

특이한 Silyltitanocene 화합물의 전자구조

安秉珏 · 姜聖權* · 尹錫丞

충남대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 10. 13 접수)

Electronic Structures of Unusual Silyltitanocene Complexes

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

Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

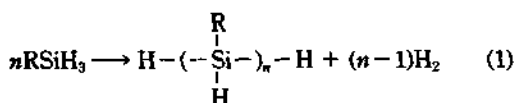
(Received October 13, 1993)

요 약. 유기규소 중합반응에서 나타나는 중간체 $Cp_2TiSiHPh$ (1), $[Cp_2Ti]_2[\mu-HSi(HPh)][\mu-H]$ (2) 그리고 $[Cp_2TiSiH_2Ph]_2$ (3) 화합물들의 전자구조를 EHT 방법으로 연구하였다. 1 화합물의 안정한 구조는 C_s 로 변형된 형태이고 SiH_2 의 회전에너지는 약 14 kcal/mol로 나타났다. 전자결핍분자인 2와 3 화합물의 결합특성을 전자구조를 통하여 규명하였다. 또한 Ti 금속이 Si-H의 σ 결합과 작용할 가능성을 설명하였다.

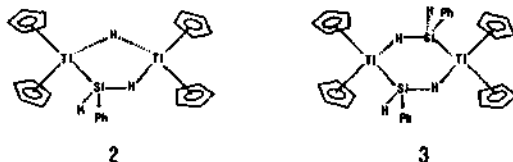
ABSTRACT. Molecular orbital calculations at the extended Hückel level have been carried out for $Cp_2TiSiHPh$ (1), $[Cp_2Ti]_2[\mu-HSi(HPh)][\mu-H]$ (2), and $[Cp_2TiSiH_2Ph]_2$ (3) complexes which are important intermediates in organosilane polymerization. Stable geometry of complex 1 is not C_{2v} but C_s symmetry and the rotational energy barrier of SiH_2 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

규소화합물 반응에서 촉매로서의 전이금속화합물들에 대한 연구는 많이 진행되고 있으나 아직도 금속과 규소결합에 대한 연구는 미비한 상태이다. 전이금속화합물에서 규소부분의 역할을 규명하기 위하여 새로운 화합물들에 대한 합성, 반응 메커니즘 및 반응성들에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다¹. 초창기에는 비교적 합성의 용이함으로 전자들이 많은 전이금속-규소 화합물들이 주류를 이루었으나 최근에는 4, 5족 전이금속을 사용한 유기규소 화합물의 탈수소화반응에서의 촉매 역할 또는 carbene, carbyne 규소유사체 화합물들에 대한 연구가 많이 진행되고 있다². 본 연구에서는 titanocene 촉매에서 일차 유기규소의 중합반응과정인 식 (1)에 나타나는 중간체들이 연구대상물이다.



이전의 연구결과에서 제시된 것처럼 유기규소 중합반응에서 나타나는 여러 가지 중간체 중 $Cp_2TiSiHPh$ (1), $[Cp_2Ti]_2[\mu-HSi(HPh)][\mu-H]$ (2), 그리고 $[Cp_2TiSiH_2Ph]_2$ (3) 등이 촉매반응에서 중요한 역할을 하고 이 화합물들 중 2와 3의 X-ray 결정구조는 다음과 같다³.



이 화합물들은 전자결핍현상을 띠고 있으며 두 종류의 H 원자가 bridged된 형태로 특이한 분자구조를 형성하고 있다. 본 연구에서는 이 중간체들의 전자구조를 자세히 연구하여 촉매반응의 메커니즘 연구에 도움이 되고자 한다. 전자구조를 규명하기 위한 계산방법으로 semi-empirical 방법인 Extended Hückel(EH)을 사용하였고 연구에 이용된 para-

meters와 구조에 대한 데이터는 Appendix에 주어졌다.

결과 및 고찰

C_{2v} , Cp_2M 토막 궤도함수. C_{2v} , Cp_2M 토막에 대한 전자구조는 여러 가지 방법으로⁴ 유도가 되었으므로 여기서는 본 논문에서 주로 사용될 중요한 특징만 간단히 설명하였다. Fig. 1에 원자가 궤도함수인 5개의 금속 d 궤도함수를 보여준다. 낮은 에너지에 있는 $1a_1$ 은 주어진 직각좌표를 사용하여 4에서 보여주는 것같이 d 궤도함수인 x^2-y^2 과 z^2 이 서로 혼합되어 형성되었다.

b_2 는 주로 xy 궤도함수로 약간의 p_x 가 혼성되고 있고 $2a_1$ 은 5에서 보는 바와 같이 d 궤도함수인 x^2-y^2 과 z^2 이 혼성된 상태에서 약간의 s 궤도함수가 포함되어 있다. 이 $2a_1$ 은 리간드가 비어있는 방향으로 혼성화가 형성되어 이 방향으로 생성되는 리간드와 큰 작용을 한다. 많은 Cp_2ML_n 화합물에서 L 리간드들은 Fig. 1에 표시된 좌표에서 xy 면에 존재한다. 따라서 이 토막 궤도함수들을 응용하기 위한 편리한 방법은 6에 표시한 것같이 xy 면에 투영한 형태이다.

Cp_2TiSiH_2 (I) 화합물의 전자구조. Titanocene

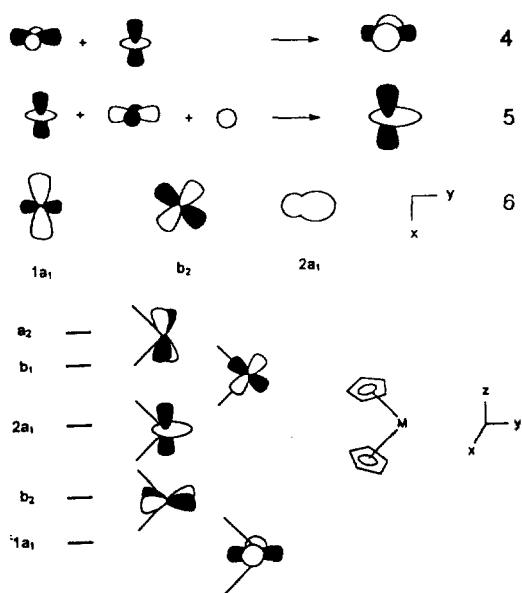
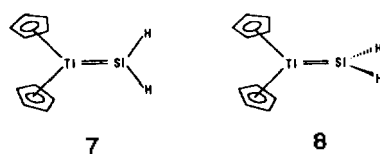


Fig. 1. The valence orbitals of C_{2v} , Cp_2M fragment.

착화합물을 촉매로 한 Phenylsilane 중합반응의 반응메카니즘에서 가장 중요한 중간체로 제시된 것 중의 하나는 $Cp_2Ti=SiHPh$ 이다.⁵ 전이금속-silylene 착화합물은 아직 생소한 것으로 비교적 최근에 ruthenium 화합물이 알려진 바가 있다.⁶ 본 연구에서는 촉매 반응의 중간체로 알려진 1의 전자구조를 규명하기 위하여 Ph기를 H로 치환한 모델화합물, $Cp_2Ti-SiH_2$ 를 사용하였다. SiH_2 의 배향에 따라 7과 8의 두 가지 형태가 존재하고 이것들의 분자궤도함수를 형성하는 상호작용이 Fig. 2에 주어졌다.



중앙에는 앞에서 기술한 C_{2v} , Cp_2Ti 토막에 대한 다섯 개의 d 궤도함수들이 주어졌다. Ti 금속의 산화상태는 +2가로 d^2 에 해당함으로 가장 낮은 에너지를 지닌 $1a_1$ 에 두 개의 전자가 채워져 있다. 그림의 가장 왼쪽과 오른쪽에는 SiH_2 의 중요한 2개의 궤도함수가 있다. a_1 대칭을 지닌 궤도함수는 그림에 있는 좌표로 p_y 와 s가 혼성된 것이고 b_1 또는 b_2 로 명시된

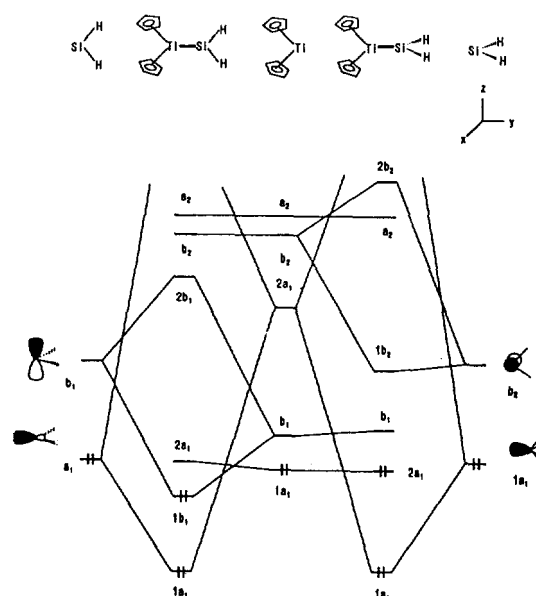
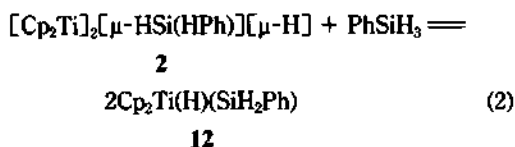


Fig. 2. Interaction diagram for 7 (left) and 8 (right) conformations in Cp_2TiSiH_2 complex. The orbitals are drawn in the xy plane.

$Cp_2Ti(CH_3)_2$ 를 촉매로 하여 $PhSiH_3$ 의 탈수소화 중합반응에서 **2** 화합물은 중간체로 형성된다. 이것은 식 (2)와 같이 pseudo-equilibrium 상태로 존재한다는 것이 우리의 속도론적 연구로 밝혀진 바가 있다^{3c)}.



여기서 나타나는 titanium(IV)silylhydride, **12**는 SiH_2R 에서 α -hydride의 제거로 앞에서 설명한 $Cp_2Ti=SiHR$ 화합물을 형성하고 Ti-Si 결합 사이에 silylene의 삼입이 되풀이되어 Si-Si 결합을 형성하는 중합반응이 일어난다. C-H-M 형태의 화합물은⁷ 밝혀진 바가 있지만 Si-H-X(X=어떤 형태의 원소) 형태의 결합은 아직 생소한 것으로 전자결핍과 리간드의 부족인 경우에 형성될 것으로 추측된다. **2** 화합물에 대한 궤도함수의 상호작용에 Fig. 4에 주

어졌다.

그림의 왼쪽은 $D_{2h}[Cp_2Ti]_2^{2+}$ 토막의 중요한 원자가궤도함수들로 **6**에 있는 세 개의 궤도함수들을 in-phase와 out-of-phase 조합으로 형성되었다. 오른쪽에는 $[\mu-HSiH_2][\mu-H]^{2-}$ 토막에 관한 것으로 낮은 에너지에 bridged H의 s 궤도함수와 약간 높은 에너지에 SiH_3 의 s와 p의 혼성궤도함수가 존재한다. 계산에 사용된 모델 화합물은 C_s 대칭을 가지므로 궤도함수들간에 복잡한 상호작용이 존재한다. 그러나 Fig. 4에서는 중요한 작용만 요약하여 표시했다. 수소원자의 s 궤도함수인 $1a'$ 은 금속의 b_{3u} 와 강한 작용을 하여 안정한 결합성 분자궤도함수인 $1a'$ 을 형성한다. 또한 Si의 혼성궤도함수인 $2a'$ 도 역시 금속의 b_{3u} 와 작용하여 결합성 $2a'$ 과 반결합성 $6a'$ 을 형성한다. 이 두 작용이 **2** 화합물을 안정화시키는 주요 요인이다. HOMO에 해당하는 $3a'$ 은 대부분 금속 a_g 의 nonbonding 형태로 약 93%의 금속토막 성격을 띠고 있다. LUMO인 $4a'$ 은 금속토막의 b_{2u} 와 b_{1g} 가 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 원자들 번호의 정의와 함께 요약하였다.

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

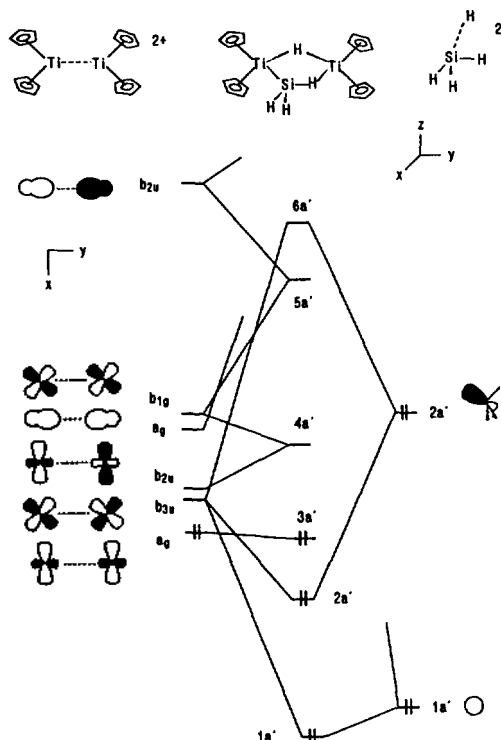


Fig. 4. Interaction diagram for $[Cp_2Ti]_2[\mu-HSiH_2][\mu-H]$ complex. The orbitals are sketched in the xy plane.

Table 1. Reduced overlap populations between each atoms in $[Cp_2Ti]_2[\mu-HSiH_2][\mu-H]$ complexes

Ti ₁ -Ti ₂	0.0981	Si-H _{b'}	0.0126
Ti ₁ -Si	0.4459	Si-H _{b''}	0.4613
Ti ₂ -Si	0.1769	Si-H ₁	0.7485
Ti ₁ -H _{b'}	0.2890		
Ti ₂ -H _{b'}	0.2879		
Ti ₂ -H _{b''}	0.2929		

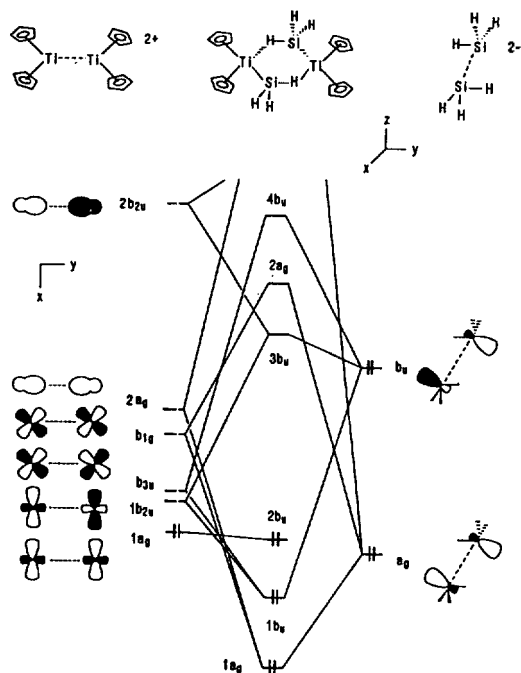


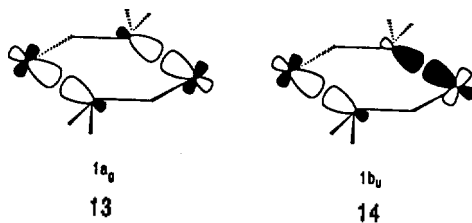
Fig. 5. An orbital interaction diagram for $[Cp_2TiSiH_3]_2$ complex. The orbitals are sketched in the xy plane.

Ti-Ti 결합길이는 3.461 Å으로 Ti 금속반지름인 1.47 Å의 2배보다 길게 나타나고 있다. Ti_2-Si 간의 값은 0.1769로 Ti_1-Si 보다는 작지만 비교적 큰 상호작용이 있음을 시사하고, 또한 $Si-H_b$ 의 0.4613은 $Si-H_1$ 의 0.7485보다 크게 감소한 결과는 결합의 약화를 의미한다. 이와 같은 현상은 J. Harrod 교수에³⁰⁾ 의해 제안된 Ti 금속이 Si-H의 σ 결합과 작용하여 Si-H 결합을 약화시킨다는 생각을 뒷받침하는 좋은 결과이다.

$[Cp_2TiSiH_2Ph]_2$ (3)의 전자구조. 촉매반응에 의한 Silane의 중합반응과정에서 생성되는 $[Cp_2TiSiH_2Ph]_2$ 화합물은 SiH_2Ph 그룹 2개가 Ti 금속 사이에 bridging되어 있는 형태이다. 3 화합물은 SiH_2Ph 분자 하나가 떨어져서 쉽게 2 화합물을 형성한다. 이 화합물의 전자구조는 Fig. 5에 주어졌다. 본 연구에서 사용된 모델은 Ph를 H로 치환하여 C_{2h} 의 점군을 갖는 구조를 사용하였다.

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

화합물에서 Ti-Ti 결합길이가 2 화합물에서 보다 증가함으로 금속토막 궤도함수의 에너지 순서에 약간의 변화가 있다. 오른쪽에는 SiH_3 혼성궤도의 두 가지 조합이다. 낮은 에너지에 있는 SiH_3 부분의 a_g 는 금속의 b_{1g} 와 $2a_g$ 가 상호작용하여 전자가 채워져 있는 결합성 $1a_g$ (13)와 비교적 높은 에너지 상태에 두 개의 분자궤도함수를 형성한다.



SiH_3 혼성궤도의 out-of-phase 조합으로 이루어진 b_u 는 금속의 $1b_{2u}$, b_{3u} 그리고 $2b_{2u}$ 와 작용하여 $1b_u$, $3b_u$, $4b_u$ 및 에너지가 매우 높아 그림에 표시안한 분자궤도함수 등을 형성한다. 결합성 분자궤도함수인 $1b_u$ 는 14와 같이 Ti-Si의 σ 결합에 해당된다. 이 전자구조에서 HOMO에 해당하는 $2b_u$ 는 금속성질을 약 85% 포함하고 있다. 그림에서는 Ti 금속과 bridged H 원자와의 상호작용이 명확하게 나타나지 않았지만 Ti-H 사이의 overlap population 값은 0.2600으로 비교적 약한 결합이 존재할 것으로 예상된다. 전반적으로 Ti 금속들을 포함하여 같은 평면에 존재하는 원소들 사이의 overlap population 값들은 2 화합물에서 계산된 것과 비슷한 경향을 보여주고 있다. 즉 $Si-H_b$ 의 값은 $Si-H_1$ 에 비해 약 35% 정도가 감소함으로 $Si-H_b$ 결합의 약화를 보아 σ 결합이 금속에 배위함으로 전자결핍분자를 안정하게 만든다.

결론

Titanocene 촉매를 사용하여 유기규소화합물의 중합반응에서 나타나는 3가지의 중간체들에 대한 전자구조를 규명하였다. Ti-silylene 화합물인 $Cp_2Ti=SiH_2$ 는 SiH_2 부분이 7과 같이 지면상에 존재하는 것이 안정한 상태이고 C_{2v} 대칭을 갖는 분자구조보다는 변형된 C_s 구조가 HOMO와 LUMO의 반발력에 의해 안정화를 이룬다. 또한 SiH_2 의 회전에너지는 약 14 kcal/mol로 계산되었다. H 원자가 bridging된

Table 2. Parameters used in the extended Hückel calculations

Atom	Orbital	H_0 (eV)	ξ_1	ξ_2	C_1^*	C_2^*
Ti	3d	-10.81	4.55	1.40	0.4206	0.7839
	4s	-9.97	1.075			
	4p	-5.44	0.675			
Si	3s	-17.30	1.383			
	3p	-9.20	1.383			
C	2s	-21.40	1.625			
	2p	-11.40	1.625			
H	1s	-13.60	1.30			

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

2와 3 화합물에 대해서 전자구조를 통하여 결합특성을 규명하였고 Ti 금속이 Si-H의 σ 결합과 작용함으로 전자결핍현상을 안정화시킬 가능성을 연구하였다.

Appendix

본 연구에서 수행된 모든 계산은 변형된 Wolfsberg-Helmholz 공식⁹ 사용한 extended Hückel 방법을¹⁰ 사용하였다. Table 2에 사용된 원소들의 파라미터 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_a, 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 드립니다.

인용문헌

- (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) Zybilla, 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.
- 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.