

4P033

曲面形および平面形多環芳香族炭化水素の遷移金属錯体の理論的研究： 結合性の相違と配位位置の移動性

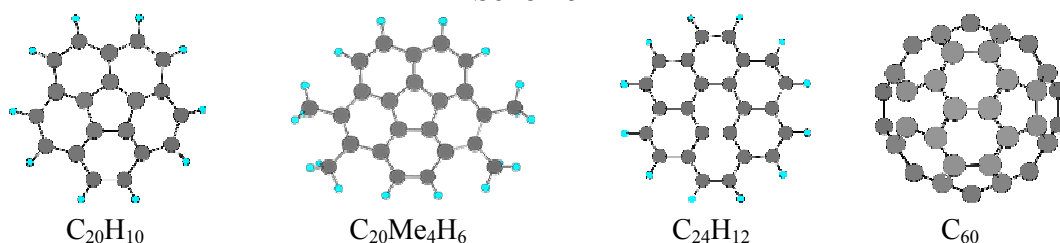
(京大院工) ○菊盛千紗、中尾嘉秀、佐藤啓文、柚茂好

【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。C₆₀は様々な金属と錯体を合成することができるが、全て η^2 配位錯体である¹⁾。しかしフラーレンの構成要素とみなすことのできる corannulene(C₂₀H₁₀)、その誘導体である 1,2,5,6-tetramethylcorannulene (C₂₀H₆Me₄)、平面分子である coronene(C₂₄H₁₂)は [Cp*Ir]²⁺や[Cp*Ru]⁺と η^6 配位することが報告されている²⁾。また C₂₀H₆Me₄と[Cp*Ir]²⁺の錯体には3種類の異性体が生成するが、時間が経過すると安定な構造に変化することが知られている。これは Cp*Ir²⁺が C₂₀H₆Me₄のベンゼン環上を移動することを意味しているが、詳細は明らかではない。

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 の配位位置の移動過程など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、C₆₀とコラヌレンとの相違などについて検討を行った。

Scheme 1



【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】

C₂₀H₁₀ の[CpIr]²⁺、[CpRh]²⁺、[CpRu]⁺錯体では5員環配位構造(Fig.1 の 1a)より6員環配位構造(Fig.1 の 1b)が約7~8kcal/mol 安定であり、また C₂₄H₁₂ 錯体では中央の6員環配位構造(Fig.1 の 2a)より縁の6員環配位構造(Fig.1 の 2b)が約15kcal/mol 安定であることが示された。特に、

C₂₄H₁₂ 錯体の縁の 6 員環配位構造(Fig.1 の 2b)はどの金属においても最も安定であった。C₆₀ の[CpIr]²⁺、[CpRh]²⁺錯体においては 6 員環配位構造(Fig.1 の 3b)より 5 員環配位構造(Fig.1 の 3a)が約 5~7kcal/mol 安定であったが、[CpRu]⁺錯体では 5 員環配位構造(Fig.1 の 3a)より 6 員環配位構造(Fig.1 の 3b)が約 3kcal/mol 安定であった。しかし、それらの結合エネルギーは C₂₀H₁₀、C₂₄H₁₂ 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、C₆₀ の[CpIr]²⁺、[CpRh]²⁺、[CpRu]⁺錯体は単離が困難と考えられる。

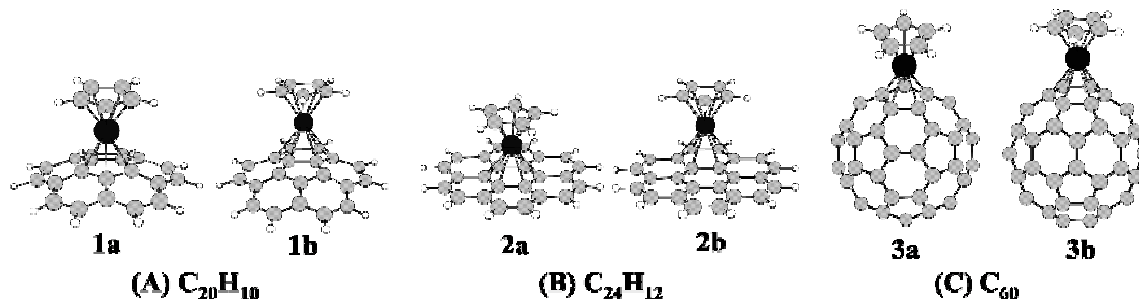


Figure 1. Optimized geometries of C₂₀H₁₀, C₂₄H₁₂, C₆₀ complexes

CpM の C₂₀H₁₀ 上の移動を検討し、結果を Fig.2 に示した。CpIr は 26.7kcal/mol、CpRh は 26.0kcal/mol と比較的低い活性障壁で縁の 6 員環を移動するが、CpRu の移動には 38.4kcal/mol の高い活性障壁が必要であるため、移動は困難である。また C₂₄H₁₂ 錯体では移動の活性障壁は CpIr、CpRh、CpRu に対して 40.0kcal/mol、39.0kcal/mol、40.5kcal/mol となり、[CpIr(C₂₀H₁₀)]²⁺や[CpRh(C₂₀H₁₀)]²⁺と異なり、芳香環上を移動しないと考えられる。

これらの錯体の配位結合は多環芳香族炭化水素から遷移金属への charge transfer (CT) によるものである。[CpIr]²⁺や[CpRh]²⁺の C₂₄H₁₂ 錯体では C₂₀H₁₀ 錯体に比べて CT 相互作用が強い。遷移状態では C₂₀H₁₀ 錯体、C₂₄H₁₂ 錯体いずれの場合も CT 相互作用が減少するが、C₂₄H₁₂ 錯体ではその減少が大きく、活性障壁が高くなったと考えられる。

【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.

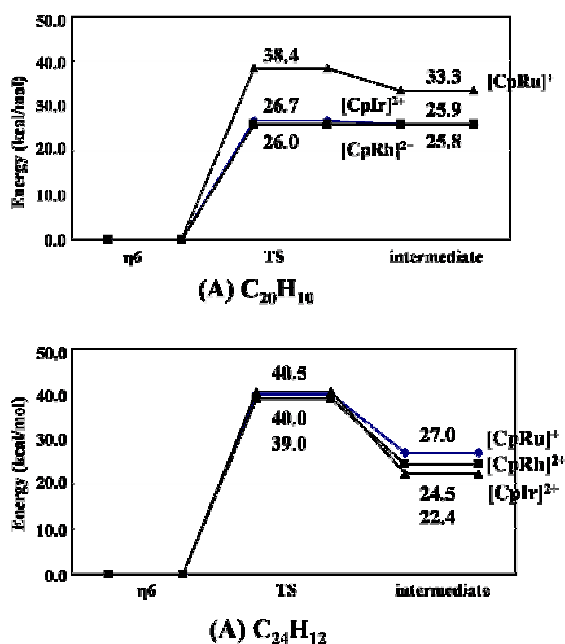


Figure 2. Energy changes by the CpM walking on C₂₀H₁₀ and C₂₄H₁₂