

2P113 フラーレン, カーボンナノチューブ等の遷移金属錯体に関する理論的研究 (京大院工) 亀野優, 中尾嘉秀, 佐藤啓文, 榊茂好

【Introduction】

フラーレンの遷移金属錯体は実験的に報告されているが、電子状態と結合性に関する詳細な知見は乏しい。 π 共役系の炭素化合物として他にカーボンナノチューブがあるが、その遷移金属錯体については実験的にも報告されておらず、電子状態や結合性は興味深い。本研究では、 C_{60} やカーボンナノチューブモデル($C_{70}H_{20}$)と $Pt(PH_3)_2$, $Pt(PMe_3)_2$, $RhH(CO)(PH_3)_2$, $IrH(CO)(PH_3)_2$, $IrCl(CO)(PH_3)_2$ との錯体の理論的研究を行い、電子状態と結合性を検討した。また、エチレン(C_2H_4), コラヌレン($C_{20}H_{10}$), スマネン($C_{21}H_{12}$)とこれらの遷移金属錯体についても同様に理論計算を行い、 C_{60} と結合性を比較した。得られた結合エネルギー、電荷分布などを DFT 法と MP2-MP4(SDQ)計算で比較した。

【Computational methods】

構造最適化には DFT 法を用い、交換相関項は B3LYP 汎関数で近似した。基底関数には H, C, O, P, Cl に 6-31G 基底、Pt, Rh, Ir に LANL2DZ 基底を用いた。また、6-31G(d)と(541/541/111/1)基底を用いて $Pt(PH_3)_2(C_2H_4)$, $Pt(PH_3)_2(C_{20}H_{10})$, $Pt(PH_3)_2(C_{21}H_{12})$ の MP2-MP4(SDQ)計算を行い、6-31G と LANL2DZ あるいは(541/541/111/1)基底を用いて $Pt(PH_3)_2(C_{60})$ の MP2 計算を行った。

【Results and discussion】

C_{60} に遷移金属化合物が結合する場合、2つの6員環の間のC-Cに結合する構造と5員環と6員環の間のC-Cに結合する構造が考えられるが、6-31G基底とLANL2DZ基底を用いてDFT計算を行った結果、 $Pt(PH_3)_2(C_{60})$ では前者の構造が14.1 kcal/mol安定であった。実際、実験的にも前者の構造の錯体が得られている。 $C_{20}H_{10}$, $C_{21}H_{12}$ 錯体でも前者の方が安定であった。以後、前者の構造を持つ錯体の検討を行った。

DFT法を用いた構造最適化により、 $Pt(PH_3)_2$ と $Pt(PMe_3)_2$ は C_2H_4 , $C_{20}H_{10}$, $C_{21}H_{12}$, C_{60} との錯体を得られた。これらの錯体のPt-P間距離は C_{60} , C_2H_4 , $C_{21}H_{12}$, $C_{20}H_{10}$ の順に長くなった。 $Pt(PH_3)_2$ については $C_{70}H_{20}$ との錯体も得た。 $Pt(PH_3)_2(C_{70}H_{20})$ 錯体のPt-P間距離は、計算を行った白金錯体の中で最も短かった(Figure 1)。他に得られたRh, Ir錯体はいずれもIr, Rh周りが三方両錘構造であった。金属-炭素間の結合長を比較すると、 $RhH(CO)(PH_3)_2$ 錯体では $C_2H_4 > C_{60}$ 、 $IrH(CO)(PH_3)_2$ 錯体では $C_{20}H_{10} > C_{21}H_{12} > C_2H_4 > C_{60}$ 、 $IrCl(CO)(PH_3)_2$ 錯体では $C_{21}H_{12} > C_{60} > C_2H_4$ となった。 $IrCl(CO)(PH_3)_2$ 錯体とその他の錯体とで C_2H_4 と C_{60} の結合長の大小が異なる

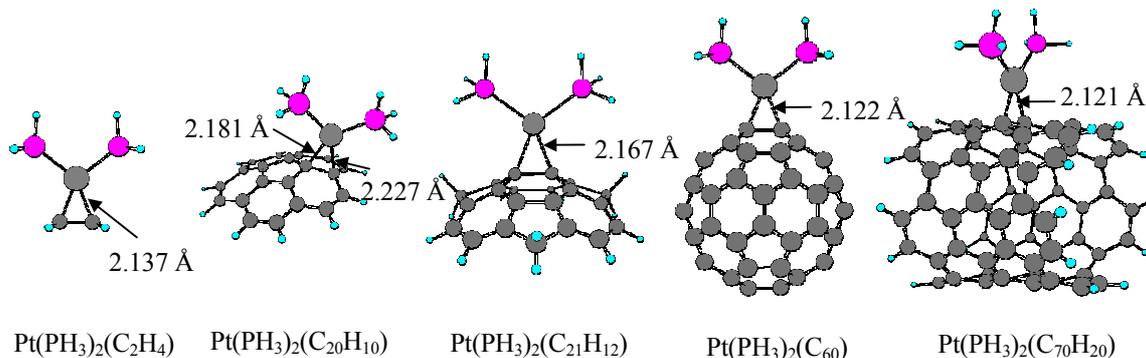


Figure 1. Optimized structures of $Pt(PH_3)_2$ complexes with C_2H_4 , $C_{20}H_{10}$, $C_{21}H_{12}$, C_{60} , and $C_{70}H_{20}$.

のは Cl による立体的な反発が原因と考えられる。

得られた Pt(PH₃)₂ 錯体について MP2-MP4(SDQ)計算を行い、結合エネルギーを比較した。計算資源の都合上 C₆₀ 錯体について MP4(SDQ)計算を行うことはできないため、Pt(PH₃)₂(C₆₀) については MP2 計算のみを行った(Table 1)。DFT 計算では C₂₀H₁₀ や C₂₁H₁₂ 錯体は安定ではないが、MP2-MP4(SDQ)計算では、C₂H₄ と同程度の結合エネルギーが示された。Pt(PH₃)₂(C₂H₄), Pt(PH₃)₂(C₂₀H₁₀), Pt(PH₃)₂(C₂₁H₁₂)の MP2-MP4(SDQ)計算で得られた結合エネルギーの大小関係より、MP4 計算を行ったときの Pt(PH₃)₂(C₆₀)の結合エネルギーは 40kcal/mol 以上と推測できる。これより DFT 計算では結合エネルギーを過小評価しているといえる。

Table 1. Binding energies of various Pt(PH₃)₂ complexes with π conjugated compounds calculated with basis sets of 6-31G(d) and (541/541/111/1). Unit: kcal/mol.

	C ₂ H ₄	C ₂₀ H ₁₀	C ₂₁ H ₁₂	C ₆₀	C ₇₀ H ₂₀
DFT	14.86	-4.89	-2.57	14.91	-8.03
MP2	26.09	27.98	31.80	54.74	- ^{a)}
MP3	24.49	20.41	23.91	- ^{a)}	- ^{a)}
MP4(DQ)	23.16	19.01	22.99	- ^{a)}	- ^{a)}
MP4(SDQ)	24.15	22.32	26.07	- ^{a)}	- ^{a)}

Calculated with basis sets of 6-31G and (541/541/111/1) a) No examinations have been carried out.

ここで、DFT 計算により得られた結合エネルギーを Table 2 に示した。C₂₀H₁₀ や C₂₁H₁₂ の錯体は C₂H₄ や C₆₀ に比べ安定性は低い、一つの共役系炭化水素と各種の金属との結合エネルギーの比較は DFT 法でも定性的に議論することは可能と考えられる。C₂H₄ と C₆₀ 錯体について、結合エネルギーの中心金属による相違を検討すると、遷移金属錯体の安定性は C₂H₄ では IrH(CO)(PH₃)₂ > Pt(PH₃)₂ > Pt(PMe₃)₂ > IrCl(CO)(PH₃)₂ > RhH(CO)(PH₃)₂、C₆₀ では Pt(PMe₃)₂ > Pt(PH₃)₂ > IrH(CO)(PH₃)₂ > RhH(CO)(PH₃)₂ > IrCl(CO)(PH₃)₂ の順に小さくなる。金属から C₆₀ や C₂H₄ への電荷移動は共に Pt(PMe₃)₂ > Pt(PH₃)₂ > IrH(CO)(PH₃)₂ > RhH(CO)(PH₃)₂ > IrCl(CO)(PH₃)₂ の順に小さくなる。遷移金属化合物の HOMO のエネルギーは、Pt(PMe₃)₂ > Pt(PH₃)₂ > IrH(CO)(PH₃)₂ > RhH(CO)(PH₃)₂ > IrCl(CO)(PH₃)₂ の順に低くなり、C₆₀ 錯体では結合エネルギー、電荷移動の大小と一致している。一方、C₂H₄ 錯体は C₆₀ 錯体とは異なり、電荷移動の大小と結合エネルギーの大小は必ずしも一致しておらず、 π 逆供与性だけでは議論できない。

Table 2. Binding energies of C₂H₄, C₂₀H₁₀, C₂₁H₁₂, C₆₀, and C₇₀H₂₀ complexes with various transition metal species calculated with basis sets of 6-31G and (541/541/111/1). Unit: kcal/mol.

	Pt(PH ₃) ₂	Pt(PMe ₃) ₂	RhH(CO)(PH ₃) ₂	IrH(CO)(PH ₃) ₂	IrCl(CO)(PH ₃) ₂
C ₂ H ₄	13.97	10.12	7.37	14.83	8.73
C ₂₀ H ₁₀	-4.58	-6.48	$\times^b)$	-8.75	$\times^b)$
C ₂₁ H ₁₂	-2.19	-4.36	$\times^b)$	-3.53	-13.90
C ₆₀	17.05	18.86	9.06	15.78	2.91
C ₇₀ H ₂₀	-7.25	- ^{a)}	- ^{a)}	- ^{a)}	- ^{a)}

a) No examinations have been carried out. b) No stable complexes exist.