

## 1P25

### 多環芳香族炭化水素の遷移金属錯体：結合性と配位位置に関する理論的研究

(京大院工) 菊盛千紗、中尾嘉秀、佐藤啓文、榊茂好

chisa.kikumori@t02.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 フラーレン( $C_{60}$ )の一部と考えられる半球面状  $\pi$  共役系、コラヌレン( $C_{20}H_{10}$ )、スマネン( $C_{21}H_{12}$ )などの金属錯体は  $C_{60}$  の金属錯体同様、新しい性質が期待され興味を持たれている。 $[Cp^*Ir]^{2+}$  はこれらの凸面から  $\eta^6$  配位することが報告されているが、 $C_{60}$  との錯体は報告されていない。また 1,2,5,6-tetramethylcorannulene( $C_{20}Me_4H_6$ )と $[Cp^*Ir]^{2+}$ の錯体では $[Cp^*Ir]^{2+}$ が  $C_{20}Me_4H_6$  の外側のベンゼン環を移動すると考えられているが、詳細は不明である。本研究では  $C_{20}H_{10}$ 、 $C_{60}$ 、 $C_{21}H_{12}$ 、 $C_{20}Me_4H_6$ 、比較のために平面 共役電子系のコロネン( $C_{24}H_{12}$ )と $[CpIr]^{2+}$ 、 $[CpRh]^{2+}$ 、 $[CpRu]^+$ との錯体について構造、電子状態、結合エネルギーを DFT 法、MP 法を用いて検討した。

【結果と考察】 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(Fig. 1(d))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。しかし  $C_{60}$  では $[CpIr]^{2+}$ 、 $[CpRh]^{2+}$ は 5 員環に配位した構造、 $[CpRu]^+$ は 6 員環に配位した構造が安定であった。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、 $C_{24}H_{12}$  錯体の方が安定であることから、これらと $[Cp^*Ir]^{2+}$ との錯体も合成可能と考えられる。また Figure 2 に示すように  $C_{20}Me_4H_6$  のそれぞれのベンゼン環を A、B、C としたとき、DFT 法では結合エネルギーにほとんど差がない。しかし、MP 法で求めた結合エネルギーを比較すると、どの金属においても B に配位した場合が約 3kcal/mol 安定となり、実験結果と一致する。以上より、以下の配位位置の移動は MP4 法で求めた活性障壁から議論する。

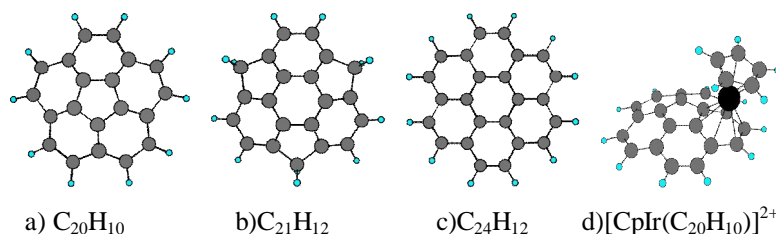


Figure 1.  $C_{20}H_{10}$ 、 $C_{21}H_{12}$ 、 $C_{24}H_{12}$  とその錯体の代表例

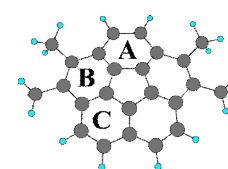


Figure 2. 1,2,5,6- $C_{20}Me_4H_6$  の構造

コラヌレン錯体における配位位置の移動の活性障壁は Ir 錯体では 33.5kcal/mol、Rh 錯体では 34.2kcal/mol と比較的低い、Ru 錯体では 45.2kcal/mol と高い。従って $[CpRu]^+$ はベンゼン環を移動しないと考えられる。コロネン錯体における配位位置の移動の活性障壁は Ir 錯体では 40.9kcal/mol、Rh 錯体では 36.5kcal/mol、Ru 錯体では 50.3kcal/mol であることが示され、この場合も Ru 錯体の活性障壁が最も高い。これら錯体においては 電子系から金属への charge transfer(CT)により結合が形成されていると考えられる。Ru 錯体ではこの CT 相互作用が強いため、活性障壁が大きくなったと考えられる。また  $C_{60}$  錯体の活性障壁は Ir 錯体では 19.5kcal/mol、Rh 錯体では 19.3kcal/mol、Ru 錯体では 17.3kcal/mol であることが示され、Ru 錯体において最も活性障壁は低くなった。これは  $C_{60}$  錯体においては金属から 電子系への CT により結合が形成されていると考えられるため、 $\pi$ -供与性の強い Ru 錯体の活性障壁が逆に小さくなったと考えられる。