

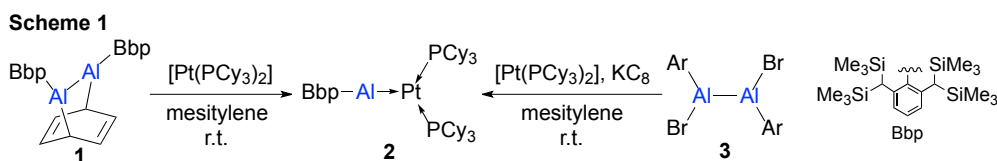
特異な光・電子物性を有する新規ヘテロπ共役系典型元素化合物の創製

Development of novel hetero-π-conjugated molecules with unique optoelectronic properties

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 吾郷友宏

背景と目的

筆者は低配位状態のアルミニウム化学種であるジアルメン $\text{ArAl}=\text{AlAr}$ (Ar:かさ高いアリール基)に関する研究を行っており、以前にジアルメン $\text{BbpAl}=\text{AlBbp}$ とベンゼンとの形式的[2+4]付加体である化合物 **1** が、ナフタレンやアントラセンに対し $\text{BbpAl}=\text{AlBbp}$ の等価体としての反応性を示すことを報告している^[1]。一方、ジアルメン金属錯体の合成を目的として、化合物 **1** と白金錯体 $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (Cy = cyclohexyl) との反応を検討したところ、当初の予想に反してアルミニウム一価化学種であるアルミレン BbpAl が白金に配位した錯体 **2** が生成した (Scheme 1)。錯体 **2** は、**1** の前駆体である 1,2-ジブロモジアルマン **3** を $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ 存在下で還元することによっても得られた。錯体 **2** は、**1** からのベンゼンの解離、または **3** の還元的脱臭素化で発生した $\text{BbpAl}=\text{AlBbp}$ が BbpAl :へと解離した後、 $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ で捕捉されることで生成したものと考えられる。錯体 **2** は、二配位状態のアルミニウムという特異な構造を有しており、アルミニウム周りはほぼ直線型であった。Al-Pt 結合長は 2.2857(18) Å であり、これまでに知られている Al-Pt 結合長の中でも最も短い値であったことから、Al-Pt 間に強い結合性相互作用の存在が示唆される。



検討内容

アルミレン白金錯体 **2** の構造・電子状態を明らかにするために、リアル分子を用いた構造最適化を M062X/6-311G(2df)[Al,P]:6-31G(d)[C,H,Si]:SDD[Pt] レベルで行なった。TD-DFT 計算では diffuse 関数を加えた 6-311+G(2df)[Al,P]:6-31+G(d)[Si,C,H]:SDD[Pt] を基底関数とした。最適化計算および TD-DFT 計算には、Gaussian 09 (Rev. C.01) を用いた。最適化座標における Energy decomposition analysis (EDA) 計算は ADF2013 を用いて行い、Becke-Perdew exchange-correlation functional を汎関数とし、Pt, Al, P 原子には standard triple zeta 関数を、Si, C, H 原子には standard double zeta 関数を基底関数とした。相対論効果の補正には、zero-order regular approximation (ZORA) を用いた。

結果と考察

Figure 1 に錯体 **2** の最適化構造を示す。最適化構造の構造パラメーターは X 線結晶構造解析から得られた値と良い一致が見られており、この計算モデルは物性計算にも適したものであると考えられる。最適化構造についての TD-DFT 計算の結果から、錯体 **2** のヘキササン中の UV/vis スペクトルで観測された特徴的な吸収 ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $\epsilon = 1800$) は、HOMO に対応する $\sigma(\text{Al-Pt})$ 軌道から、LUMO 及び LUMO+1 に対応する二つの $3p(\text{Al})$ 軌道への遷移に起因していることが分かった (HOMO $\rightarrow$ LUMO: $\lambda_{\text{calcd}} = 548 \text{ nm}$, $f = 0.0081$, HOMO $\rightarrow$

LUMO+1: $\lambda_{\text{calcd}} = 472 \text{ nm}$, $f = 0.0209$)。また、DFT 計算から得られた錯体 **2** の電子状態について検討したところ、Al→Pt 配位結合に由来する σ 結合に加え、2 つの Pt→Al 逆供与に対応する π 型の軌道が見出されたことから、錯体 **2** は Al–Pt 三重結合を有しているものと考えられる。

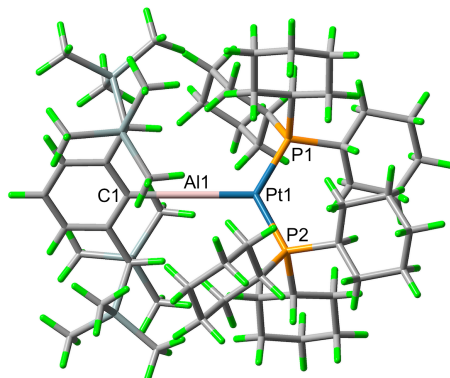


Figure 1. Optimized structure of complex **2**. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): Al1–Pt1 2.269 (2.2857(18)), Pt1–P1 2.303 (2.2828(17)), Pt1–P2 2.303 (2.2903(16)), Al1–C1 1.984 (2.001(6)), C1–Al1–Pt1 180.00 (179.2(2)), Al1–Pt1–P1 117.88 (114.86(6)), Al1–Pt1–P2 117.88 (117.85(6)), P1–Pt1–P2 124.25 (127.29(6)). Values in the parentheses are those obtained from the X-ray crystallographic analysis.

錯体 **2** の Al–Pt 結合の性質について EDA 計算を用いて検討したところ、Al–Pt 間の結合性相互作用の 74.0% は準古典的な静電引力に起因しており、アルミレン配位子と白金錯体間の結合が本質的にはドナー／アクセプター相互作用によるものであることが示唆された。また、Al–Pt 結合性相互作用の 36.0% を占める軌道相互作用エネルギーについて、さらに軌道対称性に基づいたエネルギー分割解析を行なったところ、55.8% が $\sigma(\text{Al–Pt})$ 結合に由来しており、残り 44.2% が $\pi(\text{Al–Pt})$ 結合に起因していることが示された。これらの結果から、錯体 **2** の Al–Pt 結合は多重結合性を有すると考えられる。

発表論文

Nagata, K.; Agou, T.; Tokitoh, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3881–3884.

参考論文

[1] Agou, T.; Nagata, K.; Tokitoh, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10818.