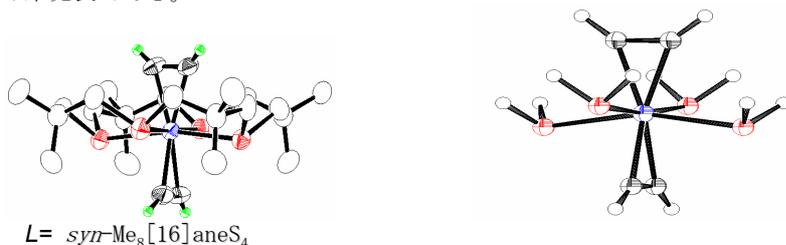


新規 Mo ビスアセチレン錯体  $trans\text{-Mo}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})_2$  ( $syn\text{-Me}_8[16]\text{aneS}_4$ ) (**1**)の *ab initio* 分子軌道法による研究の再検討

( 阪 府 大 総 科 )    ○ 安 達 知 浩 、 中 嶋 淳 、 小 関 史 朗

[序] 既知のシン型 16 員環クラウンチオエーテルをもつ  $\eta^1, \eta^2$  のビス  $\pi$  酸錯体  $trans\text{-Mo}(\text{R})_2$  ( $syn\text{-Me}_8[16]\text{aneS}_4$ ) ( $\text{R} = \eta^1, \eta^2\text{-}\pi$  酸) の構造特性はクラウンチオエーテルが *syn* 型の立体配座をとるために 2 つのアキシャル位が異なった立体的環境と電子的摂動を受けることになり、*anti* 型とは全く異なる効果が期待される。ビス  $\eta^1\text{-}\pi$  酸錯体 ( $\text{R} = \eta^1\text{-}\pi$  酸 =  $\text{N}_2, \text{CO}, \text{PhNC}$ ) では混んだ側の Mo-R 距離が反対側より小さいことが構造特性であるが、ビス  $\eta^2\text{-}\pi$  酸錯体  $\text{R} = \text{HC}\equiv\text{CH}$  (**1**) では両者の Mo-R 距離が違わないのが特徴であり、**1** についてはその簡単な EHMO 計算では構造特性が一致しておらず、そのため未発表である。



$L = syn\text{-Me}_8[16]\text{aneS}_4$

図 1  $trans\text{-Mo}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2(syn\text{-L})(\mathbf{1})$     図 2  $trans\text{-Mo}(\text{HC}\equiv\text{CH})_2[syn\text{-}(\text{SH}_2)_4](\mathbf{1-M})$

図 1 に示す **1** は現在も唯一のトランスビスアセチレン錯体であるが、その構造特性をまとめると

- (1) 2 つのアセチレン配位子が互いに staggered で *trans* S-Mo-S に eclipsed ないわゆる *s-e* 立体配座をとる。
- (2) 混んだ側の Mo-C 距離 (2.160 (8) Å) が反対側のそれ 2.143 (8) Å とほぼ等しい。
- (3) Mo ( $syn\text{-Me}_8[16]\text{aneS}_4$ ) が  $T_d$  に歪んだ近似的  $C_{2v}$  対称をとる。

となる。

[方法] (1) はビス  $\eta^2\text{-}\pi$  酸錯体に共通な特性で、(2), (3) の構造特性を理論化学的に解明するためクラウンチオエーテルと同じ  $C_2$  対称の  $\text{MoS}_4$  骨格を持つ図 2 のようなモデル錯体  $trans\text{-Mo}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})_2[syn\text{-}(\text{SH}_2)_4](\mathbf{1-M})$  の *ab initio* 計算を行った。

[結果] その結果の一部を表 1 に示す。(図 2 は MP2-2 の結果を示す)

表 1

Parameter	Obsd	MP2-1	MP2-2	MP2-3	MP2-4	MP2-5
$R_{\text{Mo-S1}}$ (Å)	2475(2)	2561	2475	2475	2475	2475
$R_{\text{Mo-S2}}$	2443(2)	2561	2443	2443	2443	2443
$R_{\text{Mo-C1}}$	2160(8)	2182	2194	2236	2248	2184
$R_{\text{Mo-C3}}$	2143(8)	2171	2184	2191	2166	2209
$\angle \text{S1-Mo-S3}^\circ$	167.4(3)	161.9	169.9	180	180	162.1
$\angle \text{S2-Mo-S4}$	176.8(3)	169.6	172.1	180	169.6	180
$E_{\text{rel.}}(\text{HF}[\text{MP2}])$ kcal/mol	-		0 (0)	14.6 (12.2)	11.3 (9.4)	40 (29)

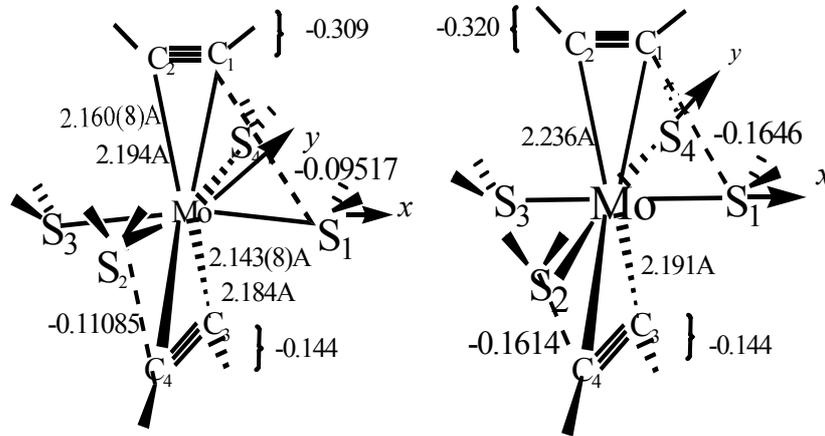


図3 MP2-2、及びMP2-3の各々の最適化構造

MP2-1では全体の最適化を行ったがMo-Sが実測値より長くなり、MP2-2以下ではMo(*syn*-Me<sub>8</sub>[16]aneS<sub>4</sub>)のマクロサイクリック効果を考慮してMo-S距離は実験値に固定して計算した(以下表の下線部は固定)。*trans*-S-Mo-S角に近似的Td歪みを持つMP2-2の方がMoS<sub>4</sub>及びMo-Cを再現すると共に相対的エネルギーが十数カロリー安定であり、*trans*-S-Mo-S角を平面にしたMP2-3の計算では実験値を再現できなかった。解析の結果S...C間の反発が(3)に示すTdの原因であり、(2)の特性とは無関係であることが判った。図3の各々の最適化構造において、配位ビスアセチレンの{付無名数はそれぞれの配位アセチレンのnet chargeを示すが、環炭素側に相当する軸配位座の値がその反対側より負の絶対値が大きく、その側への逆供与性が大きいη<sup>1</sup>-π酸錯体と同じ傾向である。このことと構造特性(b)即ちMo-C距離がほぼ等しい実験事実を併せ考えると、より混まない側での供与性の有利性が示唆される。

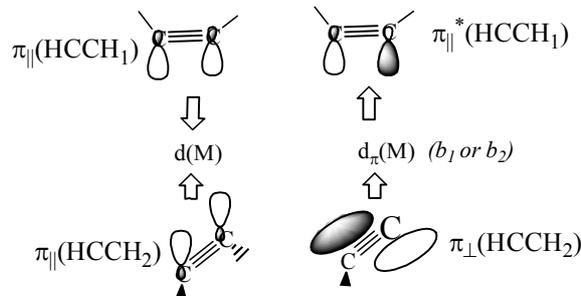


図4 1-MにおけるMoとアセチレン間の相互作用

配位アセチレンの供与軌道はp<sub>||</sub>とp<sub>⊥</sub>からなる4電子供与体として考える必要性が指摘されており、1-Mでは図4のようにアセチレンの配位のπ<sub>||</sub>\*はトランス位のもう一つのアセチレンのπ<sub>⊥</sub>と同じ既約表現に属することになり、元来別個に扱われていた別の配位子の塩基性と酸性が同じ表現に属することになる。1-MのHOMO付近の2b<sub>1</sub>, 2b<sub>2</sub>を詳細に調べるとエネルギーはほぼ同じであるがd<sub>π</sub>(Mo) ⇒ π<sub>||</sub>\* (HCCH)が結合的であるのに対しそのトランス位のπ<sub>⊥</sub> (HCCH)とd<sub>π</sub>(Mo)は反結合的であり、より重要である両者が結合的に相互作用する軌道はずっと低い1b<sub>1</sub>, 1b<sub>2</sub>であることが判った。さらに1b<sub>1</sub>が1b<sub>2</sub>に比べてより安定で、そのため(2)の構造特性が生じており、1-Mのようなトランス配位子の塩基性が直接そのトラスの配位子の配位に影響する場合にはフロンティア軌道以外の軌道の影響を考慮する必要性を見出した。