

## 특이한 Silyltitanocene 화합물의 전자구조

安秉珏 · 美聖權\* · 尹錫丞  
충남대학교 자연과학대학 화학과  
(1993. 10. 13 접수)

## Electronic Structures of Unusual Silyltitanocene Complexes

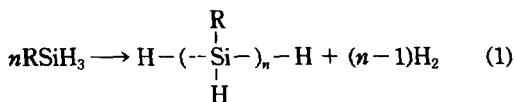
Byeong Gak Ahn, Sungkwon Kang\*, and Sock Sung Yun  
Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea  
(Received October 13, 1993)

**요약.** 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 Cs로 변형된 형태이고  $SiH_2$ 의 회전에너지지는 약 14 kcal/mol로 나타났다. 전자결핍분자인 2와 3 화합물의 결합특성을 전자구조를 통하여 규명하였다. 또한 Ti 금속이 Si-H의  $\sigma$  결합과 작용할 가능성을 설명하였다.

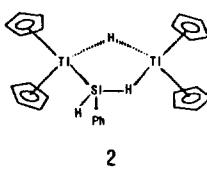
**ABSTRACT.** Molecular orbital calculations at the extended Hückel level have been carried out for  $Cp_2TiSiHPh$  (1),  $[Cp_2Ti]_2[\mu-HSi(HPh)][\mu-H]$  (2), and  $[Cp_2TiSiH_2Ph]_2$  (3) complexes which are important intermediates in organosilane polymerization. Stable geometry of complex 1 is not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

### 서 론

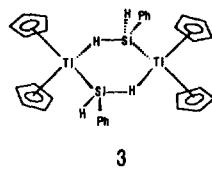
규소화합물 반응에서 촉매로서의 전이금속화합물들에 대한 연구는 많이 진행되고 있으나 아직도 금속과 규소결합에 대한 연구는 미비한 상태이다. 전이금속화합물에서 규소부분의 역할을 규명하기 위하여 새로운 화합물들에 대한 합성, 반응 메카니즘 및 반응성들에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>1</sup>. 초창기에는 비교적 합성의 용이함으로 전자들이 많은 전이금속-규소 화합물들이 주류를 이루었으나 최근에는 4, 5족 전이금속을 사용한 유기규소 화합물의 탄소화반응에서의 촉매 역할 또는 carbene, carbyne 규소유사체 화합물들에 대한 연구가 많이 진행되고 있다<sup>2</sup>. 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 같다<sup>3</sup>.



2



3

이 화합물들은 전자결핍현상을 띠고 있으며 두 종류의 H 원자가 bridged된 형태로 특이한 분자구조를 형성하고 있다. 본 연구에서는 이 중간체들의 전자구조를 자세히 연구하여 촉매반응의 메카니즘 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 방법으로<sup>4</sup> 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 것 같이 d 궤도함수인  $x^2-y^2$ 과  $z^2$ 이 서로 혼합되어 형성되었다.

$b_2$ 는 주로  $xy$  궤도함수로 약간의  $p_z$ 가 혼성되고 있고  $2a_1$ 은 5에서 보는 바와 같이 d 궤도함수인  $x^2-y^2$ 과  $z^2$ 이 혼성화된 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 것 같이  $xy$ 면에 투영한 형태이다.

#### $Cp_2TiSiH_2$ (1) 화합물의 전자구조. Titanocene

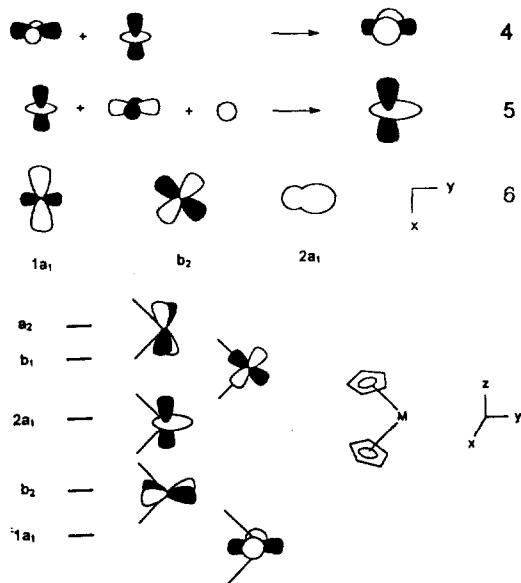
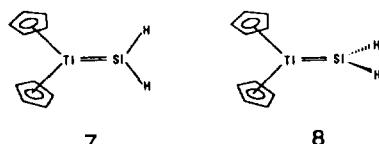


Fig. 1. The valence orbitals of  $C_{2v}$ ,  $Cp_2M$  fragment.

착화합물을 촉매로 한 Phenylsilane 중합반응의 반응메카니즘에서 가장 중요한 중간체로 제시된 것 중의 하나는  $Cp_2Ti-SiHPh$ 이다<sup>5</sup>. 전이금속-silylene 착화합물은 아직 생소한 것으로 비교적 최근에 ruthenium 화합물이 알려진 바가 있다<sup>6</sup>. 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  $p_z$ 와 s가 혼성된 것이고  $b_1$  또는  $b_2$ 로 명시된

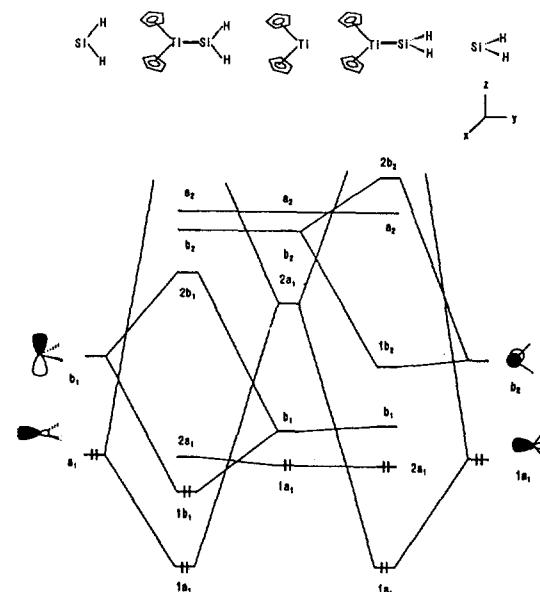
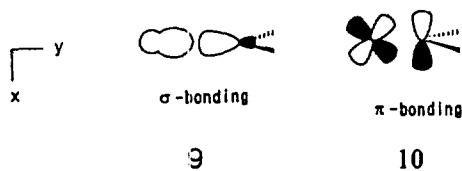


Fig. 2. Interaction diagram for 7 (left) and 8 (right) conformations in  $Cp_2TiSiH_2$  complex. The orbitals are drawn in the  $xy$  plane.

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  $\text{SiH}_2$  방향으로 크게 혼성화되어 있는  $2a_1$  궤도와  $\text{SiH}_2$ 의 완전대칭을 지닌  $a_1$  궤도가 서로 작용하여 낮은 에너지에 결합성의  $1a_1$ 과 반결합성 분자궤도함수를 형성한다. 반결합성 궤도 함수는 높은 에너지에 있어서 그림에는 생략하였다. 7 형태에서 두번째 중요한 작용은 금속토막의  $xy$  성격이 큰  $b_1$  궤도함수와 Si 원소의  $p_x$  궤도함수와의 강한 작용으로 결합성인  $1b_1$ 과 반결합성  $2b_1$  분자궤도함수를 형성하고 있다. 그리고 금속토막에서 나머지 세 개의 d 궤도함수들인  $1a_1$ ,  $b_2$ ,  $a_2$ 들은  $\text{SiH}_2$ 의 궤도와 상호작용이 없어 nonbonding 분자궤도함수를 형성한다. 7 형태에서 Ti 금속과 Si 원자와의 결합은  $\sigma$  결합( $1a_1$  M.O., 9)과  $\pi$  결합( $1b_1$  M.O., 10)의 이중결합을 이루어 Ti-Si 결합길이가 짧을 것으로 예측된다. 여기서 최고점유분자궤도함수(HOMO)는  $\pi$  결합을 형성하는  $1b_1$ 이고 최저비점유분자궤도함수(LUMO)는 거의 nonbonding인  $2a_1$ 으로 약 96%의 금속토막 성격을 지니고 있다.



그러나  $\text{SiH}_2$  토막이  $90^\circ$  회전된 형태인 8에서는 다른 결과를 보여주고 있다. 즉 Fig. 2의 오른쪽 중앙에 형성된 것 같이 Si 원자의 순수한 p 궤도함수인  $b_2$ 는 금속토막에서 같은 대칭을 지닌 d 궤도함수  $yz$ 와 약하게 작용하여 비교적 높은 에너지에  $1b_2$ 와  $2b_2$  분자궤도함수를 형성하고 결합성인  $1b_2$ 도 전자가 비워있는 상태이다. HOMO는  $2a_1$ 으로 nonbonding 성격을 띠고 있으며 약 94%의 금속토막 성분이다. 8 형태에서는 Ti-Si 결합이 단지  $1a_1$  분자궤도함수에 의한  $\sigma$  결합만을 형성하고 있어 7 형태와 비교하여 약한 결합이 이루어질 것으로 판단된다.  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  토막과  $\text{SiH}_2$  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

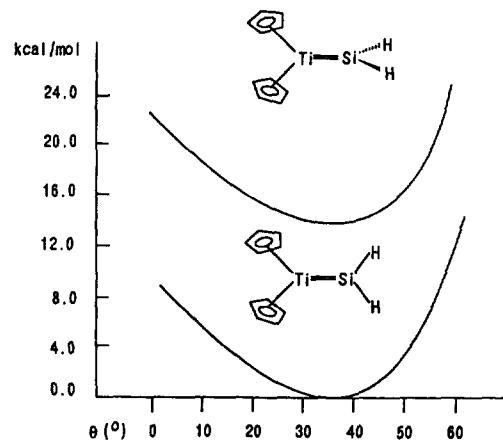
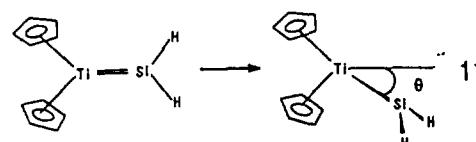


Fig. 3. The energy profile for 7 and 8 conformations of  $\text{Cp}_2\text{SiH}_2$  as a function of angle  $\theta$ .

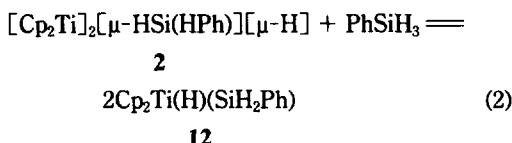
것으로 계산되었다. Fig. 2의 전자구조에서 얻을 수 있는 또 다른 중요한 사항은 HOMO와 LUMO의 작은 에너지 차이로(약 0.5 eV)  $C_{2v}$  대칭을 갖는 분자구조는 불안정할 것이 예측된다. 만약에 낮은 대칭의 분자구조로 변형하여 HOMO와 LUMO의 대칭이 같으면 서로간에 반발력으로 좀 더 안정한 구조를 형성할 것이다. 이것을 만족시키는 변형은 11에서와 같이 Cs 대칭의 변형구조로  $\text{SiH}_2$  토막을 지면에 수직인 평면, 즉 Ti를 포함하면서 두 개의  $\text{Cp}$  리간드의 중앙을 가르는 평면으로 이동하는 변형이다.



Cs 대칭을 유지하는 변형에서 각도  $\theta$  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  $\theta$ 값이 약  $35^\circ$ 일 경우 가장 안정함을 보여주고 7 형태의 경우  $C_{2v}$  구조( $\theta=0.0^\circ$ ) 보다 약 9.0 kcal/mol 안정화된다. 이와 같은  $\text{Cp}_2\text{Ti-SiH}_2$ 의 Cs 구조는 T. Ziegler에<sup>30</sup> 의해 Density functional theory로 연구되어진 결과와 비슷한 경향을 보여주고 있다.

$[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2[\mu-\text{HSi}(\text{HPh})][\mu-\text{H}]$  (2)의 전자구조.

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ 를 촉매로 하여  $\text{PhSiH}_3$ 의 탈수소화 중합반응에서 2 화합물은 중간체로 형성된다. 이것은 식 (2)와 같이 pseudo-equilibrium 상태로 존재한다는 것이 우리의 속도론적 연구로 밝혀진 바가 있다<sup>3c)</sup>.



여기서 나타나는 titanium(IV)silylhydride, 12는  $\text{SiH}_2\text{R}$ 에서  $\alpha$ -hydride의 제거로 앞에서 설명한  $\text{Cp}_2\text{Ti} = \text{SiHR}$  화합물을 형성하고 Ti-Si 결합 사이에 silylene의 삽입이 되풀이되어 Si-Si 결합을 형성하는 중합반응이 일어난다. C-H-M 형태의 화합물은<sup>7</sup> 밝혀진 바가 있지만  $\text{Si}-\text{H}-\text{X}$ ( $\text{X}$ =어떤 형태의 원소) 형태의 결합은 아직 생소한 것으로 전자결핍과 리간드의 부족인 경우에 형성될 것으로 추측된다. 2 화합물에 대한 궤도함수의 상호작용에 Fig. 4에 주

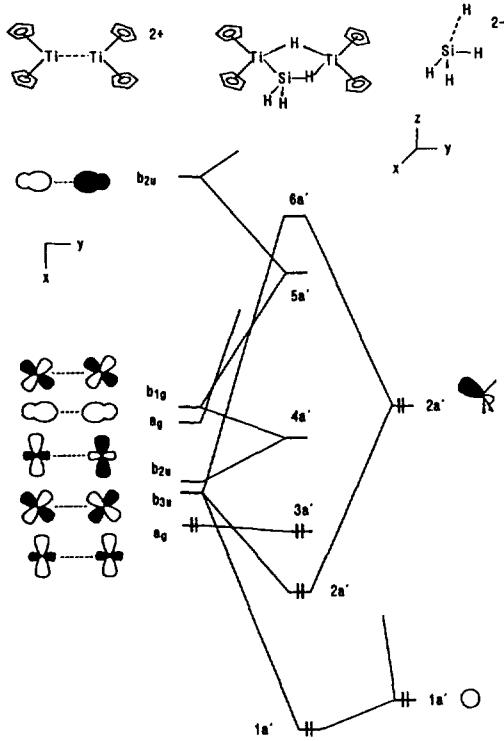


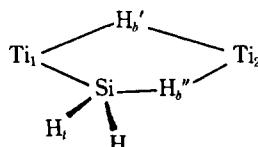
Fig. 4. Interaction diagram for  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2[\mu\text{-HSiH}_2][\mu\text{-H}]$  complex. The orbitals are sketched in the  $xy$  plane.

어졌다.

그림의 원쪽은  $D_{2h}[\text{Cp}_2\text{Ti}]^{2+}$  토막의 중요한 원자궤도함수들로 6에 있는 세 개의 궤도함수들을 in-phase와 out-of-phase 조합으로 형성되었다. 오른쪽에는  $[\mu\text{-HSiH}_2][\mu\text{-H}]^{2-}$  토막에 관한 것으로 낮은 에너지에 bridged H의 s 궤도함수와 약간 높은 에너지에  $\text{SiH}_3$ 의 s와 p의 혼성궤도함수가 존재한다. 계산에 사용된 모델 화합물은 Cs 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

Table 1. Reduced overlap populations between each atoms in  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2[\mu\text{-HSiH}_2][\mu\text{-H}]$  complexes



| $\text{Ti}_1-\text{Ti}_2$  | 0.0981 | $\text{Si}-\text{H}_b'$  | 0.0126 |
|----------------------------|--------|--------------------------|--------|
| $\text{Ti}_1-\text{Si}$    | 0.4459 | $\text{Si}-\text{H}_b''$ | 0.4613 |
| $\text{Ti}_2-\text{Si}$    | 0.1769 | $\text{Si}-\text{H}_t$   | 0.7485 |
| $\text{Ti}_1-\text{H}_b'$  | 0.2890 |                          |        |
| $\text{Ti}_2-\text{H}_b'$  | 0.2879 |                          |        |
| $\text{Ti}_2-\text{H}_b''$ | 0.2929 |                          |        |

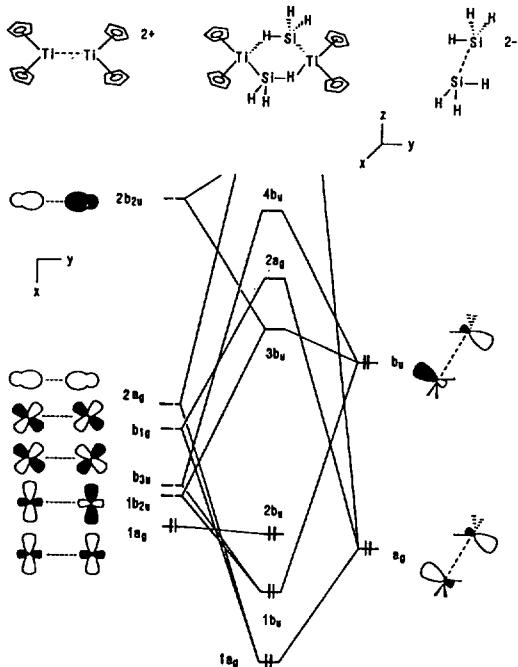


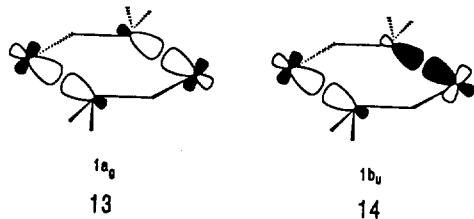
Fig. 5. An orbital interaction diagram for  $[\text{Cp}_2\text{TiSiH}_3]_2$  complex. The orbitals are sketched in the  $xy$  plane.

Ti-Ti 결합길이는 3.461 Å으로 Ti 금속반지름인 1.47 Å의<sup>8</sup> 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  $Si-H_t$ 의 0.7485보다 크게 감소한 결과는 결합의 약화를 의미한다. 이와 같은 현상은 J. Harrod 교수에<sup>3b)</sup> 의해 제안된 Ti 금속이 Si-H의 σ 결합과 작용하여 Si-H 결합을 약화시킨다는 생각을 뒷받침하는 좋은 결과이다.

[ $\text{Cp}_2\text{TiSiH}_2\text{Ph}$ ]<sub>2</sub>; (3)의 전자구조. 촉매반응에 의한 Silane의 중합반응과정에서 생성되는 [ $\text{Cp}_2\text{TiSiH}_2\text{Ph}$ ]<sub>2</sub> 화합물은  $\text{SiH}_2\text{Ph}$  그룹 2개가 Ti 금속 사이에 bridging되어 있는 형태이다. 3 화합물은  $\text{SiH}_3\text{Ph}$  분자 하나가 떨어짐으로 쉽게 2 화합물을 형성한다. 이 화합물의 전자구조는 Fig. 5에 주어졌다. 본 연구에서 사용된 모델은 Ph을 H로 치환하여  $\text{C}_{2h}$ 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  $\text{SiH}_3$  혼성 궤도의 두 가지 조합이다. 낮은 에너지에 있는  $\text{SiH}_3$  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.



$\text{SiH}_3$  혼성 궤도의 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 분자 궤도함수 등을 형성한다. 결합성 분자 궤도함수인  $1b_u$ 는 14와 같이 Ti-Si의  $\sigma$  결합에 해당된다. 이 전자 구조에서 HOMO에 해당하는  $2b_u$ 는 금속 성질을 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  $\text{Si}-\text{H}_b$ 의 값은  $\text{Si}-\text{H}_e$ 에 비해 약 35% 정도가 감소함으로  $\text{Si}-\text{H}_b$  결합의 약화를 보아  $\sigma$  결합이 금속에 배위함으로 전자 결핍 분자를 안정하게 만든다.

## 결 론

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 Cs 구조가 HOMO와 LUMO의 반발력에 의해 안정화를 이룬다. 또한  $SiH_2$ 의 회전에너지에는 약 14 kcal/mol로 계산되었다. H 원자가 bridging된

Table 2. Parameters used in the extended Hückel calculations

| Atom | Orbital | $H_b$ (eV) | $\xi_1$ | $\xi_2$ | $C_1^a$ | $C_2^a$ |
|------|---------|------------|---------|---------|---------|---------|
| 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    |         |         |         |

<sup>a</sup>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 공식을<sup>9</sup> 사용한 extended Hückel 방법을<sup>10</sup> 사용하였다. Table 2에 사용된 원소들의 파라미터 값들이<sup>11</sup> 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<sub>a</sub>, 1.47 Å; Si-H<sub>b</sub>, 1.76 Å; Ti-H<sub>b</sub>, 1.76 Å; Cp-Ti-Cp, 131°.

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

### 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.
- 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.