

유기금속 착물 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 반응

禹熙權* · 宋善廷

전남대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 6. 23 접수)

Dehydropolymerization of Silanes to Polysilanes Catalyzed by Organometallic Complexes

Hee-Gweon Woo* and Sun-Jung Song

Department of Chemistry, College of Natural Science, Chonnam National University,
Kwangju 500-757, Korea
(Received June 23, 1997)

요 약. 실란탈수소중합 반응을 위한 촉매들 및 중합반응 메카니즘들을 정리하여 기술하였다. 치환기 재분배 및 실란 소중합체를 생성하는 후기 전이금속 착물 촉매들과는 달리 전기 전이금속 착물 촉매들 특히 4족 전이금속 메탈로센계 촉매의 효과가 우수하였다. 4족 전이금속 메탈로센계 촉매의 효과를 극대화 하기위한 노력들을 소개하였으며, 또한 다양한 치환기를 갖는 실란고분자의 합성, 실란고분자 유도체의 합성, 탈수소중합 촉매의 세라믹 화학에의 응용예들을 기술 하였다. 마지막으로 실란의 탈수소중합법의 미래 전망을 살펴 보았다.

ABSTRACT. This review deals with (1) the catalytic systems and mechanisms for the dehydropolymerization of silanes to polysilanes, (2) the dehydropolymerization of versatile silanes, (3) the preparation of polysilane derivatives, and (4) the applications of catalytic dehydropolymerizing systems to ceramics. The efforts to maximize the catalytic efficiency of group 4 metallocenes were introduced. Finally, the future of this dehydropolymerizing techniques of silanes was foreseen.

서 론

현재 세계는 정보, 환경, 생명 공학, 신소재 분야에서 생존을 위한 치열한 각축전을 벌이고 있다. 기존의 재료와는 현저히 다른 뛰어난 특성과 새로운 기능을 갖는 물질을 일컫는 말인 신소재는 인류 문명의 발달과 더불어 발전하여 왔다. 신소재는 크게 고분자, 금속, 세라믹으로 분류할 수 있고, 상호간 장단점이 있으므로 서로 보완 관계에 있다. 고분자는 용도 별로 구조적 고분자와 기능성 고분자로 나눌 수가 있고, 고분자 주쇄의 구성 원소 별로 유기고분자와 무기고분자로 대별된다. 무기고분자는 유기고분자에 비하여 기능면에서 여러 우수한 장점을 가지므로 기능성 무기고분자에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다(Fig. 1).¹

무기고분자는 크게 보면 고분자 주쇄에 전이금속을 내포하는 것과 전형원소를 내포하는 것 모두를

의미하지만 여기서는 후자만의 좁은 의미로 국한하겠다. 현재까지 보고된 대부분의 무기고분자는 붕소, 규소, 인, 황 등이 주쇄를 이루며,² 그 중 특히 규소는 산소 다음으로 지구상에 많이 존재하고, 특이한 성질을 가지므로 주쇄에 규소가 들어간 유기규소고분자가 많이 연구되고 있다. 유기규소고분자로는 현재까지 polysilane(Si-Si), polysilazane(Si-N), polysiloxane(Si-O) 및 polycarbosilane(Si-C) 등이 알려져 있으며, 이중 특히 polysilane이 최근 많이 집중적으로 연구되고 있다.³

실란고분자(polysilane), $(-Si(R)R'-)_n$ 는 Si-Si 단일 결합으로 이루어져 있으며, 고분자 주쇄내의 σ -conjugation으로 인하여 독특한 전기적·광학적 특성을 갖는다. 이러한 성질로 인해 실란고분자는 탄화규소 세라믹 제조를 위한 선구 물질로 사용될 뿐 아니라,⁴ 전자 산업에서 발광성 소자,⁵ 반도체 산업에서 deep-

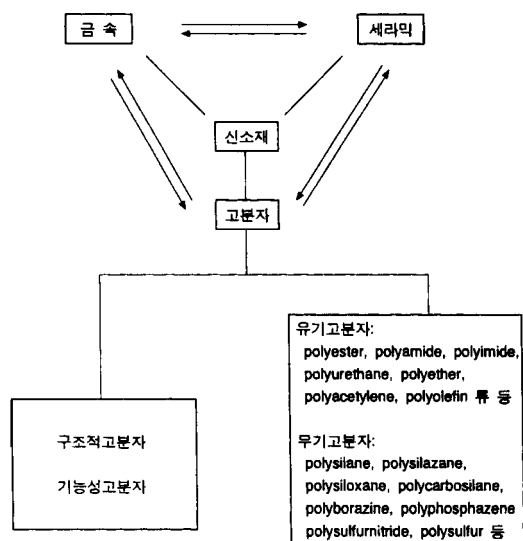


Fig. 1. 신소재 및 고분자의 분류.

UV 감광 저항체,⁶ 전기 전도체,⁷ 3차 비선형 광학물질의 제조 등에 이용되고, 비닐 단량체의 중합 반응을 위한 광개시제^{8,9} 등으로 쓰이고 있다. 지금까지 실란고분자를 합성하는 일반적인 방법으로 유기디클로로실란을 알칼리 금속과 함께 톨루엔 환류 온도에서 분산시켜 탈염소 중합하는 Wurtz 짝지움 중합법이 이용되어 왔다(Fig. 2). 그러나 이 방법은 반응성이 큰 나트륨을 다량 사용하므로 매우 위험하고, 중합 수율의 재현성이 적으며, 중합 반응 조건이 격렬하여 환원성 치환기를 가진 실란의 경우는 중합이 어려운 등 여러 단점이 있다.¹⁰⁻¹² 이런 단점들을 보완하는 새로운 중합법이 요구됨에 따라, 가리워진 실란(masked silanes)들을 이용한 음이온 중합,¹³ 환상 실란 소중합체의 개환 중합,¹⁴ 유기디클로로실란의 전기환원 중합,¹⁵ 유기디클로로실란의 초음파를 이용한 중합,¹⁶ 실란의 전기 화학 중합,¹⁷ 활성화된 전이금속 착물을 촉매로 사용한 실란의 탈수소중합,¹⁸ 그리고 KH를 촉매로한 실란의 재분배적 중합¹⁹ 등의 다양한 중합 방법이 연구 개발되었다. 그 중 최

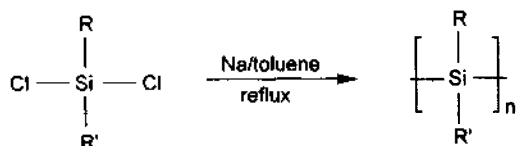


Fig. 2. 디클로로실란의 Wurtz 짝지움 중합.

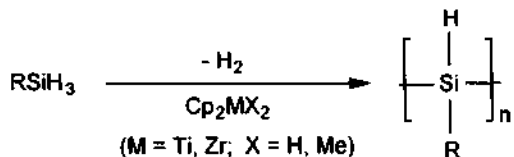


Fig. 3. 4족 메탈로센 촉매에 의한 실란의 탈수소중합.

근에 가장 각광 받고 있는 것은 전이금속 착물을 촉매로 사용한 실란의 탈수소중합법으로, 캐나다 McGill 대학의 Harrod 교수 연구팀이 전이금속 4족 메탈로센 착물을 촉매로 써서 실란을 탈수소중합시키는 방법을 개발함으로써 유기실란고분자 합성법의 발전에 큰 계기가 되었다(Fig. 3).²⁰⁻²²

실란고분자의 전기적·광학적 성질을 결정하는 것은 고분자의 분자량인데 이 중합법의 가장 큰 단점은 적은 분자량의 실란고분자가 생성된다는 것이다.²⁰⁻²⁸ 최근에 실란의 탈수소중합 반응에 대한 연구가 다방면으로 매우 활발하게 행해지고 있다. 특히 탈수소중합반응의 메커니즘을 규명하기 위해, 효과가 좋은 탈수소중합 촉매를 개발하기 위해, 중합체의 분자량을 증가시키기 위해, 입체 선택성이 있는 실란고분자를 합성하기 위해, 그리고 다양한 실란들을 탈수소중합 함으로써 여러 작용기를 갖는 기능성 실란고분자를 합성하기 위해 많은 연구 노력들이 행해지고 있다.

Wurtz 짝지움 반응을 이용한 실란고분자의 합성 및 실란고분자의 구조, 특성, 광화학, 그리고 재분배 반응을 다룬 종합적인 몇가지 총설이 나와 있으며,^{8,9,29-31} 또한 전이금속 착물을 촉매로 써서 실란을 탈수소중합하여 실란고분자를 합성하는 것에 대한 1993년 이전의 내용을 다룬 총설도 몇 가지 나와 있긴 하다.³²⁻³⁴ 본고에서는 전이금속 착물을 촉매로 사용하여 균일상에서 실란을 탈수소중합함으로써 실란고분자를 합성하는 과거의 연구 보고들을 살펴보고, 본 저자 연구실에서 얻어진 최신 연구 결과와 아울러 1997년 초반까지의 가장 최근의 연구보고 내용을 모두 포함시키려고 노력하였다.

본 론

탈수소중합 반응 촉매. Corey는 1990년 후반까지 발표된 문헌을 정리하여 전기 및 후기 전이금속

착물들과 함께 내부 전이금속인 란탄족과 악티늄족 금속 착물들의 실란에 대한 다양한 촉매 작용을 총설로서 발표한 바 있다.³⁴ 이들 탈수소중합 반응의 촉매 활성에 대한 연구를 살펴보면 다음의 몇 가지 일반화된 경향을 알 수 있다. 우선 실란의 탈수소짜지움 반응성은 입체적 효과로 인해 일차실란 > 이차실란 >> 삼차실란 순으로 감소한다. 일차실란의 탈수소짜지움 반응에 아주 좋은 활성을 보이는 촉매들이 이차 또는 삼차실란의 탈수소짜지움 반응에서는 효과가 없는 경우가 종종 있다. 이런 결과들로 미루어 보아 이 탈수소중합 반응에서 실란의 입체효과가 중합도에 매우 중요한 제한 요인임을 알 수 있다. 또한, 전이금속 4족 착물의 촉매 활성을 연구한 결과 탈수소중합 반응을 하기에 알맞은 실란의 적절한 구조 요인도 알게 되었으며, 전자 효과보다는 입체 효과가 더 크게 작용함을 알게 되었다.

Si-Si 결합을 형성하는데 활성을 보이는 탈수소중합 촉매들은 전이금속 착물종류에 따라 두 부류로 나눌 수 있다. 첫번째 부류의 촉매는 일반적으로 $Cp^*_2MR_y$ 의 구조를 갖는다. 여기서 M은 전기 전이금속(Ti, Zr, V), 란탄족(Nd, Sm, Lu), 또는 악티늄족(U, Th)이며, R은 주로 메틸기이지만 수소가 될 수도 있다($y=0-2$). 그리고, Cp*는 $Cp(\eta^5-C_5H_5)$, MeCp 또는 $Cp^*(\eta^5-C_5Me_5)$ ($x=1-2$)이다. Harrod는 $Cp^*_2MMe_2$ (M=Ti, Zr)를 촉매로 써서 PhSiH₃을 상온에서 반응시켰을 때는 탈수소중합 반응이 일어나 선상 고분자와 함께 환상 소중합체가 생성되지만,²² $Cp^*_2VMe_2$ 와 Cp^*_2V 를 촉매로 사용해 PhSiH₃을 반응시킨 경우는 100-120 °C까지 높은 온도 가열하여도 오로지 이합체와 삼합체만이 생성됨을 발표하였다. $Cp^*_2MMe_3$ (M=Ti, Zr)를 촉매로 사용한 경우는 아주 적은 양의 소중합체만을 생성하여 실란 탈수소중합 반응에 대한 촉매 활성을 거의 보이지 않았다.²² 악티늄족 착물인 $Cp^*_2UMe_3$ 와 $Cp^*_2ThMe_2$ 를 각각 촉매로 사용하여 상온에서 PhSiH₃과 반응시킨 경우에는 두 촉매 각각에서 소중합체와 이합체가 각기 생성되었다.²² $Cp^*_2MH_2$ (M=Zr, Hf)와 $Cp^*_2Zr(SiPh_3)Me$ 를 촉매로 써서 PhSiH₃을 반응시켰을 때는 이합체, 삼합체, 사합체, 그리고 소중합체가 순차적으로 생성되어 탈수소중합 반응에 대한 느린 촉매 활성을 보였다.³⁵ 그러나 $Cp^*_2HfMe_2$ 는 탈수소 중합에 대한 촉매 활성을 전혀 보이지 않았다.²² $Cp^*_2MH_3$ (M=Nb, Ta)과 같은

전기 전이금속 착물과 Cp_2Cr 그리고 Cp_2MH_2 (M=Mo, W)는 높은 온도로 가열하면서 오랜 시간동안 반응 시켰지만 PhSiH₃의 탈수소중합 반응이 전혀 일어나지 않아 이들 유기금속 착물들은 실란 탈수소중합에 촉매 활성이 없는 것으로 확인 되었다.²² 흥미롭게도 Cp_2HfMe_2 는 어떤 반응 조건에서도 실란수산화물의 탈수소중합 반응이 일어나지 않아 촉매 효과가 없는 것으로 밝혀졌으나,²² Cp_2HfCl_2 를 2당량의 MeLi와 반응시켜 즉석에서 생성된 하프노센 착물을 촉매로 사용해 상온에서 PhSiH₃과 반응시킨 경우는 탈수소짜지움 반응이 일어나 실란고분자를 생성해서 서로 대조되는 결과를 보였다.³⁶ 그러나 이 반응에서 3당량이나 그 이상의 MeLi를 사용했을 때는 실란수산화물의 탈수소중합 반응이 일어나지 않았다(Fig. 4). 그 이유는 아마도 과량의 MeLi이 금속에 대해 배위자리를 차지하므로서 실란이 배위 되지 못하게 하기 때문 일 것이다. 4족 메탈로센 촉매의 경우 리간드로 수소나 메틸기 이외에 벤질, 알릴, 알콕시 그리고 실릴기 등의 리간드를 가진 경우도 마찬가지로 좋은 촉매 활성을 보인다. 예를 들면, $Cp^*_2TiPh_2$ 는 PhSiH₃의 탈수소중합에서 아주 좋은 촉매 활성을 보이며,³⁷ Corriu는 $Cp^*_2M(OR)_2$ (M=Ti, Zr; Ar=C₆H₅, *p*-MeOC₆H₄, *p*-MeC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, *p*-CNOC₆H₄)와 같은 알콕시 티타노센과 지르코노센은 피녹시고리의 치환체 종류에 관계없이 일차실란의 탈수소중합 반응 촉매로 사용하기에 용이한 촉매임을 발표하였다.³⁸ 여기서 특히 중합 반응속도는 티타늄의 경우가 지르코늄의 경우보다 더 큰데 그 이유는 Ti-OR과 Zr-OR 결합들이 열역학적으로는 둘 다 안정하지만 Ti-OR이 Zr-OR에 비해서 반응속도론적으로 활성이 크기 때문이다. 또한 실릴기를 리간드로 갖는 $CpCp^*Zr[Si(SiMe_3)_3]Me$ 는 PhSiH₃에 대해 빠르게 탈수소

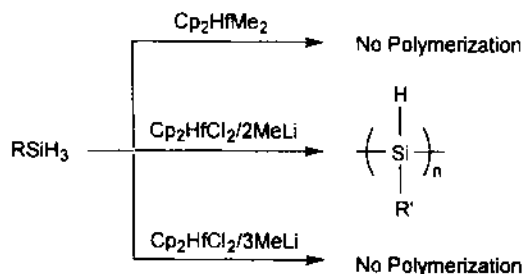
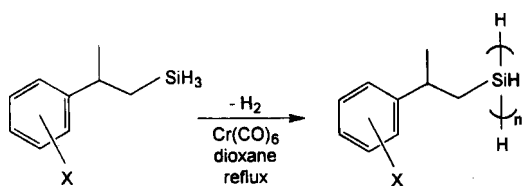


Fig. 4. 케닐실란에 대한 하프노센 촉매의 탈수소중합 활성도 비교.

중합 반응을 일으켜 케닐실란 고분자를 생성하며 $(CpCp^*ZrH_2)_2$ 과 비슷한 촉매 활성을 보임이 알려져 있다.^{26,27,33,35} 이에 비해서 $CpCp^*ZrMe_2$ 는 $PhSiH_3$ 의 탈수소중합 반응을 매우 느리게 개시하는데, 이 이유는 Zr-C의 결합에너지가 Zr-H나 Zr-Si의 결합에너지 보다 크기 때문이라 여겨진다. Cp' 고리의 경우에는 H나 Me 이외에도 $SiMe_3(Cp^S)$ 와 $(CH_2)_xNR_2$ (Cp^N ; x=2, 3)처럼 다른 치환체를 가질 수도 있다. 예를 들어, $Cp^N Cp^S TiMe_2$ 는 $PhSiH_3$ 과 반응해서 탈수소중합 반응을 일으켜 케닐실란 고분자를 생성하고 반응 후 촉매는 반응 혼합물로부터 쉽게 회수되어 진다.³⁹ 또한 $Cp^N_2MR_2$ (M=Ti, Zr; R=Me, CH_2Ph , OPh)과 $Cp^N Cp^M Cl_2/n-BuLi$ 같은 메탈로센도 $RSiH_3$ 의 탈수소중합에 좋은 촉매 활성을 보였다.^{40,41} 판탄족 착물 중에서는 Cp^*_2Ln-R (Ln=La, Nd, Sm, Y, Lu; R=H, $CH(SiMe_3)_2$)과 Cp^*_2Sm 이 $PhSiH_3$ 의 탈수소중합에 효과가 있는 촉매임이 알려져 있다.⁴²⁻⁴⁴ 앞서 Harrod이 전이금속 6족 메탈로센이 실란의 탈수소중합 반응에 전혀 촉매 활성이 없다고 보고 한 것과는 달리,²² 아주 최근에 Woo와 Song은 전이금속 6족 카르보닐 착물이 실란의 탈수소중합 반응에 효과 있는 촉매임을 보고 했다. 이들은 $Cr(CO)_6$ 를 촉매로 사용하여 디옥산 환류 온도 ($Cr(CO)_6$ 는 상온에서 용매에 녹지 않으므로)에서 3-aryl-1-silabutanes을 탈수소중합시켜 실란고분자를 얻었다(Fig. 5).⁴⁵

이 반응에서 3-aryl-1-silabutanes은 $Mo(CO)_6$ 나 $W(CO)_6$ 를 촉매로 써서 반응시켰을 때가 $Cr(CO)_6$ 를 촉매 사용했을 때 보다 더 큰 분자량을 갖는 실란고분자를 생성 하였다.⁴⁶ 6족 카르보닐 화합물 중 $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W)을 촉매로 사용하여 알킬실란이 아닌 $PhSiH_3$ 을 디옥산 환류 온도에서 반응 시



X = CH₃, CH₃, Cl;
CH₃, Cl, OPh

Fig. 5. $Cr(CO)_6$ 촉매에 의한 3-aryl-1-silabutanes의 탈수소중합.

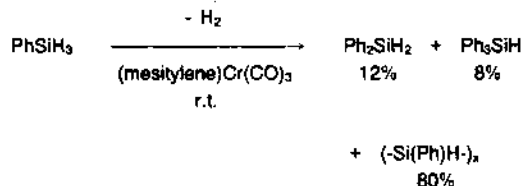


Fig. 6. (mesitylene) $Cr(CO)_3$ 촉매에 의한 케닐실란의 탈수소중합 및 재분배 반응.

켰을 때는 $PhSiH_3$ 의 중합 반응과 치환기 재분배 반응이 함께 일어났다. 또한 (mesitylene) $Cr(CO)_3$ 와 $(CH_3CN)Cr(CO)_3$ 을 촉매로 사용하여 $PhSiH_3$ 을 반응시킨 경우에는 반응이 느리긴 하지만 용매없이 상온에서도 반응이 일어났다. 생성물의 ¹H NMR 스펙트럼을 분석한 결과 탈수소중합 생성물 80%와 재분배에 의한 생성물 20%가 각각 생성 되었다(Fig. 6).⁴⁶

6족 전이금속 착물을 촉매로 이용한 반응은 빛에 의해서 반응이 촉진 되었다.⁴⁶

앞에서 언급한 전이금속 4족 탈수소중합 촉매들의 대부분은 광화학적으로 그리고/또는 열적으로 불안정하여 상온에서 서서히 분해되므로 보존 기간이 짧다는 단점을 가지고 있으며, metallocene dichloride로부터 합성 후 분리하여 사용해야 하는 단점이 있다. 이에 metallocene dichloride로부터 손쉽게 합성해 바로 사용할 수 있는 방법으로 즉석에서 활성화된 촉매를 고안하기에 이르렀다. 그 방법의 하나로 Corey는 Cp_2MCl_2 와 $n-BuLi$ (M=Ti, Zr, Hf)을 1:2 몰 비로 반응시켜 즉석에서 생성된 촉매의 작용으로 일차실란을 탈수소중합하여 실란고분자를 얻었다.^{47,48} 또한 Corey는 $CpMCl_3$ 와 $n-BuLi$ (M=Ti, Zr)을 1:3 몰 비율로 반응시켜 즉석에서 활성화된 촉매를 써서 $PhSiH_3$ 을 탈수소 중합하여 이합체에서 사합체 까지 얻었는데,⁴⁹ 이와는 대조적으로, 그 이전의 다른 연구 결과들에 의하면 Cp^*MMe_3 ²²와 $Cp^*Cl_2ZrSi(SiMe_3)_3$ ²⁶만을 실란 탈수소중합 반응의 촉매로 썼을 때는 $PhSiH_3$ 의 중합에 대한 촉매 활성을 거의 보이지 않았다. 그러면 여기서 $Cp_2ZrCl_2/n-BuLi$ 촉매 계에서 보여주는 진정한 촉매 활성종은 무엇인가 하는 의문이 생긴다. Corey는 이차실란을 $Cp_2ZrCl_2/n-BuLi$ 을 촉매로 사용해 반응시키면 수소규소화 반응이 일어난 생성물과 탈수소중합이 일어나 생긴 소중합체가 함께 얻어진다고 보고 했다.⁵⁰ 더우기 Waymouth는 $Cp_2ZrCl_2/n-BuLi$ 은 90°C에서 일차 그리고 이차실란이 올레핀에

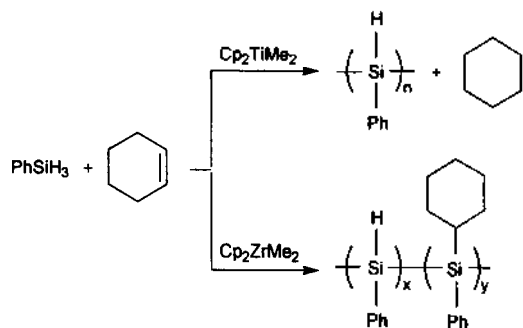


Fig. 7. Cyclohexene의 존재 하에서 티타노센과 지르코노센의 촉매작용에 의한 PhSiH₃의 탈수소중합 반응.

첨가되는 수소규소화 반응을 일으키는데 효과적인 촉매라고 발표하였다.^{51,52} 이외는 대조적으로, Harrod는 Cp₂TiMe₂를 촉매로 사용하여 올레핀 존재 하에서 실란을 탈수소중합 시켰을 때 수소규소화반응의 생성물은 전혀 얻지 못하였고, 그 대신 올레핀은 이 반응에서 탈수소중합 반응의 부산물로 생기는 수소를 흡수하여 PhSiH₃의 탈수소중합 반응 속도를 촉진시키는 역할을 하지만, 실란고분자의 분자량에는 영향을 미치지 않는다는 사실을 알아냈다(Fig. 7).²¹

지금까지 촉매 작용의 근원을 규명하기 위해 수많은 연구를 시도 해 왔음에도 불구하고 최근까지도 분명하게 밝혀지지 않았었다.^{50,51,53-55} 그러나 아주 최근에 Choukroun은 원래 Negishi의 촉매 계인 [Cp₂ZrCl₂/2*n*-BuLi] 반응 혼합물에서 allyl기가 결합된 Zr(III) 화학종의 존재를 EPR 분광분석에 의해 확인 하였고,⁵⁶ Harrod는 Cp₂ZrCl₂/2*n*-BuLi 촉매 계에서 Cp₂Zr(Bu)₂의 연속 분해 과정을 EPR과 다차원, 다핵 NMR 분광분석법을 이용 분석하여 발표하였다(Fig. 8).⁵⁷

여기서 Cp₂Zr(Bu)₂는 먼저 zirconacyclobutane으로 전환된 다음, 이 zirconacyclobutane은 용액 중에서 일련의 여러 변환 과정을 겪으면서 다양한 중간 화학종들을 생성한다. 원리적으로, 지르코노센(III)와 지르코노센(IV) 중간 유도체들 모두가 실란의 탈수소중합 반응 촉매로 참여 할 수 있으나 가장 유력한 화학종은 회합하지 않고 단위체 상태로 남아 있는 "Cp₂Zr", Cp₂ZrH, Cp₂Zr(alkyl)H 또는 Cp₂Zr(allyl)H 화학종일 것으로 추측 된다.

Woo는 전이금속 4족 메탈로센 Cp₂MCl₂(M=Ti, Zr, Hf)과 Red-Al을 반응시켜 즉석에서 활성화된 촉

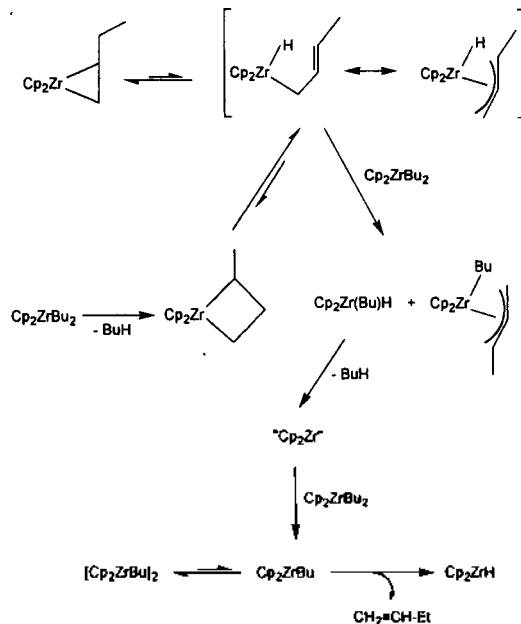


Fig. 8. Cp₂ZrCl₂/2*n*-BuLi 촉매 계의 연속 분해 과정.

매를 생성하여 실란을 탈수소중합 반응시킨 연구 결과를 발표한 바 있다.⁵⁸⁻⁶¹ Red-Al(또는 상품명: Vitride; sodium bis(2-methoxyethoxy)aluminum hydride)은 락탐과 올레핀 중합 반응의 촉매로,^{62,63} 그리고 유기 이소시아네이트의 삼합체 생성 반응의 촉매로 많이 쓰이는 화합물이며,⁶⁴ 또 많은 유기와 무기 화학종을 환원시키는 환원제로도 잘 알려져 있다. Red-Al은 수소 음이온(H⁻)의 원천으로써, 톨루엔에 잘 녹고 꽤 안정하게 존재하며 다른 시약과 잘 섞이는 장점을 가지고 있다. Cp₂MCl₂/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf) 촉매 계에서도 정확히 어떤 중간 화학 종이 촉매 활성화에 관여하는지는 아직 분명하지 않지만, Cp₂MCl₂/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf) 촉매 계도 Cp₂MCl₂/*n*-BuLi(M=Ti, Zr, Hf) 촉매 계에서의 마찬가지로 실란수소화물의 탈수소중합 반응에 효과적인 촉매로 작용하였다.⁵⁸ 그 예로, Cp₂MCl₂/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf) 즉석 촉매는 3-aryl-1-silabutanes의 탈수소 순중합과 탈수소 공중합 반응에 촉매로 작용하였다(Fig. 9).

이 촉매 계에서 촉매 활성을 보이는 화학종은 "Cp₂MH₂"일 것이라고 추측 되지만, 이 촉매의 경우 (2-methoxyethoxy)aluminum 부분이 "Cp₂M" 부분에 붙어 있을 수도 있다. 왜냐하면, 이 촉매를 사용한 경우에는 (Cp₂MH₂)_x의 소중합체 형태와는 확실히

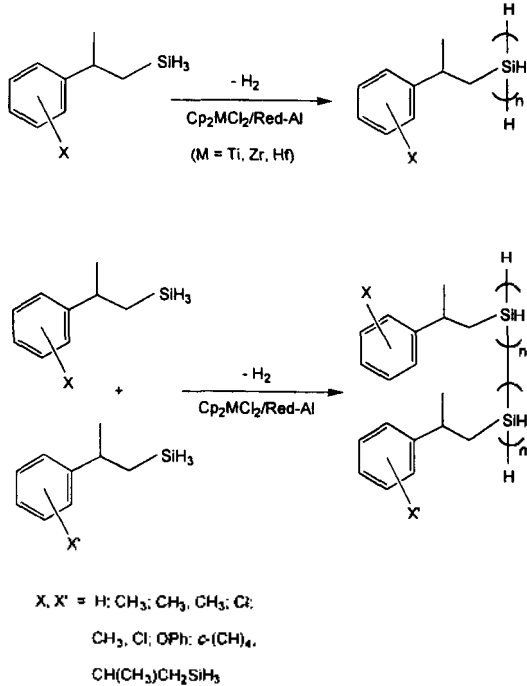


Fig. 9. $Cp_2MCl_2/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf)$ 촉매에 의한 3-aryl-1-silabutanes의 탈수소 중합과 공중합 반응.

다른 촉매 활성화의 특성 차이를 자주 보여주기 때문이다. 예를 들면, $Cp_2MCl_2/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf)$ 촉매를 써서 2-phenyl-1,3-disilapropane을 반응시키면 재분배 반응과 탈수소중합 반응이 일어나는데 반해, $Cp_2MCl_2/n-BuLi(M=Ti, Zr, Hf)$ 를 촉매로 같은 단위체 2-phenyl-1,3-disilapropane (1)을 반응시키면 재분배 반응은 일어나지 않고 오직 탈수소중합 반응만 일어난다(Fig. 10).^{60,61}

Woo는 $Cp_2MCl_2/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf)$ 촉매가 1에 작용하여 재분배 반응과 탈수소중합 반응이 일어나는 촉매 작용의 메커니즘을 제안하였다(Fig. 11).

이 메커니즘에 의하면 먼저 수소 음이온이 입체 장애가 더 적은 실리콘을 공격하여 5배위 실리콘 음이온 화합물을 형성하고 곧이어 이것은 SiH_4 가스를 발생하면서 붕괴되어 준안정된 α -silyl 카르보 음이온 중간체를 생성한다. 그 후 이 α -silyl 카르보 음이온은 hydrogen 원천인 실란이나 용매로부터 수소를 얻어 2를 생성하거나 또는 메탈로센 염화물과 반응하여 메탈로센 유도체를 생성할 수도 있다. 이어 이 메탈로센 유도체는 1이나 2와 반응해서 시그마-결합

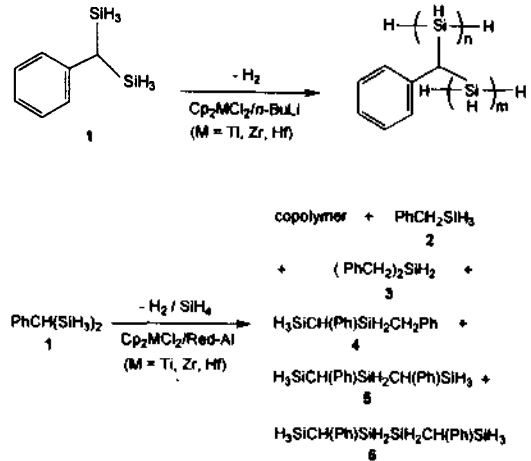


Fig. 10. 전이금속 4족 메탈로센 촉매 $Cp_2MCl_2/n-BuLi$ 과 $Cp_2MCl_2/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf)$ 촉매에 의한 2-phenyl-1,3-disilapropane의 촉매 화학 반응.

상호 교환 과정을 거쳐 Si-C 짝지움 생성물인 4와 5를 각각 생성하기도 하고, 뒤이어 5는 수소 음이온의 작용으로 SiH_4 가스를 잃으면서 3이나 4를 생성하기도 한다. 이러한 과정들을 거치면서 생성된 여러 실란 화합물들은 그 후 탈수소중합 반응이 일어나 공중합체를 생성하게 된다. 또 다른 큰 차이로는 $Cp_2MCl_2/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf)$ 이 결합된 촉매는 $Cp_2MCl_2/n-BuLi(M=Ti, Zr, Hf)$ 촉매 계와는 매우 다르게 $PhSiH_3$ 과의 탈수소중합 반응에서 높은 분자량

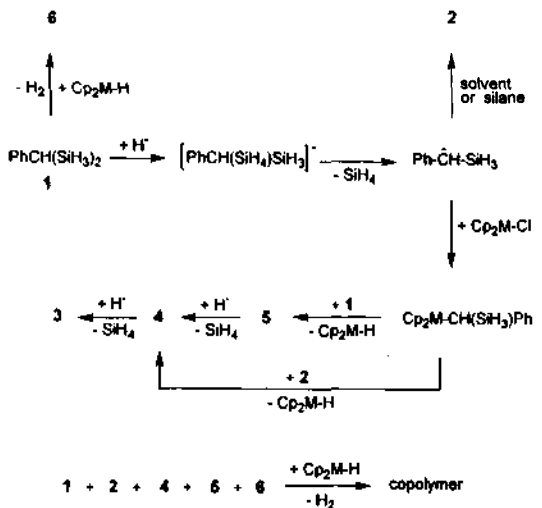


Fig. 11. $Cp_2MCl_2/Red-Al(M=Ti, Zr, Hf)$ 촉매에 의한 2-phenyl-1,3-disilapropane의 재분배 반응 및 탈수소중합 반응 메커니즘.

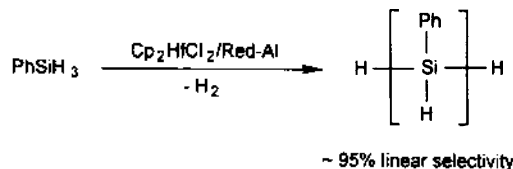


Fig. 12. $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2/\text{Red-Al}$ 촉매의 탈수소중합 촉매 작용에 의한 선택적 선상 실란고분자의 합성.

의 선상 실란고분자를 우선적으로 생성하는 선택성을 보이는데, 그 정도는 사능하는 용매의 양이 적을수록 그리고 중합 온도가 낮을수록 선상 고분자에 대한 선택성이 높으며, 또한 $\text{Hf} > \text{Zr} > \text{Ti}$ 순으로 선택성이 감소하는 경향을 보인다. 그중 특히 $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2/\text{Red-Al}$ 은 PhSiH_3 과의 탈수소중합 반응에서 분자량이 큰 선상 실란고분자를 생성하여 가장 높은 선택성을 보였다(Fig. 12).⁶⁵

사용하는 용매의 양과 반응 온도가 감소 할수록 Red-Al 부분이 $\text{Cp}_2\text{M-SiHR}$ 촉매 몸체에 결속되어 있어 선상 고분자의 말단에 대한 역공격으로 해중합이 일어나 환상 소중합체의 생성을 억제 한다고 생각된다. Ti의 경우 특수한 촉매 효과를 보이지 않는 이유는 (IV) \rightarrow (II)으로의 환원성이 크고 금속의 이온 반지름이 작기 때문으로 풀이된다. 이를 뒷받침하는 증거는 여러 문헌들에서 찾아 볼 수 있다.⁶⁶⁻⁶⁸ 이와 유사하게 Harrod는 높은 분자량을 갖는 선상 실란고분자를 생성하는데 매우 선택성이 큰 촉매 촉매 시스템인 $\text{Cp}'_2\text{MCl}_2/2n\text{-BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 을 고안해 연구 발표한 바 있다.^{69,70} 이 촉매 시스템에서는 금속이 Zr인 경우에만 선상 실란고분자를 생성하는 매우 큰 선택성을 보였다. $\text{Cp}'_2\text{MCl}_2/2n\text{-BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (M = Ti, Hf)를 촉매로 사용해 PhSiH_3 의 탈수소중합 반응을 한 경우는 재분배 반응에 의해 생성된 부산물인 상당량의 Ph_2SiH_2 와 함께 약 60% 정도의 선택성으로 선상 실란고분자가 생성되었는데 이 결과는 약 55% 정도의 선상 실란고분자를 생성하는 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/2n\text{-BuLi}$ 촉매 시스템의 경우와 비슷한 결과이다. 하지만 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/2n\text{-BuLi}$ 촉매의 경우는 재분배 반응에 의한 부산물은 생성되지 않았다. $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2/2n\text{-BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 를 촉매로 반응시킨 경우는 오로지 소중합체 혼합물만이 얻어 졌다. 가장 선택성이 좋은 결과를 보인 촉매 시스템은 $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2/2n\text{-BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 으로서 이 촉매를 써서 PhSiH_3 을 반응시키면

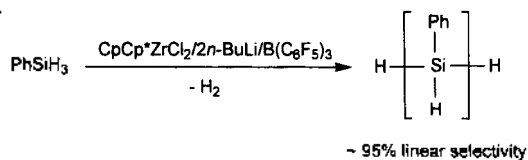


Fig. 13. $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2/2n\text{-BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 촉매 계의 탈수소중합 작용에 의한 선택적 선상 실란고분자의 합성.

95%의 높은 선택성으로 무게평균분자량(M_w)이 14000 이고 다분산지수가 1.9인 고분자량의 선상 실란고분자가 생성되었다(Fig. 13).⁶⁹

여러가지 zirconocene 촉매의 촉매 경향성을 비교해 보면, $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2 \ll \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 \approx (\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2 < \text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2$ 순서로 반응성은 증가했으며, 흥미롭게도 $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2/2n\text{-BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{Cp}'_2\text{MMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 그리고 $\text{Cp}'_2\text{MR}_2/[\text{NHR}_3]^+[\text{BR}_4]^-$ 촉매들은 실란의 탈수소중합 반응에 대해 촉매 효과를 전혀 보이지 않았다.^{70,71} $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2/2n\text{-BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 촉매 시스템에서 실제 중합반응의 촉매 작용에서 효과를 내는 활성 종은 Ziegler-Natta 촉매 계에서 활성을 보이는 양이온 화학종과 비슷한 이온쌍으로 여겨진다(Fig. 14).

균일질의 양이온과 양이온성의 전이금속 4족 및 악티늄족 메탈로센의 균일상 촉매들은 입체 선택적

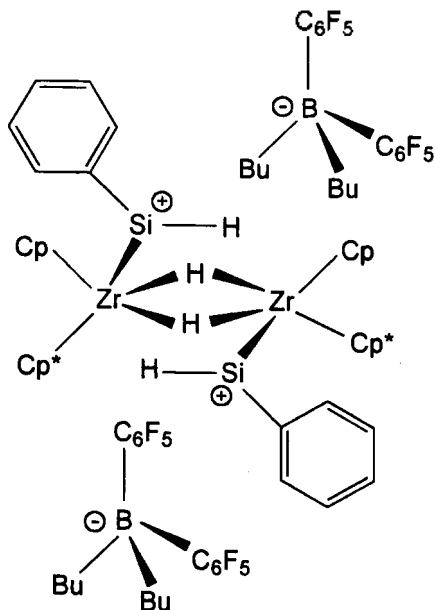


Fig. 14. $\text{CpCp}^*\text{ZrCl}_2/2n\text{-BuLi}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 촉매에 의한 PhSiH_3 의 탈수소중합에서의 활성 이온쌍의 구조.

올레핀 중합에 매우 좋은 효과를 보이는 촉매임이 이미 알려져 있다.^{72,73} 물론 Harrod 촉매가 선택적으로 선상 고분자만을 생성하는데 반해 매우 선택적으로 환상 소중합체만을 생성할 수도 있다. PhPH_2 존재하에서 $\text{CpCp}^*\text{TiMe}_2$ 를 촉매로 사용하여 PhSiH_3 을 탈수소중합 시키면 약 90%의 높은 수율로 전부 trans로 치환된 환상 육합체(cyclohexaphenylsilane), $(-\text{SiH}(\text{Ph}))_n$ 이 얻어지며, PhPH_2 가 존재하지 않을 때는 똑같은 반응 조건일지라도 전부 trans로 치환된 환상 육합체가 전혀 생성되지 않는다.⁷⁴ 또한 $\text{CpCp}^*\text{TiMe}_2$ 대신에 Cp_2TiMe_2 나 Cp^*TiMe_2 를 사용하였을 때도 전부 trans로 치환된 환상 육합체가 전혀 생성되지 않는다. 그러나 Cp_2TiMe_2 와 CyPH_2 ($\text{Cy}=\text{cyclohexyl}$)을 촉매로 사용하여 PhSiH_3 을 탈수소중합 반응 시켰을 때는 전부 trans로 치환된 환상 육합체가 생성된다(Fig. 15). 이 반응을 PhPH_2 대신에 pyridine의 존재 하에서 반응 시키면 실란의 탈수소중합 반응이 일어나기는 하지만 동시에 이와 함께 pyridine ring의 환원도 일어난다.⁷⁵

실란탈수소중합 반응의 촉매 중 두번째 부류의 촉매는 대체적으로 L_nM 의 구조를 갖는데, 여기서 M은 후기 전이금속이며 리간드 L은 phosphine, carbonyl, olefin, 또는 halogen 등이 해당된다. Corey는 실란 탈수소중합 반응의 총설에서 두 번째 부류의 촉매를 사용한 경우를 비교적 자세하게 기술하였다.³⁴ 두 번째 부류의 촉매를 사용했을 때는 대부분의 경우에 주로 이합체와 삼합체로 이루어진 소중합체가 얻어지며, 또한 실란의 치환기 재분배 반응에 의한 생성물이 상당량 함께 생성된다. 예를 들면, Wilkinson 촉매 $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ 를 써서 PhMeSiH_2 를 반응시키면 탈수소중합 반응과 치환기의 재분배 반응이 동시에 일어나서 중합반응 생성물인 disilane과 trisilane이 44% 그리고 재분배 반응의 생성물인 Ph_2MeSiH 가 30% 수율로 각각 생성된다.⁷⁶ 두 번째 부류의 촉매를 실란 탈수소중합의 촉매로 사용한 경우에는 간혹 반응 조

건상 공저 중 산소에 의해 Si-Si 결합이 쉽게 끊어지면서 산산화 반응이 일어나 polysiloxane이 생성되기도 한다. 그 예로 백금 촉매를 써서 PhSiH_3 의 탈수소중합 반응을 했을 때 산소가 있을 때와 없을 때 서로 다른 결과를 보인다.^{77,78} 이런 이유는 나중에 더 자세히 언급하겠지만 후기 전이금속 착물에서는 전기 전이금속 착물과는 달리 M-O 결합이 약하고 $\text{M}=\text{SiR}_2$ 중간체가 잘 생성되기 때문으로 여겨진다. 이런 이유 때문에 Si-Si가 Si-O-Si로 잘 변환되고, 촉매가 공기와 알콜 중에서도 반응이 잘 진행되고, 치환기의 재분배가 잘 일어나고, 중합 길이가 짧아진다.

이제껏 살펴본 바에 의하면 우리는 실란탈수소중합 반응에 사용되는 촉매의 입체적·전자적 성질을 적절히 조절함으로써 실란고분자의 사슬 절단을 막아 고분자의 사슬 길이를 더욱 연장시킬 수 있음을 알 수 있다. 그러므로 촉매를 면밀히 디자인 함으로써 더 큰 분자량을 갖는 실란고분자를 합성할 수 있다.⁷¹ 또한 이 중합 반응중 실란 첨가 속도를 조절하거나, 용매 사용 양을 적절히 조절하고, 중합 반응의 온도나 실란의 입체적 장애 등을 조절하여 더 큰 분자량을 갖는 실란고분자를 얻을 수가 있다.³³ 지금까지의 여러 결과를 종합해 볼 때 실란 탈수소중합 반응에 사용된 촉매들 중에서 4족 메탈로센 유도체들은 전기금속 5족, 6족 착물이나 란탄족, 악티늄족 착물들 그리고 두 번째 부류의 다른 어떤 후기 전이금속 착물 촉매들보다도 훨씬 실란 탈수소중합 반응에 좋은 촉매임을 알 수 있다.

중합 반응 메카니즘. 실란 탈수소중합 반응 메카니즘의 연구 규명은 더 큰 분자량, 새로운 구조, 더 나은 입체 활성 및 기능성을 갖는 실란고분자를 합성할 수 있는 좋은 촉매를 개발하는데 중요한 단서를 제공 받을 수 있기 때문에 오랫동안 많은 연구팀들에 의해 줄기차게 연구 되어 왔다. 현재까지 6가지 메카니즘이 실란 탈수소중합 반응의 메카니즘으로 제안되어 있는데, 그 중 2가지는 후기 전이금속 착물 촉매에 의한 실란 탈수소중합 반응의 메카니즘에 해당하고, 나머지 4개의 메카니즘은 모두 전기 전이금속인 4족 d^0 메탈로센 착물 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 반응의 메카니즘에 해당된다. 후기 전이금속 착물 촉매에 의한 2가지 메카니즘 중 첫째는 산화첨가와 환원제거 반응이 교대로 일어나면서 생성된 금속-실릴렌(silylene) 중간체를 경유해서 실란

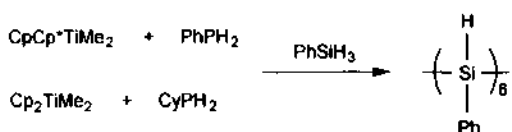


Fig. 15. RPH_2 의 존재하에서 티타노센 촉매들에 의한 PhSiH_3 의 선택적 환상 육합체의 생성.

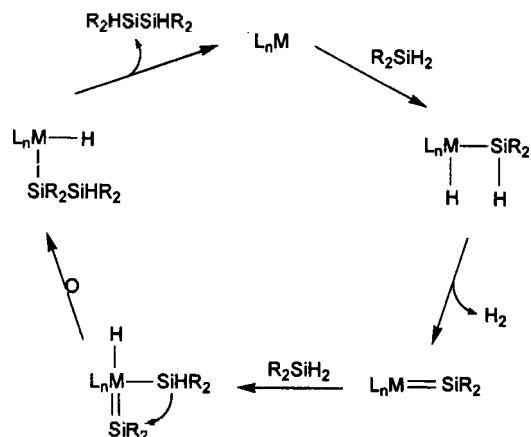


Fig. 16. 후기 전이금속 착물 촉매에 의한 metal-silylene 중간체를 경유하는 실란의 탈수소중합 반응 메카니즘.

짝지움 반응이 일어나는 것이다(Fig. 16).⁷⁶

Metal-silylene 착물들은 드물긴 하지만 문헌을 조사해 보면, $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{Si}(\text{OBU})_2 \cdot (\text{base})$, $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{SiX}_2 \cdot (\text{base})$ ($\text{X}=\text{Me}, \text{OBU}$), $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{Si}=\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot (\text{base})$,⁷⁹⁻⁸² $\text{Cp}(\text{CO})[\text{SiMe}(\text{OMe})_2]\text{Fe}=\text{SiMe}_2$,⁸³ 및 $[\text{Cp}^*\text{L}_2\text{Ru}=\text{SiPh}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BPh}_4]^-$ ⁸⁴ 같이 염기가 배워진 metal-silylene 착물 몇 가지가 보고 되어 있긴 하나, 염기가 배워지지 않은 metal-silylene 착물은 아직까지 알려져 있지 않다. 실란 탈수소중합 반응에서 염기가 배워진 착물의 촉매와 염기가 배워지지 않은 착물의 촉매 활성은 틀림없이 서로 다를 것이다. 삼차 실란은 후기 전이금속과 결합하여 metal-silylene 중간체를 형성하기 어려우므로 이 첫번째 메카니즘은 일차실란과 이차실란의 탈수소중합 반응에만 적용될 수 있다. 또한 실란의 치환기 재배열 반응 및 고분자 중합도가 낮아지는 이유도 이 첫번째 메카니즘에 의해 설명될 수 있다. 후기 전이금속착물 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 반응 메카니즘 중 두 번째 메카니즘은 metal-silylene 중간체를 경유하지 않고 산화첨가 반응과 환원제거 반응이 교대로 일어나서 실란 짝지움 반응이 일어나는 것이다(Fig. 17).³¹

이 메카니즘은 반응 과정에서 metal-silylene 착물을 거치지 않고도 반응이 일어나므로 특별히 삼차실란의 탈수소중합 반응의 경우에 유용하게 적용될 수 있다.

전기 전이금속 4족 메탈로센 촉매에 의한 실란탈수소중합 반응의 메카니즘은 4가지가 제안되어 있는

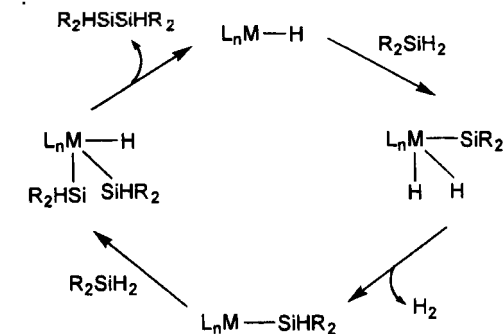


Fig. 17. 후기 전이금속 착물 촉매에 의한 metal-silylene 중간체를 경유하지 않는 실란의 탈수소중합 반응 메카니즘.

데 그 중 첫번째 메카니즘은 Harrod에 의해서 제안되었다(Fig. 18).²¹

이 메카니즘에는 α -수소의 제거, 첨가, 재배열, 다시 α -수소 제거 등의 연속 반복 과정과 이 촉매의 순환 과정에서 생성된 metal-silylene 중간체를 경유하여 실란의 짝지움이 일어나는 과정이 포함 되어 있다. Fig. 18에서 보여지는 Harrod 메카니즘은 첨가형(addition type) 중합 메카니즘으로서 환원제거 반응이 일어나서 고분자 사슬이 제거될 때까지 중합체의 사슬 성장이 계속됨을 의미한다. 그러나 중합반응이 일어나는 과정을 주의 깊게 살펴보면 고분자 사슬 성장이 단계적 축합 형태로 일어남을 알 수 있다.⁷⁴ 이론적으로는 4족 metal-silylene 착물이 존재할 수 있다고 제안되었지만,⁸⁶ 지금까지 실제 실험상 metal-

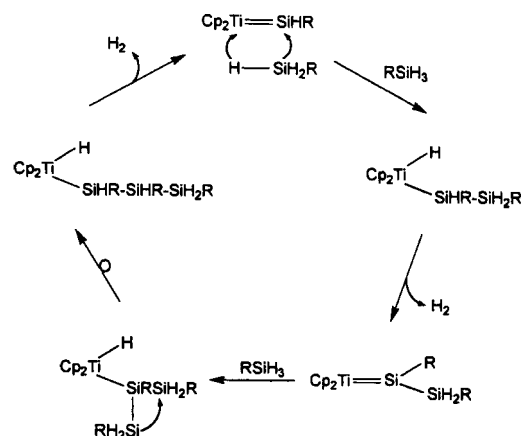


Fig. 18. 전기 전이금속 4족 메탈로센 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 Harrod 메카니즘.

silylene 착물이 분리 확인된 바 전혀 없다. 더욱 큰 단점은 이 메카니즘에 의해서는 이차실란의 경우 이합체까지만 생성되고 그 이상의 중합 반응은 일어날 수가 없다. 이 메카니즘으로는 이차실란이 이합체 이상으로 사슬 성장하는 것과 중합 반응이 단계적 축합 형태로 일어나는 것을 설명할 수 없다. Harrod 메카니즘의 대안으로서, Tilley와 Woo는 지르코노센과 하프노센 촉매와 일차실란간의 "느린 반응" 연구 및 반응속도론적 연구를 기초로 하여 Si-H, M-H, 그리고 M-Si 결합 사이에 일어나는 시그마-결합 상호교환 메카니즘을 제안했다(Fig. 19).^{24,26,32,33,87,88}

이 연구자들은 이 메카니즘을 규명하기 위하여 촉매 순환 과정 중의 모든 중간체를 분리하여 구조 분석을 하였으며, 실란고분자의 사슬 성장이 단계 축합적으로 일어남을 입증했다. 비록 이 Tilley-Woo 메카니즘이 지르코노센과 하프노센의 반응 연구에서 출발되었지만, 이 메카니즘은 티타노센계 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 반응⁸⁵이나 유기란탄족 그리고 유기악티늄족 촉매에 의한 실란 탈수소중합 반응에도 적용될 수 있다.^{43,44} Metal center의 산화환원 과정이 일어날 수 없는 Cp₂LnM-R 형태의 유기란탄족 착물과 실란과의 반응속도론적 연구와 열역학적 연구 결과⁸⁹에 근거하여 Marks는 유기란탄족 촉매들에 의한 실란의 탈수소중합 반응에서 metal center의 산화환원 과정의 중요성을 배제하고, 그 대신 연속되는 "4중심" "불균일" 결합절단/결합형성의 연속되

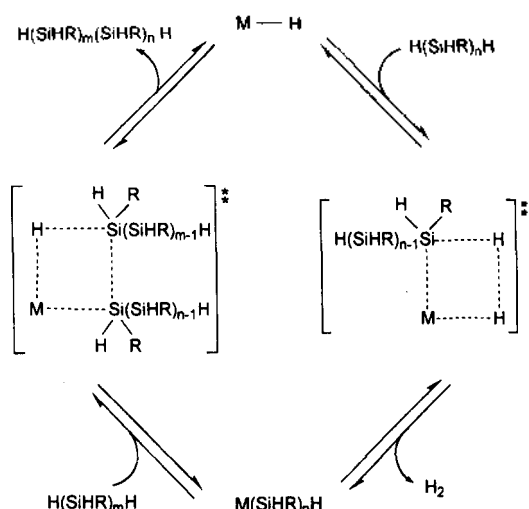


Fig. 19. 전기 전이금속 4족 메탈로센 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 Tilley-Woo 메카니즘.

는 중합 메카니즘을 지지하고 Tilley-Woo 메카니즘을 강력히 옹호했다.^{43,44,89} Marks는 이 메카니즘을 근거로하여 d⁰ 전이금속 촉매에 의한 수소첨가반응, 수소화규소첨가반응, 수소화아민첨가반응, 수소화붕소첨가반응 등의 메카니즘을 제안하였다.⁹⁰⁻⁹³ 그리고 Tanaka와 Tilley 등은 각기 게르만(germane)과 스타난(stannane)의 탈수소중합 반응 메카니즘에 이 Tilley-Woo 메카니즘을 그대로 똑같이 적용하였다(Fig. 20).^{94,95}

RGeH₃와 RSnH₃는 RSiH₃에 비해서 반응성이 매우 커서 아주 쉽게 탈수소중합을 하며, 중합 후에 고분자 주쇄에 있는 E-H(E=Ge, Sn) 결합이 쉽게 중합(가교)에 더 참여하여 녹지 않는 중합체가 얻어진다. RSiH₃와 달리 RPH₂의 경우 Harrod는 RPH₂의 탈수소중합 반응에 Tilley-Woo 형태의 실란 탈수소중합 메카니즘과 비슷한 메카니즘을 제안한 반면,⁷⁴ Stephan은 metal-phosphinidene, M=PHR,을 거치는 Harrod 형태의 실란 탈수소중합 메카니즘과 비슷한 메카니즘을 제안하였다.⁹⁶⁻⁹⁸ Corey는 Cp₂MCl₂/n-BuLi과 Cp₂MR₂의 촉매 활성종이 같다는 가정하에, Tilley-Woo의 시그마-결합 상호교환 메카니즘과 Harrod 메카니즘을 변형하여 metal-silylene 중간체를 경유하지 않는 실란의 탈수소중합 메카니즘을 제안하였다(Fig. 21).⁴⁷⁻⁵⁰

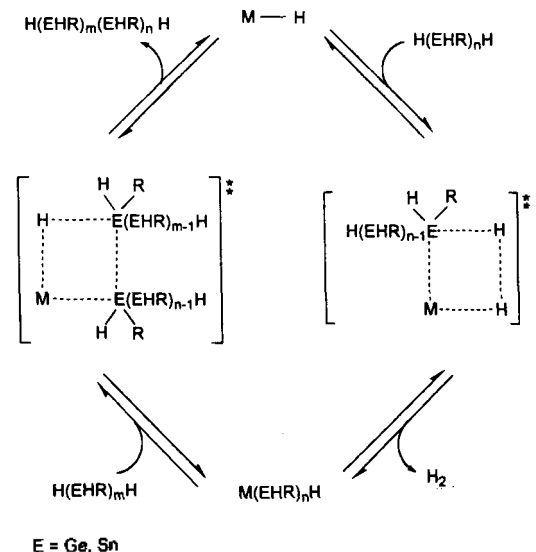


Fig. 20. 전기 전이금속 4족 메탈로센 촉매에 게르만과 스타난의 탈수소중합 메카니즘.

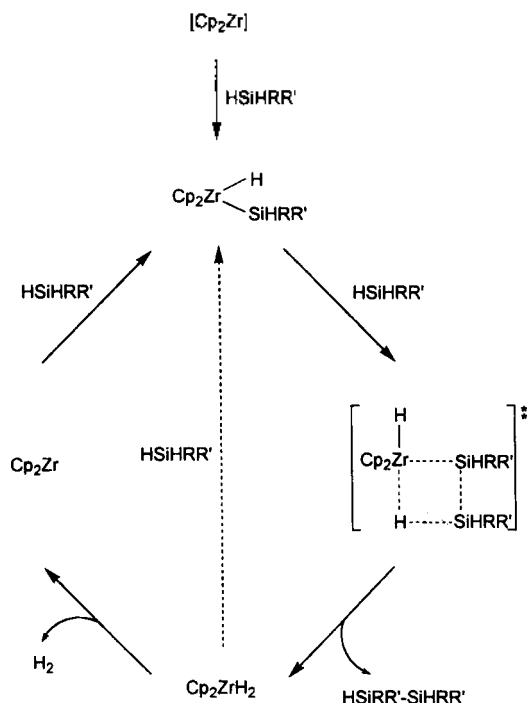


Fig. 21. 전기 전이금속 4족 메탈로센 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 Corey 메카니즘.

그러나 Corey는 그녀의 메카니즘을 뒷받침하는 자세한 반응속도론적 연구 결과나 중간체 분리·분석 등의 실험 결과들을 제시하지 않았으며, 이 메카니즘은 M이 Zr, Hf인 경우에만 적용된다고 주장하였다. 게다가 Corey 메카니즘은 앞서 기술한 Marks의 Cp_2LnM-R 형태의 유기란탄족 착물의 연구 결과에 배치되고,^{43,44,60} Harrod과 Choukroun 등이 밝힌 $Cp_2MCl_2/2n-BuLi$ 의 분해과정 연구 결과와도 배치되는 부분이 많다.^{56,57} 매우 최근에 Harrod는 $Cp_2ZrCl_2/2n-BuLi/B(C_6F_5)_3$ 촉매에 의한 $PhSiH_3$ 의 탈수소중합을 수행하여 선상고분자가 ~95% 선택적으로 얻어지고 분자량도 크게 증가하는 것을 보여주었다. ¹H NMR 연구 및 반응속도론 연구를 바탕으로 일전자 산화첨가/일전자 환원제거와 같은 과정들이 연속적으로 반복되는 양이온성 지르코노센 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 반응 메카니즘을 제시하였다(Fig. 22).⁷⁰

이 메카니즘에 따르면, $Cp_2ZrCl_2/2n-BuLi/B(C_6F_5)_3$ 은 실란과 반응해서 Zr(IV)과 Zr(III)의 양이온 종들인 $[Cp_2Zr(\mu-H)(SiRR')]_2^+$ 와 $[Cp_2Zr(H)SiRR']^+$ 들을 생

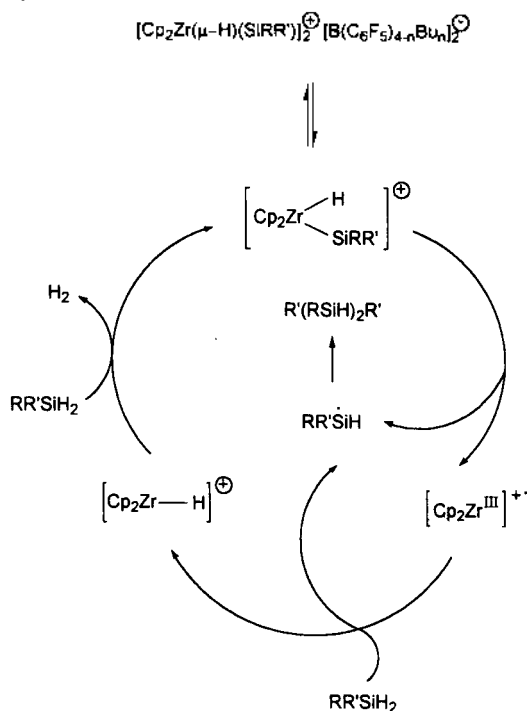


Fig. 22. 전기 전이금속 4족 메탈로센 촉매를 사용한 일전자 산화첨가/환원제거에 의한 실란의 탈수소중합 Harrod 메카니즘.

성하고 $[Cp_2Zr(H)SiRR']^+$ 양이온이 분해하면서 생성되는 실릴 라디칼들의 짝지움반응에 의해 고분자 사슬 성장이 이뤄진다. 이 메카니즘은 몇가지 문제점을 가지고 있는데, 그 중 첫째는 일반적으로 라디칼들은 매우 반응성이 커서 어떠한 입체 선택성을 보여주는 경우가 드물고, 둘째는 라디칼이 짝지움반응 시 자유로운 상태인가 아니면 금속에 약간이라도 붙어 있는가 하는 것이다. 실란고분자가 거의 부반응이나 가지치기 반응없이 분자량이 큰 선상고분자를 형성하기가 힘들 것이며, 특히나 $Cp_2Zr(III)$ 양이온 라디칼의 존재 가능성조차도 알려져 있지 않은 상태이다. 이 Harrod 메카니즘은 $Cp_2MCl_2/2n-BuLi/B(C_6F_5)_3$ ($M=Ti, Hf$), $Cp_2MCl_2/2n-BuLi/B(C_6H_5)_3$ 및 $Cp_2MCl_2/2n-BuLi$ 촉매 계의 경우는 특별한 입체선택성과 분자량의 급격한 증가가 관찰되지 않았으므로 이 메카니즘이 적용될 수 없다.⁶⁹

입체 선택적 탈수소중합반응. Waymouth⁹⁹와 Corey¹⁰⁰는 $PhSiH_3$ 의 탈수소짝지움 반응에서 용매의 사용량을 크게 줄여 농축된 반응 조건을 유지하면

한 종류의 부분입체 이성질체가 우세하게 생성됨을 확인했다. 이 반응 결과 생성된 페닐실란 고분자는 촉매로 쓰인 메탈로센의 키랄성 여부에 관계없이 고분자 사슬 성장 과정에서 유도된 부분입체 이성질체와 일치하는, 고분자 주쇄를 기준으로 치환기가 엇갈리게 규칙배열된 syndiotactic 미세구조를 갖는다. 입체 규칙성 중합에 많이 이용되는 *ansa*-메탈로센은 샌드위치 처럼 대칭 구조를 가지는 키랄성이며, 두 개의 리간드 환들(cyclopentadienyl, indenyl, 또는 tetrahydroindenyl)이 키레이트 다리 결합하고 있어서 리간드가 중심 금속에 대해 더 고정된 배향을 제공할 수 있다. PhSiH_3 의 탈수소중합 반응에 주로 사용하는 보통의 메탈로센 촉매와 비교해 볼 때, *ansa*-메탈로센은 어느정도 입체 규칙성 실란고분자를 생성하긴 하지만 일반적으로 반응이 매우 느린 속도로 일어나고 중합 수율도 낮으며 분자량이 적은 실란고분자를 생성하는 단점이 있다.¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ 그리하여 이 단점을 극복하기 위해서는 *ansa*-메탈로센의 다리결합을 적절히 변화시켜 메탈로센의 금속을 중심으로한 배위 여각을 조절하고 적절한 치환체를 메탈로센 환에 도입시켜 입체 규칙성을 다변화 시켜야 한다고 생각된다.

다양한 실란의 탈수소중합반응. Weidman은 고출력의 초음파를 사용하여 Na/K 합금을 *n*-hexyl- SiCl_3 와 반응시키는 Wurtz 짝지움 반응을 통해 그물상 구조를 갖고 용매에 녹으며, 매우 독특한 광화학적 성질을 갖는 poly(*n*-hexylsilyne)를 합성하였다.¹⁰⁵ 마찬가지로 여러 다른 형태의 일차나 이차실란을 합성하고, 이들을 전이금속 착물 촉매에 의한 실란의 탈수소중합 반응을 수행함으로써 독특한 전기적·광학적 성질을 갖는 실란고분자를 합성할 수 있다. 몇몇 연구실에서 다양한 형태의 실란고분자를 합성하였는데, 그 예로서 Corey는 Cp_2MMe_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$)와 $\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$ 를 촉매로 써서 dihydrosilanthracene과 같은 heterocyclic dihydrosilane을 탈수소중합 반응시켜 disilane과 trisilane이 혼합된 소중합체를 합성했다.^{106,107} 또한 Waymouth는 $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Me}$ 를 촉매로 사용하여 여러 종류의 치환기를 가진 phenylsilane들을 탈수소중합함으로써 다분산지수가 1.5-2.4이고, 분자량이 1000-3000 정도되는 다양한 페닐실란 고분자를 합성하여 이 연구 결과를 발표하였다(Fig. 23).¹⁰⁸

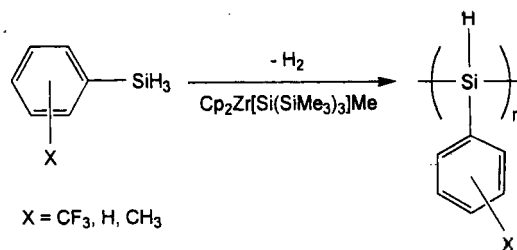


Fig. 23. 다양한 치환기를 갖는 PhSiH_3 의 탈수소중합.

Waymouth는 meta와 para 위치에 CF_3 가 치환되어 있을 때가 CH_3 가 있을 때보다 전자효과에 의해 더 중합 반응속도가 빨랐으며, ortho 위치에 CF_3 와 CH_3 가 치환되어 있는 경우는 meta와 para 위치 일때보다 입체장애 효과에 의해 훨씬 중합반응속도가 느린 사실을 발견하였다. Hengge는 *c*-($\text{Si}_6\text{Me}_{11}$)- SiMe_2H 와 *c*-($\text{Si}_6\text{Me}_{11}$)- SiMe_2 를 Cp_2MMe_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$)를 촉매로 반응시켰는데, 이 반응에서는 입체장애 때문에 사슬 연장이 아주 조금 일어났다.¹⁰⁹⁻¹¹² *c*-($\text{Si}_6\text{Me}_{11}$)- SiH_3 경우 이합체화 반응이 일어나서 [*c*-($\text{Si}_6\text{Me}_{11}$)- SiH_2]₂만 생성되었으며, 1,4-(SiH_2Me)₂($\text{Si}_6\text{Me}_{10}$) 경우는 소중합체화 반응이 일어나서 이합체에서 사합체에 이르는 소중합체 혼합물이 생성되었다. 반면에 1,4-(SiH_3)₂($\text{Si}_6\text{Me}_{10}$) 경우는 Cp_2ZrMe_2 와 Cp_2TiMe_2 촉매들을 사용하였을 때 고분자화 반응이 일어나서 무게평균분자량이 각각 4200과 10500에 이르는 실란고분자들이 얻어졌다. 1,2,3-Trimethyltrisilane이나 1,2,3,4-tetramethyltetrasilane과 같은 oligosilane들은 Cp_2MMe_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) 촉매에 의해 시그마 결합 상호 교환/ β -Si-Si 결합 분해의 복합 과정과 metal-silylene 착물 중간체를 경유하는 과정을 통해 중합되었다.¹¹⁰ Disilane인 $\text{Me}_3\text{SiSiHMe}_2$, $\text{Me}_2\text{HSiSiHMe}_2$ 그리고 $\text{H}_2\text{McSiSiMe}_2$ 들은 Cp_2MMe_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) 촉매에 의해 탈수소중합 반응이 일어나서 polymethylsilane으로 변환되었다.¹¹¹ Tilley와 Woo는 ($\text{CpCp}^*\text{ZrH}_2$)₂를 촉매로 써서 1,3-(H_3Si)₂ C_6H_4 , 1,4-(H_3Si)₂ C_6H_4 , 1,3,5-(H_3Si)₃ C_6H_3 , 4,4-(H_3Si)₂ $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$ 그리고 2,5-(H_3Si)₂ $\text{C}_6\text{H}_2\text{S}$ 들과 같은 multisilyl 유도체를 탈수소중합 반응시켜 광범위하게 가교된 그물상 실란고분자를 합성하였다.¹¹³ 또한, Tilley와 Woo는 탈수소중합 촉매로 $\text{CpCp}^*\text{Zr}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Me}$ 를 써서 1,4-(RH_2Si)₂ C_6H_4 ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{hexyl}$)을 상온에서 반응시켜서 약하게 가교된 녹는 실란고분자를 합성하고, 그후 이것을 높은 온도로 가열해 더욱 반응

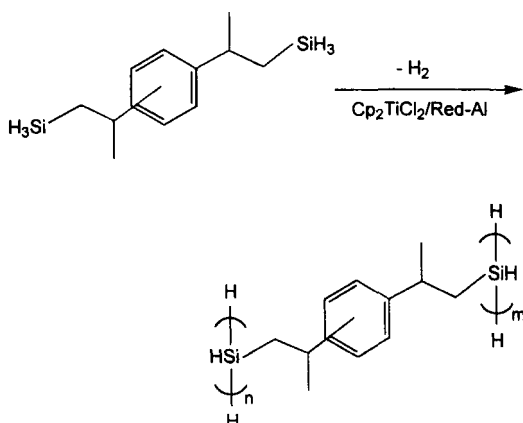


Fig. 24. $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{RedAl}$ 촉매에 의한 bis(1-trihydrosila-3-butyl)benzene의 탈수소중합.

시켜서 가교가 광범위하게 일어난 그물상의 녹지 않는 실란고분자를 합성했다.¹¹⁴ 이와 유사하게, Woo는 bis(1-trihydrosila-3-butyl)benzene을 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Red-Al}$ 이 결합된 촉매와 반응시켜 탈수소중합함으로써 가교가 광범위하게 일어난 그물상의 실란고분자를 합성하기도 했다(Fig. 24).⁵⁸

또한 Woo는 2-phenyl-1,3-disilapropane의 경우 $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{RedAl}$ ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf) 촉매를 사용하였을 때는 재분배와 탈수소중합 반응에 의해 용매에 녹는 소중합체가 생성되었으나, $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/n\text{-BuLi}$ ($\text{M}=\text{Ti}$, Zr , Hf)을 촉매로 사용한 경우는 탈수소중합만이 일어나고 가교가 광범위하게 일어나서 용매에 녹지 않는 고중합체를 얻었다.^{60,61}

알킬실란고분자 유도체의 제조. Waymouth는 페닐실란고분자 ($-\text{Si}(\text{H})\text{Ph}_n$)를 CCl_4 와 반응시켜 주쇄에 염소가 치환된 페닐실란고분자 ($-\text{Si}(\text{Cl})\text{Ph}_n$)를 제조하고, 이 염소 유도체를 친핵성 반응을 통해 메틸기나 메톡시기로 다시 치환시킴으로써 새로운 치환기를 갖는 페닐실란고분자 ($-\text{Si}(\text{X})\text{Ph}_n$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Me , OMe))를 제조했다.^{115,116} 이 외에도 Waymouth는 페닐실란고분자 ($-\text{Si}(\text{H})\text{Ph}_n$)를 유기 라디칼 개시제인 AIBN 존재에서 여러가지 올레핀이나 알데히드와 수소화규소첨가 반응시켜 주쇄에 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$ 와 OCH_2R 를 치환기로 갖는 새로운 페닐실란 고분자 ($-\text{Si}(\text{X})\text{Ph}_n$ ($\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$, OCH_2R))를 합성했다(Fig. 25).¹¹⁷

탈수소중합 촉매 계의 응용. Seyferth는 고분자의 주쇄나 측쇄에 반응성이 큰 Si-H 결합을 가지는 고분자들을 합성 발표하였다.¹¹⁸⁻¹²⁰ 그는 주쇄에 반응

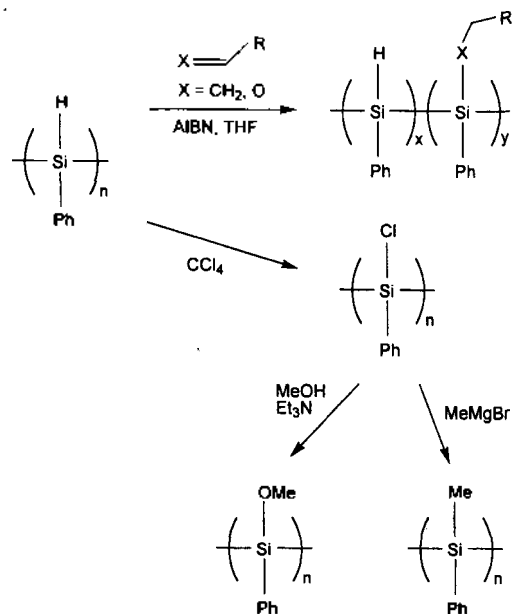


Fig. 25. 여러 화학반응을 통한 polyphenylsilane의 유도체 합성.

성이 있는 Si-H 결합을 갖는 polymethylsilane인 $[(\text{MeSiH})_x(\text{MeSi})_y(\text{MeSiH}_2)_z]_n$ (여기서 $x+y+z=1$, $x=0.8\sim 0.9$)을 합성하고, 이 점액성 오일상의 약간 가교된 실란고분자를 다양한 탈수소중합 반응 촉매를 써서 더욱 가교가 많이 된 실란고분자를 합성한 후 이것을 1500°C 에서 열분해시켜 매우 순수한 $\beta\text{-SiC}$ 를 얻었다.¹¹⁸ 세라믹 잔여 수율은 가교 되지 않은 고분자 일때는 약 20% 정도였으나, 가교된 후에는 약 70~80%까지 크게 증가되었다. Seyferth는 poly(vinylsilane)인 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{SiH}_3)]_n$ 를 합성하고, 다양한 4족 메탈로센 착물을 촉매로 써서 가교 시킨 후 이것을 1500°C 에서 열분해 하여 $\beta\text{-SiC}$ 세라믹을 얻었다.^{119,120} 이 경우도 가교 되지 않은 고분자일때는 세라믹 잔여 수율이 40% 정도였는데, 가교된 후에는 70~80%로 세라믹 잔여 수율이 증가 됐다. Corriu는 카르보실란 1,4-disilapentane($\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{Me}$)를 합성하고, Cp_2TiMe_2 와 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/n\text{-BuLi}$ 를 탈수소중합 반응 촉매로 써서 상온에서 반응시켜서 무게평균분자량이 1000 정도인 녹는 실란고분자 $[-\text{HSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{Me})_n]$ 를 합성했다. 그런 다음 그는 이 녹는 실란고분자를 더 오랜 시간 동안 상온에서 반응시킴으로써 무게평균분자량이 33000 정도인 부분적으로 가교된 녹는 실란고분자 $(\text{HSi}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{Me})_m])_n$ 를 얻었다. 그는

다음 이 고분자를 70°C에서 반응 시켜서 가교가 매우 많이 되어 녹지 않는 그물상 고분자를 합성하고, 이 그물상 고분자를 1500°C에서 열분해 하여 β -SiC 세라믹을 얻었다. 이 경우에도 가교되지 않은 고분자일 때는 30%이던 세라믹 잔여 수율이 가교된 후에는 70%로 증가 되었다.¹²¹

결론 및 전망

신소재 중의 하나인 실리콘 고분자는 다양한 특성을 가지므로 실리콘 고분자에 관한 매우 많은 연구가 진행되고 있으며 그중 실란고분자는 근래에 집중적으로 연구되고 있다. 단점이 많은 실란염화물의 Wurtz 짝지움 중합 반응에 의한 실란고분자 합성법 대응으로 개발된 실란의 탈수소중합법은 여러 장점들도 많으나 또한 단점들도 많음을 부인할 수 없다. 후기 전이금속 착물 촉매는 고분자 사슬길이가 짧은 실란중합체를 생성하며, 또한 치환기의 재분배가 일어나 원하지 않는 부생성물이 생성되기도 한다. 전기 전이금속 란탄족 및 악티늄족 착물 촉매중 4족 전이금속 메탈로센 착물은 현재까지 제일 효과가 좋은 촉매이며, 현재도 이 촉매 계의 효과를 극대화하기 위한 노력이 경주되고 있다. 실란 탈수소중합 반응 메카니즘의 연구 결과를 바탕으로 중합 반응 조건 및 촉매를 적절히 디자인하여 환상 소중합체의 생성을 줄이고 선상 고중합체의 생성을 극대화 시켜야 한다. 실란의 탈수소중합 및 다른 형태의 반응도 함께 일어나게 함으로써 새로운 물성을 갖는 실란고분자의 합성도 가능할 것이다. 그리고 실란고분자에는 치환기 도입 및 다른 화학적 반응이 가능한 Si-H, Si-R 및 Si-Si 결합이 있으므로 실란고분자의 유도체 및 새로운 형태의 실란고분자의 제조도 더 연구되어야 한다. 그리고 실란고분자를 세라믹으로 변환시키는 연구와 환경적인 문제로서 실란고분자의 친환경적 분해에 관한 연구도 아울러 병행되어야 할 것이다.

끝으로 교육부의 기초과학 연구비(BSRI-96-3426) 지원에 대해 감사드린다.

인 용 문 헌

1. *Inorganic and Organometallic Polymers II*; Wisian-Neilson, P., Allcock, H. R., Wynne, K. J., Eds.; ACS Symposium Series 572; American Chemical Society: Washington, D. C., 1994.
2. Mark, J. E.; Allcock, H. R.; West, R. *Inorganic Polymers*; Prentice Hall: New Jersey, 1992.
3. *Silicon-containing Polymers*; Jones, R. G., Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1995.
4. Yajima, S.; Omori, M.; Hayashi, J.; Okamura, K.; Matsuzawa, T.; Liwa, C. F. *Chem. Lett.* **1976**, 551.
5. Bianconi, P. A.; Weidman, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2342.
6. Griffing, B. F.; West, R. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 947.
7. West, R.; David, L. D.; Djurovich, P. I.; Stearley, K. S. V.; Srinivasan, H. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7352.
8. Miller, R. D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359.
9. West, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327.
10. Trefonas, P.; Damewood, J. R.; West, R.; Miller, R. D. *Organometallics* **1985**, *4*, 1318.
11. Harrah, L. A.; Zeigler, J. M. *Macromolecules* **1987**, *20*, 601.
12. Fujino, M.; Hisaki, T.; Fujiki, M.; Matsumoto, N. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1079.
13. Sakamoto, K.; Yoshida, M.; Sakurai, H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4494.
14. Matyjaszewski, K.; Cypryk, M.; Frey, H.; Hrkach, J.; Kim, H. K.; Moeller, M.; Ruchl, K.; White, M. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1991**, *A28*, 1151.
15. Hengge, E.; Litscher, G. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 370.
16. Matyjaszewski, K.; Greszta, D.; Hrkach, J. S.; Kim, H. K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 59.
17. Kimata, Y.; Suzuki, H.; Satoh, S.; Kuriyama, A. *Organometallics* **1995**, *14*, 2506.
18. Boudjouk, P.; Rajkumar, A. B.; Parker, W. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 245.
19. Becker, B.; Corriu, R.; Guerin, C.; Henner, B. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1987**, *28(1)*, 409.
20. Aitken, C.; Harrod, J. F.; Gill, U. S. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1804.
21. Harrod, J. F.; Yun, S. S. *Organometallics* **1987**, *6*, 1381.
22. Aitken, C.; Barry, J.-P.; Gauvin, F.; Harrod, J. F.; Malek, A.; Rousseau, D. *Organometallics* **1989**, *8*, 1732.
23. Woo, H.-G.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757.
24. Woo, H.-G.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8043.

25. Woo, H.-G.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5698.
26. Woo, H.-G.; Tilley, T. D. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1990**, *31(2)*, 228.
27. Walzer, J. F.; Woo, H.-G.; Tilley, T. D. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1991**, *32(1)*, 441.
28. Tilley, T. D.; Radu, N. S.; Walzer, J. F.; Woo, H.-G. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33(1)*, 1237.
29. Kumada, M.; Tamao, K. *Adv. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 19.
30. Ishikawa, M.; Kumada, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 51.
31. Curtis, M. D.; Epstein, P. S. *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 213.
32. Tilley, T. D. *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 37.
33. Tilley, T. D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22.
34. Corey, J. Y. *Adv. Silicon Chem.* **1991**, *1*, 327.
35. Woo, H.-G. Ph. D. Thesis, University of California at San Diego, 1990.
36. Li, H.; Gauvin, F.; Harrod, J. F. *Organometallics* **1993**, *12*, 575.
37. Nakano, T.; Nakamura, H.; Nagai, Y. *Chem. Lett.* **1989**, 83.
38. Bourg, S.; Corriu, R. J. P.; Enders, M.; Moreau, J. J. E. *Organometallics* **1995**, *14*, 564.
39. Jutzi, P.; Redeker, T. *Organometallics* **1997**, *16*, 1343.
40. Jutzi, P.; Redeker, T.; Neumann, B.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **1996**, *15*, 4153.
41. Choi, N.; Onozawa, S.-Y.; Sakakura, T.; Tanaka, M. Submitted for publication. We thank Dr. Tanaka for a preprint of this work prior to its publication.
42. Sakakura, T.; Lautenschlager, H.-J.; Nakajima, M.; Tanaka, M. *Chem. Lett.* **1991**, 913.
43. Forsyth, C. M.; Nolan, S. P.; Marks, T. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2543.
44. Watson, P. L.; Tebbe, F. N. U. S. Patent 4,965,386, 1990; *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 123331p.
45. Woo, H.-G.; Song, S.-J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 494.
46. Woo, H.-G.; Song, S.-J. Manuscript in preparation.
47. Corey, J. Y.; Zhu, X.-H.; Bedard, T. C.; Lange, L. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 924.
48. Corey, J. Y.; Zhu, X.-H. *Organometallics* **1992**, *11*, 672.
49. Corey, J. Y.; Joslin, F. L.; Braddock-Wilking, J.; Thompson, L. S. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33(1)*, 1239.
50. Corey, J. Y.; Huhmann, J. L.; Zhu, X.-H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1121.
51. Kesti, M. R.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 1095.
52. Knight, K. S.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1994**, *13*, 2575.
53. Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2544.
54. Binger, P.; Muller, P.; Benn, R.; Rufinske, A.; Gabor, B.; Kruger, C.; Blitz, P. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035.
55. Negishi, E.; Holmes, S. J.; Tour, J. M.; Miller, J. A.; Cederbaum, F. E.; Swanson, D. R.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3336.
56. Soleil, F.; Choukroun, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2938.
57. Dioumaev, V. K.; Harrod, J. F. *Organometallics* **1997**, *16*, 1452.
58. Woo, H.-G.; Kim, S.-Y.; Han, M.-K.; Cho, E. J.; Jung, I. N. *Organometallics* **1995**, *14*, 2415.
59. Woo, H.-G.; Kim, S.-Y.; Kim, W.-G.; Yeon, S. H.; Cho, E. J.; Jung, I. N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 1109.
60. Woo, H.-G.; Song, S.-J.; You, H.; Cho, E. J.; Jung, I. N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 475.
61. Woo, H.-G.; Song, S.-J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 1040.
62. Kralicek, J.; Kubanek, V.; Kondelikova, J. German Patent 2,301,784, 1973.
63. Kralicek, J.; Kubanek, V.; Kondelikova, J.; Casensky, B.; Machacek, J. German Patent 2,445,647, 1976.
64. Bukac, Z.; Sebenda, J. U.S. Patent 3,962,239, 1976.
65. Woo, H.-G.; Harrod, J. F. Unpublished results.
66. Erker, G. *Organometallics* **1992**, *11*, 3517.
67. Horton, A. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 3910.
68. Marks, T. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 840.
69. Dioumaev, V. K.; Harrod, J. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1548.
70. Dioumaev, V. K.; Harrod, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 133.
71. Imori, T.; Tilley, T. D. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2231.
72. Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.
73. Chien, J. C. W.; Tsai, W.-M.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570.
74. Xin, S.; Woo, H.-G.; Harrod, J. F.; Samuel, E.; Lebus, A.-M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5307.
75. Xin, S.; Woo, H.-G.; Harrod, J. F.; Ronghua, S.; Samuel, E.; Lebus, A.-M. *J. Am. Chem. Soc.*, in

- press.
76. Ojima, I.; Inaba, S.-I.; Kogure, T.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7.
 77. Onopchenko, A.; Sabourin, E. T. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4118.
 78. Brown-Wensley, K. A. *Organometallics* **1987**, *6*, 1590.
 79. Zybilla, C.; Muller, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 669.
 80. Zybilla, C.; Muller, G. *Organometallics* **1988**, *7*, 1368.
 81. Zybilla, C.; Wilkinson, D. L.; Leis, C.; Muller, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 203.
 82. Zybilla, C.; Wilkinson, D. L.; Muller, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 583.
 83. Ueno, K.; Tobita, H.; Shimoi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4092.
 84. Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872.
 85. Woo, H.-G.; Harrod, J. F.; Henrique, J.; Samuel, E. *Organometallics* **1993**, *12*, 2883.
 86. Harrod, J. F.; Ziegler, T.; Tschinke, V. *Organometallics* **1990**, *9*, 897.
 87. Woo, H.-G.; Tilley, T. D. *Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1991; p3.
 88. Woo, H.-G.; Walzer, J. F.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047.
 89. Nolan, S. P.; Porchia, M.; Marks, T. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 1450.
 90. Harrison, K. N.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220.
 91. Gagne, M. R.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275.
 92. Conticello, V. P.; Brard, L.; Giardello, M. A.; Tsuji, Y.; Sabat, M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2761.
 93. Gagne, M. R.; Brard, L.; Conticello, V. P.; Giardello, M. A.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1992**, *11*, 2003.
 94. Choi, N.; Tanaka, M. Personal Communication.
 95. Imori, T.; Lu, V.; Cai, H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9931.
 96. Etkin, N.; Fermin, M. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2954.
 97. Breen, T. L.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1996**, *15*, 4509.
 98. Breen, T. L.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1996**, *15*, 4223.
 99. Banovetz, J. P.; Stein, K. M.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1991**, *10*, 3430.
 100. Corey, J. Y.; Zhu, X.-H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 1.
 101. Shaltout, R. M.; Corey, J. Y.; Rath, N. P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 205.
 102. Shaltout, R. M.; Corey, J. Y. *Main Group Chem.* **1995**, *1*, 115.
 103. Shaltout, R. M.; Corey, J. Y. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4309.
 104. Gauvin, F.; Harrod, J. F. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1991**, *32(1)*, 439.
 105. Bianconi, P. A.; Weidman, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2342.
 106. Corey, J. Y.; Chang, L. S.; Corey, E. R. *Organometallics* **1987**, *6*, 1595.
 107. Chang, L. S.; Corey, J. Y. *Organometallics* **1989**, *8*, 1885.
 108. Banovetz, J. P.; Suzuki, H.; Waymouth, R. M. *Organometallics* **1993**, *12*, 4700.
 109. Hengge, E.; Gspaltl, P.; Pinter, E. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 145.
 110. Hengge, E.; Weinberg, M. J. *Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 167.
 111. Hengge, E.; Weinberg, M. J. *Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 397.
 112. Hengge, E.; Weinberg, M. J. *Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 21.
 113. Woo, H.-G.; Walzer, J. F.; Tilley, T. D. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6863.
 114. Imori, T.; Woo, H.-G.; Walzer, J. F.; Tilley, T. D. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1487.
 115. Banovetz, J. P.; Hsiao, Y.-L.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2540.
 116. Banovetz, J. P.; Hsiao, Y.-L.; Waymouth, R. M. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1993**, *34(1)*, 228.
 117. Hsiao, Y.-L.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9779.
 118. Seyferth, D.; Wood, T. G.; Tracy, H. J.; Robison, J. L. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1300.
 119. Seyferth, D.; Koppetsch, G. E.; Wood, T. G.; Tracy, H. J.; Robison, J. L.; Czubarow, P.; Tasi, M.; Woo, H.-G. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1993**, *34(1)*, 223.
 120. Seyferth, D.; Tasi, M.; Woo, H.-G. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 236.
 121. Corriu, R. J. P.; Enders, M.; Huille, S.; Moreau, J. E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 15.