

Cu(C₆H₆)_n⁺クラスターにおけるカチオン-π相互作用

¹北里大院理, ²北里大理
○今城一貴¹, 石川春樹²

Photodissociation Spectroscopy of Cu(C₆H₆)_n⁺ Complex in Gas Phase.

○Kazuki Imajo¹, Haruki Ishikawa²

¹ Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

² School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】 Metal-aromatics complexes in which a transition metal atom is sandwiched in between aromatic rings have been known for a long time, such as ferrocene. In the present study, we have investigated the cation-π interaction in mono-cation of copper-benzene complexes, Cu(C₆H₆)_n⁺. In the cases of intermediates and metastable states, it is known that when the total number of electrons of the benzene complex exceeds 18 electrons, a formal reduction of the number of donor electrons to the metal causes benzene to slip out of the metal. It is expected that the same phenomenon will occur also in Cu(C₆H₆)_n⁺ and the influence on the coupling is also interested. In the present study, we have carried out infrared photodissociation spectroscopy of Cu(C₆H₆)_n⁺ and density functional theory calculation to reveal the structures and the cation-π interaction. The IR spectrum of Cu(C₆H₆)₃⁺ exhibits a small difference from that of C₆H₆ monomer. This fact should be related to the cation-π interaction on benzene.

【序】 遷移金属原子が芳香環によって上下から挟まれたサンドイッチ型錯体は古くから知られており、鉄がシクロペンタジエル環に挟まれたフェロセンや、クロムがベンゼン環に挟まれたビス(ベンゼン)クロム(0)などが存在する。これらの化合物中には、非常に独特な金属-芳香環結合が含まれており、これは金属の d 軌道と芳香環の π 軌道との重なりによって生じている。金属-芳香族錯体は、この d-π 相互作用の基礎的なモデルとして数多くの研究の対象となっている。本研究では、このような結合に関する知見を深めるため、d 軌道が完全に充填された 1 価の銅カチオン Cu⁺に対してベンゼンが結合した銅(I)カチオン-ベンゼン錯体を対象とし、カチオン-π 相互作用に対するベンゼンの配位数依存性を調べることを目的とした。反応中間体や準安定状態において、ベンゼン錯体の合計電子数が 18 電子を超える場合、ベンゼンが金属からずれ、形式的に金属への供与電子数を減らす環スリップと呼ばれる現象を起こすことが知られている[1]。今回対象とする錯体でもそのような現象が見られることが予想され、その際の結合への影響にも興味を持たれる。銅-ベンゼン二元錯体は凝縮相中では安定に存在しないため、本研究ではレーザー蒸発法を用い、気相中で銅(I)カチオン-ベンゼン錯体[Cu(C₆H₆)_n⁺]を生成し、赤外光解離スペクトルの測定を行うと共に密度汎関数計算を行い、[Cu(C₆H₆)_n⁺]におけるカチオン-π 相互作用について考察する。

【方法 (実験・理論)】 詳細は講演で述べるが、本研究では銅(I)カチオン-ベンゼン錯体[Cu(C₆H₆)_n⁺]を、超音速ジェット法とレーザー蒸発法を組み合わせた手法により生

成し、生成した錯体の赤外光解離スペクトルを測定した。錯体の安定構造および振動数はB3LYP/6-311++G(d,p)の計算レベルでDFT計算を行った。

【結果・考察】 Fig. 1 に、本研究において、レーザー蒸発法と超音速ジェット法を用いて生成した銅-ベンゼン錯体の質量スペクトルを示す。

図には $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_n]^+$ ($n = 1-3$) 錯体のピークの帰属のみを示している。これらの錯体に対して赤外光解離スペクトルの測定を試みた。その結果、 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ ではスペクトルの測定ができなかった。これは $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ 錯体が安定であることを示している。

$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$ については、Fig. 2 に示したようにCH伸縮振動の赤外スペクトルの測定に成功した。3050–3100 cm^{-1} に2本のバンドが観測された。 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_n]^+$ についてのDFT計算の結果をFig. 3に示した。 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$ については現在計算を進めており、2つの構造が考えられるが、赤外光解離スペクトルが測定されたことを考えると暫定的に(c)の構造ではないかと考えられる。観測された2本のバンドが、錯体内で等価でないベンゼンによるものか、あるいは C_6H_6 単量体でよく知られたFermi共鳴によるものか、現在検討中である。いずれの場合でも C_6H_6 単量体との違いはカチオン- π 相互作用によるものと考えられる。講演では、他の錯体の実験および理論計算の結果を述べ、カチオン- π 相互作用について考察する予定である。

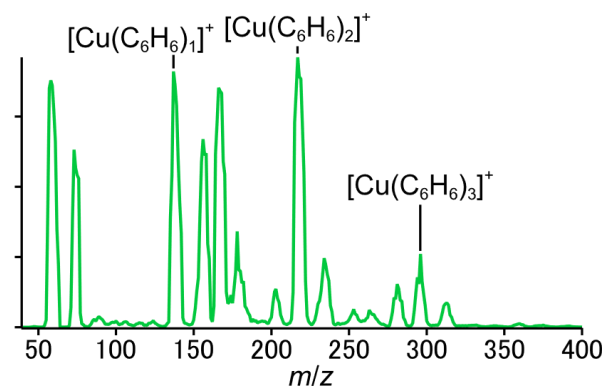


Fig. 1. Mass spectra of copper-benzene complexes.

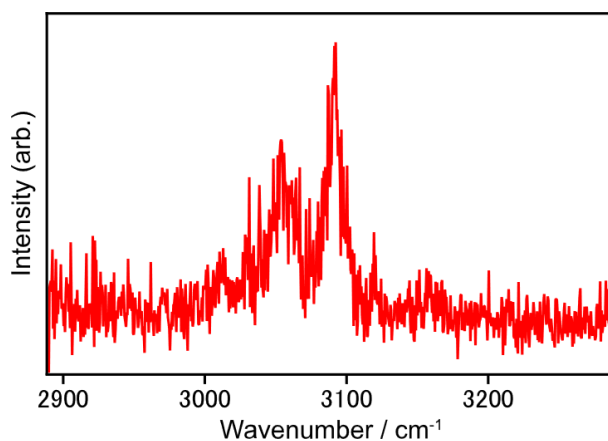


Fig. 2. Photodissociation spectrum of $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$.

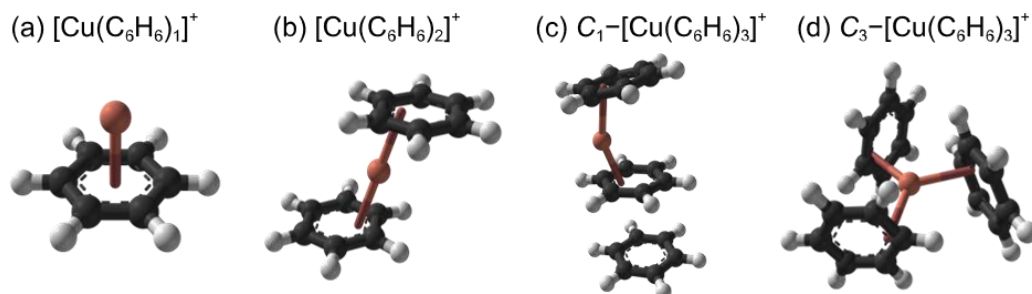


Fig. 3. Optimized structures of $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)_n]^+$ for (a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) and (d) $n = 3$.

【参考文献】

- [1] Cohen *et al.* *Organometallics* (2004). **23**, 2315–2325.
 [2] Page *et al.* *J. Chem. Phys.* (1988). **88**, 5362.