

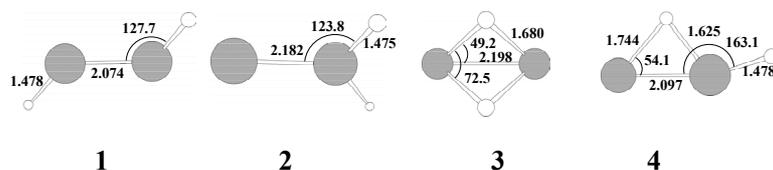
アセチレン類似ケイ素およびゲルマニウム化学種と遷移金属錯体の相互作用に関する理論的研究

(京大院工) ○蔵本有紀・澤井則行・藤原雄介・隅本倫徳・
中尾嘉秀・佐藤啓文・榊 茂好

【序】

Si_2H_2 および Ge_2H_2 はアセチレン型の三重結合を持つ構造(1)よりも、H 1,2-移動型 (ビニリデン型; 2) や 2H 架橋型(3)が安定であり、最も安定な構造は 3 である (Scheme 1 参照)。これらの相対安定性および異性化の活性障壁は理論的にも良く研究されている¹⁾。一方、有機金属錯体の化学では、アセチレンやビニリデン錯体の存在が古くから知られており、それらの構造と結合性の理論的説明も進んでいる。

従って、 Si_2H_2 や Ge_2H_2 の遷移金属錯体の存在も同様に期待され、その構造や結合性、相対安定性がフリーの Si_2H_2 や Ge_2H_2 とどう異なるのか興味深い。しかし、 Si_2H_2 の遷移金属錯体の理論的研究はこれまで行われていない。本研究では $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_2)$, $\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_2)$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Si}_2\text{H}_2)$ の理論的研究を行い、構造と相対安定性、結合性を検討した。



Scheme 1

DFT 法による最適構造

るのか興味深い。しかし、 Si_2H_2 の遷移金属錯体の理論的研究はこれまで行われていない。本研究では $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_2)$, $\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_2(\text{Si}_2\text{H}_2)$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Si}_2\text{H}_2)$ の理論的研究を行い、構造と相対安定性、結合性を検討した。

【計算方法】

構造最適化は DFT 法を用いて行った。交換相関項は B3LYP 汎関数で近似した。Pt, Rh, Zr, Si, Ge, P, Cl の内殻電子は有効内殻ポテンシャル(ECP)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。その他については 6-31G*を用いた。結合性、相対安定性の検討には、より良い基底関数系を使用した。Pt, Rh, Zr の内殻電子は構造最適化計算と同様に ECP で置き換えたが、Pt の原子価電子は(541/541/111/1)で表し、他の金属も同様の基底関数で表した。 Si_2H_2 , Ge_2H_2 には 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p)を使用した。

【結果と考察】

最初に、フリーの Si_2H_2 の各種の構造の相対安定性が、どの計算レベルで正しく再現されるか、検討した。構造は DFT 法で最適化されたものを採用した。表 1 に示すように、相対安定性に対する Si の基底関数効果は大きく、LanL2DZ ではエネルギー差が過小評価され、6-311G(d,p) および 6-311G(2d,2p)では同

表 1. Si_2H_2 の相対エネルギー(kcal/mol)

		1	2	3	4
DFT	Si ₂ H ₂ の基底関数				
	LanL2DZ	13.5	5.8	0.0	6.8
	6-311G(d,p)	18.6	10.5	0.0	9.8
	6-311G(2d,2p)	20.2	11.2	0.0	10.5
MP4	6-311G(2d,2p)	23.4	12.7	0.0	12.7
	6-311G(2d,2p)	22.0	12.6	0.0	12.3
	6-311G(2d,2p)	18.8	13.8	0.0	10.8
	6-311G(2d,2p)	21.4	11.6	0.0	12.2
CCSD	LanL2DZ	8.7	5.0	0.0	6.0
	6-311G(d,p)	16.6	12.4	0.0	10.6
	6-311G(2d,2p)	18.4	12.3	0.0	10.9

程度の相対安定性を与える。しかし、**1**の相対安定性は6-311G(d,p)と6-311G(2d,2p)でなお2 kcal/molの差が見られる。また、**3**に対する**1**の相対安定性はMP4(SDQ)とMP4(SDTQ)の間、CCSDとCCSD(T)の間でかなりの差を示し、3電子励起の考慮が必要であることを示している。今後、より詳細な検討を行う予定である。DFT(B3LYP)法はMP4(SDQ), CCSDとMP4(SDTQ), CCSD(T)の間であり、相対安定性をある程度の精度で再現している。

Figure 1にPt(PMe₃)₂(Si₂H₂)の最適構造を示した。**1-Pt**ではSi-Si距離は0.06 Å長くなっている。**2-Pta**ではSi=Si結合がside-on配位しているが、**2-Ptb**ではend-on配位している。**2-Pta**ではSi-Si距離が約0.1 Å長くなっているが、**2-Ptb**ではほとんど変化がない。**3-Pt**ではSi-Si距離が0.17 Å長く、**4-Pt**では約0.1 Å長くなっている。これらの変化はアセチレンや

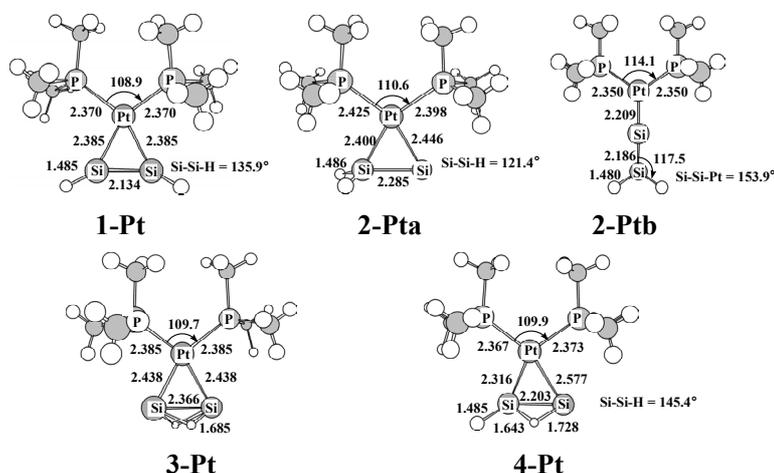


Figure 1. Pt(PMe₃)₂(Si₂H₂)の各種の最適構造

エチレン錯体同様にPt(0)から、Si₂H₂のπ*軌道への電荷移動が配位結合に含まれていることを示唆している。RhCl(PMe₃)₂(Si₂H₂)についても、同様の構造が得られている。

表 2. Pt(PMe₃)₂(Si₂H₂)およびRhCl(PMe₃)₂(Si₂H₂)の異性体の相対エネルギー(kcal/mol)とSi₂H₂のπ*軌道のエネルギー準位ε(π*) (eV)

	1-M	2-Ma	2-Mb	3-M	4-M
Pt	6.3	0.0	12.1	0.9	4.1
Rh	18.1	0.0	17.5	6.1	16.3
ε(π*)	-3.4	-3.7		-2.0	-2.1

DFT法で求めたPt, Rh錯体の相対安定性を表2に示した。Pt, Rh錯体になると、相対安定性に対する基底関数効果はフリーのSi₂H₂に比べて小さい。また、DFT法とMP4(SDQ)法による相違も小さくなる。最も注目すべき結果の一つは、Pt(0)錯体およびRh(I)錯体ではビニリデン型構造が最も安定になることである。また、アセチレン型構造はフリーのSi₂H₂と同様に2H架橋型構造よりも不安定であるが、そのエネルギー差は小さくなっている。

NBO解析より、Pt(0)錯体ではSi₂H₂の電荷密度が増加し、Ptのd軌道密度は減少しており、Pt(0)のd軌道からSi₂H₂への電荷移動が起きている。Rh(I)錯体ではSi₂H₂部分の電荷密度が減少し、Rhのd軌道電子密度は増加しており、π逆供与の寄与が小さいことが示唆される。フリーのSi₂H₂で最も安定な**3**では**1**や**2**に比べπ*軌道が高く、Lewis塩基性の高いPt(0)やZr(II)錯体などでは相対安定性が低下したが、Rh(I)錯体では逆供与の寄与が小さく、**1-Rh**はかなり不安定なままであると考えられる。

【参考文献】

- 1) S. Nagase, K. Kobayashi, and N. Takagi, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 264 (2000).