

## 2P092 シリル架橋二核ロジウム錯体の配位子と置換基による構造制御 に関する理論的研究

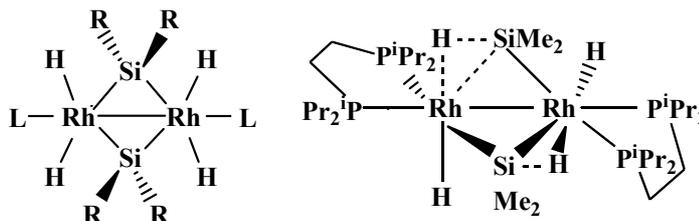
(京大院工<sup>1</sup>・熊本大総情セ<sup>2</sup>・東工大資源研<sup>3</sup>)

隅本倫徳<sup>1</sup>・武蔵泰雄<sup>2</sup>・中尾嘉秀<sup>1</sup>・佐藤啓文<sup>1</sup>・榊 茂好<sup>1</sup>・小坂田耕太郎<sup>3</sup>

### 【序】

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、単座ホスフィンとケイ素部位に bulky な置換基を持つ  $[\text{RhL}(\text{H})_2(\mu\text{-SiR}_2)\text{Rh}(\text{H})_2\text{L}]$  ( $\text{L} = i\text{-Pr}_3\text{P}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ) では、シリレンは左右の Rh と対称的に結合し、2つの Rh-Si-Rh 面の二面角は  $180^\circ$  である。<sup>1)</sup> 一方、キレートホスフィンが配位した  $[(\text{P}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)(\text{H})\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2)]_2$  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  $110^\circ$  であり<sup>2)</sup> ホスフィンとケイ素部位の置換基の相異により構造が大きく異なる。我々はこれまでに、ケイ素架橋二核ロジウム錯体  $[\text{RhL}(\mu\text{-SiR}_2)(\text{H})_2]_2$  ( $\text{L} = \text{PH}_3$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ ) の理論的検討を行い、単座ホスフィン二核ロジウム錯体ではシリル架橋構造 1 及びシリレン架橋構造 2 を取り得るが、キレートホスフィン二核ロジウム錯体では、1 に対応するシリル架橋構造 1c のみが安定であることを明らかにした。本発表では、架橋するケイ素の置換基に

Me, Ph,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  を導入して理論計算を行い、これらの構造、結合性、電子状態の解明および配位子と置換基によるシリル、シリレン構造制御の可能性を検討した。



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(SDQ)、CCSD(T)、SD-CI 法を用いて計算した。DFT 法では、交換相関項を B3LYP 関数で近似した。構造最適化計算では、Rh 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) 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 の原子価軌道に (541/541/211/1) を、P には LANL2DZ、Si には 6-311G(d)、架橋 H 及び Si と結合している H には 6-311+G(d,p) を使用した。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】

単座ホスフィン二核ロジウム錯体のケイ素部位の置換基に Me を導入すると、 $\text{SiH}_2$  の場合と同様にシリル架橋構造 1Me 及びシリレン架橋構造 2Me の二つの安定構造が最適化された (Figure 1)。1Me では、二つの Rh-Si-Rh 面の二面角は  $118.4^\circ$  であり、 $\text{SiH}_2$  の場合に比べ約  $6^\circ$  広がっている。1Me と 2Me の相対エネルギーの差は、 $0.9 \text{ kcal/mol}$  であり、 $\text{SiH}_2$  の場合

よりわずかに小さくなっている。さらに bulky な置換基である Ph を導入すると、Me のときと同様に二種類の安定構造 **1Ph**, **2Ph** が最適化された。**1Ph** では、二つの Rh-Si-Rh 面の二面角が約 20° 広がり、それに伴い SiH<sub>2</sub> 及び SiMe<sub>2</sub> のときに約 0.2 Å あった Rh-Si 結合距離の差が、約 0.15 Å になった。**2Ph** の構造は、H, Me のときと同様に二つの Rh と Si がほぼ同一平面上に存在し、四つの Rh-Si 結合が等価であるシリレン架橋構造である。**1Ph** と **2Ph** の相対エネルギーの差は、

0.7 kcal/mol であり、H, Me のときよりさらに小さくなっている。これらのことから、bulky な置換基を導入すると、シリレン架橋構造は、大きな立体障害のため Rh-Si-Rh 面の二面角が広がり、それと同時に Rh-Si 結合は等価になっていく。一方、シリレン架橋構造は bulky な置換基による大きな構造変化は見られない。その結果、シリレン架橋構造が安定化していく。置換基に CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph を導入した場合、シリレン架橋構造は、大きな立体障害のため折れ曲がった構造をとることができず、二つの Rh-Si-Rh 面の二面角が 179° に広がったシリレン架橋構造と似通った構造となった (Figure 2)。これらの構造やキレートホスフィン二核ロジウム錯体の置換基効果の詳細は当日報告する。

## 【文献】

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

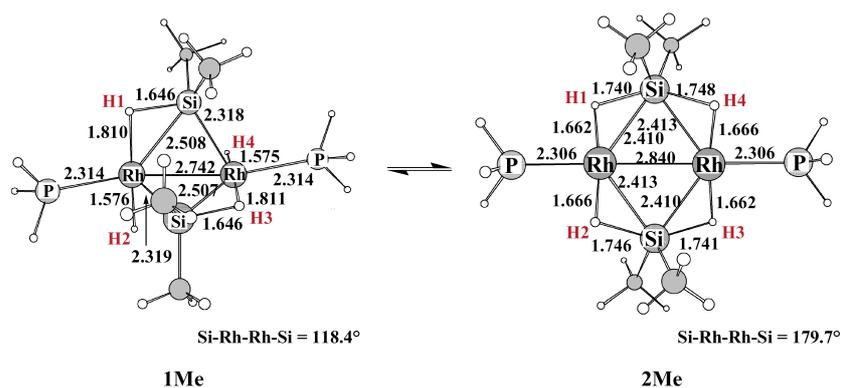


Figure 1. DFT-optimized structures of [Rh(PH<sub>3</sub>)(H)(HSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

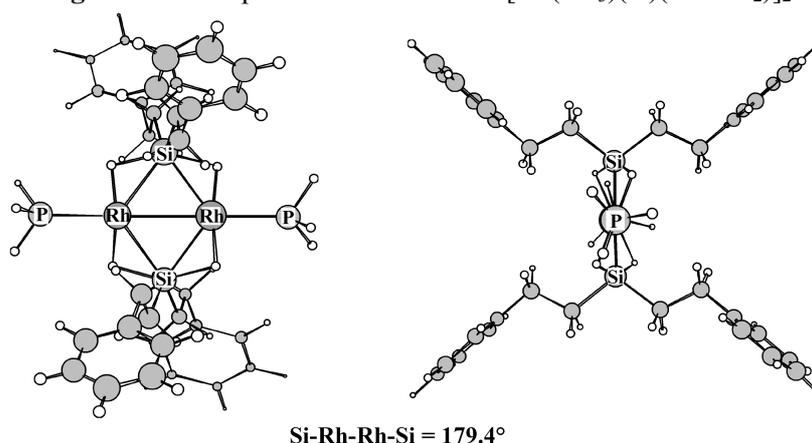


Figure 2. DFT-optimized structures of [PH<sub>3</sub>(H)Rh(HSi(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph))<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Table 1. Relative energies of [Rh(PH<sub>3</sub>)(H)(HSiR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (R = H, Me, Ph). (unit: kcal/mol)

R = H	<b>1</b>	TS <sub>1-2</sub>	<b>2</b>
DFT	0.0	0.9	-1.1
CCSD(T)	0.0	3.6	3.0
R = Me	<b>1Me</b>		<b>2Me</b>
DFT	0.0		-0.9
R = Ph	<b>1Ph</b>		<b>2Ph</b>
DFT	0.0		-0.7