

백금촉매를 이용한 Modified Polycarbosilane 세라믹 전구체의 합성과 열분해 특성에 관한 연구

황택성[†] · 임정훈 · 우희권^{*}

충남대학교 공과대학 화학공학부, *전남대학교 자연과학대학 화학과
(1997년 8월 1일 접수)

The Study on the Synthesis and Their Thermal Degradation Properties of Modified Polycarbosilane Preceramics with Platinum Catalyst

Taek Sung Hwang[†], Jung Hoon Lim, and Hee Gweon Woo^{*}

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
Taejeon 305-764, Korea

^{*}Department of Chemistry, College of Natural Science, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

[†]e-mail : tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received August 1, 1997)

요약: 백금촉매를 이용한 hydrosilylation 반응에 의해 difunctional group을 갖는 새로운 세라믹 고분자 전구체를 합성하기 위하여 polycarbosilane (PCS)-dichloromethylvinylsilane (DMVS) 공중합체를 합성하였다. 합성한 공중합체의 FT-IR 스펙트럼 결과 3050, 2100, 1600, 480 cm⁻¹ 부근에서 피크 변화와 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼의 $\delta=3.0, 4.5, 5.9$ ppm과 $\delta=130, 62$ ppm 부근에서 DMVS의 비닐기(CH₂=CH-)에 의한 특성 피크로부터 공중합체의 합성을 확인하였다. 또한 초기 열분해 온도와 열중량 변화 및 분자량 변화를 알아보기 위한 열중량 분석과 GPC 측정결과 촉매량이 0.3 wt%일 때 열분해 초기온도가 483 °C로 중량감소는 20 wt%로 가장 낮았으며 순수한 PCS의 그것에 비해 중량감소율이 현저히 낮아졌다.

ABSTRACT: New ceramic precursors, copolymers of polycarbosilane(PCS) and dichloromethylvinylsilane(DMVS), were synthesized by hydrosilylation with platinum catalyst. The structure of PCS-DMVS copolymers were investigated by using FT-IR and NMR spectrometers. The syntheses of PCS-DMVS copolymers were confirmed by monitoring the change of the absorption bands appearing at 3050, 2100, 1600, 480 cm⁻¹ on the FT-IR spectra. The syntheses of copolymers were also confirmed by the presence of peaks at 3.0, 4.5, 5.9 ppm on the ¹H-NMR spectra and at 62 and 130 ppm on the ¹³C-NMR spectra, which are the characteristic peaks of vinyl group of DMVS. The initial thermal degradation temperature, weight loss and molecular weight of PCS-DMVS copolymers were analyzed by thermogravimetric analysis(TGA) and gel permeation chromatography(GPC). The initial thermal degradation temperature of PCS-DMVS copolymer was 483 °C. The total weight loss was PCS-DMVS copolymer 20 wt% and significantly decreased comparing with pure PCS at the same degradation condition.

Keywords: polysilane, polycarbosilane, modified polycarbosilane, preceramic polymer, platinum catalyst, thermal degradation.

서 론

세라믹 고분자는 유기고분자와는 달리 산소, 오존, 자외선이나 γ -선 등에 매우 안정하여 내열, 내마모성 및 차폐재 등으로 이용되며 특히 최근에는 합성방법이나 열처리 방법을 달리하여 고기능성을 가진 재료로 이용되고 있다.¹ 규소, 붕소, 인, 황과 같은 원소로 구성되어 있는 무기고분자는 산화물, 탄화물, 질화물, 규화물, 붕화물 등의 주원료로 사용되며,² 소결체 외에 단결정, 섬유, 박막, 복합체 등의 여러 형태로 사용되고, 기능 또한 다양해져 고분자와 금속재료에서는 기대하기 어려운 우수한 기능을 가지고 있다.

그러나 세라믹스는 반응성이 낮고 용점이 높기 때문에 고온, 고압하에서 값비싼 소결 공정을 거쳐야 하고, 미세한 화학조성의 변화를 통한 물성제어가 어려워 제조공정을 단순화하고 미세구조와 화학조성을 정밀 제어할 수 있는 새로운 세라믹스 합성방법의 개발이 중요한 관건으로 대두하였다.

지금까지 이분야에 대한 연구결과를 보면 polysilane 고분자는 Kipping에³ 의해 처음 합성되었으며, Yajima 등이⁴⁻⁸ dimethyldichlorosilane (DDS)으로부터 금속나트륨을 사용하여 polydimethylsilane (DDS)을 합성하고, 이를 열분해시켜 polycarbosilane (PCS)을 제조한 후 이를 방사하여 β -SiC (Nicalon) 섬유를 제조한 이후 이 분야의 연구가 활발히 진행되기 시작하였다.

또한 West 등은⁹⁻¹¹ 공중합 방법에 의해 용해성 세라믹 전구체를 합성하였고, 이들의 열분해 특성을 규명하였다. 그러나 이들이 합성한 세라믹 전구체들은 열분해에 의한 세라믹 전환시 중량감소율이 커서 고수율의 세라믹 제조가 어렵고, 복합재의 제조시 결함(defect site)으로 작용하여 물성을 저하시키는 원인을 제공하는 단점을 지니고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 결함내에 다른 무기원소를 도입하거나, 합성방법의 개선 등 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 지금까지 연구결과는 고분자량의 polysilane을 합성하기 위하여 Na, K 등과 같은 알칼리족 금속을 단독 혹은 혼합한 것을 촉매로 하여 Wurtz 짝지움 반응에 의해 합성하였으나 Wurtz 짝지움 반응은 반응수득률이 낮으며, 반응시약의 반응성이 커서 취급이 어려우며 또한 반응조건이 격렬하

여 환원성 치환기를 갖는 실란의 중합이 어려우며 알콜에서 추출하므로 부반응이 일어나기 쉬운 단점들을 지니고 있다.

최근에는 세라믹 전환율을 높이기 위한 방법으로 hydrosilylation 반응에 의한 세라믹 전구체 합성법이 발표되고 있으나,^{12,13} 아직까지 이 분야에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 세라믹 전구체로부터 열분해에 의해 세라믹 전환율을 증가시키기 위하여 온화한 분위기에서 반응할 수 있고 Wurtz 짝지움 반응의 단점을 개선할 수 있는 백금촉매를 사용하여 hydrosilylation 반응을 통해 반응성이 높은 Si-Cl 결합을 갖는 새로운 modified polycarbosilane (PCS-DMVS copolymer)을 합성하였다. 또한 modified polycarbosilanes의 구조확인 및 분자량 변화 및 열분해 특성을 조사하였다.

실 험

시약. 단량체로는 dichloromethylvinylsilane (DMVS, $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2=\text{CH}$)과 polycarbosilane (PCS, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}$) ($\bar{M}_n=910$)은 순도 98%인 Aldrich Chemical사와 일본탄소(주)의 제품을 각기 사용하였다. 실험에 사용한 용매로는 덕산약품(주)의 순도 99% 이상의 특급시약으로 toluene, *n*-hexane 및 methanol을 사용하였다. 촉매로는 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 Aldrich Chemical사의 제품을 정제없이 사용하였다.

세라믹 전구체의 합성. 탈수소중합에 의해 PCS-DMVS 세라믹 공중합체를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기, 질소주입구 및 모노머 주입구가 부착된 1 L 4구 플라스크에 용매로 THF와 toluene을 넣고 일정량의 PCS와 촉매인 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 넣은 후 다시 여기에 모노머 주입구로부터 DMVS를 서서히 가한 다음 온도를 일정하게 유지하고 질소 가스를 일정유속으로 주입하면서 24시간 반응시켰다. 얻어진 생성물로부터 미반응 모노머를 제거하고, 세척한 후 일정온도의 진공오븐에서 감압건조하여 PCS-DMVS 세라믹 전구체를 합성하였으며 합성조건은 Table 1과 같다.

분석. 적외선 분광 분석은 MIDAC사의 FT-IR

Table 1. Synthetic Conditions of PCS-DMVS Ceramic Precursor

PCS (mL)	SiH: SiCHCH ₂	Pt catalyst (mL)	temp. (°C)	time (h)
2.7	1:2	3	105	24
2.7	1:1	3	105	24
2.7	1:1	0.3	105	24
2.7	1:1	1	105	24
2.7	1:0.5	3	105	24

spectrometer를 사용하여 파장 4000~400 cm⁻¹ 범위에서 주사회수 (scan number)를 32로 하고 resolution은 4 cm⁻¹로 분석하였다. 모든 시료는 시료 1 mg과 KBr 200 mg 비로 혼합하여 KBr pellet으로 제조하였다.

열중량 분석 (TGA)은 DuPont 2100 열중량분석기를 이용하였다. 분석조건은 질소기류하에서 가열 속도 4 °C/min으로 20 °C에서 1000 °C까지로 하여 측정하였다. 공중합체의 구조분석을 위한 NMR 스펙트럼 분석은 toluene을 분석용매로 Bruker model-ARX300, 75 MHz, NMR spectrometer를 사용하여 분석하였다. 또한 세라믹 전구체의 분자량을 알아보기 위하여 Waters 사의 M600 pump와 U6K injector 및 M410-RI 검출기가 부착된 GPC를 사용하였다. 용매 (eluent)를 THF로 하고 μ -styragel HR 칼럼을 사용하여 분석유속 0.8 mL/min., 분석온도 40 °C, injection volume을 100 μ L 하여 분석하였다.

결과 및 고찰

PCS-DMVS 세라믹 전구체의 구조확인. 촉매량을 변화시켜 합성한 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 KBr: 시료의 비를 200 mg: 1 mg의 비로 혼합하여 KBr 펠렛을 제조한 후 동일조건하에서 IR 스펙트럼 분석한 결과 PCS-DMVS 세라믹 전구체는 반응이 진행함에 따라 PCS의 스펙트럼에서 나타나지 않던 3050 및 1600 cm⁻¹에서 DMVS 모노머 중의 비닐기인 CH₂=CH-의 신축진동에 의한 피크가 나타나고, PCS의

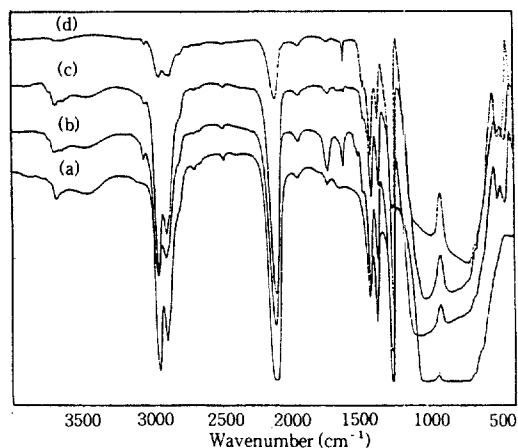


Figure 1. FT-IR spectra of PCS-DMVS copolymers according to catalyst ratio (a) PCS, (b) 0.3 wt%, (c) 1 wt%, and (d) 3 wt%.

특성피크인 Si-H에 의한 신축진동 피크가 2100 cm⁻¹ 부근에서 나타났다. 한편 촉매량이 0.1~1 wt%까지는 합성된 공중합체의 intensity가 조금 감소하였으나 촉매량이 3 wt%에서는 Si-H피크가 현저히 감소하는 것으로 보아 PCS-DMVS 공중합체의 생성이 확인되었다. 또한 순수한 PCS에서 나타나지 않던 479 cm⁻¹와 530 cm⁻¹ 부근에서의 Si-Cl 신축진동 피크가 촉매의 양이 3 wt%로 증가함에 따라 피크의 강도 (intensity)가 현저히 증가하는 것으로 보아 PCS-DMVS 세라믹 전구체가 합성되었음을 재확인할 수 있었다.

Fig. 2는 촉매의 양의 변화에 따라 합성한 PCS-DMVS 전구체의 구조확인을 위한 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

Fig. 2의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 PCS 스펙트럼 (a)의 경우 $\delta=4.0\sim4.5$ ppm 범위에서 Si-H의 양성자에 의한 피크가 나타나고, $\delta=0$ ppm을 중심으로 Si-CH₃ 및 Si-CH₂의 양성자 피크가 관찰되었다. 한편 PCS-DMVS 전구체 (b,c,d)의 경우 PCS 전구체의 특성피크인 Si-H에 의한 $\delta=4.0\sim4.5$ ppm의 피크가 촉매량이 증가함에 따라 감소하고, PCS에서는 나타나지 않는 $\delta=3.0$ ppm 부근에서 -CH₂-CH₂- 에틸기에 의한 새로운 피크와 5.9 ppm 부근에서 미반응한 Si-CH=CH₂-의 피크가 나타나는 것으로 보아 PCS-DMVS 공중합체가 합성

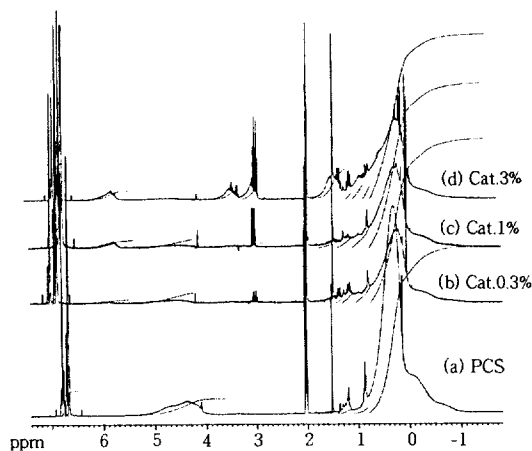


Figure 2. ^1H -NMR spectra of PCS-DMVS copolymers according to catalyst ratio (a) PCS, (b) 0.3 wt%, (c) 1 wt%, and (d) 3 wt%.

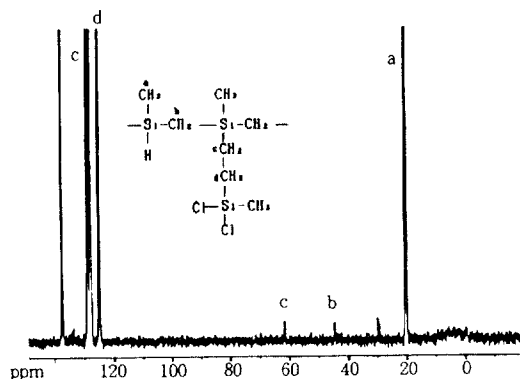


Figure 3. ^{13}C -NMR spectrum of PCS-DMVS copolymer.

되었음을 확인할 수 있었고, 또한 촉매량이 증가함에 따라 이 부근의 피크 강도가 증가하는 것으로 보아 촉매량이 증가할수록 반응성이 증가함을 알 수 있었다.

한편 Fig. 3은 촉매양을 0.3 wt% 사용하여 합성한 PCS-DMVS 세라믹 전구체의 대표적인 ^{13}C -NMR 스펙트럼 결과이다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 PCS-DMVS 공중합체 내에 도입된 DMVS의 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 에 의한 피크가 $\delta = 60$ ppm에서 그리고 $\delta = 130$ ppm 부근에서 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 의 비닐기에 의한 피크가 나타나고 $\delta = 20$ ppm 부근에서 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 에 의한 피크가 나타나는

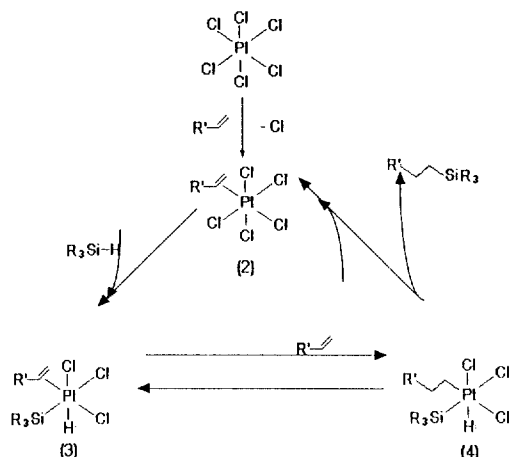


Figure 4. Reaction mechanism of hydrosilylation by Pt catalyst.

Table 2. Molecular Weight and Yield of PCS-DMVS Precursors with Various Contents of Pt Catalyst

H_2PtCl_6 (wt%)	$\text{SiH} : \text{SiCHCH}_2$	$\bar{M}_n$	polydispersity	yield (%)
0.0	1 : 0	910	4.6	
0.3	1 : 1	1730	5.3	50
1.0	1 : 1	2620	7.0	64
3.0	1 : 1	2820	5.5	86

* Solvent : toluene.

것으로 보아 PCS-DMVS 세라믹 전구체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 백금촉매를 이용한 hydrosilylation 반응 메커니즘을 도시한 것이다.

Fig. 4의 반응 메커니즘은 PCS-DMVS 공중합체 합성 메커니즘으로 (1)은 coordination complex를 형성하기 위한 불포화합물의 치환반응이다. 또한 (2)는 intermediate를 얻기 위한 Pt 중앙에서 일어나는 hydrosilylation에 의한 산화반응이다. (3)은 Pt 촉매에 의한 마지막반응 단계로 intermediate로부터 hydrosilated compound로부터 환원제거반응이 일어나 PCS-DMVS copolymer를 합성하는 것이다.

분자량 측정. Table 2는 촉매량을 변화시켜 합성한 PCS-DMVS 전구체의 분자량 변화를 알아보기 위하여 측정한 GPC (gel permeation chromatography) 결과이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 촉매의 양에 따른 PCS-DMVS 전구체의 분자량은 $\overline{M}_n=1730\sim2820$ 으로 순수한 PCS의 분자량 910보다 증가하였고, 이들 분자량은 촉매량이 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 이유는 Bruno 등의¹⁴ 연구결과로부터 설명할 수 있는데 이들은 H_2PtCl_6 를 촉매로 사용하여 양을 변화시켜 가면서 poly(vinylsilane)을 합성한 후 이들의 분자량을 측정한 결과 촉매량이 증가함에 따라 분자량이 증가하였는데 이는 반응이 진행됨에 따라 비닐기의 이중결합이 활성화되어 선형고분자가 생성되기 때문이라 하였다. 본 연구에서도 분자량이 증가하는 것으로 보아 PCS의 Si-H가 촉매에 의해 활성화되고 여기에 DMVS의 비닐기가 도입되어 분자량이 증가하는 것으로 여겨진다. 또한 촉매량이 증가함에 따라 다분산성은 촉매량이 1.0 wt% 까지 증가하였으며 그이상의 촉매량에서는 감소하였는데 촉매량이 1.0 wt% 일 때 다분산성이 큰 이유는 Chalk 등의¹⁵ 연구결과에서처럼 전이금속착물을 촉매로하여 실란 수소화물을 탈수소 중합할 때 촉매의 양이 증가하면 되물리기(back-biting) 현상에 의해 탈수소 중합 생성물로 환상 저중합체가 생성되어 분자량 분포가 불균일해지기 때문으로 생각된다. 한편 그이상의 촉매량에서는 촉매활성이 급격히 증가하여 환상저중합체의 생성보다는 오히려 짝지움 반응에 의한 분자량이 큰 공중합체가 생성되어 다분산성이 작아지는 것으로 보여진다.

한편 Table 2에서 보는 바와 같이 수율은 촉매량이 증가함에 따라 50~86%까지 증가하였는데 이는 위에서 설명한 바와 같이 촉매량이 증가함에 따라 적외선 스펙트럼에서 확인한 PCS의 Si-H가 촉매에 의해 활성화되고 여기에 DMVS의 비닐기가 도입되어 분자량이 큰 공중합체를 생성하기 때문으로 사료되었다.

열중량분석. Fig. 5는 합성한 PCS-DMVS 전구체를 SiC로 전환하기 위한 조건을 설정하기 위해 실온에서 1000 °C까지 열분석한 TGA thermogram 결과이다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 순수한 PCS는 550 °C, 550 °C~850 °C, 850 °C이상의 3단계 중량감소를 보여주고 550 °C이하에서의 중량감소율은 32%이었다. 이는 Yajima 등이¹⁶ 합성한 polydimethylsilane

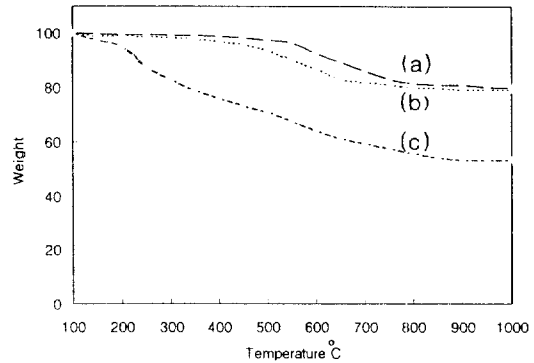


Figure 5. TGA curves of PCS-DMVS copolymers according to catalyst contents.

을 열분해하여 polycarbosilane으로 전환한 후 β -SiC 섬유를 제조하기 위한 실험에서 PCS를 가교후 열분해하면 가교가 되지않은 저분자량 물질들이 휘발되고 β -SiC 구조로 전환된다고 하였으며 이들 구조 전환을 IR 스펙트럼 분석을 통하여 고찰하였는데 본 연구에서도 이들의 실험방법을 통하여 합성한 공중합체를 열분해하고 분석한 결과 Fig. 6과 같은 열분해 반응메카니즘을 생각할 수 있었다. 550 °C이하의 열분해 온도에서는 IR 스펙트럼에서 확인한 바와 같이 PCS의 Si-H 결합들의 열분해에 따른 수소 기체의 휘발로 중량감소가 일어났으며, 550~850 °C에서는 6.7%의 중량감소율을 보였는데 이는 주로 촉매에 붙어 있는 수소, 메틸기 등의 열분해가 일어나 Si-C-Si 결합의 형성에 의한 망상구조와 3차원 구조를 가진 무기구조로의 전환이 일어났고 주쇄는 거의 열적 분해가 일어나지 않아 중량감소는 이전보다 줄어들었다. 마지막으로 850 °C이상에서는 완전히 열분해가 일어나 무기구조로 전환된 무정형의 물질이 되어, 중량감소는 거의 보이지 않게 된다. 이후 열분해온도가 증가함에 따라 탈수소에 의한 유기구조의 고분자에서 무기구조의 세라믹으로 완전 전환이 일어난다고 볼 수 있다.

한편 촉매량의 변화에 따라 합성한 PCS-DMVS 전구체는 촉매량을 0.3 wt%로 하여 합성한 경우 PCS와 마찬가지로 3개의 변곡점을 나타내었으며 초기 열분해온도는 483 °C로 PCS보다 낮았으며 중량감소율은 20%로 높았고, 촉매량이 1 wt%인 경우 초기 열분해온도는 460 °C이고, 중량감소율은 0.3

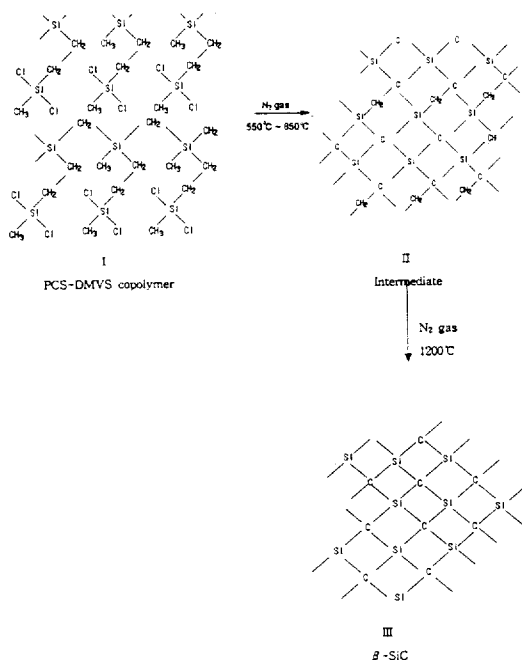


Figure 6. Thermal degradation mechanism of PCS-DMVS copolymers.

wt%의 경우와 거의 같았다. 또한 촉매량을 3 wt%로 하여 합성한 경우 초기 열분해온도는 168 °C로 현저히 낮았으며 중량감소율 또한 47%로 PCS의 경우보다 낮았다.

이렇게 온도가 증가함에 따라 PCS-DMVS 공중합체가 열분해에 의해 순수한 PCS보다 중량감소율이 낮은 이유는 공중합체를 열분해할 때 탈염소화 반응에 의해 가교구조가 형성되어 중량감소율이 낮아지는 것으로 생각되었다.

결 론

백금촉매를 사용하여 PCS-DMVS 세라믹 전구체를 합성하였고 이들의 구조와 열분해 특성을 확인한 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

PCS-DMVS 공중합체는 촉매량이 증가함에 따라 hydrosilylation 반응에 의한 Si-H 피크의 강도가 감소한 반면, Si-Cl 피크의 강도는 증가하였으며, 특히 촉매량이 3 wt%일 때 Si-H의 피크가 현저히 감소한 것으로 보아 PCS-DMVS 공중합체의 합성을 확

인할 수 있었다. 또한 PCS-DMVS 공중합체는 촉매량이 증가함에 따라 분자량은 증가를 하였으나 열분해 초기온도는 483 °C에서 163 °C로 감소하였고, 열중량 감소율은 20%에서 47%까지 증가하였다.

촉매량이 0.3~1 wt%인 PCS-DMVS 세라믹 전구체는 Si-H와 DMVS의 부분적인 치환으로 순수한 PCS보다 우수한 열안정성을 나타내었다. 또한 촉매량이 3 wt%인 PCS-DMVS 세라믹 전구체는 Si-Cl의 해리에 의해 열안정성은 감소하였다. 따라서 세라믹 전구체를 합성하여 열분해에 의한 중량감소율이 낮은 고수율의 β-SiC세라믹을 얻기 위해서는 공중합체를 열분해할 때 탈염소화 반응에 의해 가교구조가 형성되어 중량감소율이 낮아지는 것으로 생각되었다.

감사의 글: 이 논문은 1997년 학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. E. Mark, H. R. Allcock, and R. West, "Inorganic Polymers", chapter 1, Academic Press, New York, 1990.
2. H. R. Allcock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1992.
3. R. M. Laine and F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **5**, 260 (1993); K. J. Wynne and R. W. Rice, *Mater. Sci.*, **14**, 297 (1984).
4. M. Zelden, K. J. Wynne, and H. R. Allcock, "Inorganic and Organometallic Polymers: Macromolecules Containing Silicon, Phosphorus and Other Inorganic Elements", ACS Symp. Ser. 360, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1988.
5. R. M. Laine, "Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties", NATO ASI Ser. E, Applied Sciences, Vol. 206, Kluwer Academic Publishers, 1992.
6. J. E. Mark, H. R. Allcock, and R. West, "Inorganic Polymer", Prentice-Hall, Inc, 1992.
7. L. C. Sawyer, M. Jamieson, D. Brikowski, M. I. Haider, and R. T. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 798 (1987).
8. R. West, L. L. Hench, and D. R. Ulrich, "Ultrastructure Processing and Ceramic, Glasses and Composites", p. 235, John Wiley & Sons, New York, 1984.
9. K. Okamura, M. Sato, and Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*

- Lett.*, **2**, 1769 (1983).
10. H. Ichikawa, R. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **21**, 4352 (1986).
11. Y. Okabe, J. Hejo and A. Kato, *J. Less. Commun. Mater.*, **68**, 29 (1979).
12. C. X. Liao and W. P. Weber, *Macromolecules*, **26**, 563 (1993).
13. W. Uhlig, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 239 (1995).
14. B. Bruno, J. P. Corriu Robert, L. P. Hubert Mutin, Dominique, P. Jean-Marc, and V. Andre, *Organometallics*, **10**, 1457 (1991).
15. A. J. Chalk and J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 16 (1965).
16. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Ilmura, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2569 (1978).