

フェナレニル型配位子を有するゲルミレン錯体の二量体構造と電子状態に関する理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 ICS-OTRI⁴・阪大 SRN-OTRI⁵・阪大院工⁶) ○中筋 千尋¹・岸 亮平^{1,2,3,4}・北河 康隆^{1,2,3,4,5}・内田 健太⁶・兒玉 拓也^{4,6}・鳶 巢 守^{4,6}

Theoretical Study on Dimeric Structures and Electronic States of a Germylene Complex Supported by the Phenalenyl-Type Ligand

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ., ²QIQB, Osaka Univ., ³RCSEC, Osaka Univ., ⁴ICS-OTRI, Osaka Univ., ⁵SRN-OTRI, Osaka Univ., ⁶Graduate School of Engineering, Osaka Univ.) ○Chihiro Nakasuji,¹ Ryohei Kishi,^{1,2,3,4} Yasutaka Kitagawa,^{1,2,3,4,5} Kenta Uchida,⁶ Takuya Kodama,^{4,6} Mamoru Tobisu^{4,6}

Phenalenyl (PLY), a neutral π -radical, is known to form dimer structures such as σ - and π_{α} -dimers (stacked at the α -carbon atoms) in solution or in the solid state, depending on the substituent species. In this study, we focus on a recently synthesized germylene complex with a PLY-type ligand. Unlike PLY, this complex is known to form the π_{β} -dimer stacked at the β -carbon atoms in the crystalline phase. We investigated the stable structure, electronic states, and interaction energies of this structure based on quantum chemical calculations and analyzed the factors that lead to the formation of the π_{β} -dimer.

中性 π ラジカルであるフェナレニル (PLY) では、置換基の種類により、溶液中や固体中で σ 二量体や π_{α} 二量体、一次元積層系など、様々な集合構造を形成することが知られる^[1]。また、配位結合部位を導入した PLY は、典型元素や遷移元素と錯体を形成し、触媒反応における優れた電子バッファ部位として作用する機構も提案されている。本研究では、最近合成と物性が検討されている PLY 型配位子を有するゲルミレン錯体 (PLY-Ge, Fig. 1) を対象とした^[2]。この錯体は固体中では、 σ 二量体の他に、再結晶化の手順によっては PLY の中心位置がずれて積層した π_{β} 二量体を形成する一方、他の PLY 誘導体において見られた π_{α} 二量体の形成は確認されなかった。本研究では、この錯体の二量体の局所安定構造や電子状態、相互作用エネルギーを量子化学計算に基づき検討し、結晶中で π_{β} 二量体が形成される要因を解析した。

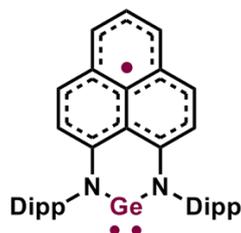


Fig. 1. Structure of PLY-Ge

[1] K. Uchida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4665

[2] T. Kodama et al., ChemRxiv, 10.26434/chemrxiv-2022-z0f7j