

전이금속의 Carbene 착물에 대한 이론적 연구 (반응성, 전자구조, Diels-Alder 반응)

朴聖珪* · 金一斗 · 金俊泰 · 金成鉉 · 崔昌鎭† · 全容求‡

조선대학교 자연과학대학 화학과

†원광대학교 자연과학대학 화학과

‡국방과학연구소

(1991. 5. 9 접수)

Theoretical Studies of Transition Metal Carbene Complexes (Reactivities, Electronic Structures, and Diels-Alder Reaction)

Seong-Kyu Park*, Ill-Doo Kim, Joon-Tae Kim, Sung-Hyun 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, Daejeon 300-600, Korea

(Received May 9, 1991)

요 약. 크롬이음, 몰리브덴음, 텅스텐의 carbene 착물인 $(CO)_5Cr=CCHCH_2(XCH_3)$, $(CO)_5Mo=CCHCH_2(XCH_3)$, $(CO)_5W=CCHCH_2(XCH_3)$ 에 대해서 확장된 Hückel 방법으로 계산하여 이들의 전자구조와 반응성 등을 고찰하였다. fragment들의 궤도함수 상관도로부터 $M=Ccarb$ 이중결합의 특성을 알 수 있다. $M=Ccarb$ 이중결합의 σ 결합은 carbene의 HOMO로부터 $(CO)_5M$ 의 LUMO로 전자가 이동하므로 형성되고 π 결합은 전이금속의 축퇴된 $d\pi$ 궤도함수로부터 carbene의 LUMO로 전자가 역이동하므로서 형성된다. $M=Ccarb$ 결합에서 전하분극은 Mo, W-착물에 대해서 M쪽이 더욱 양으로 계산되었다. 화학적 또는 물리적 성질은 carbene 탄소원자의 양전하에 의하여 결정되며 carbene 탄소원자의 친전자적 반응성은 전하에 의해서가 아니라 frontier orbital의 LUMO에 의해서 지배받는다.

ABSTRACT. Electronic structures and reactivities of the chromium, molybdenum, and tungsten carbene complexes, $(CO)_5Cr=CCHCH_2(XCH_3)$, $(CO)_5Mo=CCHCH_2(XCH_3)$, and $(CO)_5W=CCHCH_2(XCH_3)$, are studied by means of Extended Hückel calculations. The origin of the $M=Ccarb$ double bond is clarified from the diagram of the orbital correlation with the fragment orbitals. The σ bond of the $M=Ccarb$ double bond is formed by the electron transfer interaction from the HOMO of the carbene to the LUMO of the $(CO)_5M$. The π bond is formed through the back-transfer of electrons from one of the degenerated $d\pi$ orbitals to the LUMO of the carbene. The polarization of charge of the $M=Ccarb$ bond is calculated to be $\overset{+}{M}=\overset{-}{C}carb$ for Mo, and W carbenes. The chemical and physical properties of these complexes are resulted from an appreciable positive charge on the carbene carbon. The electrophilic reactivity of the carbene carbon is not charge controlled, but is controlled by the frontier orbital, LUMO.

서 론

전이금속 carbene 착물 $[(CO)_5M=C(X)Y]$ 을 Fischer와 Massböley¹⁾ 합성한 이후 많은 연구자들이

분광학적 방법으로 이 착물의 구조와 반응성을 연구하였다²⁾. 이들의 연구결과를 보면 carbene 탄소 원자는 비어있는 p -궤도함수를 가지고 있으므로

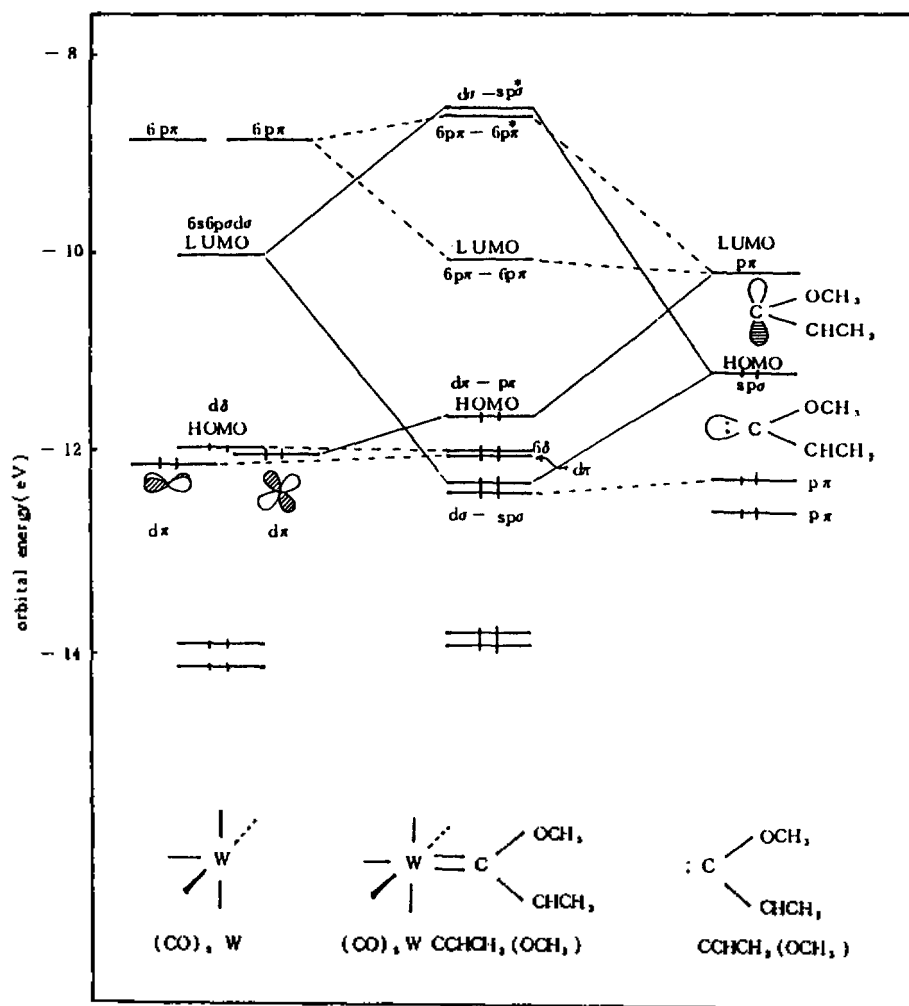


Fig. 2. Correlation Diagram of Orbital Interaction for $(\text{CO})_5\text{MO}=\text{CCHCH}_2(\text{OCH}_3)$.

반응성-frontier controlled. Fischer형 전이금속의 carbene 착물의 carbene 탄소원자는 Scheme 1과 같이 친전자적 중심이므로 친핵시약에 의해 쉽게 공격받는 친핵성반응을 한다. 대부분의 Fischer형 전이금속의 carbene 착물의 반응에서 첫단계에서는 carbene 탄소원자에 친핵시약이 공격하고 두번째 단계에서는 친핵시약이 carbene 리간드가 보존되면서 착물에 있는 CO와 치환한다고 보고한 바 있다⁸. Table 2에서 보면 carbene 탄소원자의 알짜전하는 양으로 Table 1에서 보면 Cr원자를 제외한 Mo, W 원자는 carbene 탄소원자보다 더욱 크게 양으로 하전되어 있으므로 carbene 탄소의 전하로 반응성을 해석하는 것이 무의미하게 생각된다.

Fukui 등은 친전자성반응이나 친핵성반응의 가장 큰 특징은 반응물 분자의 HOMO와 LUMO에 의해서 반응이 지배되는데 친핵성반응에서는 반응분자의 LUMO에 의해서 지배받고 LUMO에서도 원자궤도함수의 계수가 큰 곳이 반응자리가 된다고 하였다¹⁷. Table 4에서 보면 $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CCHCH}_2(\text{OCH}_3)$ 에서는 carbene 탄소의 LUMO에서 $p\pi$ 원자궤도함수의 계수가 가장 큰 0.666이 반응자리라고 생각되며 Cr-착물에서 LUMO의 궤도함수에너지는 HOMO 에너지보다 1.93 eV 높은 -10.089 eV로 계산되었다. LUMO는 carbene 탄소원자에 편재화되어 있는 carbene 탄소원자의 $2p_z$ 궤도함수가 LUMO's의 주요 성분이라고 생각된다. 그러므로 Block 등³이 지적한

Table 6. Orbital Energies and AO Coefficients of MO's of $(CO)_5Mo=CCHCH_2(OCH_3)$

	: CCHCH ₂ (OCH ₃)		degenerate next HOMO	$(CO)_5W$ HOMO(δ)	$(CO)_5W=CCHCH_2(OCH_3)$		
	HOHO($n\sigma$)	LUMO(π)			LUMO($n\sigma$)	HOMO($n\sigma$)	LUMO(π)
E, eV	-11.332	-10.465	-12.014	-12.014	-10.036	-11.850	-10.193
W							
6s			0.000	0.000	0.145	0.025	0.000
p_x			0.000	0.000	-0.250	0.057	0.000
p_y			0.018	-0.018	0.000	0.035	0.000
p_z			0.018	0.018	0.000	0.000	0.036
5d _{z²}			0.000	0.000	0.334	0.066	-0.000
$d_{x^2-y^2}$			0.000	0.000	-0.193	-0.044	0.000
d_{xy}			0.448	0.444	0.000	0.586	0.000
d_{xz}			0.444	-0.448	0.000	0.000	0.154
d_{yz}			0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
C Carbene							
2s	0.266	0.000				0.024	0.000
p_x	0.824	0.000				0.196	0.000
p_y	0.184	0.000				0.089	0.000
p_z	0.000	0.721				0.000	-0.669

것과 같이 carbene 탄소원자가 친핵성 공격을 받는 것은 착물의 LUMO가 공간적으로 편재화되어 있으며 LUMO에너지의 분리 때문이라고 설명할 수 있다.

이상의 논의에서 볼때 $(CO)_5Cr=CCHCH_2(OCH_3)$ 의 친핵성반응은 전하에 의해서가 아니라 frontier orbital에 의해서 지배된다고 할 수 있다. Table 5와 6을 보면 Mo-착물과 W-착물의 LUMO에너지는 각각 -10.130, -10.193 eV이고 carbene 탄소원자의 $p\pi$ AO계수가 각각 0.661, 0.669로 계산되었다. 각 착물에서 LUMO에너지가 거의 비슷하기 때문에 친핵성공격을 받을 때 반응성이 거의 비슷하며 Cr-착물과 같은 반응성이 있다고 생각한다.

Diels-Alder 고리열기반응. Table 7에는 치환-1,3-butadiene에 대해서 EHT MO방법으로 계산한 AO 계수와 HOMO, LUMO에너지를 Table 8에는 methyl acrylate와 전이금속의 carbene 착물에 대해 계산한 HOMO, LUMO에너지와 AO계수를 나타내었다. methyl acrylate의 LUMO계수가 크게 분극되었지만 methyl acrylate의 O 대신에 $(CO)_5Cr$, $(CO)_5Mo$, $(CO)_5W$ 로 치환되면 LUMO 계수인 C₁과 C₂의 계수가 Scheme 4와 같이 더욱 크게 분극된다. LUMO에너지도 methyl acrylate의 O 대신에 전이금속의 fragment로 치환되면 상당히 낮아짐을 볼

수 있다. dienophile인 전이금속의 carbene 착물의 LUMO에너지가 낮아져 diene HOMO-dienophile LUMO 상호작용이 지배하는 normal electron demand reaction으로 진행되며 반응성과 배향성이 훨씬 증가한다고 생각된다. 두 반응에 대한 frontier orbital의 HOMO와 LUMO 상호작용만을 고려한 FMO 상호작용 에너지¹⁸와 Sustmann¹⁹과 Rousseau 등²⁰이 제안한 안정화에너지 ΔE 등을 고려할 때 전이금속의 carbene 착물에 대한 Diels-Alder 반응의 반응성은 전이금속 carbene 착물의 LUMO에 의해서 지배되며 Cr-착물, Mo-착물, W-착물로 갈수록 반응성이 더욱 증대되고 입체배향성도 증가되리라 생각된다.

Table 9에는 substituted-1,3-butadiene과 전이금속 carbene 착물과의 Diels-Alder 반응의 실험값²¹을 Table 10에는 cyclopentadiene과의 Diels-Alder 반응의 결과를 나타내었다. 이 표에서 알 수 있는 것처럼 methyl acrylate의 반응에서는 54%의 수율을 얻는데 무려 7개월간의 반응기간이 소요되었는데 Lewis산 촉매반응에서 50%의 수율을 얻는데 3시간이 소요되었다. 이러한 사실은 Lewis산 촉매반응에서 산이 dienophile과 착물을 만들어 LUMO의 에너지를 감소시켜 주기 때문이다. 그러나 Cr-carbene 착물에서는 70%의 수율에 3시간, Mo-carbene 착물에서는

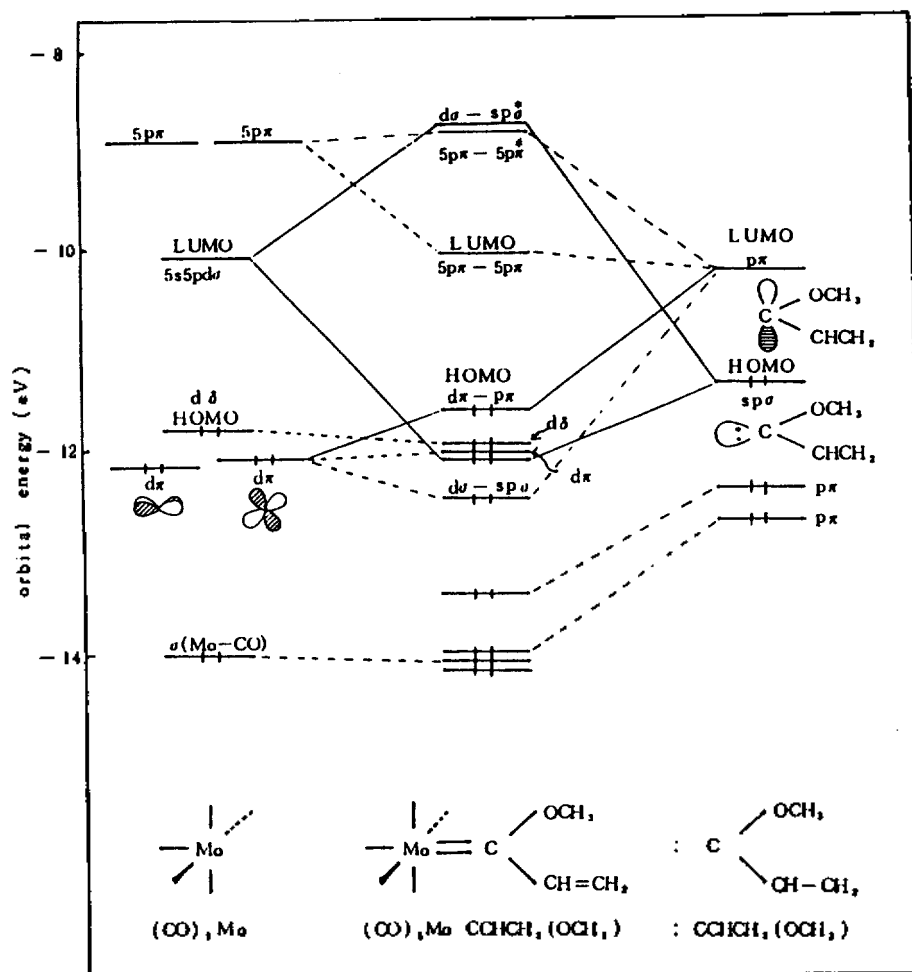
Fig. 3. Correlation Diagram of Orbital Interaction for $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CCHCH}_2(\text{OCH}_3)$.

Table 7. Frontier Orbital Energies(eV) and AO Coefficients of substituted 1,3-Butadienes

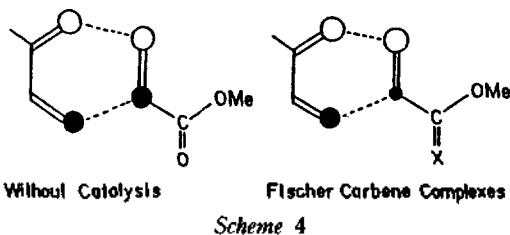
R ₁	R ₂	R ₃	HOMO			LUMO		
			C ₁	C ₄	energy, eV	C ₁	C ₄	energy, eV
H	H	H	0.540	-0.540	-12.545	0.638	0.638	-9.127
H	H	CH ₃	0.593	-0.498	-12.448	0.606	0.655	-9.081
CH ₃	H	H	0.529	-0.552	-12.375	0.647	0.637	-9.024
-CH ₂ -	H	H	0.557	-0.557	-12.255	0.644	0.644	-8.889

61%의 수율에 1시간 W-carbene 착물에서는 87%의 수율에 2시간이 소요되므로 Diels-Alder 고리첨가

반응에서 전이금속 carbene 착물을 dienophile로 반응시키는 것이 Lewis산 촉매반응보다도 반응성이

Table 8. Frontier Orbital Energies(eV) and AO Coefficients of Carbene Complexes

X	HOMO			LUMO		
	C ₁	C ₂	energy	C ₁	C ₂	energy
O	0.539	0.613	-12.205	0.713	-0.334	-9.724
Cr(CO) ₅	0.274	0.193	-12.019	0.649	-0.208	-10.089
Mo(CO) ₅	0.265	0.144	-11.729	0.637	-0.193	-10.130
W(CO) ₅	0.255	0.151	-11.850	0.638	-0.177	-10.193



더욱 증대된다는 사실을 알 수 있다. cyclopentadiene의 Diels-Alder 고리첨가반응에서도 무촉매반응에서는 7.5시간이 소요되는데 산촉매반응에서는 1시간이 소요되었다. 반면에 전이금속 carbene 착물을 사용하였을 때에는 반응시간이 훨씬 단축되어 Cr-착물에서나 W-착물에서 3분이 소요되었다. 이러한 사실은 확장 Hückel 방법으로 계산한 자료를 FMO 이론으로 해석한 결과와 잘 일치한다.

다음에는 Diels-Alder 고리첨가반응의 입체배향성에 대해서 고찰하여 보자. Table 9에서 보는 바와 같이 methyl acrylate의 C₁계수가 C₂계수보다 크게 분극되었는데 Cr-carbene 착물에서는 분극의 정도가 더욱 크고 Mo-, W-carbene 착물로 갈수록 더욱 더 크게 분극되는 것을 볼 수 있다. 계수가 큰 것끼리 상호작용할 때 안정화에너지가 증대된다는 사실로부터 본 반응에서 생성되는 이성체의 배향성은 전이금속 carbene 착물의 LUMO계수에 의해서 결정되며 methyl acrylate보다 전이금속의 carbene 착물에서 더욱 좋은 배향성을 예측할 수 있다. substituted-1,3-butadiene과의 Diels-Alder 고리첨가반응에서는 주 배향체가 모두 para 이성체로 예측된다. Table 9과 10에서 보는 것처럼 methyl acrylate의

Table 9. Regioisomer Ratios of the Diels-Alder Reactions between Fischer Carbene Complexes with Isoprene

dienophile X	catalyst	time	Yield%	A/B
0		7 month	54	70 : 30
0	AlCl ₃	3 h	50	95 : 5
Cr(CO) ₅		3 h	70	92 : 8
Mo(CO) ₅		1 h	61	94 : 6
W(CO) ₅		2 h	87	91 : 9

Table 10. Stereoselectivity with Cyclopentadiene

dienophile X	catalyst	temp. °C	time	C/D
0		30	7.5 h	78 : 22
0	AlCl ₃	20	1.0 h	94 : 6
Cr(CO) ₅		25	3 min	94 : 6
W(CO) ₅		25	3 min	93 : 7

반응에서는 para : meta 이성체의 비가 70 : 30인데 Lewis산 촉매반응에서는 계수의 분극을 증대시키고 LUMO에너지도 감소시켜 계수가 큰 것끼리 상호작용을 하게 되므로 이성체의 비가 95 : 5로 증가되었다. dienophile에 전이금속의 carbene 착물인 반응에서는 para : meta 이성체의 비가 각각 92 : 8, 94 : 6, 91 : 9로 배향성의 증가를 볼 수 있다.

cyclopentadiene과의 Diels-Alder 고리첨가반응에서도 Table 10에서 본 것처럼 주 배향체는 endo형이고 무촉매반응에서는 endo형 : exo형의 비가 78 : 22인데 비해서 Lewis산 촉매반응에서는 94 : 6으로 전이금속의 carbene 착물의 Diels-Alder 고리첨가반응에서는 94 : 6, 93 : 7로 입체배향성이 증가된 것을 알 수 있다. 이러한 실험결과는 FMO 이론으로 예측한 결과와 좋은 일치를 보이고 있다. 이상의 결과로부터 Diels-Alder 고리첨가반응의 반응성과 배향성은 FMO 이론으로 예측이 가능함을 알 수 있으며 전이금속의 carbene 착물을 반응물로 사용

하여 우리가 원하는 유기금속화합물을 합성하는데 Diels-Alder 고리첨가반응을 상당히 유리한 도구로 사용할 수 있다.

결 론

Fischer형 carbene 착물인 $(CO)_5Cr=CCHCH_2$ (XCH_3)에서는 $Cr=C$ 와 같이 Cr은 음으로 carbene 탄소는 양으로 하전되어 있어 carbene 탄소가 친전자반응의 중심으로 작용한다고 생각한다. 그러나 Mo-착물이나 W-착물에서는 fragment보다 금속의 전하는 감소되고 carbene 탄소의 전하는 증가되었으며 X의 전기음성도 값이 증가할수록 금속의 전하는 감소되고 carbene 탄소의 전하는 증가하였다.

$M=Ccarb$ 에서 σ 결합은 carbene HOMO- $(CO)_5M$ LUMO 상호작용으로 이루어지며 carbene 탄소의 고립전자쌍이 금속으로 이동하는 σ -이동이고 π 결합은 금속의 축퇴된 1개의 $d\pi$ HOMO-carbene LUMO 상호작용으로 형성되며 금속에서 carbene으로 π 전자가 역으로 이동하는 π -역이동에 의해서 이중결합이 이루어진다. $Ccarb-X$ 의 bond population도 C-X의 단일결합보다 훨씬 크고 이중결합보다는 작기 때문에 $Ccarb-X$ 의 결합특성은 부분적인 이중결합으로 생각한다. $M=Ccarb$ 의 결합성은 σ -결합과 π 결합의 이중결합성을 보이지만 overlap population이 비교적 작으므로 반응성이 강하며 carbene에 전기음성도가 큰 원자가 치환될수록 $Ccarb-X$ 의 overlap population이 작아져서 Fischer형 전이금속 carbene 착물의 안정성은 감소된다. 계산된 $M=Ccarb$ 의 결합에너지는 $Cr=Ccarb$ 에서 65.60, $Mo=Ccarb$ 에서 63.63, $W=Ccarb$ 에서 61.67 kcal/mol이며 이들 값은 ethylene $C=C$ 의 결합에너지 147.69 kcal/mol보다 상당히 작은 값으로 밝혀졌다.

Fischer형 전이금속 carbene 착물은 carbene 탄소원자에 친핵시약이 쉽게 공격하여 반응을 일으키므로 이 착물의 반응성은 전하가 반응을 지배하는 것이 아니고 frontier orbital이 반응을 지배하는 친핵반응으로서 carbene 착물의 LUMO에 의해서 반응이 지배되고 반응자리도 carbene 탄소의 LUMO에서 계수가 가장 큰 $p\pi$ 원자궤도함수로 밝혀졌다. isoprene 치환체와 methyl acrylate의 Diels-Alder

고리첨가반응보다 Fischer형 전이금속 carbene 착물의 Diels-Alder 고리첨가반응에서 배향선택성과 반응성이 상당히 증가되었으며 이러한 효과는 Lewis산 촉매반응에서처럼 carbene 착물의 LUMO 에너지를 낮게 해주고 계수를 크게 분극시켜주기 때문이라고 생각한다. 그러므로 이 반응의 반응성과 배향선택성은 FMO 이론으로 예측이 가능하며 주로 carbene 착물의 LUMO 에너지와 계수에 의해서 para, meta 이성체가 결정되고 LUMO 에너지에 의해서 반응성이 결정된다.

이 연구는 1990년도 한국과학재단의 연구비 지원에 의한 연구결과이므로 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

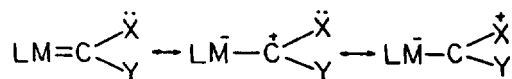
1. E. O. Fischer and A. Massböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **3**, 580 (1964).
2. (a) O. S. Mills and A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc.*, **A**, 642 (1968); (b) F. A. Cotton and D. C. Richardson *J. Inorg. Chem.*, **5**, 1851 (1966); (c) E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. T. Kollmeier, J. Muller, and R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **28**, 237 (1971); (d) C. G. Kreiter and V. Formacek, *Angew. Chem.*, **84**, 155 (1972).
3. T. F. Block, R. F. Fenske, and C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 441 (1976).
4. T. E. Tayler and M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1576 (1984).
5. D. Spangler, J. W. Wendoloski, M. Dupuis, M. M. L. Chen, and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3985 (1981).
6. J. Ushio, H. Nakatsuji, and T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5892 (1984).
7. (a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 98 (1979); (b) L. J. Guggenberger, P. Meakin, and F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5240 (1974); (c) M. R. Churchill and W. J. Youngs, *J. Inorg. Chem.*, **18**, 1930 (1979).
8. E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, **14**, 1 (1976).
9. J. W. Wilson and E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **57**, C 63 (1973).
10. W. D. Wulff and D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6726 (1983).

11. (a) N. T. Anh and J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, **29**, 3259 (1973); (b) K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4092 (1973); (c) T. Inukai and T. Kojima, *J. Org. Chem.*, **31**, 1121 (1966).
12. (a) H. E. Hennis, *J. Org. Chem.*, **28**, 2570 (1963); (b) T. Inukai and T. Kojima, *ibid.*, **36**, 924 (1971).
13. C.G. Kreiter and V. Formacek, *Angew. Chem. Int.*, **2**, 141 (1972).
14. H. Nakatsuji, J. Ushio, S. Han, and T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 426 (1983).
15. E. Moser and E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **13**, 387 (1968).
16. J. P. Lowe, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **6**, 1 (1968).
17. (a) K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952); (b) K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselectivity", Springer-Verlag, Berlin, 1975.
18. K. L. Mok and M. J. Nye, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1810 (1975).
19. J. Sauer and R. Sustmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **19**, 779 (1980).
20. O. H. Rousseau and F. Texier, *J. Chem. Ed.*, **55**, 437 (1978).
21. W. Priester and M. Rosenblum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **26**, (1978).

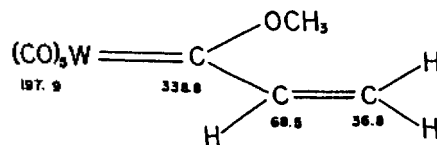
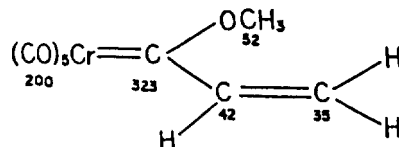
methoxy기의 산소원자에 있는 전자쌍과 carbene 탄소의 비어있는 p -궤도함수 사이에 $p\pi-p\pi$ 결합이 이루어져야 한다고 밝혔다²⁰. 금속 carbene 착물에 결합되어 있는 리간드 CO가 탄소에 있는 자유전자 쌍을 금속원자의 비어있는 궤도함수에 주기 때문에 금속원자가 음의 전하를 띄고 있으며 반면에 금속 원자로부터 CO로 전하밀도를 다시 주기 때문에 CO는 주개 또는 받개 리간드의 성질을 가지고 있다. 즉 CO 리간드의 σ -donor/ π -acceptor의 비가 carbene 착물의 금속에 결합하고 있는 다른 리간드의 전자특성에 매우 민감하게 작용한다고 밝혔다²¹. ^{13}C -NMR의 연구결과 carbene 탄소원자의 화학적 이동이 크기 때문에 carbene 탄소가 양으로 하전되어 있어서 Scheme 1과 같이 탄소가 친전자중심으로 작용한다고 보고하였다²².

Block 등³은 전이금속 carbene 착물의 반응성을 밝히기 위하여 MO계산을 하였는데 친핵성반응은 전하에 의해서가 아니라 frontier orbitals에 의해서 지배받는다라는 사실을 밝혔다. Taylor 등⁴은 친핵성 전이금속의 carbene 착물 $[\text{CpCl}_2\text{Nb}=\text{CH}_2]$ 과 친전자 전이금속의 carbene 착물 $[(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{CH}(\text{OH})]$ 에 대해서 GMO(Generalized Molecular Orbital) 방법으로 계산하여 전자가 18개인 친전자 전이금속의 carbene 착물은 단일상태의 금속과 단일상태의 carbene fragment와의 결합이며 전자가 부족한 친핵성 전이금속의 carbene 착물은 삼중항 금속과 삼중항 carbene fragment사이의 결합이라고 밝혔다.

$(\text{CO})_3\text{Ni}=\text{CH}_2$ 에 대해서 Spangler 등⁵은 ab initio MO계산을 행하여 $\text{Ni}=\text{C}$ 의 결합길이가 1.83\AA 으로 $\text{Ni}=\text{C}$ 결합주위의 회전장벽에너지는 0.16 kcal/mol 로 보고하였다. Nakatsuji 등⁶도 $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CH}(\text{OH})$ 와 $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{CH}(\text{OH})$ 의 전자구조와 $\text{M}=\text{C}$ 의 결합특성을 알기 위하여 ab initio MO 방법으로 계산하여 연구하였다. 계산한 결과는 $\text{M}=\text{Ccarb}$ 의 결합에너지는 ethylene의 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합에너지의 약 $1/3$ 이고, 회전장벽에너지는 0.41 kcal/mol 로서 대단히 작게 나타났다. $\text{M}=\text{Ccarb}$ 의 이중결합 중에서 σ 결합은 σ 고립전자쌍이 채워진 MO로부터 금속에 넓게 퍼져있으며 비어있는 $4s4p3d$ 혼성궤도함수인 LUMO로 전자가 이동하여 이루어지며 π 결합은



^{13}C -NMR



Scheme 1

$(\text{CO})_5\text{M}$ 의 축퇴된 $d\pi$ 고립전자쌍이 채워진 MO (HOMO)로부터 carbene의 비어있는 $p\pi$ MO (LUMO)로 역이동하여 결합이 형성된다고 보고하였다. 금속과 CO 리간드 사이의 상호작용에서는 σ -이동보다 π -역이동이 큰데 비해서 $\text{M}=\text{Ccarb}$ 결합에서는 σ -이동이나 π -역이동이 거의 같으며 $(\text{CO})_n\text{M}$ 에 있는 π -형 고립전자쌍의 축퇴에 의해서 $\text{M}=\text{Ccarb}$ 결합주위의 회전장벽에너지가 작으며 전이금속의 carbene 착물의 반응성은 전하가 지배하기 보다는 frontier orbital이 지배하는 반응이라고 밝혔다.

이후에 Ushio 등⁶은 금속원자의 산화상태가 높은 Schrock형⁷의 금속 carbene과 금속 carbyne 착물의 전자구조와 반응성을 연구하기 위하여 ab initio MO방법으로 계산하였다. 그 결과를 살펴보면 $\text{M}=\text{Ccarb}$ 결합은 Schrock형의 carbene 착물이 Fischer형 carbene 착물보다 더욱 강한 결합이며 $\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{Nb}=\text{CH}_2$ 에서는 축퇴된 $p\pi$ 형의 고립전자쌍이 있는 HOMO가 존재하지 않기 때문에 $\text{Nb}=\text{Ccarb}$ 결합의 회전장벽에너지가 크며 (11.3 kcal/mol) Schrock형의 carbene 착물의 반응성은 Fischer형의 carbene 착물과 마찬가지로 frontier orbital이 반응을 지배한다고 발표하였다.

Vinyl기가 치환된 α - β -불포화 carbene 착물은 여러 가지의 diene과 Diels-Alder 반응을 할 때 반응속도가 methyl acrylate와 diene과 Diels-Alder 반

응의 반응속도보다 무려 10^4 배 이상이나 빠르며 수율도 methyl acrylate의 반응에서는 54%인데 비해서 Fischer형의 carbene 착물의 반응에서는 70% 이상으로 증가되었으며⁹ para 배향체와 meta 배향체의 비도 70:30에서 92:8로 배향성이 증가된다는 실험결과를 보고하였다¹⁰.

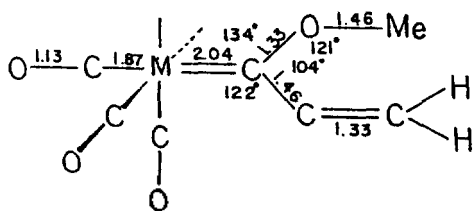
이와 같이 Fischer형의 전이금속 carbene 착물의 Diels-Alder 반응에서 반응성이 향상되고 para, meta 이성체의 비가 크게 증가하는 현상은 methyl acrylate와 isoprene과의 Diels-Alder 반응에서 Lewis산 촉매반응에서와 같은 결과를 나타내었다¹¹. Wulff 등¹⁰은 이외에도 몇 개의 다른 carbene 착물의 Diels-Alder 반응에 대한 실험적인 연구를 통해서 Lewis산 촉매반응에서 연구된 결과¹²와 같은 배향성과 반응성이 나타난다고 밝혔다. 6족 전이금속의 유기금속 화합물을 합성하는데 Fischer형의 carbene 착물이 널리 사용되고 있으나 전이금속 carbene 착물의 Diels-Alder 반응에 대한 이론적인 연구가 거의 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 Fischer형 전이금속의 carbene 착물이 carbene fragment와 penta carbonyl metal로부터 생성될 때 σ -결합과 π -결합의 결합특성과 전자구조, 이들 착물의 반응성 그리고 전이금속 carbene 착물과 diene과의 Diels-Alder 반응의 반응성과 배향에 대해서 spd 궤도함수를 포함하는 반경험적인 EHT 방법으로 계산하여 고찰하고자 한다.

좌표 및 계산

Fischer형 전이금속 carbene 착물의 좌표계산은 최적화하지 않고 Mills 등^{2a}이 X-ray로 구조해석한 결과를 인용하였으며 선정된 모델은 Scheme 2와 같다. 결합길이는 Ccarb-Cr, Cr-Cco, Cco-O, Ccarb-C,

Calculation (EHT-spd)



Scheme 2

Ccarb-O, C=C 및 O-Me가 각각 2.04 Å, 1.87 Å, 1.13 Å, 1.46 Å, 1.33 Å, 1.33 Å 및 1.46 Å이며 결합각은 Cr-Ccarb-O, Cr-Ccarb-C, Ccarb-O-Me 및 O-Ccarb-C가 각각 134°, 122°, 121° 및 104°이다. Mo-, W-착물의 결합길리와 결합각에 대해서도 X-ray로 구조해석한 값을 사용하여 계산하였다. carbene fragment, metal fragment 및 metal-carbene 착물에 대한 모든 분자궤도함수는 확장된 Hückel 방법으로 계산하였다.

결과 및 고찰

전하분포와 M-Ccarb의 결합특성. 금속원자, carbene 탄소원자, X(O, N, S)의 전하값을 Table 1과 2에 나타내었다. carbene 탄소원자의 전하는 carbene fragment에서 음의 값을 가지는데 비해서 전이금속의 carbene 착물에서 양으로 하전되었다. 그러나 $(CO)_5M=CH_2$ 에서 보다는 $(CO)_5=CCHCH_2$ (XCH_3)의 carbene 탄소원자의 전하값이 증가하였다. $(CO)_5M=CH_2$ 의 수소원자가 XCH_3 로 치환되면 carbene 탄소원자의 전하값이 증가하는 이유는 전자가 풍부한 X원자의 고립전자쌍으로 인하여 carbene fragment로부터 metal fragment로의 σ -이동이 크기 때문이라고 생각된다. S-치환체에서는 carbene 탄소원자가 음의 전하값을 가지는데 이것은 황원자가 산소나 질소원자보다 커서 전자가 공간에 널리 퍼져 있으므로 O-, N-치환체보다 σ -이동이 작아져서 σ -이동과 π -역이동이 거의 비슷하게 일어나기 때문이라고 생각된다.

금속의 전하를 살펴보면 metal fragment에서는 Cr을 제외한 Mo, W에서 큰 양의 값을 가지나 $(CO)_5M=CH_2$ 에서는 음의 값을 갖고 이 착물의 H가 OCH_3 , $NHCH_3$, SCH_3 로 치환됨에 따라 양으로 변하지만 Cr-착물에서는 여전히 음의 값으로 나타났다. 그러나 어느 경우에도 metal fragment 일때 보다는 작은 값을 갖는다. 금속의 전하는 Cr, Mo, W로 갈수록 양의 큰 값을 가지며 이러한 사실은 금속 carbene 착물의 일반적인 전하분포에 대하여 수용된 개념과 같은데 Cr-착물에서는 음의 값으로 나타났다. 이러한 사실은 $(CO)_5Cr=CCHCH_2(OCH_3)$ 와 $(CO)_5W=CCHCH_2(OCH_3)$ 에서 carbene 탄소의 화학적 이동값이 각각 323.22와³⁰ 338.8 ppm으로⁶⁸ 다른 원자보다

Table 1. Analysis of the Charge of the Carbene Carbon Atom

(CO) ₅ M=CCHCH ₂ (XR)	Charges		Population		
	M	Ccarb	X	M=Ccarb	Ccarb-X
(CO) ₅ Cr=CCHCH ₂ (OCH ₃)	-0.242	0.450	-0.708	0.447	0.697
(CO) ₅ Cr=CCHCH ₂ (NHCH ₃)	-0.248	0.345	-0.616	0.431	0.823
(CO) ₅ Cr=CCHCH ₂ (SCH ₃)	-0.142	0.011	-0.096	0.302	1.272
(CO) ₅ Mo=CCHCH ₂ (OCH ₃)	0.542	0.359	-0.710	0.463	0.691
(CO) ₅ Cr=CCHCH ₂ (NHCH ₃)	0.635	0.236	-0.628	0.446	0.816
(CO) ₅ Cr=CCHCH ₂ (SCH ₃)	0.666	-0.086	-0.129	0.310	1.287
(CO) ₅ W=CCHCH ₂ (OCH ₃)	0.678	0.357	-0.698	0.509	0.689
(CO) ₅ W=CCHCH ₂ (NHCH ₃)	0.824	0.227	-0.638	0.443	0.809
(CO) ₅ W=CCHCH ₂ (SCH ₃)	0.793	-0.089	-0.097	0.362	1.281
(CO) ₅ Cr	0.048		-0.723		
(CO) ₅ Mo	0.806		-0.759		
(CO) ₅ W	0.964		-0.773		
: CCHCH ₂ (OCH ₃)		-0.133	0.638		
(CO) ₅ Cr=CH ₂	-0.032	-0.073		0.473	
(CO) ₅ Mo=CH ₂	0.808	-0.261		0.496	
(CO) ₅ W=CH ₂	0.953	-0.242		0.566	

상대적으로 상당히 크게 나타난 것을 보면 carbene 탄소원자가 양으로 하전되어 있음을 알 수 있다.

(CO)₅Cr=CH(OH)와 (CO)₄Fe=CH(OH)에 대한 ab initio MO계산에서는 carbene 탄소원자가 음으로 금속원자는 양으로 나타난 결과¹⁴와 비교하여 볼 때 Cr-착물에서 확장된 Hückel 방법으로 계산한 결과가 실험결과와 잘 일치하며 carbene 탄소원자가 친전자 반응의 중심이라고 생각된다. 그러나 Mo-착물과 W-착물에서는 금속원자나 carbene 탄소원자가 양으로 하전되어 있고 금속원자가 더욱 크게 양으로 하전되어 있음을 볼 수 있다. Cr-착물에서 Cr의 전하값이 0.048에서 -0.242로, carbene 탄소원자의 전하값은 -0.133에서 0.450으로 된 것은 metal fragment와 carbene fragment가 결합할 때 σ-이동의 양이 π-역이동 양보다 크며 Mo-착물이나 W-착물에서는 σ-이동과 π-역이동이 거의 비슷하나 σ-이동이 약간 크게 일어난다고 생각된다.

π 결합성을 Table 2에서 살펴보면 Cr, Mo, W-착물에서 carbene 탄소의 π population이 CH₂=CH₂의 1.00¹⁴와 비교하면 작지만 상당히 큰 값을 갖는 것으로 보아 carbene 탄소도 π 결합성을 갖고 있다고 예측된다. carbene 탄소의 π population이나 σ population값은 연구한 모든 착물에서 SCH₃>OCH₃>

Table 2. Analysis of the Charge of the Carbene Carbon Atom

molecules	population		net gross charge
	π	σ	
(CO) ₅ Cr=C*CHCH ₂ (OCH ₃)	0.605	2.945	0.450
(CO) ₅ Cr=C*CHCH ₂ (NHCH ₃)	0.515	2.923	0.345
(CO) ₅ Cr=C*CHCH ₂ (SCH ₃)	0.711	3.300	0.011
(CO) ₅ Mo=C*CHCH ₂ (OCH ₃)	0.632	3.009	0.359
(CO) ₅ Mo=C*CHCH ₂ (NHCH ₃)	0.527	2.985	0.236
(CO) ₅ Mo=C*CHCH ₂ (SCH ₃)	0.733	3.353	-0.086
(CO) ₅ W=C*CHCH ₂ (OCH ₃)	0.616	3.027	0.357
(CO) ₅ W=C*CHCH ₂ (NHCH ₃)	0.516	3.003	0.227
(CO) ₅ W=C*CHCH ₂ (SCH ₃)	0.726	3.364	-0.089

NHCH₃의 순으로 작아지는데 이러한 사실은 M=Ccarb의 π population값이 OCH₃, NHCH₃, SCH₃로 치환됨에 따라 약간 감소하는 반면에 Ccarb-X의 bond population은 OCH₃에서 NHCH₃로 치환될 때 약간 증가하며 SCH₃로 치환되면 현저하게 증가하기 때문이다.

(CO)₅Cr=CCHCH₂(OCH₃)에서 Ccarb-O의 bond population값은 0.697이며 H₂C=O의 0.81, H₃C-OH의 0.46¹⁴의 값과 비교해 볼 때 Ccarb-O 사이에 부분적인 이중결합성이 있다고 생각된다. carbene 탄소의 π population이 0.605, σ population이 2.945

Table 3. Bond Energies of $(CO)_5Cr=CCHCH_2(OCH_3)$, $(CO)_5Mo=CCHCH_2(OCH_3)$, and $(CO)_5W=CCHCH_2(OCH_3)$

molecule	total energy, eV	M=C _{carb} energy
$(CO)_5Cr=CCHCH_2(OCH_3)$	-1580.1073	65.60 kcal/mol
$(CO)_5Mo=CCHCH_2(OCH_3)$	-1577.8297	63.63 kcal/mol
$(CO)_5W=CCHCH_2(OCH_3)$	-1579.1627	61.67 kcal/mol
$(CO)_5Cr$ fragment	-1068.8434	
$(CO)_5Mo$ fragment	-1066.6511	
$(CO)_5W$ fragment	-1068.0691	
:CCHCH ₂ (OCH ₃) fragment	- 508.4191	
CH ₂ =CH ₂		147.69 kcal/mol

ab initio

$(CO)_5Cr=CH(OH)$	Cr=C _{carb}	44.4 kcal/mole
CH ₂ =CH ₂	C=C	120.0 kcal/mole

Table 4. Orbital Energies and AO Coefficients of MO's of $(CO)_5Cr=CCHCH_2(OCH_3)$

E, eV	: CCHCH ₂ (OCH ₃)		degenerate next HOMO	$(CO)_5Cr$ HOMO(δ)	$(CO)_5Cr=CCHCH_2(OCH_3)$		
	HOMO(σ)	LUMO(π)			LUMO(σ)	HOMO(σ)	LUMO(π)
Cr	-11.332	-10.465	-12.243	-12.241	-10.390	-12.019	-10.089
4s			0.000	0.000	0.149	0.027	0.000
p _x			0.000	0.000	-0.267	-0.074	0.000
p _y			-0.022	-0.013	0.000	-0.039	0.000
p _z			0.013	0.022	0.000	0.000	-0.049
3d _{z²}			0.000	0.000	0.469	0.113	0.000
d _{x²-y²}			0.000	0.000	-0.271	-0.077	0.000
d _{xy}			0.641	0.389	0.000	0.632	0.000
d _{xz}			-0.389	0.641	0.000	0.000	0.223
d _{yz}			0.000	0.000	0.000	0.000	0.013
C Carbene							
2s	0.266	0.000				0.025	0.000
p _x	0.824	0.000				0.256	0.000
p _y	0.184	0.000				0.127	0.000
p _z	0.000	0.721				0.000	0.666

로써 carbene 탄소에 전자가 부족함은 σ부위보다는 π부위가 더욱 부족하기 때문이며 이러한 사실은 carbene 탄소원자가 양으로 하전되어 있는 것과 잘 일치한다. M=Ccarb의 bond population은 $(CO)_5M=CH_2$ 에서 보다 $(CO)_5M=CCHCH_2(XCH_3)$ 에서 작아졌으며 W, Mo, Cr로 갈수록 또 X의 전기음성도값이 증가할수록 M=Ccarb의 결합안정도가 낮아지는 것으로 밝혀졌다. 이러한 사실은 XCH₃에서 X의 전기음성도값이 클수록 Ccarb-X의 결합차수는 작아지고 착물의 전체적인 안정도가 낮아진다는 실험결과와 본 연구에서 계산한 결과가 잘 일치하고

있다^{2,15}.

Table 3에 $(CO)_5M=CCHCH_2(XCH_3)$ 와 각각의 fragment에 대한 전 에너지와 M=Ccarb의 결합에너지를 나타내었다. Cr=Ccarb, Mo=Ccarb, W=Ccarb의 결합에너지는 각각 65.60, 63.63, 61.67 kcal/mol로서 에틸렌의 C=C의 결합에너지 147.69 kcal/mol보다 작지만 Nakatsuji 등¹⁴이 ab initio MO 방법으로 계산한 결과와 거의 같은 경향성을 보여준다. 이상의 결과에서 볼 때 전이금속의 carbene 착물의 M=Ccarb 결합이 상당히 안정하며 Ccarb-X의 결합차수도 상당히 크고 X의 전기음성도 값이

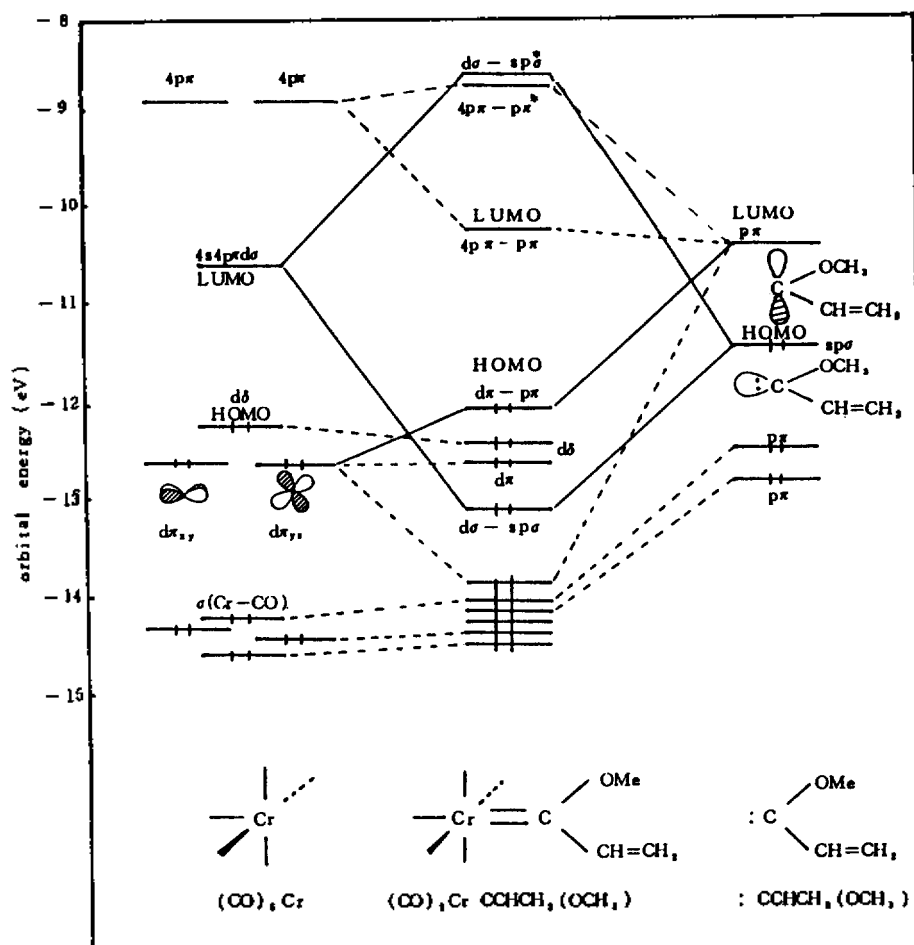


Fig. 1. Correlation Diagram of Orbital Interaction for $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CCHCH}_2(\text{OCH}_3)$.

크게 영향을 준다는 사실을 알 수 있다.

궤도함수 상관도. $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CCHCH}_2(\text{OCH}_3)$ 와 이 착물의 fragment에 대한 몇 개의 중요한 분자 궤도함수의 에너지와 계수를 Table 4에 나타내었고 Fig. 1에는 이들 값을 이용한 궤도함수의 상호작용을 나타낸 궤도함수의 상관도를 보였다. Fig. 1의 오른쪽에 있는 carbene의 HOMO는 탄소에 있는 sp 혼성 고립전자쌍이고 LUMO는 산소원자에 있는 $p\pi$ 원자궤도함수와 반결합하고 있는 탄소원자의 $p\pi$ 궤도함수와 같다. $(\text{CO})_5\text{Cr}$ fragment의 Cr원자에는 6개의 원자가 전자가 존재하는데 이 전자들이 3개의 d 형 분자궤도함수에서 고립전자쌍을 이루고 있으며 이들이 HOMO와 두 개의 다음 HOMO를 이루고, 다음 HOMO에는 축퇴된 dn 고립전자쌍이 채워져

있다. LUMO는 Cr 바깥쪽으로 퍼져있는 spd 혼성 σ 분자궤도함수이며 그 다음 LUMO는 주로 Cr의 $4p\pi$ 원자궤도함수로 이루어진 축퇴된 분자궤도함수라고 생각한다.

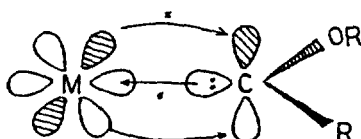
$\text{Cr}=\text{Ccarb}$ 이중결합의 σ 결합은 carbene의 HOMO와 $(\text{CO})_5\text{Cr}$ 의 LUMO가 상호작용하여 이루어질 때 σ 전자가 carbene으로부터 금속원자로 이동된다. π 결합은 축퇴된 1개의 dn 궤도함수로부터 carbene의 $p\pi$ LUMO로 π 전자가 역이동되어 이루어진다. $(\text{CO})_5\text{Cr}$ 의 HOMO인 $d\sigma$ 궤도함수와 상호작용할 상대가 carbene에는 없기 때문에 d 궤도함수는 착물형성에 별로 기여하지 않는다. 그러므로 $\text{Cr}=\text{Ccarb}$ 의 이중결합은 Scheme 3과 같이 carbene에서 Cr으로의 σ -이동과 Cr으로부터 carbene으로의 π -

역이동에 의해서 이루어진다고 생각된다.

본 연구에서 계산한 $(CO)_5M=CCHCH_2(OCH_3)$ 에서 $M=Ccarb$ 의 결합에너지를 살펴보면 $CH_2=CH_2$ 의 C=C 결합에너지가 147.69 kcal/mol인데 비하여 $Cr=Ccarb$, $Mo=Ccarb$, $W=Ccarb$ 의 결합에너지는 각각 66.60, 63.63, 61.67 kcal/mol로서 상당히 작은 값으로 계산되었다. 이러한 사실은 H. Nakatsuji 등이 ab initio MO 방법으로 계산한 값인 $CH_2=CH_2$ 에서 C=C 결합에너지 120 kcal/mol, $(CO)_5Cr=CH(OH)$ 에서 $Cr=Ccarb$ 의 결합에너지 44.4 kcal/mol과 같은 경향성을 나타내었다⁶. 에탄에서 C-C 단일결합의 회전장벽에너지는 2.9 kcal/mol이며¹⁶ $(CO)_5Cr=CH(OH)$ 에서 $Cr=Ccarb$ 의 값은 ab initio MO계산에서 대단히 작은 0.24 kcal/mol로¹⁴ 보고되었다. $M=Ccarb$ 의 결합이 이중결합성이지만 회전장벽에너지가 대단히 작은 이유는 $(CO)_5M$ fragment의 축퇴된 $d\pi$ 분자궤도함수 때문이며 에너지

가 변화하지 않고 carbene fragment가 회전할 때 금속의 $d\pi$ 원자궤도함수와 carbene fragment의 $p\pi$ 원자궤도함수 사이에 최대 겹침을 유지하면서 직각 이동에 의하여 새로 축퇴된 분자궤도함수가 형성되기 때문이다. 그러므로 Cr의 $d\pi$ 궤도함수와 carbene 탄소의 $p\pi$ 궤도함수 사이에 일어나는 π -역이동 상호작용의 정도가 회전과는 별로 관계가 없게 된다. Table 5에는 $(CO)_5Mo=CCHCH_2(OCH_3)$ 와 이 착물의 fragment에 대한 몇 개의 중요한 분자궤도함수의 에너지와 AO의 계수를 Fig. 2에는 이들 분자궤도함수의 상관도를 나타내었다. 또 Table 6과 Fig 3에는 $(CO)_5W=CCHCH_2(OCH_3)$ 에 대한 분자궤도함수의 에너지와 AO계수값, 분자궤도함수의 상관도를 나타내었다. 이들 표와 그림에서 보면 Mo-착물이나 W-착물에서도 $M=Ccarb$ 의 이중결합은 $Cr=Ccarb$ 의 이중결합특성과 같은 경향으로 해석할 수 있다. Table 4를 살펴보면 $M=Ccarb$ 결합에서 σ 결합은 carbene HOMO-Cr LUMO 상호작용으로 이루어지는데 각 계수가 큰 carbene HOMO의 sp 혼성궤도함수와 Cr fragment 중에서는 Cr-LUMO에 있는 spd 혼성 궤도함수와의 겹침에 의해서 형성되고 π 결합은 Cr의 다음 HOMO의 $d\pi(d_{xy}, d_{xz})$ 궤도함수와 carbene LUMO의 $p\pi$ 궤도함수와의 겹침에 의해서 형성된다고 생각된다.

Metal-Carbon covalent double bond



Scheme 3

Table 5. Orbital Energies and AO Coefficients of MO's of $(CO)_5Mo=CCHCH_2(OCH_3)$

	: CCHCH ₂ (OCH ₃)		degenerate next HOMO	$(CO)_5Mo$ HOMO(δ)	$(CO)_5Mo=CCHCH_2(OCH_3)$		
	HOMO($n\sigma$)	LUMO(n)			LUMO($n\sigma$)	HOMO($n\sigma$)	LUMO(n)
E, eV	-11.332	-10.465	-11.889	-11.889	-10.146	-11.729	-10.130
Mo							
5s			0.000	0.000	-0.145	0.019	0.000
p_x			0.000	0.000	0.253	0.045	0.000
p_y			0.007	0.025	0.000	0.036	0.000
p_z			0.025	0.007	0.000	0.040	0.040
$4d_{z^2}$			0.000	0.000	-0.402	0.061	-0.000
$d_{x^2-y^2}$			0.000	0.000	0.232	0.043	0.000
d_{xy}			0.179	0.646	0.000	0.642	0.000
d_{xz}			0.065	-0.179	0.000	0.000	0.194
d_{yz}			0.000	0.000	0.000	0.000	0.009
C Carbene							
2s	0.266	0.000				0.014	0.000
p_x	0.824	0.000				0.161	0.000
p_y	0.184	0.000				0.075	0.000
p_z	0.000	0.721				0.000	0.661