

## 1,4-Dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체로부터 생성된 코발트 Double-decker 착물의 성질

嚴 在 國

계명대학교 자연과학대학 화학과  
 (1998. 2. 20 접수)

### Properties of Cobalt Double-decker Complexes Synthesized from 1,4-Dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene Derivatives

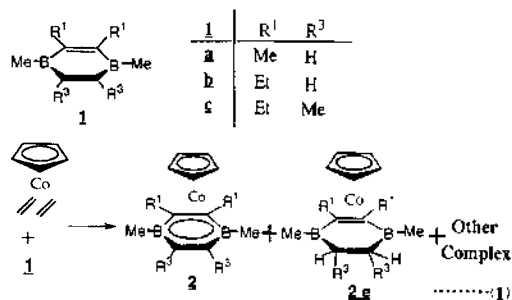
Jae-Kook Uhm

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea  
 (Received February 20, 1998)

Siebert 연구팀은  $CpCo(C_2H_4)_2$ 와 1,3-diborolene 유도체를 반응시켜 코발트 double-decker 착물을 생성하였다.<sup>1</sup> 1,3-diborolene double-decker 착물은 potassium의 환원에 의해서 18-가전자(valence electron) 음이온이 되며 Cp 와 닮은 케도함수(isolobal)를 이루므로 C-2 위치에 양성자화, 중수소화(deuteration), 그리고 메틸화반응(methylation)을 수행할 수 있다. 이 착물에서 C-2 탄소에 결합된 수직(axial)상의 수소원자가 산성으로 작용하여 금속코발트와 결합하였다가 이탈한다. 다음 Scheme 1과 같은 구조로 나타낼 수 있다.<sup>1,2</sup> 이런류의 화합물은 Green 등이 최초로 연구하였으며, 3-원자중심에 2-전자(3c/2e) 결합인 C-H→M[이런 류의 화합물을 아고스틱(agostic)이라고 한다]을 통해 M-H의 결합모습을 갖게 된다.<sup>3,4</sup> 또 이 착물은 1,3-diborolene 리간드에 탈양성자반응(deprotonation)으로 금(gold)착물을 생성하였다.<sup>5</sup>

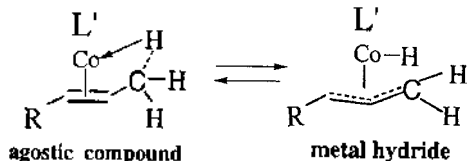
1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체(1a, 1b 그리고 1c)들도 1,3-diborolene 유도체와 같이 리간드로 작용하여 여러종류의 착물을 생성하였으며, 그 가운데 몇 가지 종류의 코발트 double-decker 착

물에 대한 성질을 연구하고자 한다.<sup>6-11</sup> 이들 착물을 비슷한 조건에서 각각 생성[식 (1)]하였으며 이들은 치환기가 상이할 뿐만 아니라 결합된 원자가 전자(valence electron, VE)수가 다르므로 화학적인 성질이 또한 다를 것으로 예상되므로 이러한 성질도 함께 연구하고자 한다.



### 실 험

본 연구를 수행하기 위하여 모든 반응과 조작은 이중다기능(double manifold) 감압장치로 된 Schlenk 기술을 이용하였으며, 건조된 질소와 아르곤(탈산제는 독일 BASF사 제품 BTS-축매) 기류하에 행하여졌다. 사용한 유기용매는 각종 용매를 아르곤가스를 불어 주면서 potassium, sodium, 그리고  $CaH_2$ 와 benzophenone을 가한 후 장시간 증류하여 정제한 것이었다. 본 연구에 사용된 시약은 Aldrich사, Strem사, 그리고 Merck사 특급 제품으로 대부분 정제하여



Scheme 1.

사용하였으며, 생성물 분리를 위하여 사용한 크로마토그래피용 충전제는 silica gel 60(독일 Merck사 제품)을 충분히 건조시킨후 아르곤가스를 채워 사용하였다.  $^1\text{H-NMR}$  spectra는 Bruker AC 200, Bruker WX 360,  $^{11}\text{B-NMR}$ 은 Jeol FX-90Q, mass-spectra는 Varian MATCH 7을 이용하여 얻었고, ESR 확인은 Varian Instruments ESR spectrometer EE3을, IR은 Nicolet 205 spectrophotometer를 이용하였으며, 원소 분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer CHNS-O EA 1108로부터 결정되었다. 각 생성물의 용점은 영국제 Gallen Kamp. M.P. apparatus 기기로 측정하였다.

**착물, 2a와 2b의 생성.** 인용문헌의 방법에 따라 각각 생성하였으며 크로마토그래피에 의해 분리할 때 오렌지색 부분을 생성물로 하였으며 NMR, mass-spectra의 결과가 문헌치와 일치하였다.<sup>6-8</sup>

수율; **2a**: 14.5% **2b**: 10.4% m.p.; **2a**: 125.3°C **2b**: 126.4°C

**착물, 2c와 2ce의 생성.** 인용문헌에 따라 생성하였으며 오렌지색과 보라색 결정 두 종의 double-decker 착물을 동시에 생성하였다.  $^1\text{H-NMR}$ 과 mass-spectra의 결과가 문헌치와 일치하였다.<sup>6-9</sup>

수율: 오렌지색 결정(double-decker, **2c**); 22.0% 보라색 결정(다른 종류의 double-decker, **2ce**); 21.4%  $^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta$  **2c** 24.5 ppm **2ce** 42.3 ppm m.p.: **2c**; 125.8°C **2ce**; 235.9°C

#### 착물, 2a의 성질 조사

**2-Butyne의 trimerization 반응의 시도.** 착물, **2a** 20 mg(0.078 mmol)을 아르곤가스로 치환된 50 mL Schlenk 튜브에 넣고 20 mL 펜탄에 녹인후, 2-butyne 0.3 mL(2.6 mmol)를 가하고 실온에서 48시간동안 반응시켰다. 크로마토그래피에 의해 분리한 후에 물질을 확인하였더니 예상했던 2-butyne의 이량체(dimer) 또는 삼량체(trimer)는 확인되지 않았으며 출발물질, **2a**를 대부분 회수하였다.

**금(gold) 착물과 반응의 시도.** 50 mL Schlenk 튜브를 아르곤가스로 치환한후 potassium 40 mg(1.02 mmol)으로 거울(mirror)을 만들고 착물, **2a**를 110 mg(0.43 mmol)을 넣은후  $-20^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 용매로 에테르를 가하면서 환원시켰다. 저온에서 여과한후에  $0^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 금 착물,  $\text{ClAuPPh}_3$  434 mg(0.88 mmol)을 가하고 용매 THF 10 mL을 가한후 실온에서 30시간 정도 반응시켰다. TLC 결과 한 개의

반점과 다른 희미한 반점을 확인하고 용매를 제거한후 불필요한 부생성물을 제거하기 위해 석유에테르 10 mL를 넣어 추출하였다. Silica gel 판 크로마토그래피에 톨루엔을 용매로 분리하여 확인하였더니 미반응  $\text{ClAuPPh}_3$ 가 회수되었다. 한편 출발물질로 사용된 착물, **2a**는 대부분 분해하여 회수하지 못하였다.

#### 착물, 2b, 2c의 성질 조사

**Tetra-decker 착물 생성의 시도.** 50 mL Schlenk 튜브를 아르곤가스로 치환한 후 52 mg(1.33 mmol)의 potassium을 넣어 감압하에서 약한 불로 거울(mirror)을 만든다. 충분히 냉각시킨후에 200 mg(0.704 mmol)의 착물, **2b**를 넣고 아르곤가스를 강하게 불어주면서  $-40^\circ\text{C}$ 로 냉각시키면서 THF 15 mL를 넣는다. 용액은 서서히 적갈색으로 변하며 약간의 시간이 지난 뒤  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$  280 mg(1.03 mmol)을 가하고 실온까지 서서히 온도를 높히고 실온에서 30시간 이상 반응시켰다. Silica gel판 크로마토그래피에 의해 분리를 시도하였지만 어떤 생성물이나 출발물질도 발견하지 못하였다. 같은 방법으로 분자내 물분자를 제거한 청색의  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 를 190 mg(1.46 mmol)을 가하고 반응을 시도하였지만 생성물을 얻지 못하였다. 착물, **2c**의 경우에도 같은 방법의 실험을 하였으나 예상되는 생성물을 얻지 못하였다.

#### 착물, 2ce의 성질 조사

**실온에서 안정성 조사.** 착물 **2ce** 15 mg을 NMR 튜브에 넣고 잘 정제된  $\text{C}_6\text{D}_6$ 를 적당량 넣은후 액체 질소를 사용하여 열게하면서 감압하에 튜브의 끝부분을 봉인(sealing)하였다. 실온에서 일정한 시간마다 NMR을 측정하여 이 화합물의 안정성과 성질을 조사하였다. 3일후에 측정한 NMR의 결과는 다음과 같다.

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$   $\delta$ :  $-0.35(\text{q}, 1\text{H})$   $0.66(\text{s}, \text{B-Me})$   $1.05, 1.08(\text{t}, \text{Me})$   $1.32(\text{d}, \text{Me})$   $1.66(\text{s}, \text{Me})$   $2.20(\text{m}, -\text{CH}_2-)$   $4.12(\text{s}, \text{Cp})$

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$   $\delta$ : 18.3 ppm

**환원-산화 반응.** 50 mL Schlenk 튜브를 아르곤가스로 치환한 후 potassium 40 mg(1.02 mmol)을 넣고 감압하에서 약한 불로 K-거울(mirror)을 만든후 착물, **2ce**를 100 mg(0.32 mmol) 가한다. 용매로 THF 20 mL를 넣어 실온에서 1시간 반 동안 교반해주면 용액은 보라색에서 검차로 옅은 갈색으로 바뀐다.

즉시 과량의 potassium을 걸러서 분리한 뒤 그 용액에 MeI 250 mg(1.76 mmol)을 한번에 가하고 실온에서 1시간 정도 반응시켜준다. 반응용액은 갈색에서 다시 보라색으로 변한다. 용매를 제거한 반응 찌꺼기로부터 크로마토그래피에 의해 분리하면 대단히 광택이 나는 짙은 보라색 가루형의 결정질을 얻을 수 있다.

수율: 40 mg(0.117 mmol, 36.7%) m.p.: 239.2 °C

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$   $\delta$ : 0.60(s, B-Me) 0.78(t, Me) 1.48(s, Me) 1.50(s, Me) 2.46(q,  $-\text{CH}_2-$ ) 4.18(s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ )

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$   $\delta$ : 43.6 ppm MS(EI) m/e 342( $\text{M}^+$ , 8.6) 315[(M-CMe) $^+$ , 17.6] 300[(M-CMe $_2$ ) $^+$ , 22.4] 286[(M-CMeEt) $^+$ , 48.0] 218[(M-CpCo) $^+$ , 3.6] 124[(CpCo) $^+$ , 37.4] 71[(Me $_4\text{B}$ ) $^+$ , 100] 65(Cp $^+$ , 16.4) 59(Co $^+$ , 16.8) 41[(Me $_2\text{B}$ ) $^+$ , 76.8]

## 결과 및 고찰

**착물, 2a, 2b, 2c의 성질.** 착물, **2a**는 18개의 VE를 갖고 있으므로 공기와 습기에 접촉되지 않는 곳에서는 실온에서도 비교적 안정하다. 많은 연구에서 출발물질로 사용된 CpCo(C $_2\text{H}_4$ ) $_2$ 는 이미 alkynes의 삼중화반응(trimerization)에 이용하여 벤젠 유도체 등을 생성한 바가 있다.<sup>12-14</sup> 유사한 방법으로 착물, **2a**와 2-butyne을 과량으로 반응시켜 결과를 조사하였더니 생성물은 확인되지 않았고 미반응 **2a**를 전량 회수하였다. 이것은 리간드로 작용하는 1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-hexadiene 유도체가 코발트 금속과 비교적 강하게 결합하므로 2-butyne에 의한 치환반응이 일어나지 않았고, 착물, **2a**가 촉매로 작용하여 2-butyne의 이량화 또는 삼량화반응이 되지 않음을 알 수 있었다.

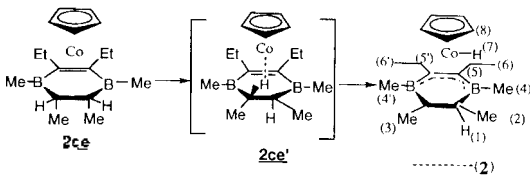
Siebert 연구실에서는 1,3-diborolene 코발트착물에서 리간드의 C-2 위치에 결합된 수소가 양성자 이탈하여 ClAuPPh $_3$ 의 -AuPPh $_3$ 가 결합하여 금착물을 생성하였다.<sup>5</sup> 이것은 리간드 C-2에 결합된 수소가 산성임을 나타내준다. 또 Herberich 등은 CpCo( $\eta^6$ -1,4-dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene) 착물을 Grignard 시약에 의해서 고리의 1,4-위치에 메틸화반응을 수행하였다.<sup>15</sup> 유사한 방법으로 착물, **2a**의 리간드 5, 6-위치에 다른 착물을 도입하기 위하여 금착물 ClAuPPh $_3$ 를 반응시켰다. 먼저 **2a** 화합물을 po-

tassium으로 환원한 후에 반응물 ClAuPPh $_3$ 를 두배의 mol비로 작용시키고 친전자시약에 의한 치환반응을 확인하기 위하여 30시간 이상 반응시켰다. 미반응 ClAuPPh $_3$ 를 전량 회수하였으며 리간드 5, 6-위치에 붙어 있는 수소는 시약들과 치환반응하지 않았으며, 이것은 리간드 1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene 고리의 5, 6-위치 탄소에 결합된 수소는 산성으로 작용하지 않았다.<sup>16</sup> 일반적으로 1,4-위치의 보론에 결합된 치환기는 치환반응이 잘 이루어진다.<sup>20</sup>

Siebert 연구실에서는 1,3-diborolene double-decker 착물에서부터 여러 종류의 tetra-decker 착물을 생성하였다.<sup>1b,17,18</sup> 유사한 방법으로 착물, **2b**로부터 tetra-decker 착물을 생성시키기 위하여 과량의 potassium으로 환원시킨후 FeCl $_2$ ·2THF 또는 CoCl $_2$ ·2THF를 가하여 각각 반응시켰다. 예상했던 tetra-decker, CoFeCo 또는 CoCoCo형의 생성물을 얻지 못하였다. 그렇지만 본 연구실에서는 1,4-dimethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene nickel triple-decker 착물에서부터 NiFeNi 형의 tetra-decker 착물을 생성한 바가 있다.<sup>10</sup> 착물, **2c**를 출발물질로 하여 같은 실험을 시도하였으나 바람직한 생성물을 얻지 못하였다.

**착물, 2ce의 성질.** 상기 착물의 생성과정에서도 보았듯이 리간드 **1a**와 **1b**에서부터 생성되는 double-decker 착물에서는 리간드의 5, 6-위치에 두 개의 수소가 이탈되어 **2a** 또는 **2b**와 같은 착물이 생성되지만, 수소가 이탈되지 않는 **2ae** 또는 **2be** 같은 착물은 생성되지 않는다. 그것은 5, 6 위치에 메틸기 같은 비교적 덩치가 큰 치환기가 결합되면 입체장애가 커서 금속과 접촉하기 어렵고 따라서 탈수소가 되지 않아 **2ce** 같은 착물의 생성이 가능하다. 이들 **2a**, **2b** 그리고 **2c** 같은 착물은 18개의 VE를 가져 실온에서 비교적 안정하였으며 상기한 바와 같이 이들의 반응성을 조사하였다. 그렇지만 착물, **2ce**는 결합모습이 다를 뿐만 아니라 16개의 VE를 갖고 있으므로 그 화학적 성질이 다를 것으로 예상된다. 안정성을 조사하기 위하여 이 화합물을 실온에서 용액상태로 방치했을 때의 변화를 NMR로 확인하였다. 1,3-diborolene double-decker 착물에서 리간드에 결합된 수소가 금속과 결합되는 아고스틱 화합물을 생성하였으며,<sup>3,4</sup> 3c/2e 모습이다. 수소가 이러한 모습으로 결합되었다가 이탈하여 금속에 직접결합되는 상태(metal hydride)가 되며, 이와 같은 화합물은 용액에서 2-3 시

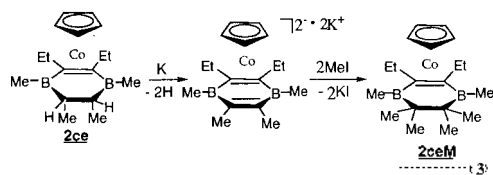
간 정도 존재하며 따로 분리하기 어렵다고 알려졌다.<sup>2,3</sup> 그렇지만 이러한 화합물은 IR, NMR 등으로 확인이 가능하다. 착물, **2ce**를 초기에 용액상태에서 IR로 주요작용기를 조사하고, 시료와 용매를 NMR 튜브에 넣고 윗 부분을 완전히 막은후에 일정한 시간마다 측정하였다. 시간이 지남에 따라서 피크의 변하는 모습과 이전의 유사한 연구를 참고하여<sup>3,4</sup> 예상되는 구조로 하였다. 여기에 나타낸 피크들은 3일 정도 방치하여 더 이상 변하지 않을때의 NMR 피크이며 이들을 확인한 결과는 다음과 같다. 이러한 반응이 진행되는 과정은 **2ce'**의 화합물을 거치며 다음 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.



1,3-diborolene 착물이 이러한 과정에서 수소가 이동하여 금속에 결합되는 아고스틱 화합물을 거쳐, 금속에 결합되었을때 <sup>11</sup>B-NMR의 화학적 이동값이 19.5 ppm이었고, 아고스틱 때의 <sup>1</sup>H-NMR의 값은 -8.61 ppm이었고, 금속에 결합된 수소는 그 값이 -11.3 ppm에 존재하는 것으로 나타났다.<sup>12</sup> 또 일반적인 경우에는 <sup>11</sup>B-NMR의 화학적 이동값이 18-20 ppm이고, 이러한 상태의 수소는 <sup>1</sup>H-NMR의 값이 -5-15 ppm에 존재하는 것으로 나타났으며, IR의 C-H 진동수는 2,700-2,300 cm<sup>-1</sup>에 존재함을 인용할 수 있다.<sup>19</sup> 본 연구에서는 <sup>11</sup>B-NMR의 화학적 이동값이 18.3 ppm으로 나타났고, <sup>1</sup>H-NMR의 값이 -9.02 ppm에 또 IR은 2,430 cm<sup>-1</sup>에 그리고 코발트금속에 결합된 수소의 경우에는 -11.7 ppm에 각각 나타나서 예상하는 구조임을 알게 해준다. 3일후 더 이상의 변화가 없을 때 각 수소의 피크와 착물, **2ce**의 피크와 각각 비교하였다. 1위치의 수소가 -0.35 ppm에 사중선(quartet)으로 나타났으며 **2ce**의 경우 2.06 ppm과 비교하면 대단히 고자기장으로 이동하였음을 볼 수 있는데, 이는 양성자 하나가 이탈하면서 인접한 탄소에 전자밀도를 크게 작용시킨 것으로 생각된다. 2와 3위치의 두 메틸기는 1.32 ppm에 이중선(doublet)과 1.66 ppm에 단일선(singlet)으로 나타났으며 초기의 1.42 ppm은 이들 두 피크의 중간치에 근접함을 보여주었다. 4와 4' 위치의 보른 원자에 결합

된 두 메틸기는 0.66 ppm에 겹쳐진 단일선(singlet)으로 확인이 되었다. 또 5와 5'의 두 메틸기는 2.20 ppm에 다중선(multiplet)으로, 6와 6'의 두 메틸기는 1.05와 1.08 ppm에 각각 삼중선(triplet)으로 나타났는데 처음의 경우 0.82 ppm 보다 약간 저자기장으로 이동하였다. Agostic일 때와 금속에 결합된 것으로 확인되는 수소(7)는 초기 용액상태 때 -9.45와 -11.7 ppm에 나타났다가 곧 사라졌는데 분자내에 어떻게 작용되었는지는 알 수 없다. Cp(8)는 4.12 ppm에 나타났고 처음의 경우와 비교해도 같은 위치로 확인되었다. 이상과 같이 이 착물이 용액중에 초기에서부터 변해가는 과정을 NMR로 조사하였는데 몇몇 수소의는 크게 달라진 것이 없으므로 상기의 변화과정을 예상할 수 있다. 따라서 이러한 변화과정을 식 (2)와 같이 나타내어도 무리가 없을 것이다.

착물, **2ce**는 이미 앞에서 조사했던 double-decker 착물들, **2a**, **2b**, **2c**와는 결합모습부터 다르므로 또한 화학적 성질이 상당히 달랐다. 따라서 이 화합물 100 mg을 K-거울에 넣고 용액상태에서 환원시켜주면 반응액이 갈색으로 바뀐다. 이때 methyl iodide를 과량 넣어 반응시키면 용액은 다시 보라색으로 변한다. 반응을 중지하고 즉각 크로마토그래피에 의해 분리하면 광택이 나는 짙은 보라색을 띄는 생성물을 얻을 수 있었다. 이 생성물은 원래의 출발물질과 같은 보라색을 띄는 것을 볼 때 같은 결합구조의 가능성을 말해주는데, 특히 <sup>11</sup>B-NMR의 화학적 이동값이 43 ppm으로 이것을 확신시켜 준다. 이러한 반응의 과정을 다음과 같이 나타낼 수가 있을 것이다. 먼저 이 화합물은 potassium에 의해 환원되면서 두 수소가 이탈하여 2가 음이온 착물상태에서 methyl iodide의 메틸기가 결합함을 생각할 수가 있다. 이와 같은 반응과정은 본 연구실에서 수행했던 리간드 생성의 경우와 유사함을 생각할 수 있으나,<sup>9</sup> **2ce**의 결합구조가 다르므로 ESR에 의해서 연구를 시도하였다. K-거울을 만든후 착물, **2ce**와 반응시켜 저온에서 생성되는 라디칼 음이온을 확인하는 데는 실패하였다. 따라서 확실한 반응경로는 알 수는 없으나 유사한 연구를 참고하여 다음 식 (3)과 같이 나타낼 수 있으며, 이 과정에서 얻어진 새로운 착물을 **2ceM**으로 명명하였다. 착물, **2a**, **2b**, **2c**들은 환원에 의해 얻어지는 라디칼을 ESR로 확인하여 이미 보고한 바가 있다.<sup>6,9,20</sup>



결론적으로 본 연구에 대한 내용을 요약하면, 1,4-dimethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene 유도체와 ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)di(ethylene)cobalt를 반응시켜 세 종류의 double-decker 착물인, **2a**, **2b** 그리고 **2c**와 다른 종류의 double-decker 착물, **2ce**를 생성하였다. 이들의 성질을 조사하기 위하여 위의 세 종류에 대해서는 alkynes의 삼중화반응(trimerization)을 위한 촉매 작용, 리간드 고리의 5 또는 6 위치에 결합된 수소의 치환반응, 그리고 이로부터 직접 tetra-decker 착물 생성을 위한 반응을 시도하였지만 예상되는 생성물을 얻지 못하였다. 다만 16개의 VE를 갖는 한 종류의 착물, **2ce**는 비교적 불안정하여 실온에서 용액상 상태에서 분해하여, 수소가 이탈되는 새로운 착물, **2ceM**을 생성 확인하였으며, 또 potassium에 의해서 환원된 후에 methyliodide를 반응시켜 새로운 착물, **2ceM**인 ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu$ -( $\eta^4$ -2,3-diethyl-1,4,5,5,6,6-hexamethyl-1,4-dibora-2-cyclohexene)cobalt를 생성하였다.

본 연구는 본인이 연구년(1994, 9-1995, 8)중에 수행한 연구의 일부분이며, 본 연구를 위해 지원해준 학교당국에 감사드린다.

## 인 용 문 헌

- (a) Edwin, J.; Boehm, M. C.; Chester, N.; Hoffmann, D. M.; Hoffman, R.; Pritzkow, H.; Siebert, W.; Stumpf, K.; Wadepohl, H. *Organometallics* **1983**, *2*, 1666. (b) Siebert, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943.
- (a) Stumpf, K.; Siebert, W.; Köster, R.; Seidel, G. *Z. Naturforsch. Teil B*, **1987**, *42*, 186. (b) Stumpf, K., *Ph.D. Dissertation*; Univ. Heidelberg, 1985.
- Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- (a) Brookhart, M.; *et al. Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1. (b) Brown, R.K.; Williams, J. M.; Schultz, A. J.; Stucky, G. D.; Ittel, S. D.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 981. (c) Salzer, A.; *et al. Helv. Chim. Acta.* **1987**, *70*, 1487. (d) Schmidt, G. F.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1443.
- Geilich, K.; Stumpf, K.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 911.
- Uhm, J. K.; Hu, D.; Zenneck, U.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *J. Korean, Chem. Soc.* **1990**, *34*, 490.
- Woerner, K. F.; Uhm, J. K.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1239.
- Uhm, J. K. *Ph.D. Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1987.
- Uhm, J. K.; An, H. W. *J. Korean, Chem. Soc.* **1997**, *41*, 586.
- Uhm, J. K.; Siebert, W. *Bull. Korean, Chem. Soc.* **1992**, *13*, 528.
- Uhm, J. K.; Siebert, W. *Bull. Korean, Chem. Soc.* **1996**, *17*, 206.
- Jonas, K.; Krueger, C. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513.
- (a) Jonas, K.; Deffense, E.; Habermann, D. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729. (b) Koeller, U.; Fuss, B. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 116.
- Uhm, J. K.; Lee, W. S.; Kim, S. B.; Cha, J. S.; Lee, H. S.; Lee, D. H.; Kim, H. S.; Sim, S. C. *J. Korean, Chem. Soc.* **1993**, *37*, 832.
- (a) Herberich, G. E.; Hessner, B.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 471. (b) Herberich, G. E.; Hessner, B.; Beswetherick, S.; Howard, I. A. K.; Woodward, P. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 241.
- Karger, G. *Ph.D. Dissertation*; Univ. Heidelberg, 1989.
- Wadepohl, H., *Ph.D. Dissertation*; Univ. Marburg, 1982.
- Kuhlmann, T.; Siebert, W. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B*, 1046.
- Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics*; Ch. 15, VCH-New York Press: 2nd Ed.(in English), 1992.
- Uhm, J. K.; Lee, J. O.; An, H. W. *J. Korean, Chem. Soc.* **1997**, *41*, 608.