

# 物理化学

## 多核金属錯体の電子状態の理論的研究

### 1. はじめに

量子力学の誕生のきっかけに水素原子の電子構造の解明というテーマが大きな要因をなし、数年後の量子化学の誕生のうぶ声は水素分子の電子状態の研究というテーマを通じて聞かれたものであった。量子化学はその後も新しい未知の化学現象に直面するたびに、その内容を豊かにしながら成長してきたのであった。Pauling の化学結合論、Mulliken の分子軌道、Walsh 則、福井の frontier 軌道論、Woodward-Hoffmann 則などはそれらのピークであり、現在までに高まってきた連山の偉容には、まことに堂々たるものがある。量子化学が将来にわたって、化学の発展に多大の貢献を続けるであろうことは疑いを容れないところである。

有機量子化学は、量子化学者と有機化学者との非常に強い相互作用のもとに発展してきた分野であって、対象元素が炭素、水素、酸素、窒素を主とする比較的限られたものであることも手伝って、規則性も美しく豊かな稔りをあたえてきた分野であるといえる。この経験に気をよくした量子化学者が、こんどは無機化学者にしきりと色目を使い始めているのが、ここ 5 年ほどに見られる現象であり、両者の(忍耐)強い協力関係が新しい成果をばぐみつつある現状である<sup>1)</sup>。

量子化学サイドから見てこのような状況を可能にしたものに、電子計算機の飛躍的な進歩と量子化学者による大型の高速プログラム群の開発とがあげられる。無機化学の無機化学たることは、重い原子をたくさん含んだ分子を扱っているところにあり、電子状態を計算するという常套手段を用いる量子化学の方から見ると、非常に大次元の計算をするということになる。その大きさは炭素と鉄とパラジウムを代表として、同じ粗さで計算するとして、1:100:700 くらいになり、これを例えば研究費に換算すると、ただちに可と不可の両極になってしまうことがわかる。これを克服するために半経験的な方法

を用いることも工夫されてきたが、その方法によるデータの信頼度は、近似が粗すぎるために、もう一つと言わざるをえなかった。しかしながら現在では、計算機事情の急速な好転(分子科学研究所の計算機によるところが大きい)や優秀な非経験的理論によるプログラム群の開発などによって、わが国においても無機化合物の電子状態を実際に計算し、無機量子化学の研究のデータとして用いることが可能になってきている。世界に遅れをとらぬまえに、わが国においても、無機化学者と量子化学者のハネムーンが、あちこちで見られるようになってほしいものである。

### 2. 無機化合物の電子状態への理論的アプローチ

無機化合物、とくに第四周期以下の重い金属をふくむ分子の電子状態の理論的アプローチには、大別して次の三つがあるようである。

(1) より小さな分子の分野で強大な威力を発揮した Hartree-Fock の分子軌道法を用い、さらに必要に応じて、より近似を上げるために配置間相互作用法(CI 法)などを行うアプローチ

(2) SCF- $X_\alpha$  法と呼ばれる方法で交換相互作用項に  $X_\alpha$  と呼ばれるパラメータを導入し、有効ハミルトニアンが電子密度の局所値にしか依存しないようにした方法を用いるアプローチ

(3) effective core potential 法といって、価電子の内側にある内殻電子を計算にはあらわには含めず、それが価電子におよぼす影響を effective field として表現し、価電子のみをあらわに考慮する方法によるアプローチ

ここでは、このうち第一のアプローチを多核金属錯体に応用した研究について紹介することにする。第二の方法はとくに重い金属をふくむ分野で成功を収めているが、より適した紹介者がおられるので<sup>1)</sup>、ここでは触れない。第三の方法は近年その可能性が言われてはいるが、半経験的な側面ももち、今後の進展に期待される。

### 3. 第一のアプローチによる多核金属錯体の研究

第一のアプローチによる金属錯体の研究は、一核(金属原子一つ)のものについては幾分多くなされているが、多核のものでは非常に数が限られている。1976 年くらいまでの研究のレビューとしては、Veillard と Demuynck によるものがある<sup>2)</sup>。ここでは二核錯体の研究をとりあ

1) 例えば、「無機化学と電子状態理論の接点」, 分子科学研究所研究会, 昭和55年6月, 代表世話人: 米澤貞次郎。2) A. Veillard, J. Demuynck, in "Modern theoretical chemistry," ed. by H. F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 1977, Vol. 4, p. 187.

げるが、その背景には金属-金属結合の性質に関する Cotton の次のような研究がある<sup>3-9)</sup>。

例えば、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  というイオンをとりあげる<sup>9)</sup>。この分子は  $\text{Cl}_4\text{Re}-\text{ReCl}_4$  と書ける構造をもち、一つの Re に 4 個の Cl 原子が結合していて、Re-Re 距離は 2.24 Å と短く、eclipsed 型をとっている。この Re-Re 結合がその 5d 軌道間の重なりによって生じているとする。結合軸を z 軸にとり、一方の  $\text{ReCl}_4$  の Cl-Re-Cl にそって x 軸、y 軸を選ぶと  $d_{x^2-y^2}$  は Re と Cl との結合に使われている。残る  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  より MO を作ると、 $d_{z^2}-d_{z^2}$  より結合性の  $\sigma$  軌道と反結合性の  $\sigma^*$  軌道、 $d_{yz}-d_{yz}$ ,  $d_{xz}-d_{xz}$  より  $\pi$ ,  $\pi^*$  軌道、 $d_{xy}-d_{xy}$  より  $\delta$ ,  $\delta^*$  軌道ができる。重なりのおおきさとエネルギーレベルとが対応すると考えると、MO の順位は  $\sigma\pi\delta\delta^*\pi^*\sigma^*$  となる。 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  イオンでは Re-Re 結合に 8 個の電子が関与できるから、下からつめてゆくと  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  となり四重結合ということになる。また、その eclipsed 構造は  $\delta$  結合の存在から説明がつく。6 個あるいは 10 個の電子が関与する系では  $\sigma^2\pi^4$ ,  $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$  となり三重結合ということになる。この系では、 $\delta$ -bond がいないことから staggered 型と考えられる(ただし Hoffmann の議論<sup>7)</sup> も見よ)。このような分子の例として  $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$  などがある。三重結合なり四重結合なりがあるとされる分子では、金属-金属間距離は異常に短い。

このような金属-金属間結合の電子状態を非経験的理論によって研究する試みは今のところ非常に限られており、Garner, Hiller, Guest らによる研究<sup>8,9)</sup> と Benard による研究<sup>10-12)</sup> を見るのみである。これらの研究でとりあげられた分子は、 $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ ,  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  などであり、Cotton の議論をかりれば金属-金属間結合は四重結合と予想されるものである。また、Benard は *trans*- $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$  の分子軌道法による計算をもとに、その Fe...Fe 間の相互作用の性質を研究している<sup>12)</sup>。

まず、Benard による  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ ,  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  の結果を紹介しよう<sup>10)</sup>。彼はこれらの分子を Hartree-Fock の SCF 法で計算した結果、さらに CI 法によって

電子相関の効果をも含めた結果の二段階で計算し、両者を比較した。その結果、このような金属-金属間の多重結合をふくむ分子では、電子相関の効果が大切であり、とくに  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  の場合には、電子相関の効果をふくめなければ、定性的にすら異なる結果になってしまうことを見いだした。まず、SCF レベルで計算された電子配置は、 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  では  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  となって四重結合となり、一応 Cotton の議論を支持する結果となるが、 $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  では最も安定な電子配置は  $\sigma^2\delta^2\delta^{*2}\sigma^{*2}$  と計算され、結合次数は 0 次となつて、関連化合物の比較的短い結合距離の説明をあたえない。そこでつぎに電子相関の効果を CI 法によって含めると、こんどは主な電子配置は  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  となり、 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  の場合と共通の結果となった。ただこの電子相関の効果は、金属間の距離に大きく依存し、一般に結合距離が短いほど電子相関の効果は減少する。その結果、距離の短いところでは、 $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  の場合でも  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  の電子配置の方が安定になる。これらの結果を定量的に示したのが表 1 である。Cr-Cr 結合距離は、CI 法の結果を見ると 2.43 Å 程度と計算されている。この値は類似化合物  $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  の実験値 2.29 Å よりやや長い。Mo-Mo 結合距離は SCF レベルで 2.09 Å 程度と計算されているが、この値は類似化合物  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$  の 2.093 Å と良い一致を見せている。Cotton によって提唱された四重結合モデルの妥当性を、配置  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  の重みで計ることにすれば、 $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  では 20% 程度、 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  では 66% 程度ということになる。

上に見たとおり、 $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$  では電子相関の効果はたいへん大きかったのであるが、このようなことは金属-金属結合をふくむ分子に一般的なことであろうか？この間に対する答えは、今後の研究の蓄積に待たなければならぬのであるが、Benard<sup>11)</sup> は Hartree-Fock 解の不安定性をその指標として、ある程度の結論を導いている。すなわち彼によれば、金属-金属間に多重結合性のある二核錯体については電子相関の効果は大切であると予想されるが、一重結合性とか、金属間に直接の結合がないような二核錯体では、Hartree-Fock 法による記

- 3) F. A. Cotton, *Accts. Chem. Res.*, **2**, 240 (1969); **11**, 225 (1978); M. H. Chisholm, F. A. Cotton, *ibid.*, **11**, 356 (1978).  
 4) F. A. Cotton, *Chem. Soc. Revs.*, **4**, 27 (1975). 5) B. E. Bursten, F. A. Cotton, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6348 (1980). 6) F. A. Cotton, in "Spectroscopy in chemistry and physics: Modern trends," ed. by F. J. Comes, A. Müller, W. J. Orville-Thomas, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1980, p. 97. 7) T. A. Albright, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7736 (1978). 8) C. D. Garner, I. H. Hiller, M. F. Guest, J. C. Green, A. W. Coleman, *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 91 (1976). 9) M. F. Guest, I. H. Hiller, C. D. Garner, *ibid.*, **48**, 587 (1977). 10) M. Benard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2354 (1978); M. Benard, A. Veillard, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 97 (1977). 11) M. Benard, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2546 (1979). 12) M. Benard, *Inorg. Chem.*, **18**, 2782 (1979); *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7740 (1978).

表1 Cr<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>4</sub>とMo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>4</sub>のSCFエネルギーとCIエネルギー(au),  
および電子配置σ<sup>2</sup>π<sup>4</sup>δ<sup>2</sup>の重み(%)<sup>10)</sup>

| 化合物  | 金属-金属<br>間距離(Å) | SCF エネルギー   |  | CI 法の結果   |   |
|--|-----------------|---|--|-----------|---|
|  |                 | 配置<br>σ <sup>2</sup> δ <sup>2</sup> δ* <sup>2</sup> σ* <sup>2</sup> | 配置<br>σ <sup>2</sup> π <sup>4</sup> δ <sup>2</sup> | エネルギー     | 配置 σ <sup>2</sup> π <sup>4</sup> δ <sup>2</sup><br>の重み(%) |
| Cr <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CH) <sub>4</sub> | 1.476           |   | -2833.894  |           |   |
|  | 1.602           |   | -2833.944  | -2834.178 | 63  |
|  | 1.728           | -2833.851   | -2833.941  |           |   |
|  | 1.980           | -2834.093   | -2833.868  | -2834.366 | 32  |
|  | 2.234           | -2834.222   | -2833.769  | -2834.395 | 22  |
|  | 2.362           | -2834.258   | -2833.717  | -2834.401 | 18  |
|  | 2.489           | -2834.286   | -2833.668  | -2834.402 | 16  |
|  | 2.617           | -2834.301   | -2833.622  | -2834.397 | 14  |
|  | 2.744           | -2834.311   |  |           |   |
|  | 2.996           | -2834.334   |  |           |   |
| Mo <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CH) <sub>4</sub> | 1.950           |   | -8685.180  |           |   |
|  | 2.093           | -8684.688   | -8685.188  | -8685.341 | 66  |
|  | 2.236           | -8684.833   | -8685.181  |           |   |
|  | 2.380           | -8684.921   | -8685.149  |           |   |

述は妥当であろう, ということである. いずれにせよ, 第一のアプローチによるかぎり, 波動関数を系統的に改良してゆく方法とその物理的意味は明快に確立されており, それによって, 個々の錯体の電子状態のみならず, それらに特徴的な理論的側面を理解してゆくことができるであろう. この分野は, 新しい方法論の開発もふくめ

て, 今後の研究に待つところが大きい分野であり, 無機化学者との連帯のもとに, 「無機量子化学」の樹が育ってゆくことを願いつつ, 筆をおくことにする.

(中辻 博: NAKATSUJI Hiroshi)

京都大学 工学部 石油化学科)

## 有機化学

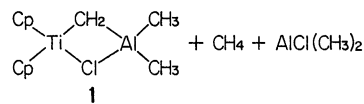
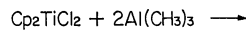
### チタノセン誘導体を用いる有機合成反応

#### 1. メチレントランスファー反応

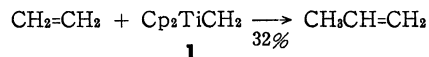
Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>(チタノセンジクロリド)は有機アルミニウムやグリニャール試薬などと反応し, 不安定なアルキルチタン錯体になり, さらにチタンヒドリド錯体になったりする. これらのチタン錯体を利用した興味深い量論的および触媒的反応が, 最近いくつか報告されたので, それ

らをまとめてみる.

TebbeらはトリメチルアルミニウムでCp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>をメチル化し, 次のような橋状のメチレン錯体**1**が生成することを報告した<sup>1)</sup>.



この錯体**1**(簡単のためCp<sub>2</sub>TiCH<sub>2</sub>と略する)はメチレントランスファーの試薬となる. たとえば, エチレンと反応してプロピレンを生成する<sup>2)</sup>.



1) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3611 (1978). 2) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Ovenall, *ibid.*, **101**, 5074 (1979).