

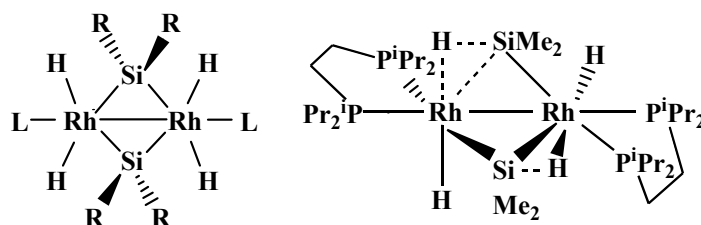
シリルが架橋した複核遷移金属錯体の 動的な挙動と電子状態に関する理論的研究

(京大院工・熊本大総情セ*) ○隅本倫徳・武蔵泰雄*・中尾嘉秀・佐藤啓文・榊 茂好

【緒言】

シリル、シリレンなどのケイ素化学種が架橋した多くの二核金属錯体が知られているが、その構造は多様性に富んでいる。例えば、単座ホスフィンを持つ $[\text{RhL}(\text{H})_2(\mu\text{-SiR}_2)\text{Rh}(\text{H})_2\text{L}]$ 錯体 ($\text{L} = i\text{-Pr}_3\text{P}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)¹⁾では、ケイ素原子は左右の Rh と対称的に結合し、2つの Rh-Si-Rh 面の二面角は 180° となっている。一方、キレートホスフィンが配位した $[(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)(\text{H})\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2)]_2$ ²⁾では、シリルは左右の Rh とは異なる距離で結合し、2つの Rh-Si-Rh 面の二面角は約 110° である。このようにホスフィン部分のわずかな相異により構造が大きく異なることはこれらの錯体の多様性を示すものであり、また、構造の相違により電子状態も異なると考えられ、興味が持たれる。しかし、これらのケイ素架橋錯体の構造と電子状態の関係は明らかでない。

本研究では、モノホスフィンを配位子とした $[\text{M}(\text{PH}_3)(\mu\text{-SiH}_2)(\text{H})_2]_2$ 、キレートホスフィンを配位子とした $[\text{M}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)(\text{H})(\text{SiH}_3)]_2$ の理論計算を行い、これらの構造、結合性、電子状態の解明を試みた。



Scheme

【計算方法】

構造最適化には DFT 法を用い、エネルギー変化は DFT 法、MP2~MP4、CCSD(T)法を用いて計算した。DFT 法においては、交換相関項を B3LYP 関数で近似した。構造最適化計算では、Rh、Ir の内殻電子を Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル (ECP) で置き換え、原子価軌道には split valence 型基底関数 (311/311/211)、(311/311/111) をそれぞれ用いた。また、Si、P には 6-31G(d)、架橋する H には 6-31G(d,p)、他の H には 6-31G をそれぞれ用いた。エネルギー変化を求める際には、Rh、Ir の原子価軌道に (541/541/211/1)、(541/541/111/1)を、P には LanL2DZ、Si には 6-311G(d)、架橋する H 及び Si と結合している H には 6-311+G(d,p)をそれぞれ使用した。なお、P には d-分極関数を加えた。その他の原子には、構造最適化計算と同じ基底関数を使用した。以上の計算には Gaussian 98 プログラムを使用した。

【結果と考察】

ロジウム二核錯体を構造最適化したところ、Figure に示すように Rh-1、Rh-2 の2つの安定構造が得られた。Rh-1 では、2つの Rh-Si-Rh 面の二面角は 112.8° である。3つの Si-H 結合のうち、Rh の近くに位置する Si-H1 (Si-H3) 結合距離は $1.628 \text{ \AA}$ であり、他の2つに比べ結合距離が長い。また Rh と H1 (H3) の距離は $1.829 \text{ \AA}$ であり、通常の Rh-H 結合距離に近いことから、この Si-H 結合は Rh と agostic 相互作用を形成していると考えられる。

Rh-2 では Si 原子は2つの Rh とほぼ等価に結合し、また、Rh と Si はほぼ同一平面上に位置している。Rh を中心として互いに trans 位に位置する H1~H4 は、この面からわずかにずれている。これら H 原子の Si-H 間距離は $1.733\sim 1.740 \text{ \AA}$ であり、Rh-H 原子間距離は $1.669 \text{ \AA}$ であった。以上より、H は Si ではなく Rh と結合しており、Si 架橋部位はシリレン型をとっ

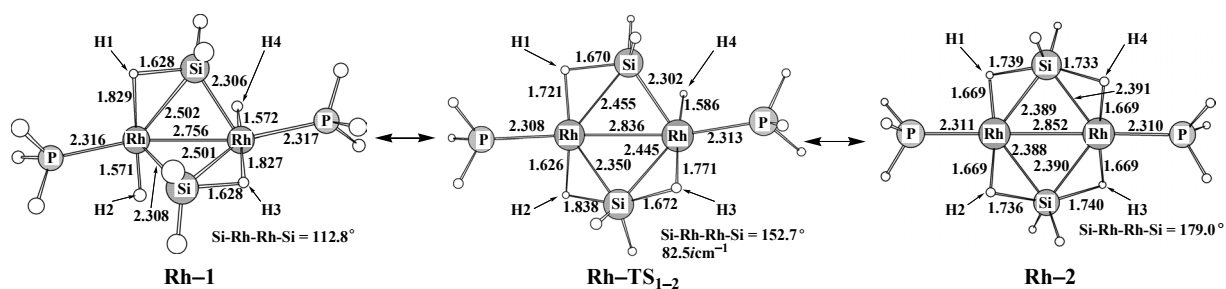


Figure. DFT-optimized structures of $[\text{PH}_3(\text{H})\text{Rh}(\text{HSiH}_2)]_2$. Bond lengths in Å.

ていと言え。この構造は $[\text{RhL}(\text{H})_2(\mu\text{-SiR}_2)\text{Rh}(\text{H})_2\text{L}]$ ($\text{L} = i\text{-Pr}_3\text{P}$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$) の実験的構造¹⁾と本質的に同じである。

Rh-1 と **Rh-2** の間には、遷移状態 **Rh-TS₁₋₂** が存在する。この **Rh-TS₁₋₂** では、H4 はまだ Rh と結合を保っているが、H2 は、Rh から離れ Si に近づいている。また **Rh-1** では 2 つの Rh-Si-Rh 面の二面角は 112.8°であったが、**Rh-TS₁₋₂** では 152.7°に開き、それと同時におよそ 0.2 Å の差があった左右の Rh-Si 原子間距離は 0.1~0.15 Å に縮まっている。

DFT 計算では **Rh-2** は **Rh-1** よりわずかに安定であるが、CCSD(T)計算ではわずかに不安定である。しかし、いずれの方法でも活性障壁は低く、**Rh-1** と **Rh-2** は相互変換が容易に起こることを示している。MP4(SDQ)法では **Rh-1** が **Rh-2** より安定であり、また、遷移状態が消失している。今後、MP4(SDTQ)、CAS-SCF、CAS-PT2 計算を行い、詳細な検討を加える予定である。

次に、同様の Ir 錯体について検討を行った。**Rh-1** に対応する構造は Ir 錯体でも得られ、2 つの Ir-Si-Ir 面の二面角は 111.7°であった。**Rh-2** に対応する構造は、Ir 錯体では安定構造としては存在せず、遷移状態 **Ir-TS** として得られた。また、**Rh-TS₁₋₂** に対応する構造は中間体としても遷移状態としても得られな

かった。**Table** に示したように Rh 錯体と比較すると、Ir 錯体のエネルギー障壁は DFT 法で 5.9 kcal/mol、CCSD(T)法で 9.6 kcal/mol と非常に高い。

以上のように、Rh 錯体ではシリル架橋構造もシリレン架橋構造も安定に存在するが、Ir 錯体ではシリル架橋構造のみが安定に存在する。Rh, Ir 錯体の相違、シリレン架橋構造の電子状態、キレートホスフィン錯体の構造と電子状態については当日発表する。

Table. Relative energies of $[\text{PH}_3(\text{H})\text{M}(\text{HSiH}_2)]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$).

	Rh-1	Rh-TS₁₋₂	Rh-2
DFT	0.0	+0.7	-1.3
MP4(SDQ)	0.0	+6.7	+8.5
CCSD	0.0	+2.3	+0.3
CCSD(T)	0.0	+3.3	+2.6
	Ir-1		Ir-TS
DFT	0.0	—	+5.9
MP4(SDQ)	0.0	—	+12.2
CCSD	0.0	—	+9.3
CCSD(T)	0.0	—	+9.6

(unit: kcal/mol)

【文献】

- 1) K. Osakada, T. Koizumi, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 189, (1997).
- 2) L. Rosenberg, M. D. Fryzuk, S. J. Rettig, *Organometallics*, **18**, 958, (1999).