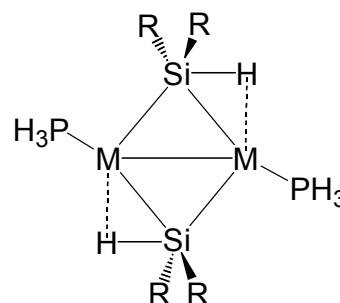


1Pp009 シリル架橋二核錯体及び類似錯体の構造と結合性に関する理論的研究

(京大院工) ○中島晋吾、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊 茂好

【緒言】 ヒドロシランと遷移金属の反応は有機ケイ素化合物合成反応に含まれ、重要であるばかりでなく、構造、結合性が興味深い多様な中間体、生成物を与えることから活発に研究されている。それらの研究では、しばしば、シリレン架橋錯体や η^2 -Si-H 架橋シリル基を有する二核金属錯体の生成が報告されているが、構造や結合性は明らかでなく、理論的な研究を必要としている。例えば、 $\text{Pd}_2(\mu\text{-SiHR}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ は 実験的には、**Scheme 1** に示されるように、 η^2 -silyl 架橋と η^2 -silylene 架橋の中間のような構造で表されている。我々はすでに、この錯体の構造と結合性について検討を行い、 η^2 -silyl 架橋構造であることを明らかにした。



Scheme 1

本研究では、DFT、MP2-MP4、CCSD(T)計算によりさらに詳細な検討を加え、 η^2 -Si-H と Pd の相互作用、その安定性への寄与、Pd-Pd 間金属間結合の有無を明らかにした。また、

類似の錯体 $\text{Pd}_2(\mu\text{-CHR}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ 、 $\text{Pd}_2(\mu\text{-GeHR}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ 、 $\text{Pd}_2(\mu\text{-SnHR}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ 、それらの Pt 錯体にも同様な検討を加え、結合性と構造の比較を行った。

【計算方法】 構造最適化計算には DFT(B3LYP)法、MP2 法を用い、相対安定性、電荷分布、結合性の検討には DFT(B3LYP)法、MP2-MP4 法、CCSD(T)法を用いた。Pd、P、Si の内殻電子は有効内殻電子ポテンシャルで置き換え、それらの価電子には split valence 型基底関数を用いた。架橋 H 原子には 6-311G(d,p)基底を用いた。

【結果と考察】 $\text{Pd}_2(\mu\text{-SiH}_3)_2(\text{PH}_3)_2$ において、Si-H、Pd-H 結合距離はそれぞれ 1.617Å と 1.866 Å となっており、実験値とよく一致している (**Fig.1** 左)。この Si-H 結合距離は、通常のシリル基のそれより長く、Pd-H 結合距離は通常の Pd-ヒドリド結合距離に近く、NBO 計算による占有数も通常の Si-H 結合に近い。また、 ^{13}Si NMR ケミカルシフトを DFT 法、MP2 法を用いて計算し、典型的な Silyl 錯体、Silylene 錯体のそれと比較したところ、この錯体のケミカルシフトは Silylene 錯体より Silyl 錯体に近いという結果が得られた。更に、局在化軌道によっても Si-H 結合の存在が確認されている。したがって、Pd-H 間に共有結合はなく、**Scheme 2** に示すように、Pd(II)原子と Si-H 結合間にはアゴスティック相互作用が形成されていると考えられる。

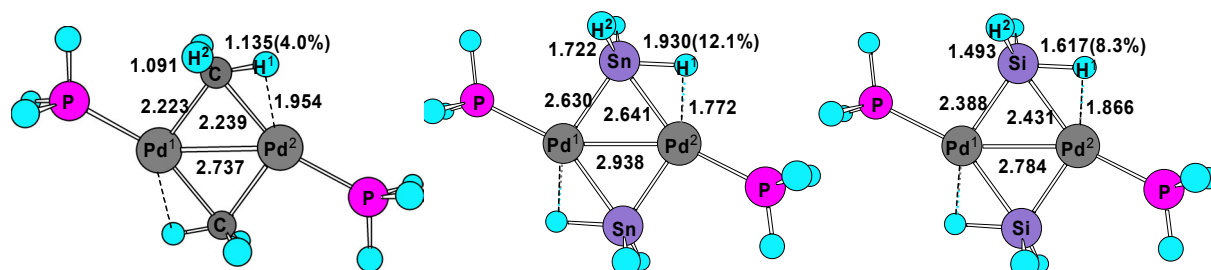


Fig. 1 $\text{Pd}_2(\mu\text{-EH}_3)_2(\text{PH}_3)_2$ の最適化構造 (E=C,Sn,Si) () 内は通常の E-H 結合からの変化

類似の錯体である $\text{Pd}_2(\mu\text{-GeHR}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ 、 $\text{Pd}_2(\mu\text{-CHR}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ を DFT 法で構造最適化し、結果を **Fig.1** に示した。Pd の近くに位置する E-H 結合 (E=C, Si, Sn) は、通常のそれに比べ長くなっているが、その程度は C,Si,Sn の順に大きくなり、この順にアゴスティック相互作用は強くなっていることが分かる。また、NBO 計算からも同様な結果が得られている。これらの Pt 錯体についても同様な検討を行ったところ、Pd 錯体よりも Pt 錯体の方が、アゴスティック相互作用が強いという結果が示された。

このアゴスティック相互作用の寄与を評価するために、この相互作用をなくした構造、即ち、シリル基をPdの方向に向けた構造の最適化を行ったところ、二つのシリル基は二面角 76° で位置している構造となった (Fig. 2)。これは、Fig. 1 の最安定構造より 31.9kcal/mol 不安定であるが、Pd-Pd 結合距離 (2.560Å) は、最安定構造と比べ、かなり短くなっており、Fig. 3 (B)に示すような典型的な Pd-Pd 結合が見られる。一方、最安定構造では、Fig. 3 (A)に示すように、2 重被占の d 軌道が互いに重なり合っており、Pd-Pd 結合は著しく弱くなっている。

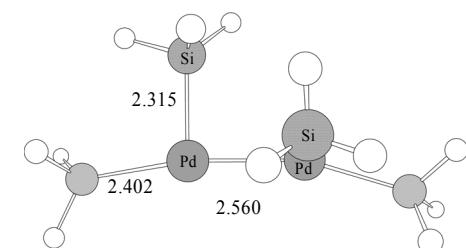
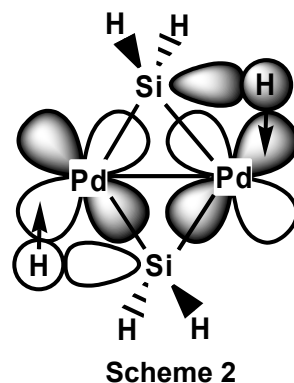
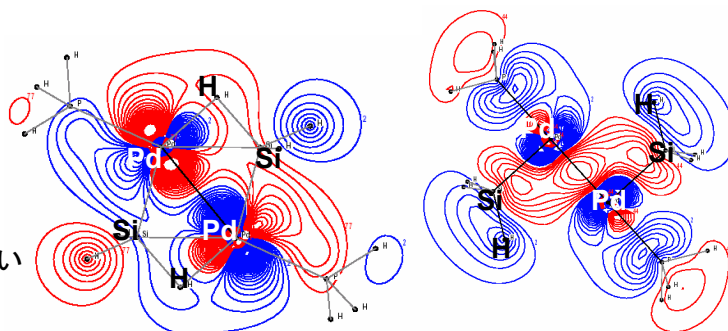


Fig. 2 アゴスティック相互作用のない $\text{Pd}_2(\text{SiHR}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ の最適化構造



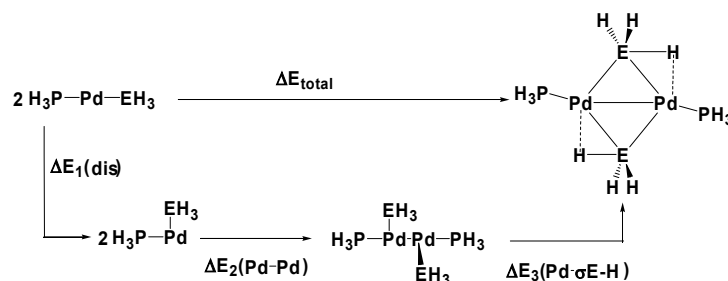
(A) アゴスティック相互作用あり (B) アゴスティック相互作用なし

Fig. 3 $\text{Pd}_2(\mu\text{-SiHR}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ の Pd-Pd 結合に関する MO の Conter map

直線状の単核錯体が折れ曲がり不安定化し (ΔE_1)、これが二核錯体となって Pd-Pd 結合を形成し (ΔE_2)、更にアゴスティック相互作用を形成して安定構造になる (ΔE_3) という仮想的な反応経路 (Scheme 2) を考え、それぞれのエネルギー差 $\Delta E_1 \sim \Delta E_3$ を計算した (Table 1)。 $\Delta E_1 \sim \Delta E_3$ は、MP2 から CCSD(T)法になるにしたがって収束していきっており、DFT 法では、 ΔE_2 、 ΔE_3 を過小評価している。ここで、 ΔE_2 は、Pd-Pd 結合エネルギーを表しており、約 60 kcal/mol である。一方、Fig. 2 の構造から最安定化構造になる際のエネルギー変化 ΔE_3 は、約 45 kcal/mol であるが、このステップでは、前述したように Pd-Pd 結合は著しく弱くなっているため、Si-H のアゴスティック相互作用による安定化エネルギーは、 ΔE_3 以上の非常に大きな値となっていることが分かる。以上の結果より、この種の錯体では、アゴスティック相互作用が重要な役割を担っている事が示された。

Table 1 仮想的な反応経路で求めたエネルギー差 (kcal/mol)

Si	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
DFT	1.7	-41.7	-31.9
MP2	1.8	-82.2	-52.1
MP3	3.4	-44.0	-43.3
MP4DQ	2.0	-57.9	-46.4
MP4SDQ	0.8	-65.0	-46.8
CCSD(T)	1.9	-57.1	-45.1



Scheme 2 仮想的な反応経路