

고분자 재료 물성 연구를 위한 분자 전산 모사 방법

Molecular Simulation Methods for Investigating the Physical Properties of the Polymer Materials

조현우 · 성봉준 | Hyun Woo Cho · Bong June Sung

Department of Chemistry, Sogang University, 35, Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

E-mail: bjsung@sogang.ac.kr

1. 서론

고분자를 비롯한 화학 물질은 기본적으로 다중 척도계(multi-scale system)이고, 여러 거리 척도(옹스트롬단 위에서 미터)와 시간 척도(펨토초부터 시간)에서 다양한 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 다양한 거리 및 시간 척도에서 나타나는 입자들의 물리, 화학적 특성이 물질 전체의 성질에 어떤 영향을 미칠까? 이제까지 제시되어왔던 전산 모사 방법은 이 질문에 대한 답을 제시하는데 한계가 있다. 양자역학을 통해서는 옴스트롱 척도에서 일어나는 현상을 묘사할 수 있겠지만, 보다 큰 거리 척도에서 일어나는 현상을 설명하기에는 현실적인 한계가 있다. 반대로, 고전 역학으로 접근하고자하면 더 큰 거리 척도에서 일어나는 현상을 설명할 수 있겠지만, 전자구조나 전자전이 등이 재료의 물성에 미치는 영향을 이해하는 데에는 도움을 줄 수 없다. 마틴 카플러스(Martin Karplus), 마이클 레빗(Micheal Levitt), 그리고 아리 워셀(Arieh Warshel)은 양자 역학적 방법과 고전 역학적인 방법을 접한 계산 방법을 이용해 기존의 전산 모사가 갖고 있던 한계를 극복하고자 하였고, 그 공로를 인정받아 2013년 노벨 화학상을 수상하였다. 그들이 제시한 여러 시간 및 거리 척도에서 물질의 특성을 기술 하는 새로운 접근 방법은, 고분자를 비롯한 물질의 성질을 이해하는 데 널리 응용될 것이라 예상된다.

고분자 재료의 성질도 다양한 거리 및 시간 척도에서 일어나는 물리/화학적 현상들의 복합적 결과물이다. 카본 나노 튜브(carbon nanotube, CNT)와 고분자의 혼합물인 고분자/CNT 복합체의 전기전도성을 예로 들어보자(그림 1). 복합체의 전기전도성은 CNT 분자의 전기적 특성에 영향을 받는다. 복합체 내에서, 전자는 CNT 사이를 tunneling effect를 통해 이동할 수 있는데¹ tunneling effect를 통한 CNT 간 전자전이가 용이해질수록 복합체의 전기전도도는 향상된다. 하지만, CNT 들의 공간적인 분포에도 복합체의 전기 전도성은 많은 영향을 받는다. 복합체 안에서 CNT가 서로 엉겨 붙어 공간적으로 넓게 분산되지 않으면, 복합체의 전도성은 떨어지게 된다.^{2,4} 이를 이해하기 위해서는 고분자와 CNT간의 상호작용을 이해하는 것이 매우 중요하다. 또한, 복합체 내에 CNT가 잘 분산되었다 하더라도, CNT가 형성하는 전기적 네트워크의 구조에 따라서 복합체의 전기전도도는 상이하게 달라질 수 있다.^{5,6} 따라서, CNT가 거시적인 거리/시간 척도에서 형성하는 전기적 네트워크를 이해하는 것도 복합체의 전기적 특성을 이해하는데 매우 중요하다. 즉, 고분자/CNT 복합체의 전기적 특성을 이해하기 위해서는, 미시적 거리 척도에서부터 거시적 거리 척도의 물리/화학적 성질에 대한 이해가 요구된다.

Author



조현우

2011 서강대학교 화학과 (학사)
2011-현재 서강대학교 화학과 (석박사 통합과정)



성봉준

1999 서울대학교 화학과 (학사)
2001 서울대학교 화학과 (석사)
2006 Univ. of Wisconsin-Madison (박사)
2006-2007 Univ. of Wisconsin-Madison (Post-Doc.)
2007-2011 서강대학교 화학과 조교수
2011-현재 서강대학교 화학과 부교수

이런 단편적인 예를 통해서, 고분자 재료의 물성을 총체적으로 이해하기 위해서는 여러 가지 전산 모사 방법을 이용해 복합적인 척도에서의 이해가 수반되어야 함을 알 수 있다.

본 글에서는, 고분자 재료의 물성을 연구할 수 있는 전산 모사 방법을 시간 및 거리 척도에 나누어 소개 하고, 최근 시도되고 있는 고분자 재료의 물성 연구를 위한 다중 척도(Multiscale) 전산 모사 방법에 대해 간략하게 소개하려고 한다.

2. 본론

2.1 양자역학을 이용한 고분자의 전자 구조 계산(Calculation of the Electron Configuration of the Polymer Based on Quantum Mechanics)

양자 역학 기반 분자 모델에서는 분자의 전자와 원자핵의 에너지를 해밀토니안 연산자(Hamiltonian operator) 로 나타내고, 해밀토니안 연산자를 포함한 슈레딩거 방정식(Schrodinger's equation) 을 이용해 전자의 파동함수와 에너지 준위를 계산한다. 분자를 이루는 원자들의 상대적인 위치만 알고 있으면 다른 인위적인 파라미터 없이 전자의 구조를 계산할 수 있기 때문에, first principle calculation(ab initio calculation) 이라 불리운다. 수많은 전자로 이루어진 분자의 슈레딩거 방정식을 정확하게 푸는 것은 불가능하기 때문에, Hartree Fock, density functional theory(DFT) 와 같은 근사를 이용해 슈레딩거 방정식을 푸는 다양한 방법들이 널리 이용되고 있다. 이러한 방법을 이용해 바닥상태에서의 분자 구조, 화학 반응에서의 전이상태 구조, 반응 속도 상수, 전자기파에 의한 전자의 전이 등을 계산해 낼 수 있고, 이 결과들은 실험 결과를 이해하고 해석하는데 많은 도움을 주고 있다.

하지만 양자역학적인 방법을 고분자 재료의 물성 연구에 적용하기 위해서는, 세심한 방법론적 고려가 필요하다. 양자

역학을 이용하면 계산화학으로 다룰 수 있는 가장 작은 길이 및 시간 척도에서 고분자 재료의 물성을 이해 할 수 있지만, 계산하려는 분자가 포함하는 전자의 수가 많아질수록 많은 메모리가 요구되며 계산 속도도 매우 느려진다는 단점이 있다. 분자량이 ~10,000정도 되는 고분자의 경우, 기본적으로 분자량이 매우 크기 때문에 많은 전자를 포함하고 있다. 따라서 양자역학적인 방법을 이용해 하나의 고분자를 통째로 계산하는 것조차 사실상 불가능하다. 그렇기 때문에, 양자역학적인 방법으로 고분자 재료의 물성 연구에 적용하기 위해, 여러 가지 우회적인 방법이 시도되고 있다.⁷⁻⁹ 예를 들어, 수 개의 단위체로 이루어진 올리고머 형태의 고분자의 전자 구조를 계산하고 이를 이용해 훨씬 길이가 긴 고분자의 특성을 예측하거나,⁷ 고분자의 특정 작용기의 양자역학적인 특성을 분석해 전체 고분자의 물성을 이해하려는 방법이 시도되고 있다.⁸⁻⁹

2.2 고전 역학을 이용한 미시적 분자 모델(Atomistic Microscopic Model Based on Classical Mechanics)

앞서 소개한 양자역학적인 방법을 이용해 분자의 동역학을 계산하는 시뮬레이션 방법은 이미 제시되었지만,¹⁰ 이를 이용해 탐구할 수 있는 거리 및 시간 척도는 매우 제한적이다. 따라서 양자역학적인 방법은, 앞서 설명한 이유로, 긴 시간 척도에서 일어나는 고분자의 동역학적 특성을 연구하기에는 적합하지 않을 수 있다. 따라서, 고분자 재료의 동역학적인 특성을 연구하기 위해 고전 역학을 이용한 모델이 많이 도입되고 있다.

고전역학적인 방법에서는 전자의 자유도(degree of freedom)를 직접적으로 고려하지 않지만, 그것이 분자의 구조 및 분자간 상호작용에 미치는 영향을 위치에너지 표면(potential energy surface, PES)으로 나타내어 간접적으로 고려한다. PES는 원자 핵의 위치에 따른 에너지의 함수로 표현된다. 양자 역학적인 방법에서 분자를 구성하는 원자들의 상대적인 위치 이외에 아무런 정보가 필요 없었던 반면에, 고전 역학적인 분자 모델을 이용하기 위해서는 해당 고분자의 PES에 대한 정보가 반드시 필요하다. 분자 모델의 PES를 이용해 전체 시스템의 해밀토니안을 결정할 수 있고, 이를 이용해 뉴턴 역학을 기반으로 한 molecular dynamics simulation을 수행하여 열적 평형 상태에서의 입자들의 궤적(trajecory), 즉 시간에 따른 입자들의 운동량과 위치를 얻어낼 수 있다.¹¹

통계 역학적으로, 평형 상태의 분자의 궤적을 이용하면 모든 열역학적, 동역학적 특성을 계산할 수 있다. 원자의 방사 분포 함수(radial distribution function)를 이용해, 고분자 시스템의 구조 뿐 아니라 에너지, 화학 포텐셜, 압력 등 시스템의 모든 열역학적 특성을 계산하는 것이 가능하다. 방사 분포 함수의 푸리에 변환(Fourier transformation)을 통해 정

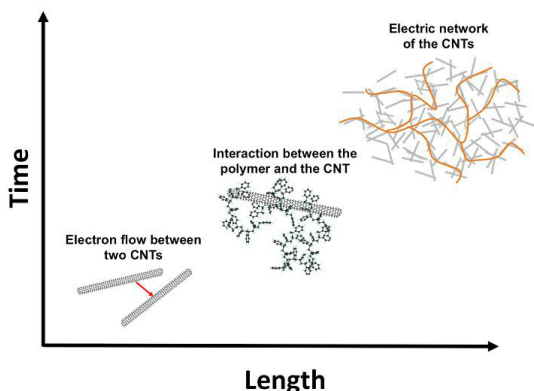


그림 1. Various physical factors that influence the electrical properties of the polymer/CNT nanocomposite.

적 구조 함수를 계산할 수 있는데, 이는 스퀘어링 실험 결과와 직접적으로 비교가 가능하고, 따라서 실험결과를 예측 및 해석하는데 활발히 이용되고 있다. 또한 시간 상관함수(time correlation function)를 계산하면 고분자 시스템의 모든 동역학적 특성을 계산해 내는 것이 가능하다. 예를 들어, 고분자 시스템을 구성하는 입자들의 속도의 시간 상관함수를 적분하면 입자의 확산 계수를 계산할 수 있고, 힘의 시간 상관 함수를 적분하면 전단 탄성률(shear modulus), 영률(Young's modulus) 등 고분자 재료의 기계적 특성(mechanical properties)을 얻어낼 수 있다. 따라서 MD simulation은 고분자 재료 뿐 아니라 물질의 물성을 연구하기 위해 가장 널리 이용되는 분자 전산 모사 방법 중 하나이다.

통계 역학을 기반으로한 Monte Carlo(MC) simulation을 이용해 고분자 재료의 구조적 특성을 계산해 낼 수도 있다.¹¹ MC simulation에서는 PES를 이용해 시스템의 에너지를 계산하고, Metropolis algorithm을 이용해 에너지 분포가 볼츠만 분포(boltzmann distribution)를 따르는 ensemble을 얻을 수 있는 계산 방법이다. 이를 이용해 고분자 재료의 구조적 물리량의 ensemble average를 얻을 수 있다. MC

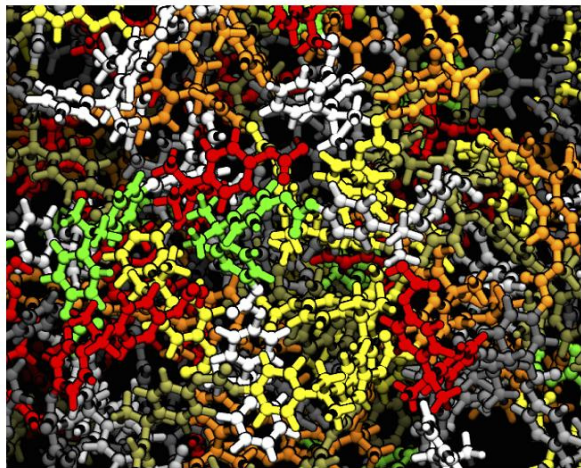


그림 2. Simulation snapshot for the atomistic microscopic model for polycarbonates.

simulation은 MD simulation과 달리 시간에 따른 궤적을 구할 수 없기 때문에, 고분자 재료의 동역학을 연구하기엔 적합하지 않지만, 특정 시스템에서는 MD simulation보다 훨씬 효율적으로 고분자 재료의 구조적 특징을 분석해낼 수 있다.

미시적 분자 모델에서는 전자의 자유도를 고려하지 않았기 때문에, 고분자 재료 내에서 일어나는 화학반응이나 고분자 재료가 갖는 분광학적 특성을 직접적으로 기술하는데 이 모델을 이용하는 것은 적합하지 않다. 하지만 미시적 분자 모델은 원자 수준에서 분자간의 상호작용을 고려하기 때문에, 원자간 상호작용이 고분자 재료의 물성에 미치는 영향에 대해 효과적으로 설명해 줄 수 있다. 고분자 용융체 내에서 난연재의 거동에 관한 연구는 여기에 대한 대표적인 예이다(그림 2). 난연재는 고분자 용융체에 첨가되어 화재시 고분자기반 제품이 연소하는 것을 억제한다. 난연재가 효과적으로 기능을 하기 위해서는 고분자 내에서 난연재의 확산이 잘 일어나야 하지만, 확산이 너무 잘 일어날 경우 난연재가 고분자 밖으로 빠져나갈 우려가 있다. 따라서 고분자 내에서 적절한 운동성을 갖는 난연재를 개발하는 것이 중요하다. 고분자 내에서 난연재의 거동에 영향을 미치는 요소를 분자적 수준에서 이해하는 것은 새로운 난연재를 개발하는데 있어서 매우 중요하다. 미시적 분자 모델을 이용하면, 고분자 안에서의 난연재의 확산 계수를 직접적으로 계산할 수 있을 뿐 아니라, 난연재와 고분자의 원자 수준의 상호작용을 직접적으로 계산할 수 있어, 난연재와 고분자의 구조적 특성이 난연재의 거동에 미치는 영향을 분자적 수준에서 이해할 수 있게 해준다.¹²

2.3 코스 그레이인드 모델(Coarse-Grained Model)

고분자 계의 미시적 물성은 고분자를 이루는 단위체의 분자적 구조에 영향을 받지만, 거시적 물성은 고분자를 이루는 단량체의 분자 구조에 상관 없이 단량체의 수, 밀도, 그리고 온도에 큰 영향을 받는다. 예를 들어, 엉김 고분자 용융체(entangled polymer melts)의 점도(viscosity)는 고분자를 이루는 단량체 수의 3.4 승에 비례하는데, 이러한 경향성은

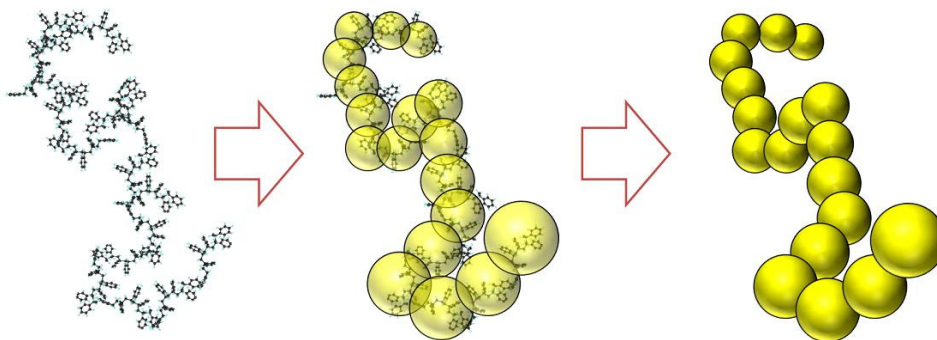


그림 3. Construction of the coarse grained model for a single polymer.

고분자를 이루는 단량체의 구조적 특성에 영향을 받지 않고 보편적으로 나타난다. 점도 뿐 아니라, 고분자의 크기, 확산 계수, 삼투압, 탄성계수 등의 많은 고분자의 물성은 단량체 수에 대한 스케일링 관계(scaling relation)로 표현 될 수 있는데, 이러한 스케일링 관계는 고분자 시스템의 거시적 물성을 이해하는데 중요한 역할을 한다.¹³

고분자 재료의 물성과 단량체 수에 대한 스케일링 관계를 컴퓨터 시뮬레이션을 이용해 연구하기 위해서는, 경우에 따라 다르지만, 적어도 수십에서 수백개의 단량체로 이루어진 고분자들의 고분자 시스템을 고려해야하고, 고분자 자체 크기 보다 몇 배는 큰 거리 척도에서 물성을 고려해야한다. 앞서 소개한 미시적 분자 모델은 고려하는 원자수가 많아질수록 계산속도가 매우 느려지기 때문에, 고분자 계가 보이는 거시적 물성의 스케일링 관계를 연구하기 위해서는 적합하지 않다.

따라서 보다 큰 거리 및 시간 척도에서 나타나는 고분자 물성을 연구하기 위해서는 코스 그레이нд 모델이 이용된다. 코스 그레이нд 모델에서 고분자 단량체는 원자 수준에서의 구조를 무시한 채 동그란 입자로 간단히 묘사된다(그림 3). 따라서 코스 그레이нд 모델을 이용하면, 수십에서 수천개의 단위체를 가진 고분자들의 궤적을 동역학적인 방법이나 통계역학적인 방법을 이용해 얻어내는 것이 가능하다. 놀랍게도, 코스 그레이нд 모델은 고분자의 구조를 원자 수준에서 묘사하고 있지 않음에도 불구하고 실험과 이론에서 얻어진 스케일링 관계를 예측할 수 있다.

뿐만 아니라 코스 그레이нд 모델은 큰 거리 척도에서 일어나는 고분자 재료의 물리적 특성에 대한 정성적인 이해를 돕

는다. 앞서 예로 들었던 고분자 복합체를 다시 예로 들면, 고분자 복합체의 전기적 특성은 복합체 내에 전도성 입자가 형성하는 전기적 네트워크의 거시적 구조에 매우 의존적이다(그림 4a). 복합체 내의 나노 입자를 코스 그레이нд 모델을 이용해 묘사하면, 고분자 내의 나노 입자간 상호작용이 나노 입자가 형성하는 전기적 네트워크의 구조에 미치는 영향을 이해 할 수 있고, 이를 바탕으로 복합체의 전기전도도에 어떤 영향을 미칠 수 있는지 정성적인 예측이 가능하다. 이런 코스 그레이нд 모델을 통한 예측은 전기 전도성이 높은 고분자 복합체를 개발하는데 중요한 통찰력을 제공해주고 있다.¹⁻⁶

코스 그레이нд 모델을 이용해 새로운 형태의 고분자 재료를 전산모사 하려는 노력 또한 활발히 이루어지고 있다. 얇은 고분자 막이나 고분자 섬유 등 다양한 형태를 갖는 고분자 재료의 물성을 연구하기 위해 코스 그레이нд 모델을 이용하기도 하며, 나노 슬릿이나 나노 채널에서와 같은 공간적으로 제한된 곳에서의 고분자의 거동을 코스 그레이нд 모델로 연구하기도 한다(그림 4b, c).

2.4 다중 척도 접근 방법(Multi-Scale Approach)

고분자 재료의 물성을 다중 척도에서 이해하려고 하는 노력 또한 최근 이루어지고 있으며, 이러한 접근 방법에 대한 관심이 더욱 커질 것이라 전망된다. 고분자의 물성을 다중 척도로 이해하기 위한 두 가지 접근 방법을 간략히 소개하고자 한다.

첫 번째 방법은 분자적 특성을 반영한 코스 그레이нд 모델을 이용해, 미시적 고분자의 특성이 거시적 고분자 재료의 물성에 어떤 영향을 미치는지 연구하는 방법이다. 앞서 소개한 고분자의 코스 그레이нд 모델은 고분자를 이루는 단량체의 화학적 구조를 무시한 채 하나의 낱알로 묘사했다면, 이 방법에서는 단량체를 이루는 몇 개의 원자를 하나의 낱알로 묘사하고, 양자 역학적인 방법이나 미시적 분자 모델을 이용해 낱알들 간의 PES를 정확하게 구한다. 이러한 모델을 이용하면 미시적 분자 모델을 이용할 때 보다 더 큰 거리 및 시간 척도에서의 물성을 연구할 수 있을 뿐 아니라, 기존의 코스 그레이нд 모델로 할 수 없었던 물성에 대한 분자 수준의 설명이 가능하다. 이러한 접근법은 주로 바이오 물리 분야에서 활발히 이용되고 있었으나,¹⁴ 최근 고분자 재료의 물성을 다중 척도에서 이해하기 위해서도 도입되고 있다. 최근, A. Yethiraj와 그의 동료들은 polyethylene glycol(PEG) 의 분자적 특성이 반영된 코스 그레이нд 모델을 만들고, PEG를 미시적 분자 모델의 시뮬레이션 결과를 바탕으로 개발했다.¹⁵ 이 모델을 이용해, 기존의 미시적 분자 모델로 고려 할 수 없었던 큰 거리 척도에서의 PEG의 동역학적 거동을 연구할 수 있었고, 기존의 코스 그레이нд 모델을 통해서 관찰 할 수 없었던 수용액 상에서 PEG의 구조적 특성을 분석할 수 있었다. 이러한

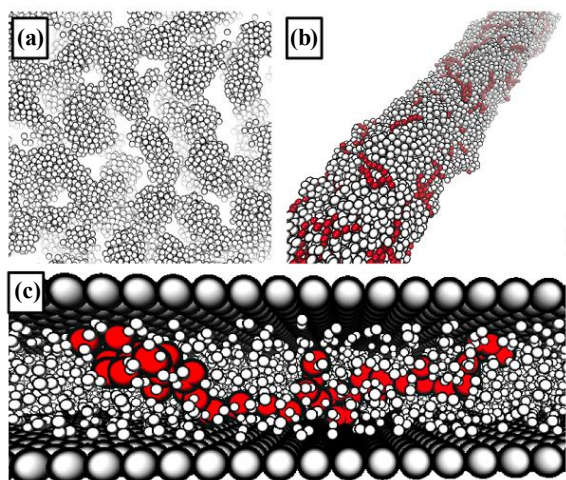


그림 4. (a) Configuration of the conductive nanoparticles in the polymer nanocomposites. (b) Coarse grained model for polymer/CNT fiber. In the figure, the white particles represent the polymers and the red particles represent CNTs. (c) A polymer located in nanoslit. White particles represent solvent particles, and red particles represent polymer.

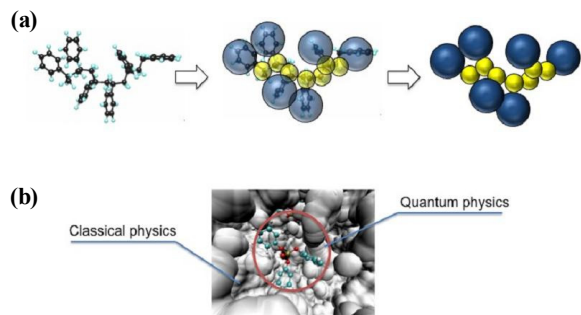


그림 5. (a) Schematic figure for the multi-scaled coarse-grained model, (b) Schematic figure for the QM/MM method.

다중 척도 접근 방식은 고분자의 자기 조립, 고분자의 분자수준의 구조적 특성이 스케일링 관계에 미치는 영향등을 연구하는데 널리 응용될 전망이다.

이와 다른 방법으로는, 본 글의 서두에 소개했듯이, 양자 역학적인 방법과 고전 역학적인 방법을 동시에 고려하는 것이다. 이러한 시뮬레이션의 대표적인 방법으로는 QM/MM simulation이 있다. QM/MM simulation에서는, 시스템의 특정 부분은 양자 역학적인 방법으로 모사하고 나머지 부분은 고전적인 방법 (Molecular mechanics simulation) 으로 모사한다(그림 5). 이러한 방법은 고분자의 polymerization 과정을 연구하는데 활발히 이용되고 있다. 고분자의 특정 작용기 부분은 양자 역학적인 방법으로 고려하고, 나머지 부분을 고전 역학적인 방법으로 고려 함으로서, 특정 작용기에서 일어나는 polymerization 과정이 고분자의 구조에 미치는 영향이나¹⁶ polymerization 과정을 매개하는 촉매의 regioselectivity를 연구¹⁷ 뿐 아니라 다양한 연구를 위해 활발히 응용되고 있다.

3. 결론

고분자 재료의 물성을 이해하기 위해 다양한 전산 모사 방법이 이용되고 있으며, 고분자의 물성은 다중 거리 및 시간 척도에서 일어나는 물리, 화학적 현상에 복합적으로 영향을 받는다. 따라서, 고분자 재료의 물성을 이해하기 위해서는 여러 거리 및 시간 척도에서의 재료의 물성을 종합적으로 이해하는 것이 중요하다. 본 글에서는 이를 위한 다양한 분자 전산 모사 방법에 대해 소개하였으며, 분자 전산 모사 방법 뿐만 아니라 다양한 접근법이 다양한 거리/시간 척도의 현상을 이해하기 위해 사용되고 있다. 양자 역학적인 방법을 이용해 고분자의 전자 구조를 연구할 수 있으며, 미시적 분자 모델을 이용해 원자들의 상호작용과 동역학 및 구조적 특성을 분

석해낼 수 있다. 그리고 코스 그레이нд 모델을 이용하면, 거시적 시간 및 거리 척도에서 나타나는 고분자 재료의 구조적, 동역학적 특성을 분석하는 것이 가능하다. 또한, 다중 척도 접근 방법을 이용한 전산 모사 방법을 통해서 고분자 재료의 물성을 복합적인 거리 및 시간 척도에서 이해 할 수 있다. 본 글에 소개된 전산 모사 방법 이외에도 다양한 거리 및 시간 척도에서 고분자의 물성을 연구할 수 있는 전산 모사 방법이 존재한다. 전산 모사 연구는 고분자 재료의 물성을 더 심도있게 이해하는 것을 가능하게 하고, 더 나아가 새로운 형태의 고분자 재료를 개발하는데 중요한 통찰력을 줄 것이다.

참고문헌

1. G. Kwon, K. Shin, and B. J. Sung, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 193108 (2009).
2. S. Nam, H. W. Cho, S. Lim, D. Kim, H. Kim, and B. J. Sung, *ACS Nano*, **7**, 851 (2013).
3. H. W. Cho, S. Nam, S. Lim, D. Kim, H. Kim, and B. J. Sung, *J. Appl. Phys.* **115**, 154307 (2014).
4. D. C. Lee, G. Kwon, H. Kim, H.-J., Lee, and B. J. Sung, *Appl. Phys. Express*, **5**, 045101 (2012).
5. S. Nam *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 043104 (2011).
6. H. W. Cho, S. Nam, G. Kwon, H. Kim, and B. J. Sung, *J. Nanotechnol. Nanosci.*, **13**, 1 (2013).
7. G. R. Hutchison, Y.-J. Zhao, B. Delly, A. J. Freeman, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *Phys. Rev. B*, **68**, 035204 (2008).
8. J. Bicerano and H. A. Clark, *Macromolecules*, **21**, 585 (1988).
9. E. Yilgor, I. Yilgor, and E. Yurtsever, *Polymer*, **43**, 6551 (2002).
10. S. C. Glotzer and W. Paul, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **32**, 401 (2002).
11. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*, Academic Press, New York, 2002.
12. D. Yoon, H. T. Jung, G. Kwon, Y. Yoon, M. Lee, I. Bae, B. J. Joo, M. Kim, S. A. Lee, Y. Lee, E. Cho, K. Shin, and B. J. Sung, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 8571 (2013).
13. M. Rubinstein, *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 2003.
14. B. J. Reynwar, G. Illya, V. A. Harmandaris, M. M. Muller, K. Kremer, and M. Deserno, *Nature*, **447**, 446 (2007).
15. E. Choi, J. Mondal, A. Yethiraj, and *J. Phys. Chem. B.*, **118**, 323 (2014).
16. K. Vanka, Z. Xu, and T. Ziegler, *Organometallics*, **23**, 2900 (2004).
17. J. J. Carbo, F. Maseras, C. Bo, and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7630 (2001).