrosilylation 생성물만을 얻었다. 그러나 콘쥬게이션계인 2,3-dimethyl-1,3-butadiene 에서는 예외적으로 dihydrosilylation 생성물만 얻었다.

4-Vinylanisole14 경우 ¹H-NMR 에서 SiCH₃ 피크가 0.36 와 0.31 ppm 에서, SiCH₂ 피크는 1.04 ppm 에서 triplet 로, CH₂ 피크는 2.26 ppm 에서 triplet 로, OCH₃ 는 3.82 ppm 에서 singlet 로 나타났다. ¹³C-NMR 에서는 SiCH₃ 피크가 -2.27과 -2.90 ppm 에서, SiCH₂ 피크는 19.14 ppm 에서, CH₂ 피크는 29.32 ppm 에



Scheme 4. Nickel catalyzed reaction of 1,3-dimethyl butadiene with 1,1'-bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene

Table 4. Nickel-Catalyzed Reactions of Alkenes with 1,1'-bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene

| Entry | Substrates | Reaction | | Products (yield, %) |
|-------|--|------------|------------|---------------------|
| | | Temp. (°C) | Time (hrs) | |
| 14 | $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5\text{OMe}$ | 80 °C | 14 h | (40%) |
| 15 | $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$ | 80 °C | 14 h | (30%) |
| 16 | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ | 80 °C | 14 h | (45%) |
| 17 | | 80 °C | 14 h | (60%) |

서 OCH_3 피크는 55.40 ppm 에서 각각 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서는 분자이온 피크가 $406[\text{M}^+]$ 에서 나타남으로 확인할 수 있었다.

Styrene 과 1-octene 에서도 동일한 형태의 monohydrosilylation 된 생성물 **15**과 **16**을 얻었다.

Alkynes에 비하여 Alkenes 의 hydrosilylation 반응성이 낮은 이유는 Ni 촉매가 배위된 중간체 형성이 어려울 뿐 아니라 에틴의 직선형 sp 혼성 탄소 원자에 비하여 에틸렌의 평면형 sp^2 혼성의 탄소 원자에 붙어 있는 치환체의 입체적 장애로 인하여 monohydrosilylation 생성물만 얻어졌다고 생각된다. 그러나 2,3-dimethyl-1,3-butadiene 의 경우에는 dihydrosilylation 된 생성물 **17**을 얻을 수 있었다.

생성물 **17**의 경우, $^1\text{H-NMR}$ 에서 SiCH_3 피크가 0.31 ppm 에

서 singlet 로, CH_3 피크들은 1.63, 1.61, 1.58 ppm 에서, CH_2 피크는 1.73 ppm 에서 나타났고, 적분비가 3:3:3:2임을 확인하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 SiCH_3 피크는 -1.23 ppm 에서, CH_3 피크는 21.43, 21.33, 20.62 ppm 에서, CH_2 피크는 26.06 ppm 에서, vinyl $\text{C}=\text{C}$ 피크는 124.94 와 121.23 ppm 에서 나타났다. GC/MS 스펙트럼에서는 분자이온 피크가 $464[\text{M}^+]$ 에서 나타남을 확인할 수 있었다. Manner 는 1,3-butadiene 을 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 촉매 하에서 ferrocenyl disilane 과의 silylation 반응에서 2개의 이중결합이 모두 반응에 관여한 삽입된 특이한 double silylation 생성물을 얻었다고 보고하였다. 그러나 본 실험의 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene 의 경우도 금속 촉매와 배위할 수 있는 diene 은 배위 가능한 site가 2개 존재할 뿐 아니라 배위된 중간체 형태도 자유회전이 가능하므로 입체 장애의 최소화에 의한 dihydro-

silylation 된 생성물을 얻었다고 예상된다.

결론

1. $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ 착화합물을 촉매로 이용하여 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene과 alkynes의 반응에서는 monohydrosilylation과 dihydrosilylation된 비고리화합물의 혼합물이 생성되었다. 그러나 에틴의 치환기가 모두 aliphatic기인 $R=propyl$, $R'=methyl$ 과 $R=R'=ethyl$ 인 경우만 dihydrosilylation된 생성물만 얻어졌다. 2-Hexyne과 3-hexyne에서 에틴의 삼중결합 탄소에 치환된 치환기의 전자밀도 및 삼중결합의 위치에 따라서 dihydrosilylation 반응이 영향을 받는다고 추정된다.

2. $Ni(PEt_3)_4$ 촉매를 이용한 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene과 alkynes의 반응에서는 Pt촉매를 사용한 경우보다 반응속도가 크게 감소하였다. 그러나 에틴의 $R=phenyl$ 에서는 monohydrosilylation 생성물이 얻어졌지만 $R=trimethylsilyl$ 에서는 dihydrosilylation 생성물만 얻어지는 선택적인 반응을 하였다. 특히 1-trimethylsilyl propyne 경우, Pt촉매를 사용하면 monohydrosilylation 생성물이 얻어졌고, Ni촉매를 사용하면 dihydrosilylation 생성물이 얻어졌다.

3. Ni촉매를 이용하여 silyl화 된 페로센과 alkenes의 반응에서는 monohydrosilylation된 생성물만 얻어졌다. 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene에서는 예외적으로 dihydrosilylation 생성물이 생성되었다.

실험 방법

시약 및 기기

페로센은 Aldrich 사 제품으로 승화시켜 정제하여 사용하였고, potassium tetrakis tetrachloroplatinate 와 bis(1,5-cyclo-octadiene) nickel 은 Stern사에서, dimethylchloro silane, triethylphosphine (1.0 M in THF), n-butyl lithium (1.6 M in hexane), TMEDA, alkynes, alkenes 화합물들은 Aldrich사에서 EP급을 정제 없이 사용하였다. 반응 용매인 톨루엔, 벤젠, THF 등은 sodium, benzophenone 으로 건조후 사용하였다. 모든 실험은 건조된 질소 분위기에서 standard schlenk technique 을 이용하여 수행하였다. 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)은 JEOL 사 JNM-LA400 FT-NMR (1H -NMR : 400 MHz, ^{13}C -NMR : 100.4 MHz) 및 Varian Gemini 200 (1H -NMR : 200.1 MHz, ^{13}C -NMR : 50.3 MHz) 를 사용하였고 chemical shift 는 TMS 기준으로 δ 값 및 $CDCl_3$ (^{13}C : 77.160 ppm) 을 기준으로 측정하였다. 적외선 스펙트럼(IR)은 JASCO IR 810 spectrometer 를 사용하였고, 질량분석 스펙트럼(MS)은 Hewlett Packard 5890 Series II Gas Chromatograph 5791 Mass selective detector 를 사용하였다. 녹는점 측정은 Philip Harries Co. (capillary type) 제품을 이용하여 측정하였다. 머무름 인자(Retention factor, R_f) 값은 Merck 사의 silicagel 60 (230 ~ 400 mesh ASTM) 과 유리관(I.D \times O.D \times

Length = 25 \times 30 \times 500 mm) 를 이용하였다.

$(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ 촉매를 이용한 diphenyl ethyne 의 반응물 [1]

Nyman 방법¹³으로 합성한 bis(triphenylphosphine) ethylene platinum(0) 0.05 g (0.074 mmol) 을 toluene 15 mL 에 녹인 후 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene 2.0 mL (0.8 mmol, 0.4 M soln in toluene) 과 toluene 5 mL 에 녹인 diphenyl ethyne 0.3 g (1.7 mmol) 을 가한 후 상온에서 2시간 교반시켰다. 감압 증류로 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 3) 로 분리하여 $R_f=0.28$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 붉은 액체 **1a**를 얻었고 $R_f=0.1$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 오렌지 색 고체 **1b**를 얻었다.

1a

Yield : 42%

1H -NMR ($CDCl_3$) : δ = 0.47, 0.38 (s, 12H, SiCH₃), 4.52 ~ 4.47 (m, 1H, SiH), 4.38, 4.15 (d, 8H, J = 18 Hz, Cp), 6.81 (s, 1H, =CH), 7.36 ~ 6.65 (m, 10H, Ph)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$), -2.43, -3.03 (SiCH₃), 73.49, 71.46 (Cp), 138.14, 129.45, 128.43, 127.68 (Ph), 140.76, 137.25 (C=C)

IR (KBr pellet, cm⁻¹) : 2110 (SiH) 1600 (C=C)

GC/MS : 480 (M⁺), 300 (M⁺-C₁₄H₁₁), 243 (M⁺-C₁₆H₁₇Si)

1b

Yield : 44%

mp = 169.5 °C

1H -NMR ($CDCl_3$) : δ = 0.27 (s, 12H, SiCH₃), 4.21, 3.95 (s, 8H, Cp), 6.63 (s, 2H, =CH), 7.15 ~ 6.79 (m, 20H, Ph)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$), -2.19 (SiCH₃), 73.95, 71.90 (Cp), 129.67, 128.65, 128.03 (Ph), 125.82 (Ph), 142.62, 137.53 (C=C)

IR (KBr pellet, cm⁻¹) : 1600 (C=C)

GC/MS : 658 (M⁺), 479 (M⁺-C₁₄H₁₀)

$(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ 촉매를 이용한 1-phenyl-1-propylene 의 반응물 [2]

화합물 [1] 와 유사한 방법으로 반응시켰고 1-phenyl-1-propyne 0.17 mL (1.48 mmol) 을 가한 후 80 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 9)로 분리하여 $R_f=0.30$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체 **2a**를 얻었고 $R_f=0.25$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체 **2b**를 얻었다.

2a

Yield : 20%

1H -NMR ($CDCl_3$) : δ = 0.46, 0.10 (s, 12H, SiCH₃), 1.99 (d, 3H, CCH₃), 4.38, 4.17 (s, 8H, Cp), 6.75 (s, 1H, =CH), 7.36 ~ 7.20 (m, 5H, Ph)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) : 1.01, -2.72 (SiCH₃), 16.72 (CH₃), 73.40, 71.44

(Cp), 139.58, 137.57 (C=C), 138.35, 128.98, 127.97, 126.92 (Ph)
 IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2120 (SiH)
 GC/MS : 416 (M^+), 401 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 300 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_8$)

2b

Yield : 65%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.46$ (s, 12H, SiCH_3), 1.99 (s, 6H, CCH_3), 4.38, 4.17 (s, 8H, Cp), 6.76 (s, 2H, =CH), 7.36-7.20 (m, 10H, Ph)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : -2.72 (SiCH_3), 16.71 (CCH_3), 73.40, 71.44 (Cp), 142.55, 139.56 (C=C), 138.33, 128.97, 127.96, 126.42 (Ph)
 IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 1600 (C=C)
 GC/MS : 534 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{17}$).

(C₂H₄)Pt(PPh₃)₂ 촉매를 이용한 phenyl ethyne 의 반응물 [3]

화합물 [1] 와 유사한 방법으로 반응시켰고 phenyl ethyne 0.16 mL (1.48 mmol) 을 가한 후 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (hexane)로 분리하여 $R_f = 0.58, 0.26$ 인 부분을 각각 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체 **3a**와 **3b** 를 얻었다.

3a

Yield : 40%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.54, 0.44$ (s, 12H, SiCH_3), 4.56 (m, 1H, SiH), 4.46, 4.25 (m, 8H, Cp), 7.05, 6.75 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 19.04$ Hz, =CH), 7.61 ~ 7.39 (m, 5H, Ph)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : -1.65, -3.06 (SiCH_3), 73.40, 71.44 (Cp), 152.76, 144.18 (C=C), 138.25, 128.51, 128.18, 126.54 (Ph)

IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 2120 (SiH)

GC/MS : 404 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_7$).

3b

Yield : 42%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.48$ (s, 12H, SiCH_3), 4.48, 4.26 (m, 8H, Cp), 7.03, 6.71 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 19.28$ Hz, =CH), 7.54 ~ 7.26 (m, 10H, Ph)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = -1.65$ (SiCH_3), 73.20, 71.44 (Cp), 157.76, 144.17 (C=C), 131.62, 128.51, 128.02, 126.42 (Ph)

IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 1600 (C=C)

GC/MS : 506 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{14}$).

(C₂H₄)Pt(PPh₃)₂ 촉매를 이용한 phenyl trimethylsilyl ethyne 의 반응물 [4]

화합물 [1] 와 유사한 방법으로 반응시켰고 phenyl trimethylsilyl ethyne 0.3 mL (0.74 mmol) 을 가한 후 80 °C에서 10시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1)로 분리하여 $R_f = 0.71, 0.58$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 액체 **4a**와 **4b**를 얻었다.

4a

Yield : 42%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.37, 0.34$ (s, 12H, SiCH_3), 0.33 (s, 9H,

Si (CH_3)₃), 4.31, 4.06 (d, 8H, Cp), 4.43 ~ 4.50 (m, 1H, SiH), 6.35 (s, 1H, =CH), 7.28 ~ 6.89 (m, 5H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = -0.18, -2.32$ (SiCH_3), -3.05 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 73.41, 71.34 (Cp), 165.45, 144.67 (C=C), 145.15, 127.56, 127.37, 125.50 (Ph)

IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 2140 (SiH)

GC/MS : 476 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Si}$).

4b

Yield : 45%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.27$ (s, 12H, SiCH_3), 0.16 (s, 18H, Si (CH_3)₃), 4.28, 4.05 (s, 8H, Cp), 6.50 (s, 2H, =CH), 7.63 ~ 7.24 (m, 10H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.27$ (SiCH_3), -2.61 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 74.35, 70.67 (Cp), 165.50, 145.31 (C=C), 144.64, 127.77, 127.63, 125.74 (Ph)

IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 1600 (SiH)

GC/MS : 650 (M^+).

(C₂H₄)Pt(PPh₃)₂ 촉매를 이용한 1-trimethylsilyl propyne 의 반응물 [5]

화합물 [1] 와 유사한 방법으로 반응시켰고 1-trimethylsilyl propyne 0.2 mL (1.33 mmol) 을 가한 후 80 °C에서 10시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 20)로 분리하여 $R_f = 0.51$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체 **5a**를 얻었다.

5a

Yield : 68%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.30, 0.28$ (s, 12H, SiCH_3), 0.11 (s, 9H, Si (CH_3)₃), 1.89 (s, 3H, CH_3), 4.26, 4.06 (d, $J_{\text{HH}} = 16$ Hz, Cp), 4.42 ~ 4.38 (m, 1H, SiH), 6.02 (s, 1H, =CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.19, -2.55$ (SiCH_3), -3.50 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21.27 (CH_3), 73.21, 71.52 (Cp), 141.32, 141.27 (C=C)

IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 2120 (SiH)

GC/MS : 414 (M^+), 399 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}$).

(C₂H₄)Pt(PPh₃)₂ 촉매를 이용한 trimethylsilyl ethyne 의 반응물 [6]

화합물 [1] 와 유사한 방법으로 반응시켰고 trimethylsilyl ethyne 0.2 mL (1.33 mmol) 을 가한 후 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1)로 분리하여 $R_f = 0.71, 0.58$ 인 부분을 각각 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체 **6a**와 **6b**를 얻었다.

6a

Yield : 15%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.32, 0.29$ (s, 12H, SiCH_3), 0.09 (s, 9H, Si (CH_3)₃), 4.41, 4.09 (d, 8H, Cp), 4.45 ~ 4.41 (m, 1H, SiH), 6.69

(d, 2H, $J_{\text{HH}} = 10$ Hz, =CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.54, -2.00$ (SiCH_3), -3.03 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 74.35, 70.67 (Cp), 151.29, 149.14 (C=C)

GC/MS : 400 (M^+), 385 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}$).

6b

Yield : 70%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.27$ (s, 12H, SiCH_3), 0.08 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.28, 4.05 (s, 8H, Cp), 6.67 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 7.84$ Hz, =CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.54$ (SiCH_3), -2.01 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 73.56, 71.49 (Cp), 151.23, 149.16 (C=C)

GC/MS : 498 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Si}_2$).

(C_2H_4)Pt(PPh_3)₂ 촉매를 이용한 1-hexyne 의 반응물 [7]

화합물 [1] 와 유사한 방법으로 반응시켰고 1-hexyne 0.17 mL (1.33 mmol) 을 가한 후 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 40)로 분리하여 $R_f = 0.55, 0.45$ 인 부분을 각각 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체 **7a**와 **7b**를 얻었다.

7a

Yield : 20%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.33, 0.24$ (s, 12H, SiCH_3), 0.94 ~ 0.82 (m, 3H, CH_3), 1.42 ~ 1.20 (m, 4H, CH_2), 2.15 ~ 2.07 (m, 2H, = CCH_2), 5.74, 5.69 (s, 2H, =CH), 4.32, 4.07 (d, 8H, Cp)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22, -1.54$ (SiCH_3), 14.06 (CH_3), 33.05, 22.54 (CH_2), 44.07 (=C CH_2), 74.53, 71.41 (Cp), 148.12, 143.84 (C=C)

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2120 (SiH)

GC/MS : 382 (M^+), 367 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$).

7b

Yield : 70%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s, 12H, SiCH_3), 0.94 ~ 0.80 (m, 6H, CH_3), 1.42 ~ 1.21 (m, 8H, CH_2), 2.15 ~ 2.07 (m, 4H, =C CH_2), 5.76, 5.71 (s, 4H, =CH), 4.28, 4.04 (s, 8H, Cp)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.10$ (SiCH_3), 13.99 (CH_3), 31.13, 22.53 (CH_2), 36.46 (=C CH_2), 73.23, 71.32 (Cp), 148.17, 143.82 (C=C)

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1610 (C=C)

GC/MS : 466 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{22}$).

(C_2H_4)Pt(PPh_3)₂ 촉매를 이용한 2-hexyne 의 반응물 [8]

화합물 [1] 와 유사한 방법으로 반응시켰고 2-hexyne 0.16 mL (1.33 mmol) 을 가한 후 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 20)로 분리하여 $R_f = 0.28$ 인 부분을 각각 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체 **8b**를 얻었다.

8b

Yield : 85%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.31$ (s, 12H, SiCH_3), 0.92 ~ 0.84 (t, 6H,

$J_{\text{HH}} = 7.56$ Hz, CH_3), 1.44 ~ 1.34 (quat, 8H, $J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.56$ Hz, =C CH_2), 1.65 (d, 6H, =C CH_3), 4.29, 4.06 (s, 8H, Cp), 5.86 ~ 5.73 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz, =CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.68$ (SiCH_3), 14.34 (CH_3), 22.43 (CH_2), 30.45 (=C CH_3), 31.66 (=C CH_2), 73.25, 71.28 (Cp), 140.19, 135.13 (C=C)

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1610 (C=C)

GC/MS : 466 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{22}$).

(C_2H_4)Pt(PPh_3)₂ 촉매를 이용한 3-hexyne 의 반응물 [9]

화합물 [1] 와 유사한 방법으로 반응시켰고 3-hexyne 0.2 mL (1.33 mmol) 을 가한 후 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 30)로 분리하여 $R_f = 0.55$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체 **9b**를 얻었다.

9b

Yield : 73%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s, 12H, SiCH_3), 0.95, 0.83 (t, 12H, $J_{\text{HH}} = 7.44$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.32$ Hz, CH_3), 2.13 ~ 2.04 (m, 8H, CH_2), 4.28, 4.05 (s, 8H, Cp), 5.68 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, =CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.02$ (SiCH_3), 14.90, 14.12 (CH_3), 22.59, 21.50 (CH_2), 73.71, 71.26 (Cp), 141.19, 140.34 (C=C)

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1610 (C=C)

GC/MS : 466 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{22}$).

Ni(PEt_3)₄ 촉매를 이용한 diphenyl ethyne 의 반응물 [10]

Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel Ni(COD)₂ 0.02 g (0.074 mmol) 을 hexane 5 mL 에 넣고 -20°C 에서 triethyl phosphine PEt_3 0.3 mL (0.3 mmol, 1.0 M in THF) 을 첨가하여 30분간 교반시켰다. 이 상태에서 1,1'-Bis(dimethylhydrosilyl)ferrocene 8.6 mL (1.1 mmol, 0.13 M in toluene)과 5 mL toluene 에 diphenyl ethyne 0.3 g (1.7 mmol) 을 녹인 용액을 첨가한 후 80°C 에서 14시간 교반시켰다. 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane 1 : 1) 로 분리하여 $R_f = 0.70$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 붉은 액체를 얻었다.

Yield : 50%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.39, 0.25$ (s, 12H, SiCH_3), 4.36, 4.05 (m, 8H, Cp), 6.75 (s, 1H, =CH), 7.28 ~ 6.79 (m, 10H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.12, -2.21$ (SiCH_3), 74.65, 72.90 (Cp), 137.25, 129.64 (C=C), 128.57, 128.24, 127.96, 118.50 (Ph)

IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2150 (SiH)

GC/MS : 480 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{11}$)

Ni(PEt_3)₄ 촉매를 이용한 1-phenyl propyne 의 반응물 [11]

화합물 [1] 와 유사한 방법과 조건으로 반응시켰고 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1)로 분리하여 $R_f = 0.50$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기

름 같은 검붉은 액체를 얻었다.

Yield : 35%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.37, 0.29$ (s, 12H, SiCH_3), 1.23 (s, 3H, CH_3), 4.31, 4.11 (m, 8H, Cp), 7.09 (s, 1H, $=\text{CH}$), 7.52 ~ 7.31 (m, 5H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.01, -3.09$ (SiCH_3), 29.69 (CH_3), 73.34, 71.80 (Cp), 131.59, 129.02 ($\text{C}=\text{C}$), 128.80, 128.24, 127.61, 126.49 (Ph)

IR (KBr pellet, cm^{-1}) : 2150 (SiH)

GC/MS : 416 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_9$)

$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ 촉매를 이용한 1-trimethylsilyl propyne 의 반응물 [12]

화합물 [1] 와 유사한 방법과 조건으로 반응시켰고 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1) 로 분리하여 $R_f = 0.35$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체를 얻었다.

Yield : 45%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.34$ (s, 12H, SiCH_3), 0.11 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.29 (s, 6H, CH_3), 4.36, 4.05 (m, 8H, Cp), 7.32 (s, 2H, $=\text{CH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.03$ (SiCH_3), -2.86 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 39.60 (CH_3), 72.70, 70.07 (Cp), 141.32, 141.27 ($\text{C}=\text{C}$)

GC/MS : 526 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Si}_2$).

$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ 촉매를 이용한 trimethylsilyl ethyne 의 반응물 [13]

화합물 [1] 와 유사한 방법과 조건으로 반응시켰고 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1) 로 분리하여 $R_f = 0.60$ 인 부분을 각각 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체를 얻었다.

Yield : 45%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.01$ (s, 12H, SiCH_3), -0.03 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.36, 3.87 (m, 8H, Cp), 7.25 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 10$ Hz, $=\text{CH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.39$ (SiCH_3), -2.85 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 72.93, 70.97 (Cp), 153.11, 141.62 ($\text{C}=\text{C}$)

GC/MS : 498 (M^+), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Si}_2$).

$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ 촉매를 이용한 4-vinylanisole 의 반응물 [14]

화합물 [1] 와 유사한 방법과 조건으로 반응시켰고 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1) 로 분리하여 $R_f = 0.40$ 인 부분을 각각 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체를 얻었다.

Yield : 45%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.31, 0.26 (s, 12H, SiCH_3), 1.04 (t, 2H, SiCH_2), 2.26 (t, 2H, CH_2), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 4.31, 4.13 (d, 8H, Cp), 7.39 ~ 6.82 (m, 4H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = -2.27, -2.90$ (SiCH_3), 19.14 (SiCH_2), 29.32 (CH_2), 55.40 (OCH_3), 73.58, 71.56 (Cp), 157.69, 137.37,

128.46, 113.84 (Ph)

GC/MS : 437 (M^+), 315 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$).

$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ 촉매를 이용한 styrene 의 반응물 [15]

화합물 [1] 와 유사한 방법과 조건으로 반응시켰고 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1) 로 분리하여 $R_f = 0.27$ 인 부분을 각각 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체를 얻었다.

Yield : 30%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 0.37, 0.27 (s, 12H, SiCH_3), 0.88 (s, 2H, SiCH_2), 1.38 (s, 2H, CH_2), 4.32 ~ 4.13 (m, 8H, Cp), 7.50 ~ 7.24 (m, 5H, Ph)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.11, -3.09$ (SiCH_3), 22.97 (SiCH_2), 30.36 (CH_2), 73.35, 71.41 (Cp), 132.46, 130.86, 128.80 (Ph)

GC/MS : 406 (M^+), 315 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$), 301 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_9$).

$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ 촉매를 이용한 1-octene 의 반응물 [16]

화합물 [1] 와 유사한 방법과 조건으로 반응시켰고 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1) 로 분리하여 $R_f = 0.54$ 인 부분을 각각 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체를 얻었다.

Yield : 40%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.09, 0.03$ (s, 12H, SiCH_3), 0.30 (m, 2H, SiCH_2), 1.30 ~ 0.81 (m, 15H, heptyl), 4.30, 4.00 (m, 8H, Cp)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 1.01, -3.08$ (SiCH_3), 10.95 (SiCH_2), 14.03 (CH_3), 30.36, 29.68, 28.92, 23.74, 22.90, 19.17 (CH_2), 73.56, 71.64 (Cp)

GC/MS : 412 (M^+), 397 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 300 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$).

$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$ 촉매를 이용한 2,3-dimethyl-1,3-butadien 의 반응물 [17]

화합물 [1] 와 유사한 방법과 조건으로 반응시켰고 용매를 제거한 반응 생성물은 column chromatography (benzene : hexane = 1 : 1) 로 분리하여 $R_f = 0.60$ 인 부분을 모아 감압 증류하여 기름 같은 검붉은 액체를 얻었다.

Yield : 60%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 0.31$ (s, 12H, SiCH_3), 1.63, 1.61, 1.58 (s, 18H, CH_3), 1.73 (s, 4H, CH_2), 4.33, 4.05 (s, 8H, Cp)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = -1.23$ (SiCH_3), 21.43, 21.33, 20.62 (CH_3), 26.06 (CH_2), 73.13, 71.07 (Cp), 124.94, 121.23 ($\text{C}=\text{C}$)

GC/MS : 466 (M^+), 383 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$), 300 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{22}$).

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

REFERENCES

- (a) Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organo-*

- metallics* **2000**, *19*, 1722. (b) Jain, R.; Lalancette, R. A.; Sheridan, J. B. *Organometallics* **2005**, *24*, 1458. (c) Jain, R.; Choi, H.; Lalancette, R. A.; Sheridan, J. B. *Organometallics* **2005**, *24*, 1468.
2. (a) Song, K. H.; Jung, I.; Lee, S. S.; Park, K.-M.; Ishikawa, M.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 5537. (b) Naka, A.; Okazaki, S.; Hayashi, M.; Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 35.
3. (a) Kang, K.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Kang, S. O.; Ko, J. *Chem. Commun.* **1998**, 2343. (b) Ishikawa, M.; Okizaki, S.; Naka, A.; Yachibana, A.; Kawauchi, S.; Yamabe, T. *Organometallics* **1995**, *14*, 114. (c) Tanaka, M.; Uchimaru, Y.; Lautenschlager, H. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 16.
4. (a) Kong, Y. K.; Lee, J. *J. Korean Chem. Soc.* **2002**, *46*, 139. (b) Uchimaru, Y.; Lautenschlager, H. J.; Wynd, A. J.; Tanaka, M.; Goto, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2639.
5. (a) Kang, Y.; Kim, J.; Kong, Y. K.; Lee, J.; Lee, S. W.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 5026. (b) Dinh, L. V.; Gladysz, J. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40.
6. (a) Dave, R. S.; Nils, M.-N. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5931. (b) Yamamoto, K.; Hayashi, T.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C65.
7. (a) Hayashi, T.; Matsumoto, Y.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5579. (b) Kang, Y.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **1999**, *18*, 1818. (c) Nagashima, H.; Tatebe, K.; Ishibashi, T.; Sakakibara, J.; Itoh, K. *Organometallics* **1989**, *8*, 2495.
8. (a) Kim, J.; Kang, Y.; Lee, J.; Kong, Y. K.; Gong, M. S.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 937. (b) Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E.; Patand-Sat, M. *Organometallics* **1985**, *4*, 623.
9. Okishima, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9263.
10. (a) Greiner, A.; Bolle, B.; Hesemann, P.; Oberski, J. M.; Sander, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 113. (b) Manners, I. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2002**, *40*, 179. (c) Bartole-Scott, A.; Resendes, R.; Manners, I. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1259. (d) Jakle, F.; Rulkens, R.; Zech, G.; Massey, J. A.; Manner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4231. (e) Finch, W.; Tang, D.; Lough, A.; Manner, I. *Organometallics* **1992**, *11*, 2904.
11. (a) Dong, T. Y.; Chang, S.-W.; Lin, S.-F.; Lin, M.-C.; Wen, Y.-S.; Lee, L. *Organometallics* **2006**, *25*, 2018. (b) Barbieri, A.; Ventura, B.; Barigelletti, F.; Hjelm, J.; Handel, R. W.; Hagfeldt, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Forster, R. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1073. (c) Harriman, A.; Khatyr, A.; Ziessel, R.; Benniston, A. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4287.
12. (a) Barigelletti, F.; Flamigni, L. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 1. (b) Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
13. (a) Nyman, C. J.; Wynore, 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.