

## 2P083

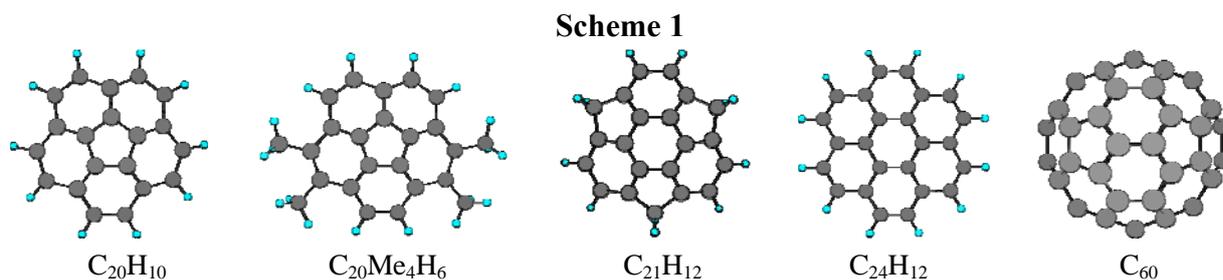
### コラヌレン及びスマネンの遷移金属錯体の理論的研究： $\pi$ 電子系の曲面反転と結合性

(京大院工) ○菊盛千紗、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好

#### 【Introduction】

特に多数の芳香環を持つ多環芳香族炭化水素と遷移金属との錯体は有機化合物として新しい物質であることや、グラファイトやカーボンナノチューブの金属錯体との構造や電子状態の類似性から興味深い。 $C_{60}$ は様々な金属と錯体を合成することができるが、全て $\eta^2$ 配位錯体である<sup>1)</sup>。しかしフラーレンの構成要素とみなすことのできる corannulene( $C_{20}H_{10}$ )、その誘導体である 1,2,5,6-tetramethylcorannulene( $C_{20}H_6Me_4$ )、平面分子である coronene( $C_{24}H_{12}$ )は  $[Cp^*Ir]^{2+}$  や  $[Cp^*Ru]^+$  と  $\eta^6$  配位することが報告されている<sup>2)</sup>。またコラヌレンやスマネンといった曲面系分子は比較的容易に反転することが知られており、反転によって外側と内側を交換できるため、新しい物性が期待される。

本研究では Scheme 1 に示す多環芳香族炭化水素と  $[CpIr]^{2+}$ 、 $[CpRh]^{2+}$ 、 $[CpRu]^+$  との錯体、それらにおける CpM の配位位置、そして曲面分子であるコラヌレン、スマネンにおける反転について理論的研究を行い、構造、電子状態、結合性などを明らかにし、曲面分子と平面分子の相違、 $C_{60}$  とコラヌレンとの相違などについて検討を行った。



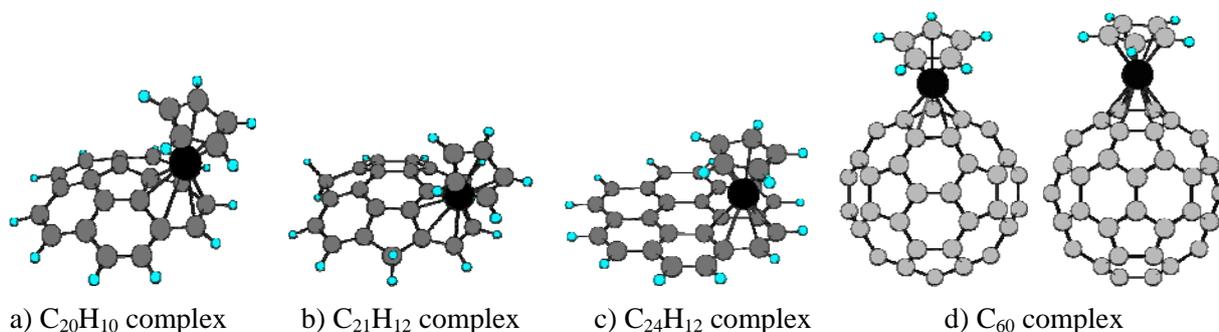
#### 【Computational methods】

構造最適化には DFT 法を用い、交換相関項は B3LYP 汎関数と B3PW91 汎関数で近似した。結合エネルギーの算出には DFT 法と MP 法を用いた。Ir、Rh、Ru の内殻電子は Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換え、Ir の原子価電子には(541/541/111/1)、Rh と Ru のそれらには(541/541/211/1)を用いた。C 及び H には 6-31G(d)を用いた。以上の計算には Gaussian03 プログラムを使用した。

#### 【Result and discussion】

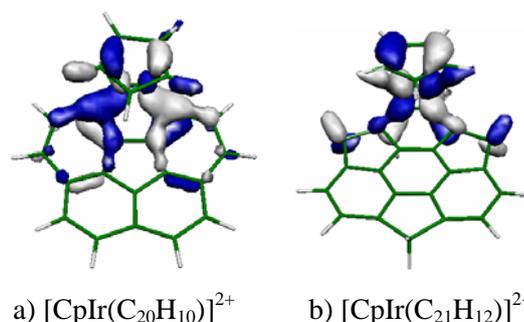
いずれの金属でも、 $C_{20}H_{10}$  では凸面から 6 員環に配位した構造が、 $C_{21}H_{12}$  では凸面から外側の 6 員環に配位した構造が、 $C_{24}H_{12}$  では縁の 6 員環に配位した構造が安定であった。興味深いことに、 $C_{60}$  では  $[CpIr]^{2+}$  及び  $[CpRh]^{2+}$  は 5 員環に配位した構造が、 $[CpRu]^+$  は 6 員環に配位した構造が安定であった。(Fig.1) 合成例が報告されている  $C_{20}H_{10}$  錯体より  $C_{21}H_{12}$  錯体、 $C_{24}H_{12}$  錯体の方が結合エネルギーが大きいことから、これらと  $[Cp^*Ir]^{2+}$  との錯体も合成可能と考えられる。また  $C_{60}$  錯体の結合エネルギーは  $C_{20}H_{10}$ 、 $C_{24}H_{12}$  錯体に比較すると約 15~20kcal/mol 小

さく、これまで報告例がないように、 $C_{60}$ の $[CpIr]^{2+}$ 、 $[CpRh]^{2+}$ 、 $[CpRu]^{+}$ 錯体は単離が困難と考えられる。これら錯体の配位結合は $\pi$ 共役系分子から遷移金属への charge transfer(CT)によるものである。そのため $\pi$ 共役系分子の HOMO と遷移金属の LUMO の位相が合致していることが、これら錯体の形成に必要である。また $\pi$ 共役系分子の HOMO の広がりを凸面、凹面で比較した場合、凸面の方が大きく広がっており、この結果、凹面より凸面配位では CT 相互作用が強く、安定な錯体を形成すると考えられる。



**Figure 1.** Optimized structure of the most stable  $C_{20}H_{10}$ ,  $C_{21}H_{12}$ ,  $C_{24}H_{12}$ ,  $C_{60}$  complexes

次に曲面系分子であるコラヌレンとスマネンの遷移金属錯体において、凹凸面が反転する構造変化の活性障壁を求めた。 $C_{20}H_{10}$ 錯体において、凸面の6員環に配位した安定な構造から凹面の6員環に配位した不安定な構造へと変化する際の活性障壁は $[CpIr]^{2+}$ の場合 10.7 kcal/mol となり、 $Li^+$ 錯体の場合の活性障壁である 9.3kcal/mol と比較して、ほとんど変わらないことが明らかとなった。 $C_{21}H_{12}$ 錯体において、凸面の外側の6員環に配位した安定な構造から凹面の外側の6員環に配位した不安定な構造へと変化する際の活性障壁は $[CpIr]^{2+}$ の場合 16.3 kcal/mol、 $Li^+$ 錯体の場合 17.9kcal/mol なり、 $C_{20}H_{10}$ 錯体と比べると大きい。遷移状態での軌道に注目すると、 $C_{21}H_{12}$ 錯体に比べ $C_{20}H_{10}$ 錯体の金属d軌道が $\pi$ 共役系分子上に広がり、強く相互作用していることが確認できる。以上より $C_{20}H_{10}$ 錯体の反転における遷移状態は比較的安定となり、活性障壁が小さくなったと考えられる。



**Figure 2.** Important orbitals of transition states of surface inversion of  $[CpIr(C_{20}H_{10})]^{2+}$ ,  $[CpIr(C_{21}H_{12})]^{2+}$

## 【Reference】

- (1) Hsu, H.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9192.
- (2) (a) Seiders, J. T.; Baldrige, K. K.; O'Connor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4781.  
 (b) Vecchi, A. P.; Alvarez, M. C.; Ellern, A.; Angelici, J. R.; Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, W. P. *Organometallics* **2003**, *22*, 624.