

大きな  $\pi$  共役系分子の遷移金属錯体に関する理論的研究  
 (京大院工) ○池田昌司、 中尾嘉秀、 佐藤啓文、 榊茂好

[序] フラーレンやカーボンナノチューブ、それらの一部分とも考えられるコラニユレン ( $C_{20}H_{10}$ ) などの大きな  $\pi$  共役系分子を含む遷移金属錯体は新規な物性を期待され、実験、理論の両面から興味もたれている。

我々は、最近、DFT 法が  $Pt(PH_3)(C_{60})$ 、 $Pt(PH_3)(C_{20}H_{10})$  などの大きな  $\pi$  共役系分子と遷移金属の結合エネルギーを過小評価することを見出した<sup>1</sup>。遷移金属と  $\pi$  共役系分子の配位結合は一般に、共役系の  $\pi$  軌道から金属の空の  $d_\sigma$  軌道への電荷移動を含む  $\sigma$  供与相互作用と、金属の  $d_\pi$  軌道から共役系の  $\pi^*$  軌道への電荷移動を含む  $\pi$  逆供与相互作用の寄与から成り立っているが (Scheme 1)、 $Pt(0)$  錯体では  $\pi$  逆供与相互作用が強い。DFT 法による結合エネルギーの過小評価が  $\pi$  逆供与相互作用の強い結合に起きるのか、一般にすべての金属錯体でおきるのか、明らかにすることは興味深い。

本研究では  $\pi$  逆供与性の強い錯体、 $\sigma$  供与性と  $\pi$  逆供与性双方が配位結合に寄与する錯体、 $\sigma$  供与性の強い錯体を取り上げ、DFT 法による相互作用の過小評価がどのような系で起こるのか、その理由は何故か、を明らかにすることを試みた。

[計算方法] 構造最適化は DFT 法で行い、交換相関汎関数には B3PW91 を用いた。中心金属の内殻電子は Hay-Wadt の ECP で置き換え、価電子は double zeta 基底関数、(541/541/111/1)、であらわした。その他の原子には 6-31G(d) を用いた。結合エネルギーの計算は、MP2~MP4 法、CCSD(T) 法、及び、DFT 法で行った。DFT 法の交換相関汎関数としては B3LYP、B3PW91、BLYP、SVWN を用いた。中心金属の内殻電子を Stuttgart-Dresden の ECP で置き換え、価電子には triple zeta の基底関数、[6s5p3d2f]、を用いた。その他の原子には 6-311G(d) を用いた。計算パッケージには Gaussian 03 を用いた。

[結果と考察]  $Pt(0)$  錯体として  $Pt(PH_3)_2(C_nH_{n+2})$  錯体を取りあげた (Fig. 1)。 $Pt(PH_3)_2(C_2H_4)$  (**1a**) か

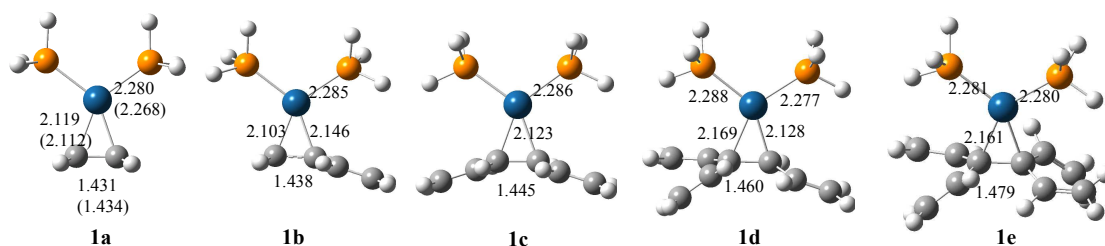
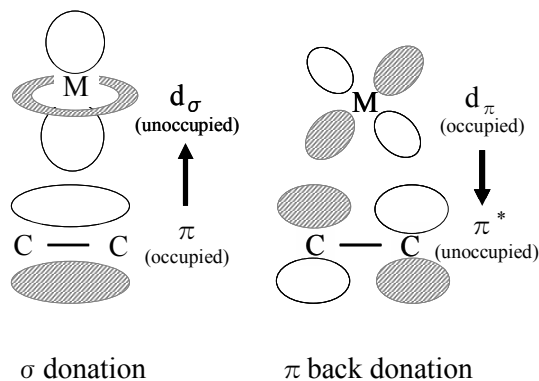


Fig. 1 Optimized geometries of the  $Pt(PH_3)_2C_nH_{n+2}$ . Bond distances are in Å.

ら  $Pt(PH_3)_2(C_{10}H_{12})$  (**1e**) になるに従い、Pt が結合する炭素原子の周囲に C=C 二重結合がひとつずつ増えている。これらの錯体において、中心金属 Pt は  $d^{10}$  の電子配置をとり、 $\pi$  共役系の配位結合は  $\pi$  逆供与相互作用が強い。

**1d**、**1e** の CCSD(T) 計算は不可能であったため、**1a** から **1c** について CCSD(T) 計算を行い、MP4(SDQ) と比較したが、両者の結合エネルギーはほぼ等しく、その差は 0.3 kcal/mol 以内であつ



Scheme 1

た。これらの結果から MP4(SDQ)法は結合エネルギーの評価において信頼できると考えられる。

**1a** から **1e** になるに従い、DFT(B3LYP)法による結合エネルギーは小さくなって行き、**1e** では結合エネルギーがほぼ 0 となってしまった(Fig. 2)。一方、MP4(SDQ)による結合エネルギーは 22~23 kcal/mol で一定である。その結果、両者の差は **1a** から **1e** になるに従い大きくなる。この傾向は、用いたすべての汎関数(B3LYP、B3PW91、BLYP、SVWN)でも見られた。

中心金属が  $d^8$  電子配置を取っている Pt(II)、Pd(II) 錯体  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_n\text{H}_{n+2})]^-$  (**2a-2e**)、 $[\text{PdCl}_3(\text{C}_n\text{H}_{n+2})]^-$  (**3a-3e**)の配位結合には  $\sigma$  供与性、 $\pi$  逆供与性相互作用の双方が寄与している。**2a** から **2e**、**3a** から **3e** になるに従い、DFT(B3LYP)法による結合エネルギーは小さくなって行き、MP4(SDQ)と DFT(B3LYP)法間の結合エネルギーの差はそれぞれ 25 kcal/mol、20 kcal/mol に達した(Fig. 3)。

中心金属が  $d^0$  の電子配置をとっている錯体  $[\text{ZrCl}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_n\text{H}_{n+2})]^+$  (**4a-4c**)、 $[\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_n\text{H}_{n+2})]^+$  (**5a-5c**)を取り上げた。これらの錯体では配位結合には  $\pi$  逆供与性相互作用の寄与がない。これらの錯体については立体障害により **a** から **c** までしか構造最適化できなかったが、MP4(SDQ)と DFT(B3LYP)法による結合エネルギーの差は 5 kcal/mol 前後であり、オレフィン部分の構造によらず、ほぼ一定であった(Fig. 3)。

以上より、配位結合に  $\pi$  逆供与性相互作用を含む錯体においては、中心金属が結合する炭素原子の周りに C=C 二重結合が増えるに従い、DFT 法は結合エネルギーを過小評価するが、 $\pi$  逆供与相互作用を含まない錯体では DFT 法の結果が信頼できることが明らかとなった。

各錯体における  $\text{C}_n\text{H}_{n+2}$  上の部分電荷は DFT 法と MP4(SDQ)法で大きな相違がなかった。このことは電荷移動の大小が DFT 法でも正しく記述できていることを示唆する。従って、DFT 法による過小評価の原因は電荷移動の記述にあるのではなく、別の因子によるものと考えられる。DFT 法では  $\pi$  共役系において非局在化を過大評価し、 $\pi$  逆供与を含む錯体において金属と結合する C 原子の  $\delta^-$  が減少し静電相互作用に不利となる事、もしくは、DFT 法では記述できない分散相互作用がこれらの錯体の結合エネルギーに寄与している事などが原因として考えられる。したがって、 $\pi$  逆供与性相互作用を含む錯体の結合を記述するには、電荷移動だけでなく、これらの効果を記述できる方法が必要であることが明らかになった。

## [文献]

(1) Y. Kameno, A. Ikeda, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, in press

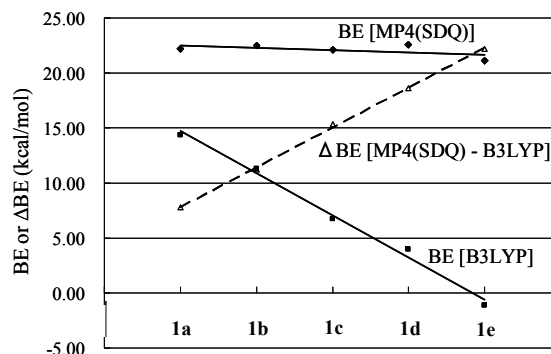


Fig. 2 Binding energies (BE) of  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_n\text{H}_{n+2})$  at MP4(SDQ) and B3LYP levels and The difference ( $\Delta\text{BE}$ )

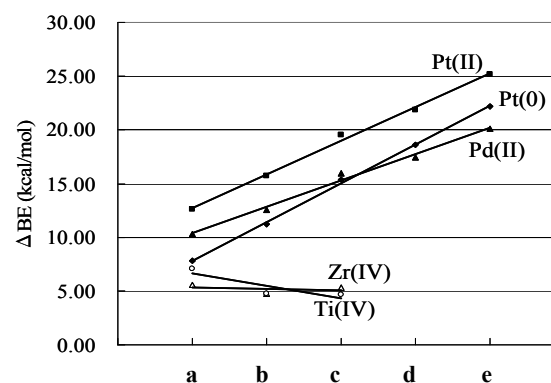


Fig. 3  $\Delta\text{BE}$  [MP4(SDQ)-B3LYP] values of Pt(0), Pt(II), Pd(II), Zr(IV), and Ti(IV) complexes..