

시스 카벤-올레핀 전이금속 착물들의 형태에 대한 이론적 연구

朴聖珪* · 金一斗 · 金俊泰 · 崔昌鎭[†] · 全容求[‡]

조선대학교 자연과학대학 화학과

[†]원광대학교 자연과학대학 화학과

[‡]국방과학연구소

(1991. 6. 9 접수)

Theoretical Study of the Conformation of *Cis* Carbene-Olefin Transition Metal Complexes

Seong-Kyu Park, Ill-Doo Kim, Joon-Tae Kim, Chang-Jin Choi, and Young-Gu Cheun

Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju, 501-759, Korea

[†]Department of Chemistry, Wonkwang University, Iri, 570-749, Korea

[‡]Agency for Defense Development, P.O. Box 35, Taejeon 300-600, Korea

(Received June 9, 1992)

요 약. 카르벤-올레핀-전이금속착물들 $[(CO)_4M=CHX(CH_2=CH_2)](X: OCH_3, NHCH_3, SCH_3, M: Cr, Mo, W)$ 의 형태에 대하여 확장된 Hückel 방법으로 계산하여 연구하였다. d^6 전이금속 8면체 착물에서는 두 개의 인자 즉 금속에서 리간드로의 역제공과 리간드-리간드 상호작용이 안정한 형태를 결정해 준다는 사실이 밝혀졌지만 카르벤에 π -전자를 수용하는 리간드와 π -전자를 주는 기가 배위되어 있을 때 리간드-리간드 상호작용이 우세하므로 착물이 형태를 결정해 주는 주요한 인자라고 예측된다.

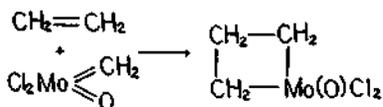
ABSTRACT. The conformations of several carbene-olefin-transition metal complexes $[(CO)_4M-(CHX)-olefin]$ ($X: OCH_3, NHCH_3, SCH_3, M: C, Mo, W$) have been studied by means of Extend Hückel calculations. In the case of d^6 transition metal octahedral complexes, it is shown that the two main factors which determine the optimal conformation are metal-to-ligand back-donation and direct ligand-ligand interaction at the metal, but the ligand-ligand interaction dominates the situation for a metal that is coordinated to π acceptor ligands and to π donor group on the carbene. The relative amounts of both factors depend strongly on the electronic nature of the ligands at the metal. The greater electron donating ability of nitrogen stabilizes amino-substituted carbene complexes compared with their alkoxyl substituted analogues. This interaction is optimal when the π systems of the carbene and olefin are coplanar. The introduction of the π donor group on the carbene carbon increases also the importance of the ligand-ligand interaction.

서 론

Fischer와 Massböl이 안정하고 반응성이 큰 전이금속의 카르벤 착물을 합성하고 ¹H-NMR로 구조에 대하여 연구¹한 이래 많은 화학자들이 전이금속의 카르벤 착물의 구조, 반응성 및 전자특성에 대하여 연구하였다². Ushio 등에 의해서 카르벤 착물의 구조, 반응성 및 M=C의 결합특성에 대한 이론적인

연구가 진행되었지만 많은 부분에 해결되지 않은 상태로 남아 있다³.

Cis carbene-olefin-metal 착물의 존재는 올레핀 복합체⁴, 알켄의 시클로프로판화⁵와 알켄의 Ziegler-Natta polymerization^{6,7}의 중요한 중간체로 확인되었다. 많은 *cis* carbene-olefin-metal 착물이 알려졌지만⁷ 이들 대부분이 올레핀 복합체 시클로프로판



Scheme 1.

화를 일으키는 것이 아니고 이들 중에서 몇 개의 반응에 대해서만 X-ray로 해석하여 알려졌다.

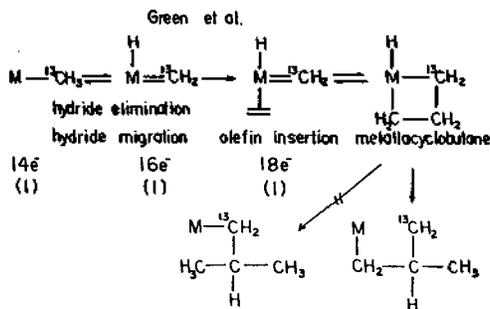
Casey 등⁸은 $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{ToI})_2$ 와 올레핀 복합체 반응에 대한 반응기구를 연구하였는데 $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{ToI})_2$ 는 올레핀과 반응해서 디페닐에틸렌 시클로프로판이 생성되고 시클로프로판 올레핀 카르벤 리간드가 존재하는 착물인 metallacyclobutane을 거쳐 생성되는 사실을 확인하였고, Eisenstein⁹은 올레핀 복합체의 중간단계에 대한 기하학적 형태와 전자구조에 대하여 이론적으로 연구하였다.

ab initio SCF MO 방법에 사용한 계산에서 metallacyclobutane이 생성될 때 전이상태에서는 전체의 결합차수가 감소하지 않는다⁹ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 로부터 시클로부탄이 생성될 때에는 결합차수가 감소한다. 이는 $\text{M}=\text{CH}_2$ 의 π -결합차수가 감소하는 반면 $\text{M}=\text{O}$ 의 π -결합차수가 증가하기 때문이다(Scheme 1).

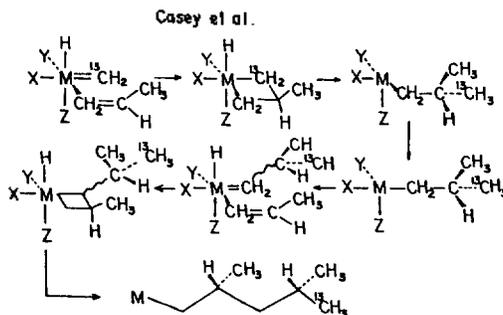
Casey 등¹⁰과 Rudder 등¹¹은 각각 $\text{cis}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CXY})$ -올레핀 착물($\text{X}:\text{OR}, \text{NR}_2, \text{Y}:\text{alkyl기}$)을 올레핀 카르벤 착물로부터 만들어 분리하는데 성공하였고, 이들의 형태에 대해서도 연구하여 카르벤 리간드의 M-C 결합이 올레핀 리간드의 C-C 결합과 때로는 직각이 되어야 하며, cis 배열을 하려면 비교적 짧고 포화된 사슬로 연결되어 금속과 고리를 만들고 있다고 보고하였다. 이러한 착물의 예에는 amino기나 alkoxy기와 같이 π -전자를 주는 기가 있는 Fischer형 카르벤 착물이 있다. 이들 착물의 반응성은 형태와 밀접한 관계가 있으며, 올레핀이 W-carbene 결합에 평행할 때에는 반응하지 않는다고 보고되었다^{10,11}.

Eisenstein 등¹²은 카르벤-올레핀 착물의 유리한 형태는 두 가지 요인, 즉 역체공과 리간드-리간드 상호작용으로 이루어지며 평면체 착물에서는 리간드-리간드 상호작용이 우세하고 삼각이중피라미트 착물에서는 역체공이 우세하다고 보고하였다.

Green 등¹³은 Ziegler-Natta 촉매 중합반응에서 제안한 금속-수소에 올레핀이 삽입되거나 금속-알킬



Scheme 2.



Scheme 3.

결합사이로 올레핀 삽입반응이 일어난다는 반응메카니즘을 일반적으로 인정하고 있다. 금속의 d-궤도함수가 결합에 참여할 수 있으므로 Scheme 2과 같이 중간체가 존재하는 반응메카니즘을 제안하였고, metallacycle을 이루었을 때는 M^-C^+ 의 강한 전하편재로 α -올레핀의 복합체에 강한 입체특성을 설명하여 준다¹⁴.

Casey¹⁵는 Scheme 2와 같이 비대칭 금속 중심이 프로판의 입체선택성 중합반응에 어떻게 관여하는가를 Scheme 3과 같이 요약하였다. 프로판은 금속의 Y에 대하여 trans 위치에, 프로판의 같은 면이 비대칭 금속원자에 항상 배위되며 metallacycle에서 X에 trans인 금속 알킬기가 X에 trans인 위치에서 이성질화한다.

그러므로 Casey는 Zambelli¹⁶의 알켄 삽입반응 메카니즘이나 Gneen¹³의 금속 carbene-metallacyclobutane 반응메카니즘과 잘 맞는다고 보고하였다.

올레핀-전이금속 착물^{17,19}과 카르벤-전이금속 착물^{18,19}에 대한 이론적인 연구는 상당히 많이 이루어졌지만 카르벤-올레핀-전이금속 착물에 대한 연구는

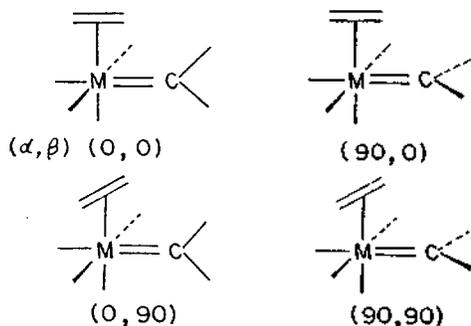
아직도 초기단계에 지나지 않는다고 할 수 있다. 올레핀 복합체의 중요한 중간체에 대해서 잘 이해 하려면 그들의 유리한 형태를 결정하여 주는 요인들에 대해서 잘 고찰하여야 한다. 이 착물의 유리한 형태는 금속에 존재하는 리간드의 전자특성과 상당히 긴밀한 관계가 있다고 알려졌다¹², 회전장벽 에너지와 유리한 형태가 카르벤-올레핀-전이금속 착물의 결합에 대한 중요한 자료를 제공하여 준다.

본 연구에서는 Fischer형 전이금속 카르벤 착물과 올레핀의 *cis* olefin-carbene-metal 착물의 형태를 spd 궤도함수를 포함하는 반경험적인 EHT 방법으로 계산하고 고찰하여 올레핀 복합체나 Ziegler-Natta 촉매 중합반응의 메커니즘을 해석하는데 도움을 주고자 한다.

좌표 및 계산

Cis olefin-carbene-transition metal 착물의 형태를 이론적으로 고찰하기 위하여 이 착물의 형태를 완전히 기술할 수 있는 두 개의 각 α 와 β 로 표현되는 4개의 형태를 Scheme 4에 표시하였다. 카르벤 탄소, 금속, 에틸렌의 중간점으로 이루어지는 평면과 카르벤 평면이 이루는 각을 β 라 하고 카르벤 탄소, 금속, 리간드인 에틸렌의 중간점으로 이루어지는 평면과 에틸렌의 두 탄소와 금속으로 이루어지는 평면이 만드는 각을 α 라고 정의한다.

Cis carbene-olefin-transition metal 착물의 형태를 해석하기 위하여(α , β)가 (0, 0), (0, 90), (90, 0), (90, 90)의 4가지 형태에 대하여 EHT-spd 방법으로 계산하고 계산에 사용한 입력파라미터는 Table 1과



Scheme 4.

Table 1. Extended hückel calculation parameters

Atom	Orbital	Hii(eV)	i1	i2	C ₁	C ₂
Cr	3d	-11.22	4.95	1.80	0.506	0.675
	4s	-8.11	1.70			
	4p	-5.24	1.70			
Mo	4d	-10.50	4.50	1.90	0.609	0.609
	5s	-8.34	1.96			
	5p	-5.24	1.92			
W	5d	-10.37	4.988	2.07	0.694	0.563
	6s	-8.26	2.34			
	6p	-5.17	2.31			
O	2s	-32.2	2.27			
	2p	-14.8	2.27			
N	2s	-26.0	1.95			
	2p	-18.6	1.95			
S	3d	-8.0	1.50			
	3s	-20.0	2.12			
	3p	-11.0	1.83			
C	2s	-21.4	1.63			
	2p	-11.4	1.63			
H	1s	-13.6	1.30			

EHT-spd QCPE program No. 344.

같다. 이 중에서 전체 에너지준위가 비교적 낮은 두 개의 형태인 (0, 0), (0, 90)에 대해서 카르벤의 수소원자를 OCH₃, NHCH₃, SCH₃로 치환하여 계산하고 고찰하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 고찰하고자 하는 (CO)₄M=CH(XCH₃) (CH₂=CH₂)의 모델로서 먼저 (CO)₄M=CH₂(CH₂=CH₂)에 대하여 이론적으로 해석하고 모델 착물의 카르벤 탄소원자에 존재하는 수소원자 하나를 -XCH₃로 치환한 착물에 대하여 고찰하고자 한다. 이들 착물계의 총전하는 0이며, 중심금속에서 d⁶의 전자 배열을 갖고 이 착물계의 형태는 앞에서 정의한 두 개의 각 α 와 β 로서 충분히 설명할 수 있다고 생각된다. 각 α 와 β 의 값(α , β)로서 정해지는 4개의 형태는 1, 2, 3, 4이다. 실험적으로 관찰된 형태는 2와 3인데 형태 2는 시클로프로판을 만들지만 형태 3은 반응하지 않는다고 알려졌다¹². 이들 4개의 형태에 대한 회전장벽 에너지를 구하여 이들의 상대적인 에너지 값을 Table 2에 나타내었다.

계산에서 구한 순서는 실험값과 일치하지 않는다.

(90, 0)의 형태는 실험적으로 관찰되는 구조중의 하나인데 계산된 결과를 보면 가장 불리한 구조로서 16.42 kcal/mol만큼 더 높게 나타났고(0, 90)의 형태가 가장 안정하고 유리한 구조로 밝혀졌다. 회전장벽

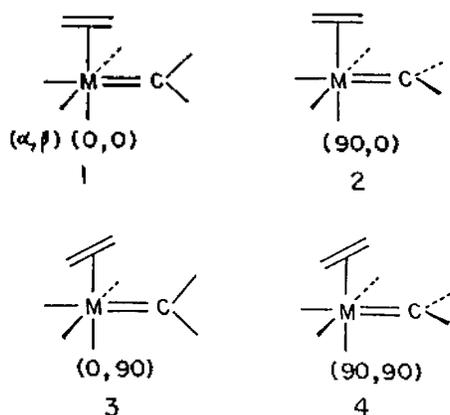


Table 2. Analysis of the rotational barrier energies (kcal/mol) of $(CO)_4 M=CHX$ ($CH_2=CH_2$)

M	X	(0, 0)	(90, 0)	(0, 90)	(90, 90)
Cr	H	4.105	16.419	0.000	1.291
	OCH ₃	2.352	12.888	0.000	-0.821
	SCH ₃	0.691	14.509	0.000	-0.171
Mo	H	7.610	19.532	0.000	-4.289
	OCH ₃	3.643	14.092	0.000	0.583
	SCH ₃	10.318	16.753	0.000	1.331
W	H	9.270	21.561	0.000	5.742
	OCH ₃	5.212	15.725	0.000	1.776
	SCH ₃	11.253	18.157	0.000	2.202

Table 3. Analysis of the changes, overlap populations, and energies of $(CO)_5MCH_2$, $(CO)_5MCHNHCH_3$, and $(CO)_4MCHNHCH_3(CH_2=CH_2)$ (0, 90)

Complexes	Charges			Overlap Populations	Energies(eV)	
	M	C _{carb}	N	P _{M-C_{carb}}	HOMO	LUMO
$(CO)_5CrCH_2$	-0.032	-0.073		0.473	-12.114	-10.615
$(CO)_5MoCH_2$	0.808	-0.261		0.496	-11.796	-10.475
$(CO)_5WCH_2$	0.953	-0.242		0.566	-11.912	-10.441
$(CO)_5CrCHNHCH_3$	-0.204	0.363	-0.596	0.461	-12.088	-9.967
$(CO)_5MoCHNHCH_3$	0.648	0.231	-0.608	0.484	-11.777	-9.892
$(CO)_5WCHNHCH_3$	0.829	0.221	-0.610	0.549	-11.875	-9.867
$(CO)_4CrCHNHCH_3(CH_2=CH_2)$	0.050	0.257	-0.599	0.501	-11.924	-10.001
$(CO)_4MoCHNHCH_3(CH_2=CH_2)$	1.074	0.048	-0.614	0.532	-11.634	-9.898
$(CO)_4WCHNHCH_3(CH_2=CH_2)$	1.297	0.016	-0.616	0.606	-11.697	-9.859

에너지만을 고려한 유리한 형태의 순서는 (0, 90), (90, 90), (0, 0), (90, 0)로 계산되었다. 그러나 회전장벽 에너지 차이가 20 kcal/mol 이하로 작기 때문에 형태간의 전환이 일어날 수 있다고 생각한다. $(CO)_5M=CH_2$, $(CO)_5M=CHNHCH_3$ 와 $(CO)_4M=CHNHCH_3(CH_2=CH_2)$ (0, 90)에 대하여 계산된 전하, overlap population 등은 Table 3과 같다.

금속의 전하는 $(CO)_5M=CH_2$ 보다 $(CO)_5M=CHNHCH_3$ 에서 감소하고 $(CO)_4M=CHNHCH_3(CH_2=CH_2)$ 에서는 크게 증가하는 것으로 나타났다. 올레핀 착물에서 금속의 전하가 증가하고 C_{carb}의 전하값이 $(CO)_5M=CHNHCH_3$ 보다 감소하는 현상을 올레핀에서 전자가 금속을 통하여 C_{carb}으로 이동한다고 생각된다. 그러므로 M-C_{carb}의 overlap population 값이 올레핀 착물에서 증가하는 이유도 이렇게 해석할 수 있다.

$(CO)_4M=CH_2(CH_2=CH_2)$ 의 (0, 0)와 (0, 90)의 두 형태에 대한 전하값과 overlap population 값은 Table 4와 같다. 표에서 보면 안정한 (0, 90)의 형태가 (0, 0)의 형태보다 금속의 전하값은 양으로 크게 증가하고 카르벤 탄소는 음으로 크게 증가하였으며 에틸렌 탄소는 음의 전하값이 약간 감소한 것으로 나타났다. 또한 M-C_{carb}의 overlap population 값은 (0, 90)의 형태에서 증가하고 M-C_{et}의 overlap population 값이 비록 음의 값을 보였지만 올레핀과 카르벤 착물사이에 약간의 결합이 형성되며 회전장벽 에너지가 안정한 형태에서 더욱 크다고 예측된다.

Table 4. Analysis of the changes, overlap populations, and energies (HOMO, LUMO), of the complexes O_4C_4M (CH_2) (C_2H_4) (0, 0) and (0, 90) forms

Complexes	Charges			Overlap population		Energies(eV)	
	M	C_{carb}	C_{et}	$P_{MC_{carb}}$	$P_{MC_{et}}$	HOMO	LUMO
Cr(0, 0)	0.182	-0.021	-0.107	0.431	-0.069	-11.9542	-10.3380
Mo(0, 0)	1.198	-0.214	-0.171	0.450	-0.130	-11.6116	-10.1787
W (0, 0)	1.412	-0.226	-0.177	0.522	-0.099	-11.6845	-10.1179
Cr(0, 90)	0.294	-0.263	-0.100	0.511	-0.038	-12.0108	-10.6092
Mo(0, 90)	1.310	-0.561	-0.160	0.533	-0.091	-11.6700	-10.4041
W (0, 90)	1.479	-0.557	-0.166	0.610	-0.058	-11.7526	-10.3454

Table 5. Analysis of the changes, overlap populations, and energies $O_4C_4M=CHX(CH_2=CH_2)$

M	X		Charges			Overlap Population		Energies(eV)	
			M	C_{carb}	C_{et}	$P_{MC_{carb}}$	$P_{MC_{et}}$	HOMO	LUMO
Cr	OCH ₃	(0, 0)	0.031	0.511	-0.113	0.429	-0.067	-11.9541	-9.6042
		(0, 90)	0.028	0.400	-0.103	0.501	-0.039	-11.9737	-9.9010
	NHCH ₃	(0, 0)	0.040	0.381	-0.115	0.426	-0.067	-11.9378	-9.7208
		(0, 90)	0.049	0.257	-0.109	0.501	-0.039	-11.9239	-10.0010
	SCH ₃	(0, 0)	0.177	-0.022	-0.111	0.253	-0.073	-11.9489	-10.4259
		(0, 90)	0.208	-0.137	-0.186	0.300	-0.044	-11.8377	-10.5272
Mo	OCH ₃	(0, 0)	0.043	0.389	-0.178	0.447	-0.132	-11.6113	-9.5163
		(0, 90)	0.042	0.223	-0.163	0.533	-0.094	-11.6773	-9.8159
	NHCH ₃	(0, 0)	1.062	0.240	-0.180	0.443	-0.131	-11.6000	-9.6221
		(0, 90)	1.074	0.048	-0.168	0.531	-0.093	-11.6343	-9.8982
	SCH ₃	(0, 0)	1.242	-0.108	-0.169	0.245	-0.138	-11.6021	-10.3505
		(0, 90)	1.305	0.257	-0.244	0.304	-0.100	-11.5253	-10.4365
W	OCH ₃	(0, 0)	1.285	0.372	-0.186	0.515	-0.102	-11.6846	-9.4800
		(0, 90)	1.269	0.196	-0.169	0.606	-0.063	-11.7628	-9.7822
	NHCH ₃	(0, 0)	1.303	0.218	-0.189	0.512	-0.102	-11.6667	-9.5806
		(0, 90)	1.297	0.016	-0.174	0.606	-0.062	-11.6973	-9.8586
	SCH ₃	(0, 0)	1.478	-0.108	-0.174	0.306	-0.108	-11.6609	-10.3211
		(0, 90)	1.524	-0.256	-0.249	0.368	-0.067	-11.5729	-10.4082

Table 5의 값들로부터 같은 결과를 예측할 수 있다.

본 연구에서 고찰하는 d^6 팔면체 착물에서는 낮은 세 개의 비결합 d 궤도함수가 채워져 있으며, 이들 세 개의 궤도함수 에너지의 합 $\sum d$ 가 전체에너지에 기여하고 d 준위보다 낮은 두 개의 궤도함수의 에너지를 합한 값 $\sum \sigma$ 도 전체에너지에 기여하고 있다. Table 6에는 $(CO)_4Cr=CHY(CH_2=CH_2)$ 에 대한 회전장벽 에너지 E_T , $\sum d$ 와 $\sum \sigma$ 값을 Table 7에는 $(CO)_4Mo=CHY(CH_2=CH_2)$ 에 대한 값들을 그리고 Table

8에는 $(CO)_4W=CHY(CH_2=CH_2)$ 의 계산된 값을 보였다. $(CO)_4Cr=CH_2(CH_2=CH_2)$ 에서는 (0, 90)의 형태가 E_T 와 $\sum d$ 에서 가장 안정하고 $\sum \sigma$ 값에서는 (90, 90)의 형태가 가장 유리하게 나타났다. 수소원자가 π -전자 주는 기인 $-OCH_3$ 나 $-SCH_3$ 로 치환되면 카르벤의 받게 능력이 감소하게 된다. 즉, 산소의 고립전자쌍이 카르벤 P_c 궤도함수의 받게 능력을 감소시켜서 역제공은 줄어든다.

이들 표에서 보는 것처럼 수소원자가 $-SCH_3$, $-OCH_3$

Table 6. Analysis of the rotational barrier energies (kcal/mol) of $(CO)_4Cr=CXY(CH_2=CH_2)$

X	Y		(0, 0)	(90, 0)	(0, 90)	(90, 90)
H H	E_T	E_T	4.105	16.419	0.000	-1.290
		$\sum d$	3.369	2.382	0.000	-0.125
		$\sum \sigma$	1.554	-0.293	0.000	-1.543
H OCH ₃	E_T	E_T	2.352	12.888	0.000	-0.821
		$\sum d$	0.998	0.991	0.000	-0.125
		$\sum \sigma$	1.427	0.971	0.000	-0.339
H SCH ₃	E_T	E_T	8.691	14.509	0.000	-0.171
		$\sum d$	1.646	3.210	0.000	0.493
		$\sum \sigma$	0.664	3.542	0.000	3.014

$\sum d$ =Sum of the energies of three highest occupied orbitals relative to the most stable situation, $\sum \sigma$ =Sum of the energies of the two orbitals below the d levels relative to the most stable situation, E_T =Total energies (kcal/mol) of the four representative conformations relative to the most one.

Table 7. Analysis of the rotational barrier energies (kcal/mol) of $(CO)_4Mo=CXY(CH_2)$

X	Y		(0, 0)	(90, 0)	(0, 90)	(90, 90)
H H	E_T	E_T	7.610	19.532	0.000	4.289
		$\sum d$	5.417	4.095	0.000	1.697
		$\sum \sigma$	1.209	-0.546	0.000	-1.450
H OCH ₃	E_T	E_T	3.643	14.092	0.000	0.583
		$\sum d$	1.893	1.939	0.000	0.025
		$\sum \sigma$	1.089	0.704	0.000	-0.274
H SCH ₃	E_T	E_T	10.318	16.753	0.000	1.331
		$\sum d$	2.278	4.114	0.000	1.303
		$\sum \sigma$	1.132	2.389	0.000	2.087

로 치환됨에 따라 $\sum d$ 값이 크게 감소하는 반면에 $\sum \sigma$ 값은 $\sum d$ 값보다 작은 감소율을 보였다. 결과적으로 전체에너지에 $\sum d$ 보다는 $\sum \sigma$ 가 크게 기여함을 알 수 있다. 그러므로 유리한 형태를 이해하는데 $\sum d$ 나 $\sum \sigma$ 이 필요하지만 $\sum \sigma$ 값이 결정적인 역할을 하고 있다. 카르벤-올레핀-금속 착물의 안정성을 지배하는 두 가지 상호작용은 금속의 d 궤도함수로부터 리간드의 비어있는 궤도함수로의 역제공과 한 리간드의 채워진 궤도함수와 다른 리간드의 비어있는 궤도함수 사이의 리간드-리간드 상호작용이다. 역제공을 최대로 하려면 비어있는 궤도함수 사이의 리간드-리간드 상호작용이다. 이 제공을 최대로 하

Table 8. Analysis of the rotational barrier energies (kcal/mol) of $(CO)_4W=CXY(CH_2)$

X	Y		(0, 0)	(90, 0)	(0, 90)	(90, 90)
H H	E_T	E_T	9.270	21.561	0.000	5.742
		$\sum d$	6.222	5.006	0.000	2.207
		$\sum \sigma$	1.446	-0.450	0.000	-1.506
H OCH ₃	E_T	E_T	5.212	15.725	0.000	1.776
		$\sum d$	2.546	2.686	0.000	1.028
		$\sum \sigma$	1.326	-0.773	0.000	-0.295
H SCH ₃	E_T	E_T	11.253	18.157	0.000	2.202
		$\sum d$	2.763	5.064	0.000	1.769
		$\sum \sigma$	1.404	3.062	0.000	2.488

려면 비어있는 리간드의 궤도함수가 다른 d 궤도함수와 중첩되어야 한다. 반면에 두 리간드의 p 궤도함수가 같은 평면에 있을 때, 즉 역제공이 가장 작을 때 리간드-리간드 상호작용이 최대가 된다.

그러나 이 두 가지 상호작용 중에서 어느 것이 더욱 우세한가 하는 점이 논의되어야 할 중요한 점이다. frontier orbital의 정확한 결정을 계산으로 하는 것은 불가능하지만 이러한 경향성은 결정할 수 있다. carbene에 π 주계 리간드가 치환되면 역제공인 $\sum d$ 보다 리간드-리간드 상호작용인 $\sum \sigma$ 가 우세함을 표로부터 알 수 있다. 그러므로 금속에 d 궤도함수가 존재하고 카르벤에 π 주계 리간드가 있을 때 $\sum d$ 가 우세하므로 가장 안정된 형태를 결정해 주는 것은 리간드-리간드 상호작용이라고 생각된다.

다음에는 탄소-탄소원자 사이의 overlap population을 살펴보자. 올레핀 내에서의 C_1-C_2 사이와 올레핀과 카르벤 사이의 C_1-C_2 overlap population 값은 Table 9, 10과 같다. 일반적으로 C_1-C_2 overlap population은 (90, 0)에서 가장 크고(0, 90)에서 가장 작으며 C_1-C_3 overlap population은 일반적으로 (0, 0)에서 큰 값을 보였으나 (90, 0)에서도 비교적 큰 값을 보이고 있다. 그러나 (0, 90)에서는 C_1-C_2 와 C_1-C_3 overlap population이 공히 작게 나타났다. 이러한 현상은 앞에서 설명한 E_T , $\sum d$, $\sum \sigma$ 와 일치하지 않는다. 그러나 (90, 0)에서 C_1-C_3 overlap population이 큰 것으로 보아 실험적으로 발견된 중간체로서 올레핀 복분해나 알켄의 시클로프로판화를 하는 유리한 형태라는 사실을 간접적으로 확인하여 준다.

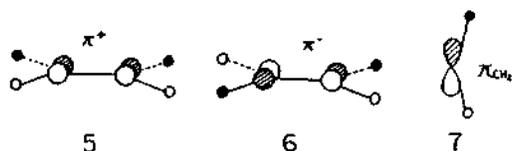
세 개의 d 궤도함수의 에너지 준위는 n 효과에

Table 9. C-C overlap populations within the olefin (C_1-C_2) and between the olefin and the carbene (C_1-C_2)

Complexes		(0, 0)	(90, 0)	(0, 90)	(90, 90)
$(CO)_4Cr=CH_2(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.1799	1.1972	-1.1876	-1.1937
	C_1-C_3	0.1179	0.1660	-0.0021	-0.0041
$(CO)_4Mo=CH_2(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.2074	1.2158	1.2058	-1.2123
	C_1-C_3	0.1202	0.1350	-0.0049	-0.0045
$(CO)_4W=CH_2(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.1944	1.2037	1.1949	1.2019
	C_1-C_3	0.1158	0.0096	-0.0058	-0.0046

Table 10. C-C overlap populations within the olefin (C_1-C_2) and between the olefin and the carbene (C_1-C_2)

Complexes		(0, 0)	(90, 0)	(0, 90)	(90, 90)
$(CO)_4Cr=CHOCH_3(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.1822	1.1965	1.1893	1.1935
	C_1-C_3	0.1039	0.0182	0.0004	-0.0026
$(CO)_4Cr=CHSCH_3(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.1917	1.1984	-1.1725	-1.1754
	C_1-C_3	0.0683	0.0161	-0.0002	-0.0033
$(CO)_4Mo=CHOCH_3(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.2039	1.2142	1.2073	1.2117
	C_1-C_3	0.1096	0.0169	-0.0015	-0.0027
$(CO)_4Mo=CHSCH_3(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.2148	1.2179	1.1905	1.1948
	C_1-C_3	0.0751	0.1380	-0.0009	-0.0034
$(CO)_4W=CHOCH_3(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.1946	1.2016	1.1966	1.2010
	C_1-C_3	0.1061	0.0137	-0.0026	-0.0028
$(CO)_4W=CHSCH_3(CH_2=CH_2)$	C_1-C_2	1.2049	1.2055	1.1806	1.1849
	C_1-C_3	0.0725	0.0097	-0.0016	-0.0036



의해서만 영향을 받고 이 영향으로 안정화되거나 불안정화 될 수 있다. 에틸렌의 π^* 또는 카르벤의 P_z 궤도 함수에 의해서 이루어지는 안정화를 역제공 효과라고 알려졌으며, 일반적으로 불안정화는 채워진 에틸렌의 π^* (5, HOMO)와 π^- (6, LUMO), 그리고 카르벤의 π_{CH_2} (7)에 의해서 생성된다. d 궤도 함수와 π^- 사이의 상호작용으로 불안정화되며 π^* 와 π_{CH_2} 에 의해서 생기는 불안정화는 더욱 중요하다.

d 궤도 함수의 에너지 변화가 일어나는 것은 리간드에 있는 d 궤도 함수가 어떻게 편재화하는가에 영향을 받는다. 에틸렌 π^* (LUMO) 또는 카르벤 P_z 에 있는 d 의 편재화가 큰 반면에 에틸렌 π^* 나 카르벤 π_{CH_2} 에 있는 d 의 편재화는 더욱 작다고 알려졌다¹².

네 개의 형태 1, 2, 3, 4에 대하여 비교하고 고찰하여 보자. 세 개의 d 궤도 함수가 비어 있거나

채워져 있는 리간드의 궤도 함수와 상호작용하는 방법은 Fig. 1과 같다. 먼저 d 궤도 함수는 카르벤의 궤도 함수와 상호작용하는데 $(xy + \lambda P_z)$ 는 xy 와 $2P_z$ 가 같은 상에서 그리고 $(xz - \epsilon \pi_{CH_2})$ 는 xz 와 $2P_z$ 가 다른 상에서 상호작용하는 것이다.

우선 (90, 0)와 (90, 90)을 비교하여 보자. (90, 0)에서는 π^* 가 yz 를 안정화시키는 반면에 π^+ 와 π^- 는 각각 $(xy - \epsilon \pi_{CH_2})$ 와 $(xy + \lambda P_z)$ 를 불안정화 시킨다. (90, 90)에서는 (90, 0)와 달리 π^* 는 yz 를 안정화시키는데 π^+ 와 π^- 는 각각 $(xz + \lambda P_z)$ 와 $(xy - \epsilon \pi_{CH_2})$ 를 불안정화시킨다. π^+ 에 의해서 생기는 섭동이 π^- 에 의한 섭동보다 크므로 이들 착물에서는 π^+ 의 역할이 더욱 중요하다. $(xz - \epsilon \pi_{CH_2})$ 는 $(xz + \lambda P_z)$ 보다 더욱 금속쪽으로 편재되어 있기 때문에 π^+ 에 의해서 (90, 0)이 (90, 90)보다 더 불안정화 된다.

(0, 0)와 (0, 90)를 비교하며 보자. (0, 0)에서는 에틸렌의 π^* 가 에너지가 높으면서 리간드쪽에 약간 편재된 $(xz - \epsilon \pi_{CH_2})$ 와 중첩되고 (0, 90)에서는 에너지가 낮으면서 카르벤 탄소의 P_z 궤도 함수에 비편

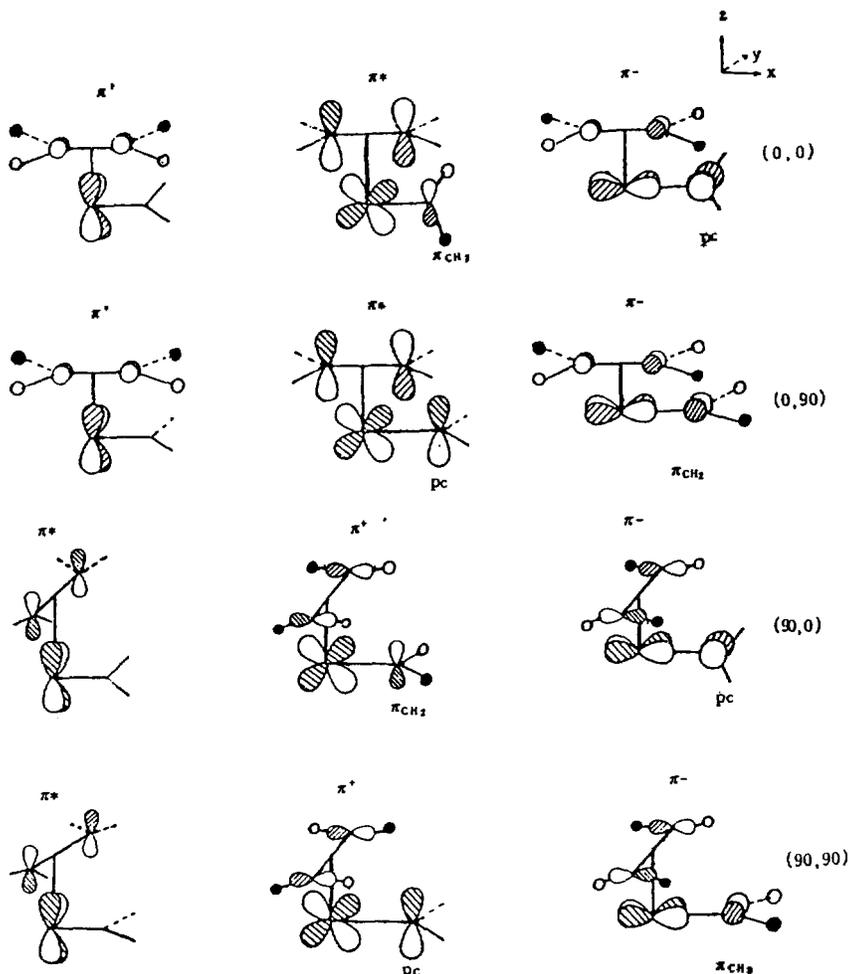


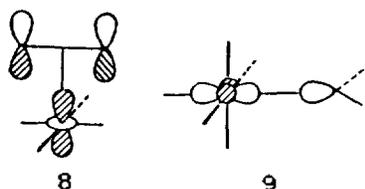
Fig. 1. Shape of the three low-lying d orbitals of $L_4M(CH_2)(C_2H_4)$ in the four limit conformations.

재되어 있는 $(xz + \lambda P_z)$ 와 중첩하게 된다. 에너지와 중첩되는 정도에 따르면 π^* 는 $(xz - \epsilon\pi_{CH_2})$ 보다도 $(xz + \lambda P_z)$ 를 훨씬 안정화시키므로 (0, 90)이 (0, 0)보다 더욱 안정하다. (0, 90)와 (90, 90)을 비교하여 보면 π^* 가 (0, 90)에서는 $(xz + \lambda P_z)$ 를 (90, 90)에서는 yz 를 안정화시킨다. yz 는 금속에 편재되어 있으며, (0, 90)에서는 π^* 와 P_z 궤도함수가 공간을 통한 상호작용으로 리간드-리간드 상호작용이 증대되므로 (90, 90)보다 (0, 90)가 더욱 안정하다고 생각된다.

한편 CO의 π^* s가 xy, yz, xz 의 에너지를 떨어뜨리므로 이들 궤도함수로 부터 에틸렌의 π^* 와 카르벤의 P_z 로 역제공이 감소한다. (0, 90)가 가장 안정

한가를 알기 위해서는 비결합 d 궤도함수보다 더 깊은 곳에 존재하는 궤도함수를 고려하여야 한다. 더 낮은 곳에 있는 두개의 궤도함수도 금속, 에틸렌 그리고 카르벤 리간드 사이의 결합특성을 나타내며 에틸렌은 π 궤도함수를, 카르벤은 σ 궤도함수를 금속은 리간드를 향하고 있는 d 궤도함수를 사용하고 있다.

에틸렌과 금속의 결합에서는 π 와 x^2 이 관여하고 (8) CH_2 와 금속의 결합에서는 σ , $x^2 - y^2$ 이 관여한다 (9). 다른 리간드의 비어 있는 궤도함수가 이들의 금속-리간드 궤도함수를 안정화시킬 수 있다. (0, 90)의 예를 보면 P_z 는 에틸렌에 향하고 있는 8과 th-



rough-space 방법으로 상호작용한다. 이러한 상호작용을 리간드-리간드 안정화 상호작용이라고 한다¹². 그러므로 카르벤-올레핀-금속 착물의 안정성을 결정하는 요인은 금속의 d 궤도함수로부터 리간드의 비어 있는 궤도함수의 역제공과 한 리간드의 점유되어 있는 궤도함수와 다른 리간드의 비어있는 궤도함수와의 리간드-리간드 상호작용을 들 수 있다. 역 제공을 최대로 활용하기 위해서는 리간드의 비어 있는 궤도함수가 다른 d 궤도함수와 중첩하여야 한다. 그러나 카르벤-올레핀 착물에서 두 리간드의 p 궤도함수가 동일 평면상에 있을 때 즉, 역 제공에 의한 안정화가 최소일 때 리간드-리간드 상호작용이 최대가 된다. 카르벤에 수소원자 대신에 $-OCH_3$, $-SCH_3$, $-NCH_3$ 가 치환되면 O, N, S의 고립전자쌍이 카르벤의 P 궤도함수의 주개 능력을 증가시켜 주므로 역제공이 더 작아지고 반대로 리간드-리간드 상호작용($\Sigma\sigma$)이 더욱 증대된다고 생각한다.

결 론

Cis carbene-olefin-transition metal 착물의 유리한 형태는 역제공과 리간드-리간드 상호작용으로 결정되는데 이것은 금속에 결합한 리간드와 카르벤에 결합되어 있는 치환제의 특성, 그리고 금속에 있는 리간드장에 의해서 이들의 상대적인 작용이 결정된다. 팔면체 착물에서는 카르벤에 π -전자를 수용하는 리간드가 배위될 때와 π 전자를 공급하는 기가 치환되었을 때 리간드-리간드 상호작용이 우세하게 된다. Fischer형 전이금속 카르벤 올레핀의 착물은 리간드-리간드 상호작용이 착물의 형태를 결정하여 주며, 이 상호작용은 카르벤과 올레핀의 π 계가 같은 평면에 있을 때 가장 우세하다.

이 연구는 1990년도 한국과학재단의 연구지원비에 의한 연구결과이므로 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. E. O. Fischer and A. Massböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **3**, 580 (1964).
2. (a) F. A. Cotton and D. C. Richardson, *Inorg. Chem.*, **5**, 1851 (1966); (b) O. S. Mills and A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc., A*, 642 (1968); (c) E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. T. Kollmeier, J. Müller, and R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **28**, 2371 (1971); (d) E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **86**, 651 (1974); (e) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **100**, 139 (1975); (f) C. P. Casey, "Transition metal Organometallics in Organic Synthesis", Vol. I, Academic Press, New York, 1976.
3. (a) H. Nakatsuji, J. Ushio, S. Han, and T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 426 (1983); (b) J. Ushio, H. Nakatsuji, and T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5892 (1984).
4. (a) J. L. Herison and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1970); (b) N. Calderon, J. P. Lawrence, and E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 449 (1979).
5. (a) H. Nasaki, S. Moriuti, H. Takaya, and R. Noyori, *Tetrahedron*, **22**, 5239 (1966); (b) *ibid.*, **24**, 3655 (1968).
6. (a) K. Ziegler, E. Holtzkamp, H. Breil, and H. Martin, *Angew. Chem.*, **667**, 541 (1955); (b) G. Natta, *Macromol. Chem.*, **16**, 213 (1955).
7. (a) K. Nakatsu, T. Mitsudo, H. Nakanishi, Y. Watanabe, and Y. Takegami, *Chem. Lett.*, 1447 (1977); (b) K. Hiraki and K. Sugino, *J. Organomet. Chem.*, **201**, 465 (1980).
8. (a) C. P. Casey, H. E. Tuinstra, and M. C. Saenan, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 608 (1976); (b) C. P. Casey and T. J. Burkhardt, *ibid.*, **96**, 7808 (1974).
9. (a) O. Eisenstein, R. Hoffmann, and A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5582 (1981); (b) T. H. Upton and A. K. Rappe, *ibid.*, **107**, 1206 (1985).
10. (a) C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, and K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2417 (1982); (b) C. P. Casey, N. W. Vollendorf, and K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3754 (1984).
11. (a) C. A. Toledando, H. Rudler, J. C. Daran, and Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 574 (1984); (b) C. A. Toledando, A. Parlier, H. Rudler,

- J. C. Daran, and Y. Jeannin, *ibid.*, 576 (1984).
12. F. Volatron and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2173 (1986).
13. K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, and R. Mathab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 604 (1978).
14. J. McGinnis, T. J. Katz, and S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 605 (1976).
15. C. P. Casey, *Macromolecules*, **14**, 464 (1981).
16. A. Zambelli, P. Locatelli, M. C. Cacchi, and E. Rigamonti, *Macromolecules*, **13**, 798 (1980).
17. (a) O. Eisenstein and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4308 (1981); (b) M. Kamata, T. Yoshida, S. Otsuka, M. Hirotsu, T. Higushi, M. Kido, K. Tatsumi, and R. Hoffman, *Organomet.*, **1**, 227 (1982); (c) W. J. Pietro and J. W. Hehre, *J. Comput. Chem.*, **4**, 241 (1983); (d) F. U. Axe and D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6231 (1984).
18. (a) R. Hoffmann, C. N. Wilker, and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 632 (1982); (b) A. R. Gregory and E. A. Mintz, *ibid.*, **107**, 2179 (1985); (c) N. M. Kostic and R. F. Fenske, *Organomet.*, **1**, 489, 974 (1982).
19. (a) A. R. Rossi and R. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **14**, 365 (1975); (b) A. Dedieu and O. Eisenstein, *Nouv. J. Chem.*, **6**, 337 (1982).