錯体 **4** が得られ、錯体 **4** は錯体 **1** とは異なり、それぞれの N 原子がカルボキシル化されている。残念ながら、錯体 **4** は溶液中において非常に不安定なため ($t_{1/2} \sim 30$ min)、X 線構造解析には成功していないが各種スペクトルにより同定している。当量の CO_2 を用いても錯体 **4** が 50% 得られるのみである。

同様に、過剰の Me_3SiI と錯体 **4** を反応させたところ、ヒドラジン **5** が生成した。別のタイプのヒドラジンを

Scheme 2 Carboxylation of the *ansa*-zirconocene dinitrogen complex and liberation of the *N,N'*-dicarboxylated hydrazines.

合成するため、錯体 **4** を CH_3OTf と反応させたところ、bis(triflate) 錯体とともに新たに N-C 結合が形成された錯体 **6** が得られた (X 線構造解析はされていない)。錯体 **6** に過剰の CH_3OTf や CH_3I を反応させても、ヒドラジンは遊離してこないが、加水分解や過剰の Me_3SiI との反応により、それぞれヒドラジン **7** および **8** が生成した。

今後、窒素錯体のさらなる反応性や触媒反応への展開などが期待される。

引用文献

- 1) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76 (2003).
- 2) M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 99 (1999).
- 3) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, **200–202**, 379 (2000).
- 4) J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature*, **427**, 527 (2004).
- 5) W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2858 (2007).
- 6) W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10696 (2006).
- 7) D. J. Knobloch, H. E. Toomey, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4248 (2008).

Cr(I)-Cr(I) 5重結合を有する錯体とその系列錯体での 金属間結合長の違いの量子化学計算による説明

Explanation for Differences in Metal-metal Bond Lengths between Quintuple Bonded Cr(I)-Cr(I) Complex and Related Complexes by Quantum Chemistry Calculation.

北河 康隆 (大阪大学大学院理学研究科)

Yasutaka Kitagawa (Department of Chemistry, Graduate School of Science Osaka University)

Received July 30, 2008; Email: kitagawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Abstract. In this paper, a topic about recent theoretical calculations for di-chromium(I) complex and its related complexes is introduced. In 2005, a synthesis of a novel complex which has a short Cr(I)-Cr(I) bond was reported by Power's group. In the paper, they also indicated that the complex had a quintuple Cr(I)-Cr(I) bond with DFT calculations. Interestingly, other complexes consisted of Fe and Co ions did not show such a short metal-metal bond even if one used same ligands. In order to explain the structures of those complexes, they optimized the geometries by theoretical calculations. First, they optimized the Cr(I)-Cr(I) bond with simple ligands and the results indicated that the multiple bond is the origin of the short Cr-Cr bond. They, next, suggested an importance of an interaction between metal and π electrons of phenyl ligands. Their calculations indicate that the interaction

seems to elongate metal-metal bonds especially for Fe and Co complexes although it hardly affects to the Cr(I)-Cr(I) bond length.

結合次数を用いた化学結合の分類は、分子化学の中でも最も基礎的な概念である。典型元素における最大結合次数は『3』であり、この3重結合というのが、安定分子の最高結合次数として長らく信じられていた。それゆえ、結合次数『4』を持つ錯体 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ が、1964年にコットンらによってはじめて発表された時のインパクトは、大きかったと思われる。その後も現在に至るまで、より大きな結合次数を持つ化合物の合成に向けた多岐に亘る研究が展開されている。

d 軌道は5つある為、金属原子同士の等核二原子分子の軌道相関図を描くと、結合性軌道が5つ (σ 、 2π 、 2δ) と反結合性軌道が5つ (σ^* 、 $2\pi^*$ 、 $2\delta^*$) 示される。5つの全ての結合性軌道に10個の電子が入った時、原理的には5重結合が生成する。 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ のような4重結合は、 σ 、 2π 、 δ 結合の組合せであり、 δ 結合が一つしか存在しない。もう一方の δ 軌道が塩素との

連絡先著者名: 北河 康隆
連絡先: 560-0043 豊中市待兼山町 1-1
大阪大学大学院理学研究科

Tel: 06-6850-5405 Fax: 06-6850-5550

Corresponding Author: Yasutaka Kitagawa

Address: 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

Keywords: chromium(I) dimer complex, quintuple bond, short metal-metal bond, secondary metal-arene interaction, quantum chemistry, ab initio, DFT, geometry optimization.

相互作用に使われてしまっている為である。このように、多重結合を安定化する困難は、配位子をつける程、パレンスの軌道が配位子との結合に取られ、金属間の多重結合を少なくしてしまう点にある。しかしながら、配位子は分子間での反応を防ぐ為に十分に嵩高いものでなければならない。

Fig. 1 Molecular orbital diagram of metal-metal interaction and electron configuration of the quintuple bond.

そのような困難にも関わらず、2005年にPowerらのグループが、立体障害剤としてマイナス一価の terphenyl 配位子 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Pr}_2)_2$, Pr はイソプロピル基、以下 Ar') を用いることにより、Cr(I)-Cr(I) の 5 重結合を有する錯体 (**1**) の単離に成功したことは記憶に新しい。この錯体 **1** の Cr-Cr 結合は 1.835 Å と短い。Cr(II)-Cr(II) 4 重結合を有する 2 核錯体においても、短い Cr-Cr 結合は知られているが、これらの錯体では、配位子が Cr イオンを押して近付けるというキレート配位の特性が鍵となっていた。従って、この錯体 **1** においても、フェニル基の π 電子と金属の相互作用 (Fig.2 中の Cr1-C7A 結合) が重要であると考えられる。しかしながら、同配位子を用いて合成した他の錯体、Ar'FeFeAr' (Fe-Fe=2.519 Å) や、Ar'CoCoAr' (Co-Co=2.801 Å) では同様の構造を示すものの、金属間距離は Cr-Cr に比べて随分と長い。従って、Ar' 配位子が M-M 距離を短くするのではなく、Cr 間の d^5 - d^5 相互作用が短い Cr-Cr 結合の直接要因である可能性もある。どのような要因によりこの錯体の構造が決定されている

か、大変興味深いところであるが、Power らのグループは最近、量子化学計算によりそれを説明した。

従来、多核遷移金属錯体の量子化学計算は、その大

Fig. 2 Structure of complex 1

きな分子サイズの為に困難を伴うことが多かったが、近年の計算機環境の発達により、随分と現実的なものとなった。また、比較的少ない CPU 資源で実行可能な密度汎関数 (density functional theory; DFT) 計算の精度は、高度な第一原理 (ab initio) 計算と競合しうようになってきている。このような状況から、一般的には、比較的小さなモデル構造では高度な ab initio 計算を、そして実分子あるいは、より実在に近い大きなモデル構造では DFT 計算を行う場合が多い。

Power らも、まず X 線構造解析の座標を用いた実際の錯体構造で DFT 計算を行い、結果が d 軌道による 5 重結合を支持するものであることを確認した上で、フェニル基 (Ph) を両端に付けたシンプルな Cr(I) 2 量体 (PhCr-CrPh) において、trans-bent (TB) 型と linear (L) 型の構造最適化を CASPT2(14,14) 計算 (Cr-Cr 結合の 10 軌道 10 電子と、Cr-C 結合の 4 軌道 4 電子を含めた CI 計算に、軌道緩和効果と 2 次の摂動まで取り入れた高度な手法。尚 CASPT2 法は Cr_2 の計算では Cr-Cr 結合をよく再現する) で行った²⁾。その結果、Cr 間距離は L 型 TB 型共に実験値よりも 0.1~0.2 Å 程度短くなった。

他方、Fe や Co でのモデルにおいても同様に構造最適化を行ったところ、実験値よりも 1 Å も M-M 結合長が短くなった。従って、実験では Cr と Fe、Co で大きく異なっていた金属間距離が、0.2 Å 程度の差に縮まった³⁾。つまりこの結果は、実は金属間結合長は元々短い性質を有するが、錯体中では Co や Fe に於いてのみ、何らかの原因でそれが伸長され、金属間結合長に大きな差異が現れる事を示唆している。

その原因として考えられるものに、前述のフェニル基の π 電子と金属との相互作用がある。そこで、それがどのようなものかを調べるために、 $\text{MeM-C}_6\text{H}_5$ というシンプルなモデルの構造最適化が行われた³⁾。その結果、Co と Fe では η^6 配位を示すのに対し、Cr では η^2 配位を示すことが分かった。つまり、Fe や Co の方が、フェニル環と強く相互作用することを示している。これらの結果を元に、より実在系に近いモデル錯体を構築し、構造最適化を DFT 法で行ったところ、金属とフェニル基との相互作用をきちんと取り入れて構造最適化することにより、Fe、Co においても実験結果に近い金属間距離を与える事が明らかになった。つまり、Cr と Fe、Co での M-M 間距離の差異は、金属とフェニル基の π 電子との相互作用形式の差に由来することが理論計算により示された訳である³⁾。なぜ金属の違いにより金属- π 電子間の相互作用に違いが現れるかは興味深い点であるが、彼らはその説明は単純ではないとした上で、1) Cr(I) の d^5 配置の問題、2) イオンサイズの問題、の 2 つの可能性を挙げている。1) では Cr の d 軌道とフェニル基の e_g 軌道の軌道エネルギーが、錯体形成時に Fe や Co に比べ安定化していないこ

とから、Cr(I) の d^5 配置では π 電子との強い η^6 相互作用が起こりづらいと指摘している。また、2) では Cr イオンは他に比べてサイズが大きく、表面電荷が分散される

事から、フェニル基の π 電子との静電相互作用が一番弱くなるだろうと推測している。いずれにせよ、現段階ではその結論ははっきりとは出ておらず、今後の研究が俟たれるところである。

Fig. 3 Illustration of the difference in the secondary metal-arene interaction. (A) $M=Cr$ and (B) $M'=Fe, Co$.

引用文献

- 1) T. Nguyen, A.D. Sutton, M. Brynda, J.C. Fetting, G.J. Long, P.P. Power, *Science*, **310**, 844 (2005).
- 2) M. Brynda, L. Gagliardi, P-O. Widmark, P.P. Power, B.O. Roos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3804 (2006).
- 3) G.L. Macchia, L. Gagliardi, P.P. Power, M. Brynda, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5104 (2008).