

나무가지꼴 실란 거대분자의 제법 (II)

金貞均* · 朴恩美 · 姜恩珠

동아대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 6. 19 접수)

Preparation of Silane Dendrimer (II)

Chungkyun Kim*, Eunmi Park, and Eunju Kang

Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

(Received June 19, 1995)

요 약. 96개의 ally기를 가진 나무가지꼴 실란 거대분자를 alkenylation과 hydrosilylation의 반복된 과정을 경유하여 매우 높은 수율로 합성하였다. 이 두 과정을 통해서 만들어진 나무가지꼴 거대분자는 크로마토그래피법을 이용한 정제법(silica gel, chloroform)에서 순수한 물질을 얻어졌음이 ^1H , ^{13}C NMR과 원소분석 등에 의해 확인되었다.

ABSTRACT. Silane dendrimer with 96 allylic end groups has been synthesized in excellent yield using repetitive alkenylation-hydrosilylation cycles. Each of the two steps provided the products in almost quantitative yields. After a simple chromatographic purification (silica gel, chloroform), pure dendrimers were obtained and their purity was checked with ^1H , ^{13}C NMR spectroscopic method and elemental analysis.

서 론

최근 문헌에 소개되기 시작한 나무가지꼴 거대분자(dendrimer)¹는 나무가 성장하는 것과 비슷한 성장단계를 경유하여 거대분자를 형성한다는 의미에서 붙여진 이름이다.² 이러한 화합물은 다기능성 분자를 핵(G_0 ; 영세대)으로 하여 반복된 성장(generation)과 정지(protction) 과정을 경유하여 동일한 기능기 분자의 끝부분에 가진 구형의 화합물로서 이 구의 표면이 되는 세대(G_n)는 다시 정지세대(G_{n+1} , P)를 경유하여 다음 세대로 성장이 가능하며 또 각 세대에서는 일정수의 기능기가 구의 표면에 존재하는 거대분자를 형성할 수 있는 특성을 갖는다.³ 나무가지꼴 거대분자에 대해 발표된 지금까지의 문헌을 보면 대부분 이러한 거대분자의 제법과 제조된 거대분자가 얼마나 큰 분자량을 가질 수 있는가 하는데 초점을 두고 연구되고 있었으나⁴ 점차적으로 그 용도에 관한 접근이 시도되고 있다.⁵

유기분자를 성장점으로 하여 출발한 나무가지꼴

거대분자는 polyamidoamine,⁶ polypropyleneamine,⁷ polyacetylene,⁸ polyether⁹ 등과 같은 다양한 종류가 있으며 crown ether¹⁰와 fullerene¹¹ 등을 성장점으로 한 형태도 발표되고 있다.

유기규소 화합물에 관한 나무가지꼴 거대분자의 제법에 대한 연구는 1992년 처음으로 문헌에 보도되기 시작했으며 매우 짧은 역사를 가지고 있다.¹²

본 연구에서는 발산형 성장법(divergent growth method)을 이용하여 $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 을 성장점의 핵(G_0 ; zero generation; $N_1=3$)으로 하였으며 제 1세대(G_1) 화합물부터 제 5세대(G_5 , $M_w=11909.79$) 화합물까지 전개시켜 보았다. 각 세대에서의 성장점은 2개의 가지($N_0=2$)를 가지는 화합물로서 규소와 규소사이에 3개의 탄소가 존재하는($l=3$) carbosilane형 나무가지꼴 거대분자를 성장시켜 보았다. 이들의 모든 성장과 정지세대는 NMR(^1H , ^{13}C)과 원소분석 등에 의해 확인되었다.

실 험

본 실험은 건조질소에서 이루어졌으며 실험에 사용된 모든 기구 용매 등은 사용전에 건조시켜 실험하였다. 실험에 사용된 분석기기들은 ^1H NMR (Bruker AC 200, 200 MHz), ^{13}C NMR (Bruker AC 200, 50.32 MHz) MASS (HP 5972 MSD), 원소분석 (Carlo Erba 1108) 등을 사용하였다(원소분석은 기초과학연구원연구소의 지원에 의해 이루어졌음).

각 반응과정은 반응도중에 반응용액을 채취해 ^1H NMR로 반응 정도를 확인한다음 완전히 반응이 진행되었다고 판단될 경우에만 분리정제를 시도하였으며 미량의 미확인 혹은 구세대(old generation) 화합물이 존재할 경우 반응시간의 연장 혹은 반응물의 첨가 등의 조작을 통해 반응을 완결시켰다. G0~G5까지의 각 세대 화합물들 중 G2세대 화합물부터 반응과정에서 형성된 염은 silica gel을 이용한 gel 여과법에 의해 제거하였다.

본 실험에서는 다음과 같은 약어를 사용하였다.

Gn(n=0~5); 성장세대(progressing generation)

GnP(n=1~5); 보호세대(protecting generation)

N_i ; 처음 성장점(initial core)에서의 가지수(G0 세대의 가지수 $N_B=3$)

N_B ; G0를 제외한 각 세대에서의 가지수(G1~G5까지의 가지수; $N_B=2$)

l ; 가지의 길이(규소와 규소사이의 탄소수; $l=3$)

Halosilane(RnSiX_{4-n})의 ω -alkenylation 과정과 allylsilane의 hydrosilylation 과정은 다음과 같은 일반적인 방법을 이용하여 G0~G5 및 G1P~G5P까지의 나무가지꼴 실란 거대분자를 합성하였다.

Alkenylation의 예. 3.55 g(23.80 mmol) MeSiCl_3 의 Et_2O (25 mL)에 (80 mL, 1.0 mmol mL^{-1}) allyl-magnesium bromide(80 mL, 1.0 mmol mL^{-1} 약 10% excess)를 천천히 첨가시킨 다음 반응용액을 약 2 시간 동안 환류 교반시켰다. 반응용액을 채취하여 ^1H NMR로 확인한 후 미반응 물질이 있을 경우 allyl-magnesium bromide를 미량 더 첨가시켜 환류 교반하고 완전히 반응이 진행되었을 경우 반응용액을 감압증류법에 의해 제거시킨 다음 pentane(50 mL)을 가하여 여과시켰다. G2세대 이상의 화합물은 여과하지 않고 pentane을 decantation하였다. 사용된

pentane 용액은 증류수로 여러번 씻은 다음 gel 여과법에 의해 정제하여 MgSO_4 를 넣어 건조시켜 용매를 감압증류하여 제거시키고 고진공 상태에서 다시 건조시켜 ^1H , ^{13}C NMR과 원소분석에 의해 결과를 얻었다.

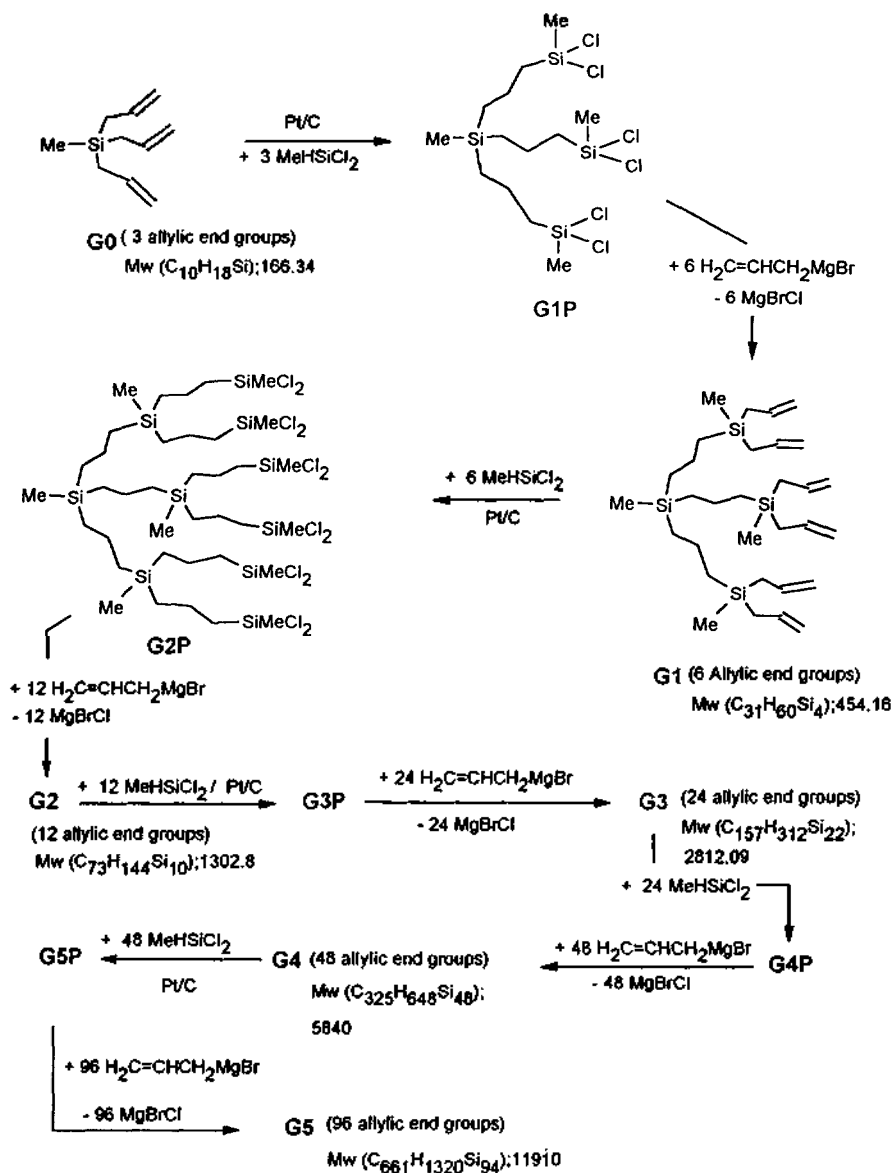
Hydrosilylation의 예. 1.73 g(10.42 mmol)의 methyltriallylsilane(G0)과 MeSiHCl_2 (4.5 g; 39 mmol, 10% excess)을 THF(10 mL)에 용해시킨 다음 0.03 g의 백금 촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content)를 가하여 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응용액을 채취하여 ^1H NMR로 확인하여 미반응의 allyl기가 존재할 경우 allyl기가 완전히 없어질 때까지 환류 교반하여 반응이 완결되었을 경우 반응용액과 미반응 MeSiHCl_2 를 감압증류법에 의해 제거시킨 다음 pentane(50 mL)을 가하여 여과하였다. 다시 감압증류하여 사용된 용매를 제거하면 5.2 g(10.24 mmol, 99%)의 $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_3$ 를 얻었다. G4P와 G5P의 경우 glass filter(No. 4)에 의해 백금 촉매를 제거하기가 매우 어려웠으며 decantation에 의해 제거하였다.

결과 및 고찰

제 법. 발산형 성장법(divergent growth approach)을 이용한 carbosilane형의 나무가지꼴 거대분자(dendrimer)의 제법은 Scheme 1에 기술하였다. 3개의 allyl기를 가진 영세대(G0, $N_i=3$) 화합물을 성장점으로 하여 2개의 가지($N_B=2$)를 가지는 제1세대(G1) 화합물에서 제5세대(G5) 화합물까지의 나무가지꼴 거대분자의 형성을 고찰해 보았다.

본 연구에 도입된 화학과정은 hydrosilylation 과정과 ω -alkenylation 과정으로서 비교적 간단하게 접근할 수 있다.

Hydrosilylation 과정은 G0세대를 포함한 Gn세대의 화합물과 MeSiHCl_2 을 THF에서 반응시켜 얻어진다. 이때 사용되는 촉매는 propan-2-ol 용액에 있는 H_2PtCl_6 (Speier's catalyst) 혹은 platinum divinylsiloxane complex(Karstedt catalyst) 등을 사용하는 것이 문헌¹²에 소개되고 있으나 본 연구에서는 금속 Pt가 활성화된 탄소속에 10% 함유되어 있는 백금 촉매를 사용하였다. 백금 촉매를 사용한 이 hy-



Scheme 1. Schematic representation of synthetic routes for dendrimeric silane.

drosilylation 과정은 건조 질소하에서 이루어져야 하며 대기 중에 반응과정이 노출되지 않는 한 100%의 수율을 얻을 수 있다. 이것은 Fig. 1에서 제시한 바와 같이 G0 → G1P → G1 과정을 예를 들어 살펴보면 G0의 allyl기의 특성 peak(δ=1.2~1.3, 4.5~6.0 ppm)는 G1P 과정을 경유하면서 완전하게 없어지며 3개의 multiplet(δ=0.2~1.6 ppm)이 선명하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(¹³C NMR)에서

이들의 변화는 더욱 더 명확하게 나타난다. 이러한 변화는 제 2세대(G2) 화합물에서 제 3세대(G3)의 나무가지폴 거대분자로 성장하는 단계에서도 꼭 같이 적용되고 있었으며 G_n세대에서 G_{n+1}P세대로 전이 되는 전 과정에 공통적으로 적용되고 있었다.

Alkenylation 과정은 G_nP세대의 MeSiCl₂기를 allyl기로 바꾸어 G_n세대로의 전환되는 과정을 말한다. 이 과정은 Grignard 시약을 약 10% 정도 과량을

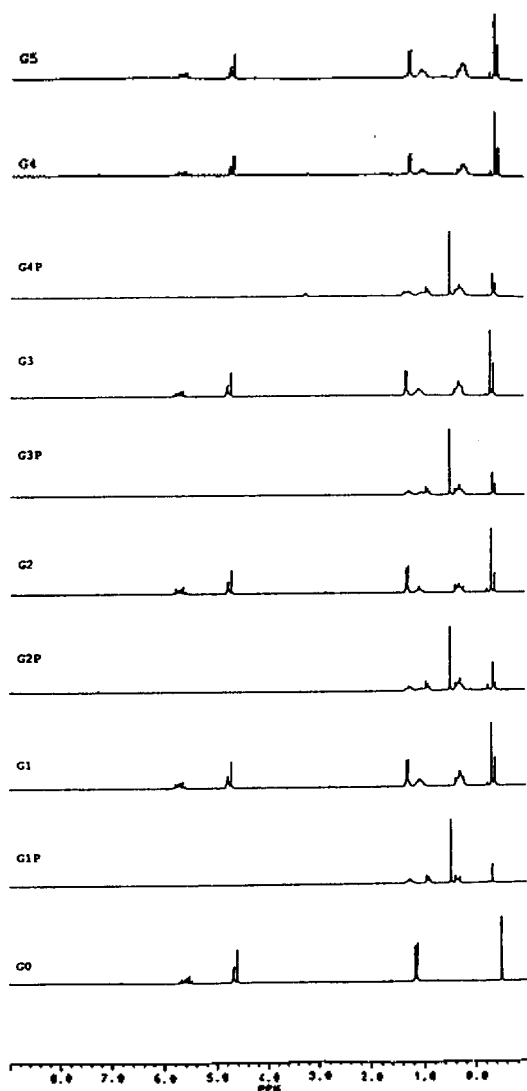


Fig. 1. 200 MHz ^1H NMR spectra of the dendrimeric silane (G0~G5).

첨가시켜 쉽게 G_n세대 화합물을 제조할 수 있었으며 반응과정을 ^1H NMR로 확인해 보면 반응이 진행되는 정도를 측정할 수 있었다. 그 변화과정을 Fig. 1에 제시하였다. G_n세대의 나무가지폴 거대분자는 대기 중에서 안정한 화합물로 존재한다. G_n세대 화합물의 수율은 반응용액을 ^1H NMR로 확인한 과정에서는 부반응에 전혀 관찰되지 않았으나 정제 과정에서 많은 부분 유실되어 50~70%의 수율을 얻을 수 있었다.

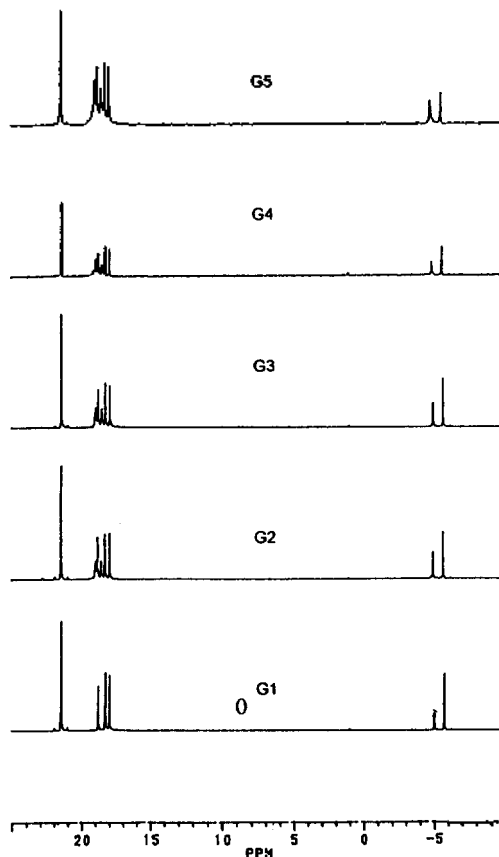


Fig. 2. 50 MHz ^{13}C NMR spectra of the dendrimeric silane (G1~G5).

Table 1. Molecular mass and No. of end groups

Compds	Formula	Molecular mass	No. of end groups
G0	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Si}_1$	166.11	3
G1	$\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{Si}_4$	545.16	6
G2	$\text{C}_{73}\text{H}_{144}\text{Si}_{10}$	1302.80	12
G3	$\text{C}_{157}\text{H}_{312}\text{Si}_{22}$	2812.80	24
G4	$\text{C}_{325}\text{H}_{648}\text{Si}_{46}$	5848.65	48
G5	$\text{C}_{661}\text{H}_{1320}\text{Si}_{94}$	11909.79	96

NMR에 의한 반응 확인. 이상에서와 같이 나무 가지폴 거대분자가 성장해 가는 각 반응과정은 ^1H NMR로 반응 정도를 확인할 수 있었으며 G0에서 G5세대에 이르는 11가지 화학 과정은 모두 높은 순도로 진행되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 1에서는 G0에서 G5에 이르는 각 과정의 ^1H NMR spec-

Table 2. NMR-spectroscopic data of G1~G5 dendrimeric silane

Compds	MeSi	CH ₂	CH ₂ =	CH=
G0	¹ H -0.51(s,3H)	1.13, 1.17(d,6H, J=8 Hz)	4.59~4.69(m,6H)	5.53~5.58(m,3H)
	¹³ C -6.22	20.85	113.48	134.36
G1	¹ H -0.42(s,3H)	0.19~0.35(m,12H), 0.97~1.10(m,6H)	4.69~4.77(m,12H)	5.63~5.80(m,6H)
	-0.36(s,9H)	1.26, 1.30(d,12H, J=8 Hz)		
	¹³ C -5.75(G1)	17.92(G0), 18.24(G0)	113.02	134.82
	-5.06(G0)	18.75(G0), 21.46(G1)		
G2	¹ H -0.44(s,12H)	0.17~0.33(m,18H), 0.99~1.17(m,36H)	4.68~4.77(m,24H)	5.62~5.81(m,12H)
	-0.38(s,18H)	1.24, 1.28(d,24H, J=8 Hz)		
	¹³ C -5.70(G2)	17.94(G1), 18.27(G1), 18.55(G0), 18.80(G1)	113.06	134.84
	-4.97(G0~G1)	18.93(G0), 18.99(G0), 21.46(G2)		
G3	¹ H -0.44(s,30H)	0.17~0.34(m,84H), 0.96~1.16(m,42H)	4.68~4.77(m,48H)	5.62~5.82(m,24H)
	-0.37(s,36H)	1.24, 1.28(d,48H, J=8 Hz)		
	¹³ C -5.73(G3)	17.91(G2), 18.24(G2), 18.52(G0~G1)	113.04	134.80
	-4.99(G0~G2)	18.77(G2), 18.96(G0~G1), 21.45(G3)		
G4	¹ H -0.51(s,72H)	0.11~0.27(m,180H), 0.95~1.18(m,90H)	4.66~4.75(m,96H)	5.60~5.80(m,48H)
	-0.45(s,66H)	1.18, 1.22(d,96H, J=8 Hz)		
	¹³ C -5.69(G4)	17.94(G3), 18.28(G3), 18.55(G0~G2)	113.07	134.81
	-4.95(G0~G3)	18.79(G3), 18.98(G0~G2), 21.47(G4)		
G5	¹ H -0.49(s,138H)	0.13~0.29(m,372H), 0.92~1.19(m,186H)	4.67~4.75(m,192H)	5.57~5.58(m,96H)
	-0.44(m,144H)	1.20, 1.24(d,192H, J=8 Hz)		
	¹³ C -5.71(G5)	17.90(G4), 18.24(G4), 18.76(G4)	113.05	134.72
	-4.95(G0~G4)	18.94(G0~G3), 21.44(G5)		

Table 3. NMR-Spectroscopic data of G1P~G5P dendrimeric silane

Compds	MeSi	MeSiCl ₂	CH ₂
G1P	¹ H -0.37(s,9H)	0.46(s,9H)	0.29~0.38(m,6H), 0.85~0.93(m,6H)
	¹³ C -5.29	5.44	1.18~1.35(m,6H) 17.25, 25.82
G2P	¹ H -0.14(s,3H, G0)	0.48(s,18H)	0.20~0.38(m,24H), 0.86~1.17(m,18H)
	-0.38(s,9H, G1)		1.20~1.38(m,12H)
¹³ C -5.13(G1), -5.05(G0)	5.49	17.31(G1), 17.48(G1), 18.48(G0), 18.57(G0)	
		18.86(G0), 25.90(G1)	
G3P	¹ H -0.45(s,12H, G0~G1)	0.43(s,36H)	0.19~0.33(m,60H), 0.82~1.18(m,42H)
	-0.41(s,18H, G2)		1.19~1.35(m,24H)
¹³ C -5.11(G2), -5.00(G0~G1)	5.49	17.31(G2), 17.47(G2), 18.46(G0~G1)	
		18.57(G0~G1), 18.87(G0~G1), 25.90(G2)	
G4P	¹ H -0.47(s,30H, G0~G2)	0.41(s,72H)	0.17~0.31(m,132H), 0.80~1.16(m,90H)
	-0.42(s,36H, G3)		1.18~1.32(m,48H)
¹³ C -5.10(G3), -4.99(G0~G2)	5.49	17.30(G3), 17.47(G3), 18.47(G0~G2)	
		18.58(G0~G2), 18.87(G0~G2), 25.89(G3)	
G5P	¹ H -0.43(s,66H, G0~G3)	0.45(s,144H)	0.22~0.35(m,276H), 0.82~1.15(m,186H)
	-0.42(s,72H, G4)		1.17~1.35(m,96H)
¹³ C -5.05(G4), -4.96(G0~G3)	5.34	17.33(G4), 17.48(G4), 18.50(G0~G3)	
		18.61(G0~G3), 18.89(G0~G3), 25.91(G4)	

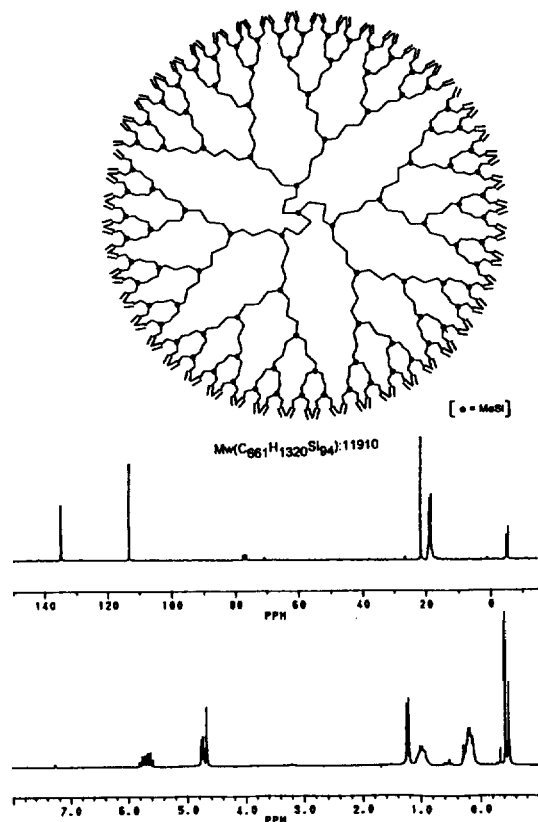


Fig. 3. Schematic representation of dendrimeric silane (G5) and its NMR spectra (^1H and ^{13}C).

trum을 모아 놓았다. G0에서 G1P의 전개를 살펴 보면 0.8~1.2 ppm 사이의 allylic CH_2 peak와 4.5~6.0 ppm 사이의 $\text{CH}_2=\text{CH}$ - peak가 소멸되어 0.5~1.5 ppm 사이의 세 곳에서 multiplet으로 나타나게 되며 이러한 변화는 Gn에서 Gn+1P세대로 전개되는 모든 세대에서 관찰할 수 있었다. GnP에서 Gn으로의 전개에서는 allylic의 특성 peak가 다시 0.8~1.2 ppm과 4.6~6.0 ppm 사이에서 나타나게 되고 GnP에서 볼 수 있었던 3개의 multiplet의 peak는 2개의 multiplet으로 바뀌게 되는 특성을 가지게 된다. 특히 ^1H NMR spectrum에서 흥미롭게 확인할 수 있었던 peak는 MeSi peak로서 구세대(old generation)의 화학적 이동은 나무가지꼴 거대분자의 표면에 와있는 신세대(new generation)와 약간의 차이점을 가지고 있으나 구세대들(G1~G5)의 화학적 이동값은 모두 같은 위치에 나타나고 있다(Fig. 1).

^{13}C NMR spectrum에서도 이러한 현상은 더욱 더 두드러지게 나타나고 있었으며 G1~G5를 비교해 보면 -6~-4 ppm 사이에서 구세대의 화학적 이동값은 신세대의 화학적 이동값보다 약간 왼쪽에 나타나고 있으며 spectrum에서 구세대들의 intensity는 항상 신세대의 intensity보다 작은 형태를 가지고 있고 17~20 ppm 사이에 나타나고 있는 $-(\text{CH}_2)_3$ -는 신세대와 구세대의 비가 항상 나타나고 있었으며 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -기의 ^{13}C NMR peak는 항상 같은 위치(113 ppm과 134 ppm)에서 나타나고 있었다(Table 1~3).

제 5세대(G5)까지 전개시킨 나무가지꼴 실란 거대분자(dendrimeric carbosilane)는 $\text{C}_{661}\text{H}_{1320}\text{Si}_{94}$ ($M_w=1190.16 \text{ g mole}^{-1}$)을 가지는 화합물로서 평면상에 그 구조를 그려보면 Fig. 3과 같다. 이 나무가지꼴 실란 거대분자의 모든 세대 화합물(G0~G5, G1P~G5P)는 ether, THF, pentane, benzene, chloroform 등에 잘 용해되는 성질을 가졌으며 세대수가 증가할수록 고체에 가까운 gel 형태의 화합물을 형성하였다. GnP세대 화합물은 모두 쉽게 가수분해되는 성질을 가졌으며, 가수분해되었을 경우 유기용매에 용해되지 않는 성질을 가지고 있음이 확인되었다.

결 론

1. Hydrosilylation과 allylation 과정의 반복에 의해 형성된 나무가지꼴 실란 거대분자($N_1=3$, $N_0=2$, $l=3$)는 G5세대에서 96개의 allylic기를 가진 분자로 성장할 수 있었다.
2. ω -alkenylation과 hydrosilylation의 모든 과정은 매우 높은 수율로 성장시킬 수 있었다.
3. ω -alkenylation과 hydrosilylation 과정은 반응 과정의 변화없이 방사되는 가지의 수를 여러가지 형태로 변환할 수 있다. 즉 hydrosilylation 과정에 HSiCl_3 , MeHSiCl_2 , Me_2HSiCl 를 사용했을 경우 $N_0=3$, 2 그리고 1을 각각 가진 나무가지꼴 거대분자형을 만들 수 있으며 규소와 규소사이의 탄소수도 vinyl기($l=2$), allylic기($l=3$), butylic기($l=4$) 등으로 전환시킬 수 있는 특성을 가지며 GnP에서의 전개방법은 더 많은 가능성을 가지고 있다.

본 연구는 산학협동재단의 연구비(1995)에 의해 이루어졌음.

인 용 문 헌

1. 나무가지꼴 거대분자는 dendrimer, dendrimeric macromolecule, starburst dendrimer, arborol(arbor) 혹은 cascade molecule 등으로 불리워지며 dendron(tree; δένδρον)이라는 그리스말과 polymer의 합성어로서 식물의 성장과정과 같다는 뜻으로 붙여진 이름이며 arborol은 라틴어(arduus)에서 유래된 말로서 나무라는 뜻을 가짐.
2. (a) Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard III, W. A. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119~157, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138~175. (b) O'Sullivan, D. A. *C & En.* **1993**, Augst 20~23.
3. Kim, Y. H. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 764~766.
4. Issberner, J.; Moors, R.; Vögtle, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413~2420.
5. (a) Winnik, F. M.; Davidson, A. R.; Breton, M. P. (Xerox Corp.), US-A 5098475, **1992** (*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 133079p). (b) Winnik, F. M.; Duff, J. M.; Sacripante, G. G.; Davidson, A. R. (Xerox Corp.), US-A 5256516 A 931026, **1993** (*Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 90707i). (c) Tomalia, D. A.; Wilson, L. R. (Dow Chemical Co.), CA-A 1316364 A1 930420, **1993** (*Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 256197). (d) Meyer, D.; Le Greneur, S. (Guerbet S. A.), FR-A 91/15037, **1991** (*Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 72540v). (e) Watson, A. D. (J. R. M. Cockbain; Nycomed Salutar Inc.), US-A 772349, **1993** (*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 220702). (f) Peppas, N. A.; Argade, A. B. *Proc. Int. Symp. Controlled Release Bioact. Mater. 20th* **1993**, 143~144 (*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 233759).
6. Tomalia, D. A.; Durst, H. D. *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193~313.
7. (a) Wörner, C.; Mülhaupt, R. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1367~1370, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1306~1308. (b) de Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1370~1372, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *31*, 1308~1311.
8. Xu, Z.; Kahr, M.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537~4550.
9. (a) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *104*, 8405~8413. (b) Hawker, C. J.; Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375~4376.
10. Nagasaki, T.; Ukon, M.; Arimori, S.; Shinkai, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *104*, 608~610.
11. (a) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; Wudl, F.; Sradnov, G.; Shi, S.; Li, C.; Kao, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836~9837. (b) Jahresrückblick Organische Chemie 1993, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1994**, *42*, 155~167.
12. (a) Van der Made, A. W.; Van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1400~1401. (b) Van der Made, A. W.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; de Wilde, J. C.; Brande, R. A. C. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 466~468. (c) Seyferth, D.; Son, D. Y.; Rheingold, A. L.; Ostrander, R. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 2682~2690.