

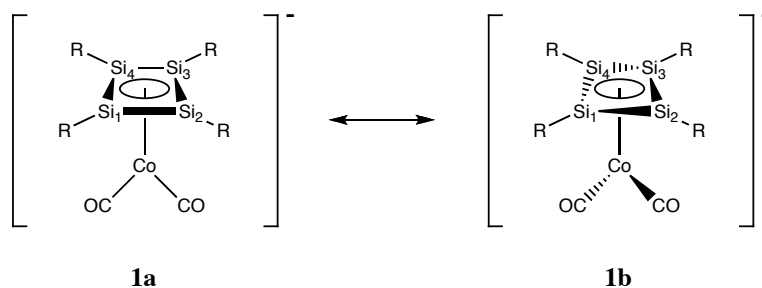
テトラシラシクロブタジエン-コバルト(I)錯体およびルテニウム(II)錯体の  
分子構造と電子構造に関する理論的考察

(京大・福井謙一研究セ) ○高木 望、榊 茂好

A theoretical study of geometry and electronic structure of  $\eta^4$ -tetrasilacyclobutadiene  
complexes of Co(I) and Ru(II)

(FIFC, Kyoto Univ.) ○Nozomi TAKAGI, Shigeyoshi SAKAKI

【緒言】高周期 14 族元素不飽和化合物は、主にシリル基やアリル基などの嵩高い置換基を導入することにより単離されている。一方、環状のテトラシラシクロブタジエン( $c\text{-Si}_4\text{R}_4$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_2\text{Bu}$ )は、嵩高い置換基と遷移金属元素を配位させることにより単離に成功している。実験的に報告されたテトラシラシクロブタジエン-コバルト(I)錯体 $[(\text{SiMe}_2\text{Bu})_4\text{Si}_4\text{Co}(\text{CO})_2]$  **1** は、平面型のジアニオン性のケイ素四員環を有し  $6\pi$  電子系を形成していると考えられており、電子構造的に興味深い(Scheme 1;**1a**)。<sup>[1]</sup> しかしながら、DFT 法による構造最適化計算では、ケイ素四員環が非平面となり平面構造を再現できない (Scheme 1;**1b**)。一方、類似のルテニウム(II)錯体 $[(\text{SiMe}_2\text{Bu})_4\text{Si}_4\text{Ru}(\text{CO})_3]$ は平面構造を与えることから、この違いは  $d^8$  のコバルト(I)錯体と  $d^6$  のルテニウム(II)錯体の電子構造に由来すると考えられる。本研究では、理論計算によりテトラシラシクロブタジエン-コバルト(I)錯体の分子構造と電子構造の解析をおこない、ルテニウム(II)錯体との相違点を考察した。



Scheme 1

【計算方法】置換基 R を  $\text{SiH}_3$  および  $\text{SiMe}_3$  で置き換えたモデル化合物について、 $C_{2v}$  対称の平面構造 **1a** と  $C_2$  対称の非平面構造 **1b** について DFT(B3PW91)法で構造最適化をおこなった。コバルトの基底関数には内核電子を ECP で置き換えた LANL2DZ を、それ以外の原子には 6-31G(d)を用いた (BS-1)。エネルギー評価と電子構造の解析には、密度汎関数法、摂動法、Coupled-Cluster 法、CASSCF 法、状態平均 CASSCF 法、MRMP2 法を用い、コバルトの基底関数には内核電子を Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換えた(311111/22111/411/111)を、それ以外の原子には cc-pVTZ を用いた (BS-2)。

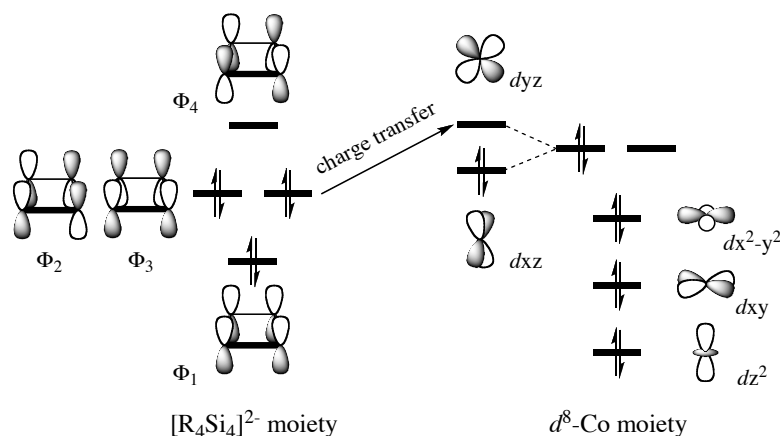
【結果と考察】Table 1 に示すように、平面構造 **1a** では構造パラメータ、 $^{29}\text{Si}$  NMR 化学シフトともに実験値を良く再現するが、エネルギー極小点とはならず、いずれの計算方法でも非平面構造 **1b** がより安定となった (Table 2)。CASSCF 法による検討では多配置性は小さいことが示された。これは、二つのカルボニル基により  $d_{yz}$  軌道と  $d_{xz}$  軌道の分裂が十分に大きくなるためであると考えられる (Scheme 2)。したがって、ケイ素四員環からの電荷移動は  $d_{yz}$

**Table 1.** Optimized bond length (Å), relative energy (kcal/mol), and  $^{29}\text{Si}$  NMR chemical shift (ppm) of  $[(\text{R}_4\text{Si}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]^-$  (R =  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiMe}_3$ , and  $\text{SiMe}_t\text{Bu}_2$ ) with **1a** and **1b** structures.

R	$\text{SiH}_3$		$\text{SiMe}_3$		$\text{SiMe}_t\text{Bu}_3$	<i>expl.</i>
	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1b</b>	
Si <sub>1</sub> -Si <sub>2</sub>	2.247	2.315	2.254	2.307	2.287	2.257
Si <sub>2</sub> -Si <sub>3</sub>	2.294	2.315	2.302	2.311	2.320	2.308
Co-Si <sub>1</sub>	2.394	2.262	2.410	2.286	2.317	2.394
Co-Si <sub>2</sub>	2.394	2.765	2.410	2.715	2.626	2.423
$\Delta E^a$	0.0	-3.4	0.0	-1.9		
Nimag	3	0	1	0	0	
$\delta(^{29}\text{Si}_1)^b$	-42.6	+167.2	-37.7	+130.1	+80.7	-43.2
$\delta(^{29}\text{Si}_2)^b$	-42.6	-189.6	-37.7	-164.1	-153.4	

<sup>a</sup> Calculated at the B3PW91/BS-2//B3PW91/BS-1 level.

<sup>b</sup> All electron basis set (DKH3-Gen-TK/NOSec-V-TZP) is used for Co with the DKH method.



**Scheme 2**

軌道に対して起こる。そのため、 $\Phi_2$  と  $\Phi_3$  の縮退が解け、ケイ素四員環の非平面化を誘起する。一方、 $d^8$ であるルテニウム(II)錯体では、 $d_{yz}$  と  $d_{xz}$  が共に非占軌道であるため、 $\Phi_3$  と  $\Phi_4$  の縮退が解ける必要がなく、非平面化は起こらない。

モデル化合物の計算により、平面構造 **1a** はケイ素四員環反転の遷移状態であることが示唆された。リアルな化合物(R =  $\text{SiMe}_t\text{Bu}_2$ )について平面型の遷移状態を求めたところ、活性化障壁はほとんどなく(0.1kcal/mol)、容易に反転が起こり得ることが示唆された。リアルな化合物における **1a** と **1b** の  $^{29}\text{Si}$  NMR 化学シフトの平均値は -42.7ppm となり、実験値(-43.2ppm)と良く一致する。電子構造の解析や芳香属性、ルテニウム(II)錯体との比較の詳細については、当日報告する。

## Reference

[1] K. Takanashi, V. Y. Lee, T. Matsuno, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5768.

**Table 2.** Relative energy (kcal/mol) of  $[(\text{R}_4\text{Si}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]^-$  (R = H and  $\text{SiH}_3$ ) with **1b** structure with respect to **1a** structure at various computational methods.

R	H	$\text{SiH}_3$
B3PW91	-5.2	-3.4
MP2	-20.1	-22.6
SCS-MP2	-18.9	-19.5
MP4(D)	-26.2	-28.4
MP4(DQ)	-29.3	-33.7
MP4(SDQ)	-31.9	-39.6
MP4(SDTQ)	-41.3	-
CCSD	-2.7	-
CCSD(T)	-4.3	-
CASSCF(6e,4o)	-6.0	-6.6
CASSCF(6e,4o) <sup>a</sup>	-11.0	-12.8
MRMP2(6e,4o)	-11.2	-12.9
CASSCF(14e,9o)	-15.9	-12.6

<sup>a</sup> two state-averaged