Journal of the Korean Chemical Society
1995, *Vol. 39, No. 10*
Printed in the Republic of Korea

Silyltriflate의 제조와 반응

金貞均* · 鄭仁景 · 朴恩美 · 朱光錫†
동아대학교 자연과학대학 화학과
†성균관대학교 기초과학연구소
(1995. 6. 19 접수)

Preparation and Reaction of Silyltriflate

Chungkyun Kim*, Eunmi Park, Inkyung Jung, and Kwangsuk Joo†
Department of Chemistry Dong-A University, Pusan 604-714, Korea
†Institute of Basic Science, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received June 19, 1995)

요 약. Silyltriflate는 phenyl기가 포함된 규소화합물을 CF_3SO_3H와 반응시켜 얻어진다. Silyltriflate와 allylmagnesium bromide와의 반응에서는 allyl기가 포함된 실란 유도체 $R_2SiHCH_2CH=CH_2$ (R=Me, Ph)이 형성되었다. 이 화합물은 백금 촉매하에서 polycarbosilane을 형성하였으며 polycarbosilane의 Si-Ph 결합은 다시 트리플산에 의해 polycarbosilane의 triflate 유도체를 형성하였다.

ABSTRACT. Silyltriflates are obtained by reaction of the corresponding phenyl derivatives with CF_3SO_3H. The reaction of silyltriflate with allylmagnesium bromide produced the allylated silane derivatives $R_2SiHCH_2CH=CH_2$ (R=Me, Ph). They are formed under mild condition with Pt catalysis to polycarbosilane. The cleavage of silcon-phenyl bonds of polysilane by CF_3SO_3H leads to triflate dervatives of polycarbosilane.

서 론

14족 금속원소들의 triflate 에스터 결합($R_nM(OSO_2CF_3)_{3-n}$; M=Si, Ge, Sn)은 유기금속화합물의 제조에 폭넓게 사용되는 화학종으로 방향성 기능기를 가진 14족 금속원소의 화합물과 트리플산의 반응에 의해 얻어진다.[1,2] 특히 silyltriflate는 유기화합물의 규소화반응과 14~18족 원소들의 유기규소화반응 등에 폭넓게 이용되고 있으며 낮은 온도조건에서 짧은 반응시간 동안에 높은 수율의 반응생성물을 얻을 수 있는 특징을 가진다.[2~9] 이러한 silyltriflate의 경향성은 germyltriflate($R_3GeOSO_2CF_3$),[10,11] stanyltriflate($R_3SnOSO_2CF_3$)[7,8]의 형성반응 및 이들을 이용한 반응에서도 나타나는 현상으로 확인되었다.[13,14]

트리플산에 의한 규소와 다른 기능기(Si-E)의 해리속도는 E=α-Np>Ph>Cl>H)Me, Et, ^{t}Bu 순으로 감소하는 경향성을 가지며 높은 선택성을 가지는 특성을 가지고 있다.[2,12]

$$R_2SiXY + CF_3SO_3H \rightarrow R_2SiX(OSO_2CF_3) + HY$$
$$(X,\ Y = \alpha\text{-Np, Ph, Cl, H, Me, Et, }^t\text{Bu})$$

본 연구에서는 Ph_3SiH와 트리플 산을 −78℃~RT 사이의 온도에서 반응시켜 얻어진 silyltriflate ($Ph_nSiH(OTf)_{3-n}$; $n=1, 2$)을 allylmagnesium bromide와 반응시켜 형성된 화합물($Ph_nSiH(CH_2\text{-}CH=CH_2)_{3-n}$)을 통해 silyltriflate의 형성을 확인하였다. 그리고 이 반응에서 형성된 allyldiphenylsilane($Ph_2SiHCH_2CH=CH_2$)은 백금 촉매하에서 고분자화반응을 시도하였으며, 이 반응에서 얻어진 고분자화합물 $(Ph_2SiCH_2CH_2CH_2)_n$을 다시 트리플산에 의해 규소 원자상의 phenyl기를 silyltriflate을 경유하여 allyl기로 치환시켜 polycarbosilane의 규소 원자상에 있는 phenyl기를 다른 기능성을 가진 고분자 물질로

전환시키는 과정을 검토해 보았다.

실 험

본 실험은 건조 질소하에서 이루어졌으며 모든 용매는 Na 금속으로 건조시켜 사용 직전에 증류하여 사용하였다. 실험기구들은 진공장치에 연결하여 감압 건조시킨 다음 사용하였다. 측정 기기는 ^{1}H NMR (200 MHz, Bruker AC 200), ^{13}C NMR(50.32 MHz, Bruker 200), Mass(HP 5972 MSD), 원소분석기 (Carlo Erba 1108)을 사용하였다. 원소분석의 경우 기초과학 지원연구소 부산분소에 의뢰하여 그 결과를 얻었다.

Allyldiphenylsilane 3. 3.99 g(15.32 mmol)의 Ph_3SiH을 toluene(50 mL)에 녹여 −78 ℃로 냉각시킨 다음 CF_3SO_3H(1.35 mL; 15.32 mmol)을 천천히 첨가하여 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. Allylmagnesiume bromide(20 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 다른 반응용기에 넣고 Et_2O를 감압증류하여 제거시킨 다음 위에서 합성한 silyltriflate을 천천히 첨가시켰다. 약 4시간 동안 상온에서 교반시킨 다음 여과하여 용매를 제거시키고 감압증류(80 ℃/10^{-1} torr)하여 2.47 g(10.99 mmol, 72%)의 **3**을 얻었다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 2.25~2.31(dd, 2H, CH_2), 5.03(d, 2H, $=CH_2$, J=6.2 Hz), 5.14(t, 1H, SiH, J=1.0 Hz), 5.88~6.10(m, 1H, CH=), 7.47~7.73(m, 10H, 2Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 19.82(CH_2), 114.80($=CH_2$), 128.0(*o*-CH), 129.68(*p*-CH), 133.65(CH=), 135.20(*m*-CH), 135.64(C_{quart}). Mass(70 eV), m/z(rel. Int, %): 224(M^+, 74), 183 ($(M-CH_2CHCH_2)^+$, 100), 155($(M-SiCH_2CHCH_2)^+$, 41), 105($(M-C_6H_6, CH_2CHCH_2)^+$, 80), 78($(C_6H_6)^+$, 71). Anal. Calcd. for $C_{15}H_{16}Si$: C, 80.30; H, 7.19. Found: C, 81.50; H, 7.08.

Diallylphenylsilane 5. 1.41 g(5.41 mmol)의 Ph_3SiH을 toluene(50 mL)에 녹여 −78 ℃로 냉각시킨 다음 TfOH(1 mL; 11.38 mmol)를 천천히 첨가하여 상온에서 12시간 교반시킨다. Allylmagnesiume bromide(15 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 다른 반응용기에 넣고 Et_2O를 감압증류에 의해 제거시킨 다음 위에서 합성한 silyltriflate를 천천히 첨가시켰다. 약 2시간 동안 상온에서 교반시킨 다음 여과하여 RT/20 torr에서 toluene을 제거시킨 다음 감압증류(RT/10^{-1} torr)하여 0.78 g(4.15 mmol, 77%)의 diallylphenylsilane **5**를 얻었다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 1.98~2.04(m, 4H, $2CH_2$), 4.40(t, 1H, SiH, J=3.2 Hz), 4.49~5.10(m, 4H, $2=CH_2$), 5.87~6.00(m, 2H, 2CH=), 7.46~7.68(m, 5H, Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 18.95(CH_2), 114.42($CH_2=$), 127.85(CH=), 129.50(*p*-C), 133.84(*o*-C), 133.97 (C_{quart}), 134.70(*m*-C).

Allyldimethylsilane 6. 4.57 g(48.29 mmol)의 Me_2SiHCl을 Et_2O(25 mL)에 녹인 다음 allylmagnesiume bromide(50 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 천천히 첨가시킨 다음 2시간 동안 환류시킨다. 감압증류에 의해 용매를 제거시킨 다음, 감압증류(30 ℃/200 torr)하여 3.13 g(30.30 mmol, 63%)의 **6**을 얻었다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 0.018(d, 6H, $SiMe_2$, J=3.8 Hz), 1.57~1.64(dd, 2H, CH_2), 3.98(t, 1H, SiH, J=3.7 Hz), 4.99~5.09(m, 2H, $=CH_2$), 5.84~6.12(m, 1H, CH=). ^{13}C NMR(50.32 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) −5.11($SiMe_2$), 21.73(CH_2), 113.1($=CH_2$), 134.59 (CH=).

3의 고분자화반응(7의 제조). 1.50 g(6.68 mmol)의 **3**을 benzene(10 mL)에 용해시켜 0.03 g의 백금 촉매(Pt on activation carbon, 10% Pt content)를 첨가시킨 다음 유리 bombe에 넣고 진공하에서 유리세공에 의해 밀봉하여 200 ℃에서 12시간 동안 열처리한 다음 여과하여 촉매를 제거시키고 감압증류(80 ℃/10^{-1} torr)에 의해 용매를 건조시켰다. 1.12 g (75%)의 점성이 매우 큰 엷은 황갈색의 gel형 화합물을 얻었다. ^{1}H NMR에 의해 n>10 이상의 단량체가 결합한 것으로 확인되었다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 0.62~1.38(m, $SiCH_2$), 1.40~1.75 (m, CH_2), 7.09~7.70(m, Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 17.14($SiCH_2$), 20.84(CH_2), 113.46 (C_{quart}), 127.65(*o*-C), 128.92(*p*-C), 134.52(*m*-C). Anal. Calcd. for$(C_{15}H_{16}Si)_n$: C, 80.30; H, 7.19. Found: C, 79.46; H, 7.15.

6의 고분자화반응(8의 제조). 3.03 g(30.30 mmol)의 **6**을 Et_2O(10 mL) 용액에 용해시킨 다음 백금 촉매(Pt on activation carbon, 10% Pt content) 0.05

g을 첨가시켜 24시간 상온에서 교반시켰다. 촉매를 여과한 다음 용매를 감압증류하여 제거시키고 80 ℃/10^{-1} torr에서 건조시켰다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 0.01(s, $SiMe_2$), 0.03(s, end chain $SiMe_2$), 0.60(t, $SiCH_2$, J=8.4 Hz), 1.27~1.37(m, CH_2). ^{13}C NMR(50.32 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) −3.63(end chain $SiMe_2$), −3.24($SiMe_2$), 19.55(CH_2), 20.14 ($SiCH_2$).

7의 allylation(11의 형성반응). 1.12 g(4.99 mmol; 당량체 $Ph_2SiHCH_2CHCH_2$, 3을 기준으로 계산된 당량임)의 7을 toluene(40 mL)에 녹여 −78 ℃로 냉각시킨 다음 CF_3SO_3H(0.5 mL; 5.70 mmol)를 천천히 첨가시켜 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. Allylmagnesiume bromide(5 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 다른 반응용기에 넣고 Et_2O을 감압증류하여 제거시킨 다음 위에서 합성한 9를 천천히 적하시켰다. 약 4시간 동안 상온에서 교반시킨 다음 여과하여 80 ℃/10^{-1} torr에서 용매를 제거시켜 건조시켰다. 황갈색의 점성이 있는 gel 형태의 11(0.74 g, 79%)을 얻었다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 0.75~1.05 (m, $SiCH_2$), 1.30~1.60(m, CH_2), 1.65~1.92(m, CH_2), 4.72~5.0(m, $=CH_2$), 5.61~5.94(m, CH=), 7.21~7.68(m, Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 18.04($SiCH_2$), 19.68(CH_2), 20.42(CH_2), 113.47($=CH_2$), 128.87(*o*-C), 129.21(*p*-C), 134.02(*m*-C), 134.62(CH=), 134.84(C_{quart}).

12의 제조. 1.30 g(5.80 mmol)의 7을 toluene(40 mL)에 녹인 다음 −78 ℃로 냉각시키고 TfOH(1.02 mL; 11.59 mmol)를 천천히 첨가시켜 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. Allylmagnesiume bromide(15 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 다른 반응용기에 넣고 Et_2O을 감압증류하여 제거시킨 다음 위에서 합성한 10을 천천히 적하시켜 약 1시간 정도 환류시켰다. 상온에서 여과하여 반응과정에서 형성된 염을 제거시키고 용매를 감압증류하여 제거시킨 다음 감압증류(80 ℃/10^{-1} torr)에 의해 건조시켰다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 0.644~0.81(m, $SiCH_2$), 1.48~1.69(m, CH_2), 1.74~1.86(m, CH_2), 4.89~4.97(m, $=CH_2$), 5.82~5.86(m, CH=). Anal. Calcd. for $(C_9H_{16}Si)_n$: C, 70.97; H, 10.59. Found: C, 70.66; H, 10.05.

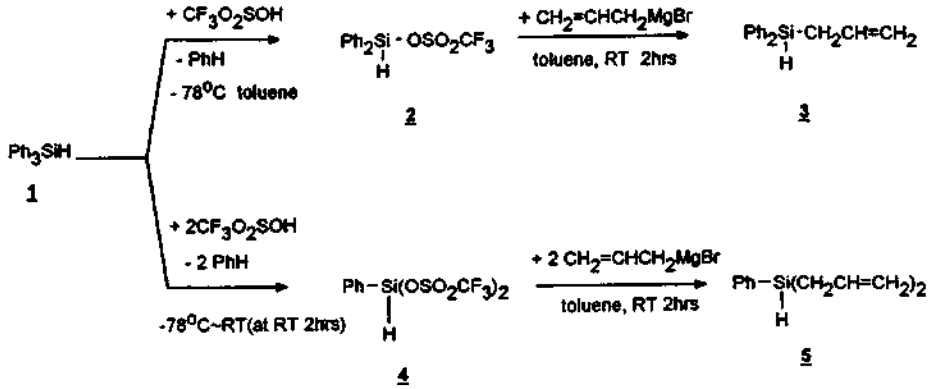
13의 제조. 0.88 g(5.78 mmol)[16]의 12와 $MeSiHCl_2$ 2.48 g(21.55 mmol)을 벤젠(20 mL)에 용해시킨 다음 0.10 g의 백금 촉매(Pt on activation carbon, 10% Pt content)를 첨가시킨 다음 30분 동안 상온에서 교반시킨 후 12시간 동안 환류시켰다. 용매와 과량의 $MeSiHCl_2$를 제거시킨 다음 pentane(50 mL)을 가하여 여과시켰다. 황갈색의 점성이 큰 gel 상태의 13을 2.2 g(5.78 mmol, 99%; 당량체 $Ph_2SiHCH_2CHCH_2$, 3을 기준으로 계산된 당량임) 얻었다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 0.66~0.77(m, $SiCH_2$), 0.92~0.95(m, CH_2), 1.18~1.25(m, CH_2), 1.39~1.43(m, CH_2), 1.54~1.60(m, CH_2), 1.81~1.84(m, SiMe).

14의 제조. 2.20 g(5.75 mmol)의 13에 allylmagnesiume bromide(20 mL; 1.0 M solution in THF)를 적하시키고 5시간 동안 환류시킨 다음 감압증류하여 용매를 제거하고 H_2O와 hexane을 넣어 hexane층만 분리하여 $MgSO_4$에 의해 건조시켰다. 용매를 다시 감압증류하여 제거시키고 chloroform 용액에 녹여 silica gel로 충진된 20 cm의 column을 통과시킨 다음 용매를 감압증류하여 제거시키고 80 ℃/10^{-1} torr에서 건조시켜 황갈색 gel형의 고체를 얻었다. ^{1}H NMR(200 MHz, $CDCl_3$): δ −0.05~0.01(m, SiMe), 0.50~0.67(m, CH_2), 0.85~0.92(m, CH_2), 1.26~1.36(m, CH_2), 1.50~1.53(m, CH_2), 1.53~1.57 (m, CH_2), 1.81~1.88(m, CH_2), 4.77~4.90(m, CH_2), 5.68~5.85(m, CH_2). Anal. Calcd. for$(C_{23}H_{44}Si)_n$: C, 68.23; H, 10.95. Found: C, 67.65; H, 10.06.

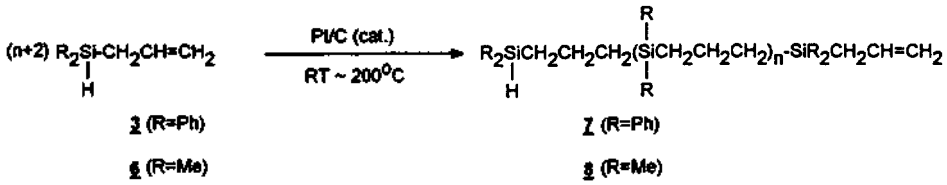
결과 및 고찰

Ph_3SiH와 트리플 산의 반응. 유기규소화합물의 silylester 결합은 주로 방향성 기능기를 가진 유기규소화합물과 트리플 산(CF_3SO_3H)[15]의 반응에 의해 형성된다.[11]

Silyltriflate ester($Ph_2SiH(OTf)$) 2와 $PhSiH(OTf)_2$ 4는 triphenylsilane과 트리플산의 반응에 의해 형성되며 모두 매우 쉽게 가수분해되는 물질로서 이들의 형성은 높은 선택성을 가지고 있다. 즉 낮은 온도에서 1당량 배의 TfOH에 의해서는 2만을 형성하며 2당량 배의 TfOH에 의해서는 Ph_3SiH으로부터 2분자의 phenyl기가 제거되면서 4만을 형성하



Scheme 1.



Scheme 2.

고 있다. 이들의 형성은 2와 4의 Grignard 반응에 의해 형성된 화합물 3과 5에 의해 확인되었다. 2와 4의 형성 정도를 알기 위해 3과 5가 형성되어 있는 반응용액을 ^{1}H NMR spectrum에 의해 측정해 보면 거의 당량에 가까운 반응생성물을 형성하고 있었으며, 감압증류법에 의해 3(72%), 그리고 5(77%)의 반응생성물을 각각 얻었다.

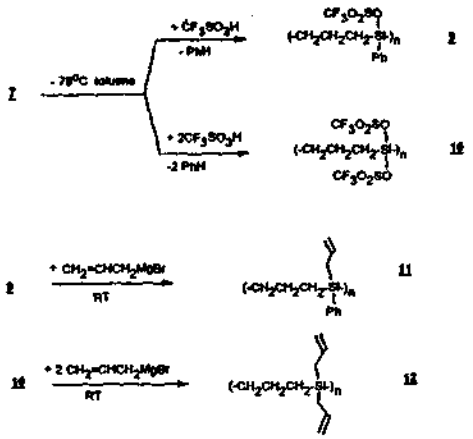
두 당량배의 트리플산에 의해 형성된 4의 형성은 1당량 배의 트리플산에 의해 형성된 2의 형성에 비해 느린 반응속도를 가지고 있음이 본 연구에서도 확인되었다.[2] 즉 1당량 배의 TfOH가 첨가되는 −78 ℃의 온도조건하에서는 과량의 트리플산이 제공되어도 4의 형성은 관찰되지 않았으며 그 보다 높은 온도조건(RT)에서만 4의 형성을 확인하였다(*Scheme* 1).

Silyltriflate 결합은 상온에서 안정한 물질이며 쉽게 가수분해하는 성질을 가진다. 그리고 이 ester 결합은 극성용매 중에서는 쉽게 분해하여 여러 가지 미확인 반응생성물을 형성하는 경향성을 가짐으로 비극성 용매 중에서만 취급이 가능하다. 즉 silyltriflate 2가 용해되어 있는 toluene 용액에 allylmagnesium bromide의 ether 용액을 천천히 첨가시켰을 경우 약 5%의 Si-H 결합을 포함하여 여러 가지 미량의 미확인 물질이 형성되어 있는 것을 ^{1}H NMR에 의해 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 allylmagnesium bromide의 ether 용액에서 ether를 제거시킨 다음 silyltriflate와의 반응을 시도하였으며 이 경우 Si-H 결합 등의 형성은 관찰되지 않았다.

Allylsilane의 고분자화반응. Allylsilane 3과 6은 R_2SiHX(X=Cl, OSO_2CF_3; R=Me, Ph)와 allylmagnesium bromide와의 반응에 의해 쉽게 얻어진다 (*Scheme* 2, 3).

Allylsilane 6(R=Me)은 백금 촉매하에서 hydrosilylation 과정을 경유하여 ether 용액 중에서도 쉽게 고분자화된다. 고분자화 정도는 $n>10$ 이상이며 이러한 현상은 ^{1}H NMR spectrum에 의해 polymer의 끝부분에 남아 있는 allyl 기능기가 있는 Me_2Si와 사슬의 중간부분에 있는 Me_2Si의 그 면적비가 약 1 : 10으로 미반응 allyl기의 Me_2Si 기능기와 고분자화된 allyl기의 Me_2Si 기능기의 화학적 이동이 각각 0.035와 0.014 ppm에서 선명하게 구분되며 gel 여과법을 이용한 정제된 상태에서도 이 두 기능기의 면적비는 변하지 않았다.

Allylsilane 3(R=Ph)의 경우 백금 촉매하에서 xy-

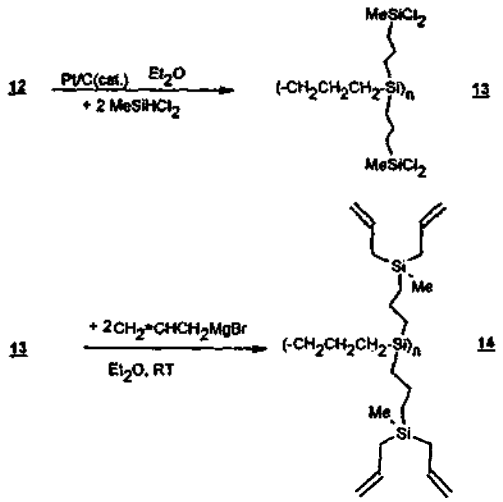


Scheme 3.

lene 용액 중에서 24시간 환류시켰을 경우 약 30%의 allyl기가 고분자화되는 현상을 관찰할 수 있었으며 이 비율은 48시간이 경과하여도 크게 변하지 않았다. 그러나 200℃의 toluene 중에서는 95% 이상의 allyl기가 24시간 이내에 hydrosilylation되어 암갈색의 gel형 고분자 물질을 형성하였다. 그리고 polymer의 끝부분에 남아있는 allyl기와 고분자화된 allyl기의 면적비가 약 1 : 30으로 ^{1}H NMR에 의해 확인되었다.

Phenyl기를 가진 polysilane과 트리플 산의 반응. Allyldiphenylsilane **3**을 toluene 용액 중에서 200℃로 3일간 가열시켜 형성된 polycarbosilane **7**은 암갈색의 점성이 매우 큰 액체로서 ^{1}H NMR spectrum에 의해 거의 대부분의 allyl기와 Si-H의 흔적이 거의 없어진 것이 확인되었다. 따라서 이 반응에서는 규소와 규소 사이에 3개의 탄소 원자를 가지는 형태의 고분자물질 **7**이 형성되었다.

Polysilane **7**은 toluene 용액 중에서 당량배의 트리플산에 의해 silytriflate polymer **9**를 형성하며, 이들은 allylmagnesiume bromide와의 반응에 의해 **11**을 형성하므로서 반응과정 **7** → **9** → **11**이 단량체의 ω-alkenylation 과정(**1** → **2** → **3**)과 같은 반응경로를 경유하고 있음이 확인되었다. 즉, ^{1}H NMR spectrum에 의해 **11**의 phenyl기의 면적비와 allyl기의 CH_2=CH- 기능기의 면적비가 당량에 가까운 비율(5 : 3)을 가짐으로서 거의 완전이 반응이 진행되었음이 확인되었다.



Scheme 4.

Polysilane **7**에 2당량배의 트리플산을 −78℃에서 첨가시켜 상온에 이르게 한 다음 2당량배의 allylmagnesiume bromide와 반응시켰을 경우, phenyl기가 나타나고 있는 영역에서 phenyl기의 signal은 현저하게 줄어드는 반면에 allyl(CH_2=CH-) 기능기의 signal은 성장하고 있는 것을 관찰하였으며 2.1당량배의 트리플산에 의해 거의 모든 phenyl기가 allyl로 치환되었다. 그러나 이 과정에서도 phenyl기의 흔적(<5%)은 ^{1}H NMR에 의해 존재하고 있는 것으로 관찰되었다. 반응생성물 **11**과 **12**는 원소분석에 의해 거의 완전한 결과를 나타내고 있음으로서 이 두 물질의 전형 물질인 **9**와 **10**의 형성을 위한 트리플산과 polycarbosilane의 반응에서 높은 선택성을 가지고 있는 특성이 확인되었다.

Polysilane의 수지상 고분자형 전개반응. Diallylpolysilane **12**와 $MeSiHCl_2$은 이 분자 hydrosilylation 반응을 경유하여 **13**을 형성한다. **13**은 규소와 allyl기로 이루워진 골격 위에 수지상 고분자(dendrimer) 형태의 전개가 가능한 2개의 기능기를 가진 화합물을 형성하였다. Polycarbosilane **13**은 dendrimer형의 전개를 위해 4당량배의 allylmagnesiume bromide와의 반응을 경유하여 제1세대의 polycarbosilane형 dendrimer을 형성하였고 이들의 순도는 원소분석에 의해 확인되었다. 그러나 이들의 전개를 ^{1}H NMR에 의해 정확하게 확인할 수 없어 더 이상의 dendrimer형의 전개는 하지 않았다(*Scheme* 4).

본 연구는 산학협동재단의 연구비지원(1995)에 의해 이루어졌음.

인 용 문 헌

1. Uhlig, W.; Tzschach, A. *Z. Chem.* **1988**, *28*, 409.
2. Uhlig, W.; Tzschach, A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, C1.
3. Uhlig, W. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 47.
4. Uhlig, W. *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *603*, 109.
5. Uhlig, W. *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *601*, 125.
6. Uhlig, W. *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *618*, 144.
7. Fronda, A.; Maas, G. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 289.
8. Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 377.
9. (a) Uhlig, W. *Organometallics* **1994**, *13*, 2843. (b) Ruehl, K. E.; Matyjaszewski, K. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *1*, 410.
10. Kim, C. K.; Park, E. M.; Son, B. Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *38*, 336.
11. Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 189.
12. Corey, J. Y.; Kraichely, D. M.; Huhmann, J. L.; Braddoch-Wilhing, J. *Organometallics* **1994**, *13*, 3408.
13. Heinicke, J.; Uhlig, W.; Tzschach, A.; Renhold, G. *Acta Polym.* **1990**, *41*, 538~543.
14. Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C45~C49.
15. Trifluoromethanesulfonic acid는 triflic acid로도 불리워지며 CF_3SO_3H 혹은 TfOH로 표현된다.