

遷移金属錯体の芳香族性に関する理論的な研究

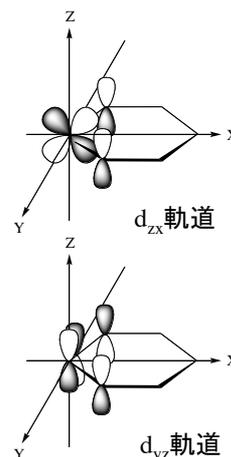
(岐阜大院・工¹, 岐阜大・工²) 片岡潤也¹, 酒井章吾²

Theoretical study on the aromaticity of transition metal complex

(Gifu University) Junya Kataoka, Shogo Sakai

<序論>

一般的に平面環上の π 電子の数が $4n+2$ ($n=1,2,3,\dots$)個を満たす化合物は、ヒュッケル則によれば芳香族性を示すとされる。一方で近年、遷移金属を含む環を持つ遷移金属錯体において、キレート配位子の π 軌道と遷移金属の d 軌道の共役による芳香族性の可能性に興味を持たれている。例えば、 xy 平面上に遷移金属を含んだ環構造を有する遷移金属錯体では、キレート配位子の炭素の π 軌道と共役できる d 軌道は、図1に示したように d_{yz} 軌道と d_{zx} 軌道の2種類考えられる。また、既存のNICSに代表される理論的な芳香族性の評価手法は、単純な一員環化合物の芳香族性の定性的な評価は出来るものの、多環化合物や多配置配位遷移金属錯体については多くの問題がある。

図1. 環の炭素の π 軌道と共役することができる d_{zx} 軌道と d_{yz} 軌道

そこで本研究では、共役キレート環(C_5H_5)と $d^1 \sim d^7$ の遷移金属原子 M を含んだ六配位型錯体(図2)の遷移金属-キレート環の芳香族性について調べた。また、キレート配位子以外の配位に CO, PH_3, NH_3 を用い、それらの配位子が芳香族性へと与える影響についても解析をした。

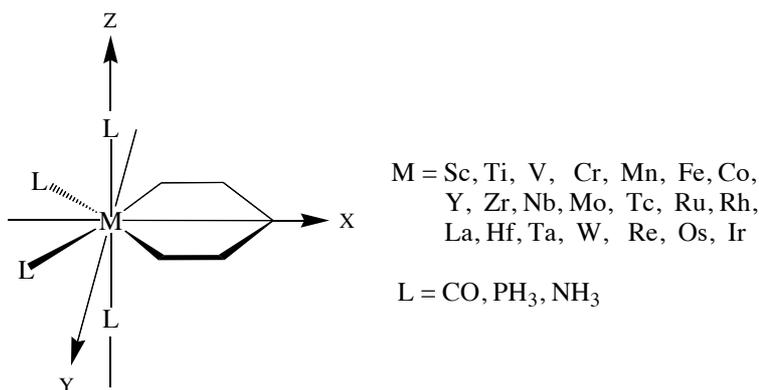


図2. 今回対象とした遷移金属錯体

<計算方法>

今回対象とした錯体の構造は、(U)B3LYP法を用いて求めた。基底関数は遷移金属原子に対しては有効内殻ポテンシャルLanL2DZ、その他の原子については6-31G*を用いた。キレート配位子の炭素原子の π 軌道と遷移金属原子の d_{yz} 、もしくは d_{zx} 軌道を取り入れたCASSCF計算を行い、環状の芳香族性について解析した。芳香族性は、Index of Deviation from Aromaticity(IDA)を用いて理論的に解析した。また、 d^5, d^7 の遷移金属原子では低スピン型、高

スピン型の両方の電子配置を取る可能性についても考慮した。

<結果と考察>

表1. 遷移金属錯体 $[MC_5H_5(NH_3)_4]$, $[MC_5H_5(NH_3)_4]^+$ の IDA

$[Sc(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[V(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Mn(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Ti(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Cr(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Fe(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	
d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道
1.073	1.669	1.695	-	1.773	-	1.528	-	1.577	-	1.591	36.875
$[Y(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Nb(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Tc(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Zr(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Mo(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Ru(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	
d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道
1.098	-	1.050	-	1.367	-	1.124	1.462	1.160	-	1.063	7.063
$[La(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Ta(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Re(II)C_5H_5(NH_3)_4]$		$[Hf(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[W(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$		$[Os(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	
d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道	d_{zx} 軌道	d_{yz} 軌道
0.958	1.568	1.011	-	1.087	-	0.729	-	0.987	-	0.954	-

遷移金属錯体 $[MC_5H_5(NH_3)_4]$, $[MC_5H_5(NH_3)_4]^+$ におけるキレート環の IDA とそれらの d 軌道の寄与の関係について表 1 に示した。今回、対象とした全ての遷移金属錯体の CASSCF 計算において、CAS 空間内に d_{yz} 軌道を取り入れることができないものが多く存在した。求まったものの中で比較すると、 d_{yz} 軌道を取り入れた場合よりも、 d_{zx} 軌道を取り入れた方が IDA の値が低くなり、高い芳香族性を示すことが明らかになった。また、表 1 の結果から、IDA の値は遷移金属原子の周期が大きくなると低くなる傾向があることが分かった。さらに、いくつかの例外もあるが、多くの錯体において中心遷移金属原子の d 電子数が同じものは酸化数が大きいものほど IDA の値が低くなることが分かった。

表2. 各配位子におけるそれぞれの遷移金属錯体の IDA

Ligand	$[Sc(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[V(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Mn(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Ti(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[V(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[Fe(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$
CO	1.390	1.342	1.483	1.286	1.308	-
PH ₃	1.412	1.569	1.660	1.387	1.413	-
NH ₃	1.073	1.695	1.773	1.528	1.577	1.591
Ligand	$[Y(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Nb(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Tc(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Zr(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[Mo(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[Ru(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$
CO	1.579	0.934	-	0.990	1.087	-
PH ₃	1.414	1.066	1.025	1.055	0.919	-
NH ₃	1.098	1.050	1.367	1.124	1.160	1.063
Ligand	$[La(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Ta(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Re(II)C_5H_5(NH_3)_4]$	$[Hf(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[W(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$	$[Os(III)C_5H_5(NH_3)_4]^+$
CO	1.344	0.848	-	0.920	1.237	-
PH ₃	1.324	0.949	0.840	0.916	0.828	-
NH ₃	0.958	1.011	1.087	0.729	0.987	0.954

同様に、 d_{zx} 軌道を取り入れた遷移金属錯体 $[ML_4(C_5H_5)]$, $[ML_4(C_5H_5)]^+$ の配位子 L による IDA の変化を表 2 に示した。表 2 の結果より、こちらにも一部例外があるが、配位子 L が $CO < PH_3 < NH_3$ の順に IDA の値が低くなる傾向がある。表 1 の傾向と同様に、配位子 L を変化させても、中心遷移金属原子の酸化数が大きいものの方が IDA の値は低くなる。また、 d^5 の電子配置の遷移金属原子で配位子 L が CO, PH₃ の場合において、遷移金属原子に配位する配位子の軌道が目的の π 共役の軌道と大きく混ざるため記載していない。