

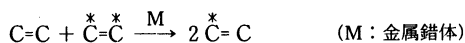
金属錯体と金属クラスターの電子状態と反応

1. はじめに

2年前の本欄で、多核金属錯体の電子状態について紹介したが¹⁾、予想どおりこの分野の研究は急速な展開を示している。今回も対象を信頼度の高い非経験的な計算に基づく理論研究に限り、とくに金属錯体の反応、金属間結合の電子状態の二つを主題として最近の進歩の跡を紹介することにした。とりわけ Rappé と Goddard の研究²⁻⁴⁾は理論計算をもとに、反応機構を説明するだけにとどまらず、触媒設計にまで立ち入り、担持触媒の調製など幾つかの興味ある提案をしている点注目される。他方、金属間結合の本性は、まだ未解明の部分も多く、それだけに興味あるテーマとなっている。

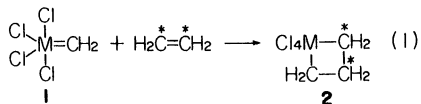
2. 金属錯体の電子状態と反応

Rappé と Goddard は最近の一連の報告²⁻⁴⁾でオレフィンメタセシスについて理論的研究を行い、高原子価金属を含む錯体が触媒する際の反応機構を非経験的分子軌道法によって解明している。オレフィンメタセシスは金



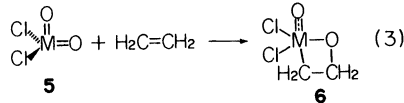
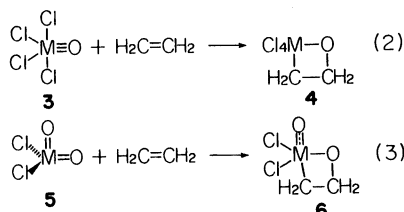
属アルキリデン(カルベン)錯体、 $\text{M}=\text{CH}_2$ を活性な触媒とする機構で進むものと考えられており、金属(M)としては、(i)高原子価(d^0)の Mo, W, Re, (ii)低原子価(酸化数0)の Cr, Mo, W の2種類がある。ここではその触媒作用が確かめられている高原子価金属を含む錯体について紹介する。

まずはじめに、 WCl_6 からメタセシス触媒が得られることから、**1** を触媒種と想定し、式(1)の反応について理論



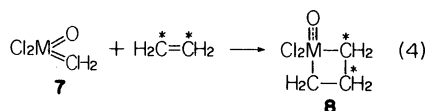
計算を行った。その結果、この直接的な過程はエネルギー的に好ましくないことがわかった。つまり π 結合の消失を補うほどメタラサイクルの結合は強くないのである。

次に担持触媒上の初期段階として、モノオキソ化合物**3**とジオキソ化合物**5**の関与する式(2)、(3)の過程を想定し、計算を行った。その結果、式(2)は吸熱的、式(3)は発熱的であり、 ΔG_{300} は Cr, Mo については式(2)でそれぞれ 54, 49 kcal/mol, 式(3)で -14, -21 kcal/mol となっ



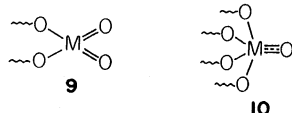
た。この違いは反応に関与する金属-酸素結合の安定性によるだけでなく、ジオキソ化合物**5**ではメタラサイクルをつくると、反応に直接関与しない(spectator)酸素が金属と三重結合をつくり安定化することにもよる。ここで spectator 酸素と金属との結合が二重から三重に転換するためには、電気陰性度の強い配位子(Cl など)と金属との結合が存在して、金属-spectator 酸素の結合がイオニックになることを防ぐ必要がある。また金属としては、spectator 酸素の孤立電子対を受け入れる空の $d\sigma$ 軌道をもつ早期遷移金属でなければならない。

この結果からオキソ-アルキリデン化合物**7**がメタラ



サイクルをつくるものと予想される。計算でも Cr, Mo, W について式(4)の ΔG_{300} は -20, -24, -18 kcal/mol と発熱的となることが確かめられた。このことから著者らは化合物**7**が Mo, W の高原子価メタセシス触媒の活性中間体であると結論した。さらに Re の活性メタセシス触媒としてはトリクロロ・オキソアルキリデン錯体を提案した。またイミノ基が spectator 酸素と同様の働きをする可能性も示唆している。

次に、彼らは溶媒効果についても検討を加え、タングステン-オキソアルキリデンのルイス酸または塩基の存在下でのメタセシス反応の触媒サイクルを示した(図1)。Cr と Mo の錯体は、このサイクルから離れてしまう反応がエネルギー的に有利となるため触媒作用としては不利になる。また、ルイス酸と塩基の働きに関する考察から、これらは Mo, W 錯体がメタセシス触媒となるには有効であるが、多量に存在するとかえって触媒作用を阻害すると予想している。さらに担持触媒の活性点として、**9**, **10** について考察し、式(2)、(3)に関する結論から **9** の系が



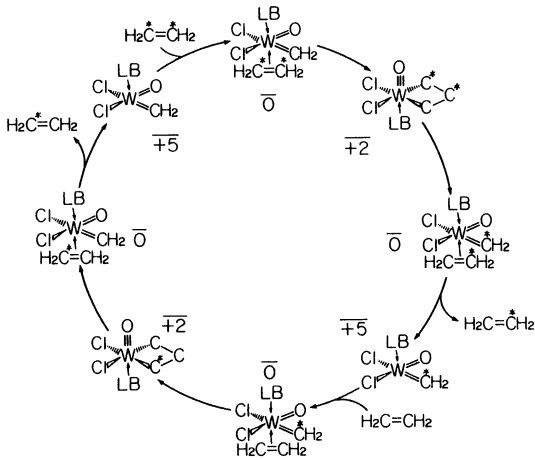


図1 タングステン-オキソアルキリデンのルイス塩基存在下での触媒サイクル
数字は ΔG_{300} (kcal/mol)⁴⁾.

活性であり、**9**が多くなるように触媒を調製することにより、活性なメタセシス触媒が室温でもできるとしている。

このオレフィンメタセシスにおける触媒作用と関連して中村と Dedieu⁵⁾は、オキソアルキル錯体と補触媒として用いたルイス酸の役割について理論的な研究を報告している。

中村と Dedieu⁵⁾は、金属に配位した一酸化炭素に対する求核反応をとり上げ、式(5)の反応のポテンシャル面を研究した。

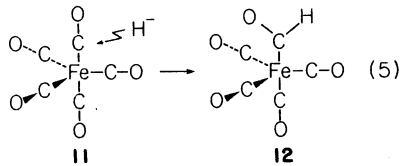


図2は H^- が攻撃する場合のポテンシャル面で、 H^- はエクアトリアル位の炭素よりは、アキシアル位の炭素により攻撃しやすいことが見られる。これは H^- からの電子を受容する反結合性の π^*_{CO} 軌道がアキシアル位でより低いためである。実際には、反応の進行とともにCO結合は**12**のように曲がってゆくが、この効果を考慮すると反応熱は約53 kcal/molとなり、バリエーションは認められなかった。遊離のCOに H^- が反応する場合の反応熱は数 kcal/molであることから、COがFeに配位している方がこの反応が容易であることがわかる。このことは、 $H^- + H_2CO \rightarrow CH_3O^-$ の場合も同様で、著者は遊離のCOとこのように配位したCOの反応性の相違について、

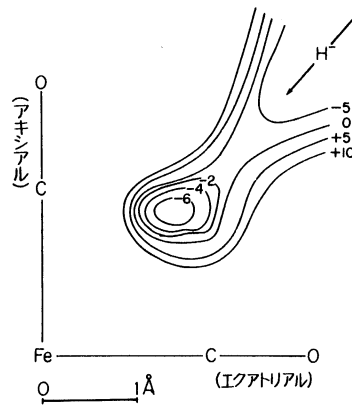


図2 H^- が $Fe(CO)_5$ を攻撃するさいのポテンシャル面(kcal/mol). $Fe(CO)_5$ の構造は固定してある⁶⁾.

MO 法的解釈を下している。

Dedieu はまた、有名な Wilkinson 錯体 $RhCl(PPh_3)_3$ が関与するオレフィンの水素化反応についても、系統的な理論的研究を報告している⁷⁾。紙数の関係で割愛するが、興味ある読者は原報を参照されたい。

榊、北浦、諸熊、大久保は最近、 $Pt^{(II)}-CH_3$ 結合へのCOの挿入反応について、興味深い研究を報告している⁸⁾。彼らは図3の矢印で示した六つの反応経路を詳細に研究し

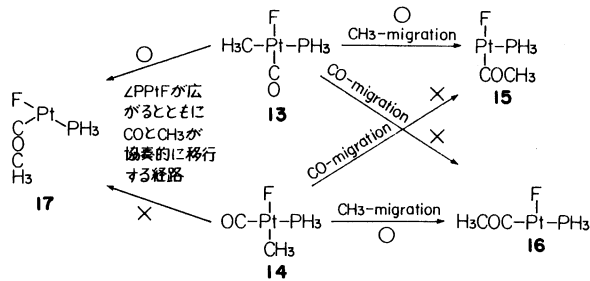


図3 $Pt-CH_3$ 結合へのCO挿入反応の反応経路⁸⁾

矢印上の○印は容易な経路、×印は困難な経路を示す。

た。 CH_3 の移動反応は、**13**、**14** いずれの化合物でも起こりやすく、COの移動反応は、**13**、**14** いずれの場合にも困難である。F-Pt- CH_3 間の角度が広がるとともにCOと CH_3 が協奏的に移行する経路は、化合物**13**からは容易であるが、**14**からは起こりにくい。この結果は、既知の実験結果ともよく対応しているようである。また、このような反応経路となる電子論的な理由は、Pt-F、Pt- CH_3 間の反結合性の相互作用が増加する場合、その経路が不利になるものとまとめられている。

3. 金属-金属結合の電子状態

金属原子からなる二原子分子や金属クラスターは、(i) Ozin らの研究⁹⁾によってそのスペクトロスコピックなデータが得られるようになったため、(ii) 有機分子にはみられない金属-金属結合の興味ある性質を解明するため、(iii) 固体金属や合金中の金属間結合のモデルとして、(iv) 触媒作用や化学吸着の過程を研究するためのモデルとして、近年実験的にも理論的にも興味もたれている。

Atha¹⁰⁾や Bursten, Cotton¹¹⁾は Mo_2 の電子状態を計算し、いわゆる六重結合性の存否を検討した。それによれば、電子相関を考慮した波動関数では六重結合に対応する配置は55%のウェイトしかない。Shim¹²⁾、 NiFe ¹³⁾、 NiCu ¹⁴⁾の各分子について電子状態を研究し、どの分子においても金属-金属結合は $4s\sigma\text{MO}$ による一重結合であることを報告している。

最近、Shim と Gingerich は Fe_2 の電子状態について興味ある研究を報告している¹⁵⁾。図4に Fe_2 の112個の状態を示す。これらの状態はわずかに 0.54 eV の幅の中に、あたかも“band”のように密集しており、その基底状態は ${}^7\Delta_u$ であり、 Fe-Fe 結合は $4s\sigma_g\text{MO}$ による一重結合、平衡距離は 2.40 \AA 、振動数は 204 cm^{-1} であった。

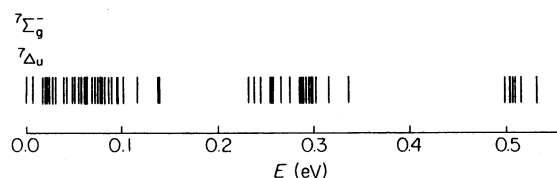
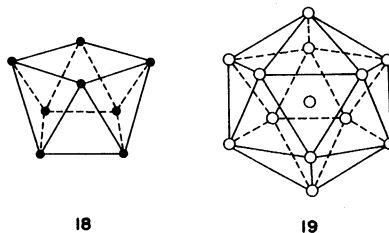


図4 核間距離 2.48 \AA における Fe_2 分子の112個の電子状態¹⁵⁾

Demuynck¹⁶⁾らは銅のクラスターについて SCF 計算を行い、固体金属の性質がどのくらいの大きさのクラスターによって得られるかを検討した¹⁶⁾。まず安定構造については、 Cu_6 は正方ねじれプリズム **18**、 Cu_{13} は二十面体



19 となり、固体金属における立方八面体とは異なっている。また s -band と d -band についても固体の場合のような大きな重なりはなく、 Cu_{13} でも固体銅とはかなり異なることを示した。この結論は、比較的小さなクラスターで、固体の性質が得られるとした $X\alpha$ 法による結果¹⁷⁾とは異なる。

館脇、三好、中村も小さな銅クラスター Cu_n ($n=2 \sim 6$) の理論計算を basis set の選択に注意して行った¹⁸⁾。銅原子1個あたりの原子化エネルギーは Demuynck らの結果と同様に Cu_4 から Cu_6 へと Cu の数が増すにつれてほぼ直線的に増加するが、結合一つあたりの原子化エネルギーへの寄与は 0.24 eV 程度の値へ収束していくことがわかった。クラスターの軌道エネルギーを固体銅の光電子スペクトルと比較すると $4s$ -band は実験値と一致するが、 d -band の値は MO のイオン化による緩和効果を考慮しないと大きすぎる結果となった。

この他に興味深い研究として Benard と Veillard¹⁹⁾は、ポリエンの $\pi\pi^*$ 一重項励起状態で起こるとされる“sudden polarization”²⁰⁾が、金属錯体でも起こる可能性を理論的に示唆した。彼らは金属-金属四重結合をもつとされる $\text{Cr}_2\text{Cl}_8^{4-}$ と $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ において、sudden polarization が起こりうることを計算によって示し、有機ポリエンの場合との違いを論じている。

(牛尾 二郎: USHIO Jiro)

京都大学 工学部 石油化学科)

(中辻 博: NAKATSUJI Hiroshi)

京都大学 工学部 分子工学専攻)

- 1) 中辻 博, 化学, **36**, 152 (1981). 2) A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *Nature (London)*, **285**, 311 (1980); *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5114 (1980). 3) A. K. Rappé, W. A. Goddard III, “Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations”, ed. by D. G. Truhlar, Plenum Press, New York (1981), p. 661. 4) A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 448 (1982). 5) S. Nakamura, A. Dedieu, *Nouv. J. Chim.*, **6**, 23 (1982). 6) S. Nakamura, A. Dedieu, *Theoret. Chim. Acta*, **61**, 587 (1982). 7) A. Dedieu, *Inorg. Chem.*, **19**, 375 (1980); **20**, 2803 (1981); A. Dedieu, A. Strich, *ibid.*, **18**, 2940 (1979). 8) S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma, K. Ohkubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2280 (1983). 9) 例えば, G. A. Ozin, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **14**, 1 (1980); *Acc. Chem. Res.*, **10**, 21 (1977). 10) P. M. Atha, I. H. Hillier, M. F. Guest, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 84 (1980). 11) B. E. Bursten, F. A. Cotton, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6348 (1980). 12) I. Shim, J. P. Dahl, H. Johansen, *Int. J. Quantum Chem.*, **15**, 311 (1979). 13) I. Shim, *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **59**, 413 (1981). 14) I. Shim, *ibid.*, **54**, 113 (1980). 15) I. Shim, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2490 (1982). 16) J. Demuynck, M.-M. Rohmer, A. Strich, A. Veillard, *ibid.*, **75**, 3443 (1981). 17) R. P. Messmer, S. K. Knudson, K. H. Johnson, J. B. Diamond, C. Y. Yang, *Phys. Rev.*, **B13**, 1396 (1976). 18) H. Tatewaki, E. Miyoshi, T. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5073 (1982). 19) M. Benard, A. Veillard, *Chem. Phys. Lett.*, **90**, 160 (1982). 20) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 92 (1972); L. Salem, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 87 (1979).