

1P-095

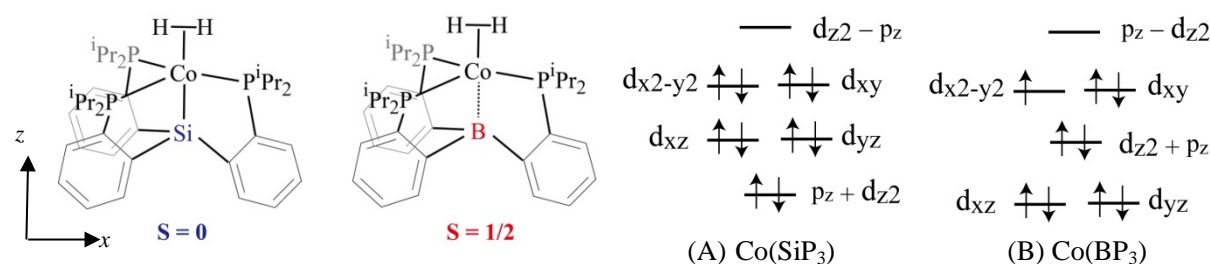
三角両錐型 Co および Fe 錯体の小分子配位構造と結合性

京大・福井謙一研究セ<sup>1</sup> ○塚本 晋也<sup>1</sup>, 榊 茂好<sup>1</sup>

The coordination geometry and interaction of small molecule with trigonal bipyramidal Co and Fe complexes (Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University<sup>1</sup>) ○Shinya Tsukamoto<sup>1</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1</sup>

【背景及び目的】

近年、軸上配位子に SiP<sub>3</sub> (tris-(*o*-diisopropylphosphinophenyl)silyl), BP<sub>3</sub> (tris-(*o*-diisopropylphosphinophenyl)borane) を含む三角両錐型 Co 錯体に H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 分子が配位することが実験的に報告された(Scheme 1)<sup>1</sup>。また類似の Fe(BP<sub>3</sub>) 錯体も合成されている<sup>2</sup>。これらの錯体は(M-L)<sup>n</sup> (M=Co or Fe, L=Si or B, nはMとLの電子数の総和で6~10) の電子状態を取りうるが、配位分子と金属との相互作用により、配位場理論 (LFT) から示される電子配置と異なる可能性があり、分子化学の面から興味深い。本研究では、結合エネルギーとη<sup>1</sup>-end-on, η<sup>2</sup>-side-on 配位構造、結合の相違及び電子状態について理論計算から考察した。



Scheme 1. Co(SiP<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>)と Co(BP<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>)の構造と軌道エネルギー準位図

【計算方法】

二種類の基底関数 (BS-I, BS-II) を用いた。BS-I では Co, Fe の内殻電子を Stuttgart ECP で置き換え、2f分極関数を加えたものを用い、その他の原子には 6-31G(d) を用いた。BS-II では Co, Fe には BS-I と同じ基底関数と ECP を、それ以外の原子には cc-pVDZ を用いた。構造最適化は M06L/BS-I で、エネルギー評価は M06L/BS-II で行った。電子配置を詳細に検討するため CASSCF 計算を行った。CASSCF には、フェニル基をビニル基に置き換えたモデル錯体を用い、活性空間には double shell effect を考慮し、11 軌道 (全ての 3d 軌道と 4d-like 軌道及びσ anti-bonding 軌道) を含めた。計算は Gaussian09 と GAMESS-US で行った。

【結果と考察】

Co(BP<sub>3</sub>)の CASSCF 波動関数の基底状態は、d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> が 1 電子被占、d<sub>xy</sub> が 2 電子有する電子配置が主な配置となることから、Jahn-Teller 歪みを起こし、C<sub>s</sub> 構造を取る (Table 1, Scheme 1)。一方、Co(SiP<sub>3</sub>) は Co の酸化数が 1 であることから、Scheme1(A) の電子配置をとるので C<sub>3v</sub> 構造となる (Scheme 1)。H<sub>2</sub> 分子はη<sup>2</sup>-side-on, N<sub>2</sub> 分子はη<sup>1</sup>-end-on で配位することが示された。H<sub>2</sub> 分子、N<sub>2</sub> 分子が配位しても Co(SiP<sub>3</sub>) と Co(BP<sub>3</sub>) の構造は大きく変化せず、前者は C<sub>3v</sub>, 後者は C<sub>s</sub> like である。Co(SiP<sub>3</sub>) 錯体における結合

エネルギー (BE) は  $\text{Co}(\text{BP}_3)$  のそれより大きく、 $\text{N}_2$  の BE (-18.6 kcal/mol) は  $\text{H}_2$  のそれ (-13.4 kcal/mol) より大きい (Table 2)。水素分子と窒素分子の配位は電荷移動相互作用による。結合エネルギーの大小は donor と acceptor 軌道準位で決定され、これらの軌道エネルギーが近いほど相互作用が大きい。結合エネルギーの大小は LUMO ( $d_\sigma$  反結合性軌道) の軌道エネルギーと  $\text{H}_2$  分子の HOMO、 $\text{N}_2$  分子の対電子対の軌道エネルギーから理解できる (Scheme 2)。

$\text{Fe}(\text{BP}_3)_3$  錯体の CASSCF 波動関数の主な電子配置は LFT の予想と異なる (Scheme 3)。 $\text{FeBr}(\text{BP}_3)_2$  では配位子の  $p_\pi$  軌道との相互作用により、 $d_\pi$  軌道が不安定化されることで、 $d_{xz}$  と  $d_{yz}$  が SOMO になることから、LFT の予想と異なる (Scheme 3)。詳細については当日発表する。

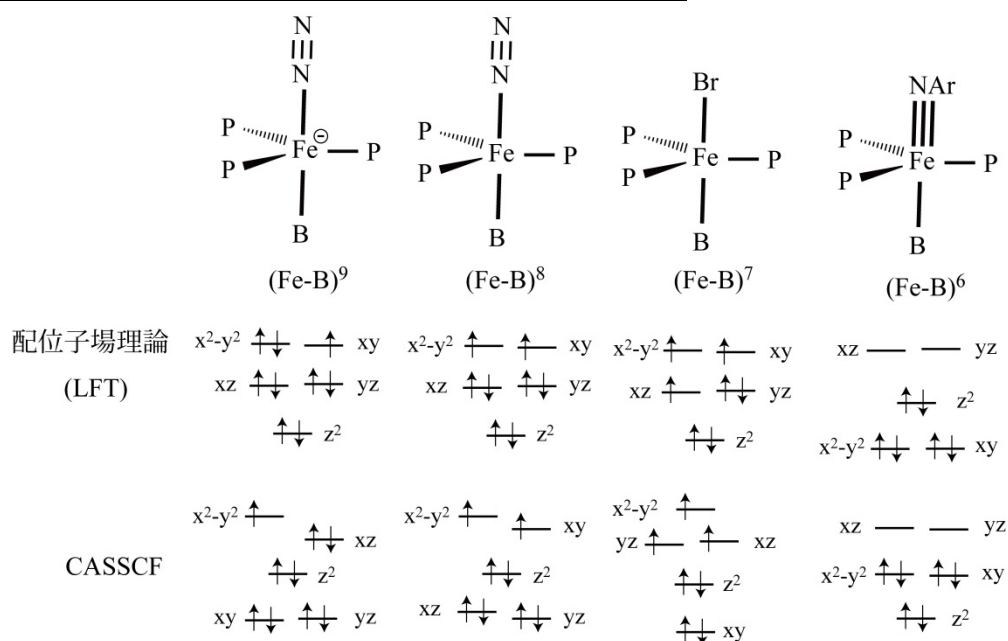
**Table 1.**  $\text{Co}(\text{BP}_3)$  の CASSCF 波動関数

configuration	weight	$d_{z^2}-P_z$ — $\text{Co-BP}_3$
$(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{x^2-y^2})^2(3d_{xy})^\alpha(3d_{z^2})^0$	0.70	$d_{z^2}-P_z$ — $\text{Co-SiP}_3$
$(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{x^2-y^2})^0(3d_{xy})^\alpha(3d_{z^2})^2$	0.08	$\text{N}_2$ lone pair $\uparrow\downarrow$
$(3d_{yz})^2(3d_{xz})^2(3d_{z^2})^2(3d_{x^2-y^2})^\beta(3d_{xy})^\alpha(3d_{z^2})^\alpha$	0.06	$\text{N}_2 \pi_{x,y}$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

**Table 2.** Co 錯体の  $\text{H}_2$  と  $\text{N}_2$  結合エネルギー (kcal/mol)

	$\text{H}_2$		$\text{N}_2$		Donor	Acceptor
	cal.	expl.	cal.	expl.		
$\text{SiP}_3$	-27.5	-	-36.1	-	$\text{H}_2$ HOMO $\uparrow\downarrow$	
$\text{BP}_3$	-13.4	-12.3	-18.6	-13.9		

**Scheme 2.**  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Co-SiP}_3$ ,  $\text{Co-BP}_3$  の軌道エネルギー準位図



**Scheme 3.**  $\text{Fe}(\text{BP}_3)_3$  の電子配置; 配位子場理論からの予想と CASSCF の結果

[1] J. D. M. Suess *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14158.

[2] J. S. Anderson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 534.