Journal of the Korean Chemical Society 1994, Vol. 38, No. 1 Printed in the Republic of Korea

록이한 Silyltitanocene 화합물의 전지구조

安乗珏・美聖權・・尹錦丞

충남대학교 자연과학대학 화학과 (1993. 10. 13 접수)

Electronic Structures of Unusual Silvititanocene Complexes

Byeong Gak Ahn, Sungkwon Kang*, and Sock Sung Yun

Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea (Received October 13, 1993)

요 약. 유기규소 중합반응에서 나타나는 중간채 Cp₂TiSiHPh (1), [Cp₂Ti]₂[μ-HSi(HPh)][μ-H] (2) 그 리고 [Cp₂TiSiH₂Ph]₂ (3) 화합물들의 전자구조를 EHT 방법으로 연구하였다. 1 화합물의 안정한 구조는 Cs로 변형된 형태이고 SiH₂의 회전에너지는 약 14 kcal/mol로 나타났다. 전자결핍분자인 2와 3 화합물의 결합특성을 전자구조를 통하여 규명하였다. 또한 Ti 금속이 Si-H의 σ 결합과 작용할 가능성을 설명하였다.

ABSTRACT. Molecular orbital calculations at the extended Hückel level have been carried out for $Cp_2TiSiHPh$ (1), $[Cp_2Ti]_2[\mu-HSi(HPh)][\mu-H]$ (2), and $[Cp_2TiSiH_2Ph]_2$ (3) complexes which are important intermediates in organosilane polymerization. Stable geometry of complex 1 is not C_{2v} but Cs symmetry and the rotational energy barrier of SiH₂ unit is computed to be 14 kcal/mol. The orbital interaction diagrams are studied to characterize the chemical bonding for the electron deficient systems, 2 and 3. It is possible for Si-H to be coordinated to the Ti metal using σ bonding.

서 론

규소화합불 반응에서 촉매로서의 전이금속화합물 들에 대한 연구는 많이 진행되고 있으나 아직도 금 속과 규소결합에 대한 연구는 미비한 상태이다. 전 이금속화합물에서 규소부분의 역할을 규명하기 위 하여 새로운 화합물들에 대한 합성, 반응 메카니즘 및 반용성들에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다¹. 초창기에는 비교적 합성의 용이함으로 전자들이 많 은 전이금속-규소 착합물들이 주류를 이루었으나 최근에는 4, 5쪽 전이금속을 사용한 유기규소 화합 물의 탈수소화반응에서의 촉매 역할 또는 carbene, carbyne 규소유사체 화합물들에 대한 연구가 많이 진행되고 있다². 본 연구에서는 titanocene 촉매하 에서 일차 유기규소의 중합반응과정인 식 (1)에 나 타나는 중간체들이 연구대상물이다.

$$nRSiH_3 \longrightarrow H - (-Si^-)_n - H + (n-1)H_2 \qquad (1)$$

이전의 연구결과에서 제시된 것처럼 유기규소 중 합반응에서 나타나는 여러 가지 중간체 중 Cp₂TiSi-HPh (1), [Cp₂Ti]₂[μ-HSi(HPh)][μ-H] (2), 그리고 [Cp₂TiSiH₂Ph]₂ (3) 등이 촉매반응에서 중요한 역 할을 하고 이 화합물들 중 2와 3의 X-ray 결정구조는 다음과 같다³.



이 화합물들은 전자결점현상을 띠고 있으며 두 종류의 H 원자가 bridged된 형태로 특이한 분자구 조를 형성하고 있다. 본 연구에서는 이 중간체들의 전자구조를 자세히 연구하여 촉매반응의 매카니즘 연구에 도움이 되고자 한다. 전자구조를 규명하기 위한 계산방법으로 semi-empirical 방법인 Extended Hückel(EH)을 사용하였고 연구에 이용된 parameters와 구조에 대한 데이터는 Appendix에 주어 졌다.

결과 및 고찰

C_{2*} Cp₂M 토막 궤도함수. C_{2*} Cp₂M 토막에 대한 전자구조는 여러 가지 방법으로⁴ 유도가 되었으므로 여기서는 본 논문에서 주로 사용될 중요한 특징만 간단히 설명하였다. *Fig.* 1에 원자가 궤도함수인 5개 의 금속 d 궤도함수를 보여준다. 낮은 에너지에 있는 la₁은 주어진 직각좌표를 사용하여 4에서 보여주는 것같이 d 궤도함수인 $x^2 - y^2$ 과 z^2 이 서로 혼합되어 형성되었다.

b₂는 주로 xy 궤도함수로 약간의 p.가 흔성되고 있고 2a₁은 5에서 보는 바와 같이 d 궤도함수인 x² −y²과 z²이 흔성이된 상태에서 약간의 s 궤도함수가 포함되어 있다. 이 2a₁은 리간드가 비어있는 방향으 로 흔성화가 형성되어 이 방향으로 생성되는 리간 드와 큰 작용을 한다. 많은 Cp₂ML, 확합물에서 L 리간드들은 Fig. 1에 표시된 좌표에서 xy면에 존재 한다. 따라서 이 토막 궤도함수들을 응용하기 위한 편리한 방법은 6에 표시한 것같이 xy면에 투영한 형태이다.

Cp₂TiSiH₂ (1) 화합물의 전자구조. Titanocene



Fig. 1. The valence orbitals of C_{2v} Cp₂M fragment.

착화합물을 촉매로 한 Phenylsilane 중합반응의 반 응매카니즘에서 가장 중요한 중간채로 제시된 것 중의 하나는 Cp₂Ti=SiHPh이다⁵. 전이금속-silylene 착화합물은 아직 생소한 것으로 비교적 최근에 ruthenium 화합물이 알려진 바가 있다⁶. 본 연구에서는 촉매 반응의 중간체로 알려진 1의 전자구조를 규명 하기 위하여 Ph기를 H로 치환한 모델화합물, Cp₂Ti-SiH₂를 사용하였다. SiH₂의 배향에 따라 7과 8의 두 가지 형태가 존재하고 이것들의 분자궤도함수를 형 성하는 상호작용이 Fig.2에 주어졌다.



중앙에는 앞에서 기술한 C₂, Cp₂Ti 토막에 대한 다섯 개의 d 궤도함수들이 주어졌다. Ti 금속의 산 화상태는 +2가로 d²에 해당함으로 가장 낮은 에너 지를 지닌 la₁에 두 개의 전자가 채워져 있다. 그림의 가장 왼쪽과 오른쪽에는 SiH₂의 중요한 2개의 궤도 함수가 있다. a₁ 대칭을 지닌 궤도함수는 그림에 있는 좌표로 p,와 s가 혼성된 것이고 b₁ 또는 b₂로 명시된



Fig. 2. Interaction diagram for 7 (left) and 8 (right) conformations in Cp_2TiSiH_2 complex. The orbitals are drawn in the xy plane.

궤도는 Si 원소의 순수한 p 궤도이다. 그림의 왼쪽과 오른쪽 중앙에 7과 8 두 형태의 상호작용이 있고 이들의 공통된 강한 작용은 금속토막에서 약간 높은 에너지 상태에 있지만 SiH2 방향으로 크게 훈성화 되어 있는 2a, 궤도와 SiH2의 완전대칭을 지닌 a, 궤도가 서로 작용하여 낮은 에너지에 결합성의 la,과 반결합성 분자궤도학수를 형성한다. 반결합성 궤도 함수는 높은 에너지에 있어서 그림에는 생략하였다. 7 형태에서 두번째 중요한 작용은 금속토막의 xy 성격이 큰 b, 궤도함수와 Si 원소의 p, 궤도함수와의 강한 작용으로 결합성인 161과 반결합성 261 분자 궤도함수를 형성하고 있다. 그리고 금속토막에서 나 머지 세 개의 d 궤도함수들인 1a1, b2, a2들은 SiH2의 궤도와 상호작용이 없어 nonbonding 분자궤도함수 를 형성한다. 7 형태에서 Ti 금속파 Si 원자와의 결합은 σ 결합(1a1 M.O., 9)과 π결합(1b1 M.O., 10)의 이중결합을 이루어 'Ti-Si 결합길이가 짧을 것으로 예측된다. 여기서 최고점유분자궤도함수(HOMO)는 π 결합을 형성하는 101이고 최저비점유분자궤도함수 (LUMO)는 거의 nonbonding인 2a1으로 약 96%의 금속토막 성격을 지니고 있다.



그러나 SiH₂ 토막이 90° 회전된 형태인 8에서는 다른 결과를 보여주고 있다. 즉 Fig. 2의 오른쪽 중 앙에 형성된 것같이 Si 원자의 순수한 p 궤도함수인 b₂는 금속토막에서 같은 대칭을 지닌 d 궤도함수 yz와 약하게 작용하여 비교적 높은 에너지에 1b₂와 2b₂ 분자궤도함수를 형성하고 결합성인 1b₂도 전자가 비워있는 상태이다. HOMO는 2a₁으로 nonbonding 성격을 띠고 있으며 약 94%의 금속토막 성분이다. 8 형태에서는 Ti-Si 결합이 단지 1a₁ 분자궤도함수에 의한 a 결합만을 형성하고 있어 7 형태와 비교하여 약한 결합이 이루어질 것으로 판단된다. Cp₂Ti 토 막과 SiH₂ 토막과의 overlap population은 7인 경우 0.8212로 계산되어 8의 0.6375보다 큰 값으로 더 강한 결합을 이루고 있다. 또한 전체 에너지면에서도 7 형태가 8 형태보다 약 13 kcal/mol이 더 안정한



Fig. 3. The energy profile for 7 and 8 conformations of Cp_2SiH_2 as a function of angle θ .

것으로 계산되었다. Fig.2의 전자구조에서 얻을 수 있는 또 다른 중요한 사항은 HOMO와 LUMO의 작은 에너지 차이로(약 0.5 eV) C₂, 대칭을 갖는 분 자구조는 불안정할 것이 예측된다. 만약에 낮은 대 칭의 분자구조로 변형하여 HOMO와 LUMO의 대 칭이 같으면 서로간에 반발력으로 좀 더 안정한 구 조를 형성할 것이다. 이것을 만족시키는 변형은 11 에서와 같이 Cs 대칭의 변형구조로 SiH₂ 토막을 지면에 수직인 평면, 즉 Ti를 포함하면서 두 개의 Cp 리간드의 중앙을 가르는 평면으로 이동하는 변 형이다.



Cs 대칭을 유지하는 변형에서 각도 θ 함수로의 에너지 변화를 Fig. 3에 표시하였다. 아래 곡선은 7 형태에 대한 것이고 위 곡선은 8 형태에 관한 에너지 변화로 7 형태의 가장 안정한 구조에 대한 상대적 에너지이다. 두 형태 모두 θ값이 약 35°일 경우 가장 안정함을 보여주고 7 형태의 경우 C₂, 구조(θ=0.0°) 보다 약 9.0 kcal/mol 안정화된다. 이와 같은 Cp₂Ti-SiH₂의 Cs 구조는 T. Ziegler에³⁹ 의해 Density functional theory로 연구되어진 결과와 비슷한 경향을 보여주고 있다.

[Cp₂Ti]₂[μ-HSi(HPh)][μ-H] (2)의 전자구조.

Cp₂Ti(CH₃)₂를 촉매로 하여 PhSiH₃의 탈수소화 중 합반응에서 2 화합물은 중간체로 형성된다. 이것은 식 (2)와 같이 pseudo-equilibrium 상태로 존재한 다는 것이 우리의 속도론적 연구로 밝혀진 바가 있 다³⁰.

 $[Cp_{2}Ti]_{2}[\mu-HSi(HPh)][\mu-H] + PhSiH_{3} = 2$ $2Cp_{2}Ti(H)(SiH_{2}Ph) \qquad (2)$ 12

여기서 나타나는 titanium(IV)silylhydride, 12는 SiH₂R에서 α-hydride의 제거로 앞에서 설명한 Cp₂Ti =SiHR 화합물을 형성하고 Ti-Si 결합 사이에 silylene의 삽입이 되풀이되어 Si-Si 결합을 형성하는 중합반응이 일어난다. C-H-M 형태의 화합물은⁷ 밝 혀진 바가 있지만 Si-H-X(X=어떤 형태의 원소) 형태의 결합은 아직 생소한 것으로 전자결핍과 리 간드의 부족인 경우에 형성될 것으로 추측된다. 2 화합물에 대한 궤도함수의 상호작용에 Fig.4에 주



Fig. 4. Interaction diagram for $[Cp_2Ti]_2[\mu$ -HSiH_2][μ -H] complex. The orbitals are sketched in the xy plane.

어졌다.

그림의 왼쪽은 D_{2h}[Cp₂Ti]²⁺ 토막의 중요한 원 자가궤도함수들로 6에 있는 세 개의 궤도함수들을 in-phase와 out-of-phase 조합으로 형성되었다. 오 른쪽에는 [μ-HSiH2][μ-H]²⁻ 토막에 관한 것으로 낮은 에너지에 bridged H의 s 궤도함수와 약간 높은 에너지에 SiH₃의 s와 p의 흔성궤도함수가 존재한다. 계산에 사용된 모델 화합물은 Cs 대칭을 가지므로 궤도함수들간에 복잡한 상호작용이 존재한다. 그러 나 Fig. 4에서는 중요한 작용만 요약하여 표시했다. 수소원자의 s 궤도함수인 1a'은 금속의 bas 강한 작용을 하여 안정한 결합성 분자궤도함수인 14'을 형성한다. 또한 Si의 흔성궤도함수인 2a'도 역시 금 속의 b34와 작용하여 결합성 2a'과 반결합성 6a'을 형성한다. 이 두 작용이 2 화합물을 안정화시키는 주요 요인이다. HOMO에 해당하는 3a'은 대부분 금속 a,의 nonbonding 형태로 약 93%의 금속토막 성격을 띠고 있다. LUMO인 4a'은 금속토막의 b₂₀와 bu가 32% 대 65%의 혼합으로 이루어진 Ti 금속의 d 궤도함수이다. HOMO와 LUMO의 에너지 차이는 1.11 eV로 비교적 안정한 형태를 보여준다. 원자들 사이의 계산된 overlap population을 Table 1에 원 자들 번호의 정의와 함께 요약하였다.

Ti-Ti 금속간의 overlap population은 0.0981로 계산되어 금속간의 직접적인 결합작용은 없고 이것 은 역시 Fig.4의 분자궤도함수에서도 금속-금속의 σ 결합에 해당하는 4a'이 LUMO로서 전자가 비워져 있음을 통하여 확인할 수 있다. X-ray 구조에서도

Table 1. Reduced overlap populations between each atoms in $[Cp_2Ti]_2[\mu$ -HSiH₂][μ -H] complexes

	Ti ₁ H _i Si H _i	$-H_{\delta}$ Ti_2	
Ti ₁ -Ti ₂	0.0981	Si-H,'	0.0126
Ti _i -Si	0.4459	Si-H,"	0.4613
Ti ₂ -Si	0.1769	Si-H _t	0.7485
Ti₁-H₀′	0.2890		
Ti ₂ -H,'	0.2879		
Ti ₂ -H,"	0.2929		



Fig. 5. An orbital interaction diagram for $[Cp_2TiSiH_3]_2$ complex. The orbitals are sketched in the xy plane.

Ti-Ti 결합길이는 3.461 Å으로 Ti 급속반지름인 1.47 Å의⁸ 2배보다 길게 나타나고 있다. Ti₂-Si간의 값은 0.1769로 Ti₁-Si보다는 작지만 비교적 큰 상호작용이 있음을 시사하고, 또한 Si-H₆"의 0.4613은 Si-H₆의 0.7485보다 크게 감소한 결과는 결합의 약화를 의 미한다. 이와 같은 현상은 J. Harrod 교수에³⁰⁾ 의해 재안된 Ti 금속이 Si-H의 σ 결합과 작용하여 Si-H 결합을 약화시킨다는 생각을 뒷받침하는 좋은 결과 이다.

[Cp.TiSiH₂Ph], (3)의 전자구조. 촉매반응에 의 한 Silane의 중합반응과정에서 생성되는 [Cp₂TiSiH₂-Ph]₂ 화합물은 SiH₂Ph 그룹 2개가 Ti 금속 사이에 bridging되어 있는 형태이다. 3 화합물은 SiH₃Ph 분자 하나가 떨어짐으로 쉽게 2 화합물을 형성한다. 이 화합물의 전자구조는 *Fig.*5에 주어졌다. 본 연 구에서 사용된 모델은 Ph을 H로 치환하여 C_{2n}의 점군을 갖는 구조를 사용하였다.

그림의 왼쪽에는 앞의 설명에서와 마찬가지로 금 속토막에 대한 여섯 개의 원자가 재도함수를 D_{2h} 대칭의 기호를 사용하여 xy 평면에 표시하였다. 3

1994, Vol. 38, No. 1

화합물에서 Ti-Ti 결합길이가 2 화합물에서 보다 중가함으로 금속토막 궤도함수의 에너지 순서에 약 간외 변화가 있다. 오른쪽에는 SiH₃ 흔성궤도의 두 가지 조합이다. 낮은 에너지에 있는 SiH₃ 부분의 a_s는 금속의 b_{le}와 2a_s가 상호작용하여 전자가 채워져 있는 결합성 la_s (13)와 비교적 높은 에너지 상태에 두 개의 분자궤도함수를 형성한다.



SiH₃ 혼성궤도의 out-of-phase 조합으로 이루어진 bu는 금속의 1b2m, b3m 그리고 2b2m와 작용하여 1bm 30,, 40, 및 에너지가 매우 높아 그림에 표시안한 분자궤도함수 등을 형성한다. 결합성 분자궤도함수 인 1bu는 14와 같이 Ti-Si의 σ 결합에 해당된다. 이 전자구조에서 HOMO에 해당하는 2b,,는 급속성질을 약 85% 포함하고 있다. 그림에서는 Ti 금속과 bridged H 원자와의 상호작용이 명확하게 나타나지 않 았지만 Ti-H 사이의 overlap population 값은 0.2600 으로 비교적 약한 결합이 존재할 것으로 예상된다. 전반적으로 Ti 금속들을 포함하여 같은 평면에 존 재하는 원소들 사이의 overlap population 값들은 2 화합물에서 계산된 것과 비슷한 경향을 보여주고 있다. 즉 Si-H,의 값은 Si-H,에 비해 약 35% 정도가 감소함으로 Si-H, 결합의 약화를 보아 σ 결합이 금속에 배위함으로 전자결핍분자를 안정하게 만든 다.

결 론

Titanocene 촉매를 사용하여 유기규소화합물의 중합반응에서 나타나는 3가지의 중간체들에 대한 전 자구조를 규명하였다. Ti-silylene 화합물인 Cp₂Ti = SiH₂는 SiH₂ 부분이 7과 같이 지면상에 존재하는 것이 안정한 상태이고 C₂, 대칭을 갖는 분자구조보 다는 변형된 Cs 구조가 HOMO와 LUMO의 반발력 에 의해 안정화를 이룬다. 또한 SiH₂의 회전에너지는 약 14 kcal/mol로 계산되었다. H 원자가 bridging된

Table 2. Parameters used in the extended Hückel calculations

Atom	Orbital	H _ë (eV)	ξ1	ξ₂	C ₁ "	C2 ⁴
— Ti	3đ	- 10.81	4.55	1.40	0.4206	0.7839
	4 s	-9.97	1.075			
	4p	- 5.44	0.675			
Si	3s	-17.30	1.383			
	Зр	-9.20	1.383			
С	2s	-21.40	1.625			
	2р	- 11.40	1.625			
Н	1s	13.60	1.30			

"Slater-type orbital exponents. Contraction coefficients used in the double zeta expansion.

2와 3 화합물에 대해서 전자구조를 통하여 결합특 성을 규명하였고 Ti 금속이 Si-H의 σ 결합과 작용 함으로 전자결핍현상을 안정화시킬 가능성을 연구 하였다.

Appendix

본 연구에서 수행된 모든 계산은 변형된 Wolfsberg-Helmholz 공식을⁹ 사용한 extended Hückel 방법을¹⁰ 사용하였다. *Table* 2에 사용된 원소들의 파리미터 값들이¹¹ 주어졌다. 계산에 사용된 구조는 다음과 같다. Ti-C(Cp), 2.38 Å; C-C, 1.42 Å; C-H, 1.09 Å; 1 화합물에서 Ti-Si, 2.43 Å; 2와 3에서 Ti-Si, 2.60 Å; Si-H, 1.47 Å; Si-H_b, 1.76 Å; Ti-H_b, 1.76 Å; Cp-Ti-Cp, 131°.

본 연구는 1991~1994년도 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어진 것이며 이에 감사를 드립 니다.

인 용 문 현

 (a) Tilley, T. D. The Chemistry of Organic Silicon Compounds; Patai, S.; Rappoport, Z., Ed.; Wiley: New York, U. S. A., 1989; p 1415; (b) Tilley, T. D. Comments Inorg. Chem. 1990, 10, 49; (c) Zybill, C.; Wilkinson, D. L.; Leis, C.; Müller, G. Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1989, 28, 203.

- (a) Olah, G. A.; Field, L. D. Organometallics 1982,
 1, 1485; (b) Tolman, C. A.; English, A. D.; Manzer,
 L. E. Inorg. Chem. 1975, 14, 2353; (c) Strauss,
 D. A.; Tilley, T. D. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109,
 5872; (d) Corey, J. Y.; Zhu, X-H.; Organometallics
 1992, 11, 672; (e) Li, H.; Gauvin, F.; Harrod, J.
 F. Organometallics 1993, 12, 575.
- (a) Aitken, C.; Harrod, J. F.; Samuel, E. J. Organomet. Chem. 1985, 279, C11; (b) Aitken, C.; Harrod, J. F.; Samuel, E. J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 4059; (c) Harrod, J. F.; Yun, S. S. Organometallics 1987, 6, 1381; (d) Aitken, C.; Harrod, J. F.; Gill, U. S. Can. J. Chem. 1987, 65, 1804; (e) Aitken, C.; Barry, J.; Gauvin, G.; Harrod, J. F.; Malek, A.; Rousseau, D. Organometallics 1989, 8, 1732; (f) Harrod, J. F.; Ziegler, T.; Tschinke, V. Organometallics 1990, 9, 897.
- (a) Petersen, J. L.; Lichtenberger, D. L.; Fenske, R. F.; Hall, M. B. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 6433;
 (b) Lauher, J. W.; Hoffmann, R. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 1729;
 (c) Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M-H. Orbital Interactions in Chemistry; Wiley: New York, 1985;
 (d) Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Hofmann, P.; Stauffert, P.; Hoffmann, R. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 4440.
- 5. Harrod, J. F. ACS Symp. Ser. 1988, No. 360, 8.
- Straus, D. A.; Zhang, C.; Quimbita, G. E.; Grumbine, S. D.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold,
 A. L.; Geib, S. J. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 2673.
- Holton, J.; Lappert, M. F.; Ballard, G. D. H.; Pearce, R.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. J. Chem. Soc. 1979, 54.
- Well, A. F. Structural Inorganic Chemistry; 5th Ed.; Clarendon Press: Oxford, 1984; p 1288.
- Ammeter, J. H.; Bürgi, H. B.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 3686.
- Hoffmann, R. J. Chem. Phys. 1963, 39, 1397.; Hoffmann, R.; Lipscomb, W. N. *ibid.* 1962, 36, 2179; 1962, 37, 2872.
- (a) Lauher, J. W., Hoffmann, R. J. Am. Chem. Soc.
 1976, 98, 1729; (b) Zheng, C.; Hoffmann, R. Inorg. Chem. 1989, 28, 1074.