

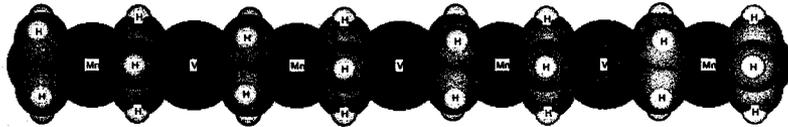
3D4 光による液相での有機金属サブナノクラスターの合成とその構造

(分子研、九大理*) ○西信之、日野和之*、関谷 博*、井口佳哉、小杉健太郎

[序] 不対電子を持った原子と分子（ラジカル）を交互に並べてみるとどのようなクラスターあるいは分子ができるか、図1のような線形のクラスターは実現可能かという興味から、

シクロペンタジエニル(C_5H_5)ラジカル(Cp)とバナジウムやマンガンなどの遷移金属原子を交互にスタックした

図1 スーパービッグマッククラスター

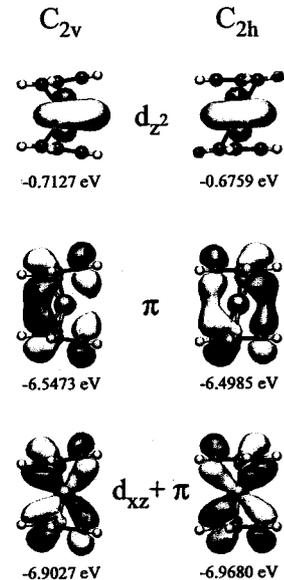


クラスター化合物を、 CH_2Cl_2 溶液中、300nmより長波長の光による化学反応で合成した。

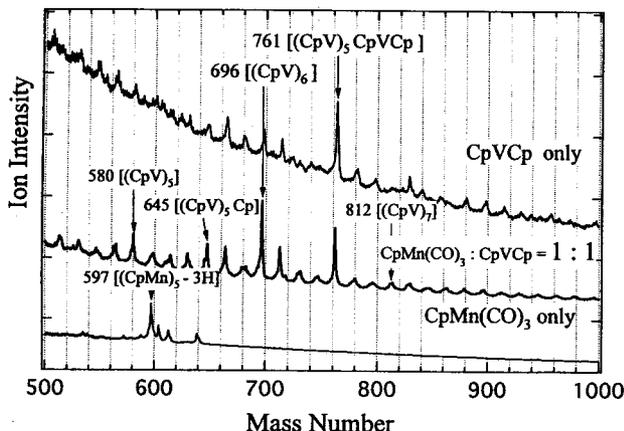
[$\pi-d-\pi$ 結合] フェロセンやバナドセンの両端のシクロペンタジエニル基はそれぞれ分子間軸(z軸)から見て、2個の5員環が金属原子を挟んで炭素原子同士がz軸上で重なる C_{2v}

対称のものと、一方の5員環が 36° 回転した C_{2h} 対称のものがあり、フェロセンの結晶では C_{2h} 構造を取る。B3LYP/3-21Gレベルでバナドセンを計算すると、 C_{2v} 対称では2個の5員環が平行ではなく、1辺のみが縮まって円弧型になっている。これに対して、 C_{2h} 型では平行構造を取り、図1のような線形クラスターは C_{2h} 型の部分構造でないとは実現しない。エネルギー的には、 C_{2v} 型が約1kcal/mol安定であった。2個の5員環がずれても π 電子同士の相互作用は強いのだろうか。図2にそれぞれの構造を取ったときの、3種の分子軌道を示す。SOMOを形成しているのは、バナジウム原子に局在化した d_{z^2} 軌道である。 π 軌道は結合型となっているが、 C_{2v} 型では、広がった面間の結合性が弱くなっている。これに対して、 d_{xz} 及び d_{yz} 軌道はシクロペンタジエニルの π 軌道との混成が大きく結合性を強めていることが解る。

図2 バナドセンのMO



[マンガン原子は中に入るか] 図1のようにマンガンとバナジウムが共に鎖の中に入っていくのであろうか。CpMn(CO)₃とバナドセン(CpVCp)の混合比を変えた試料の光化学反応によって生じた生成物の内、メタノール溶解物のマススペクトルを図3に示す。CpMn(CO)₃だけの光反応で生成したのは、(CpMn)₅を中心としたものであり、これは線形ではない。



一方、バナドセンの光反応生成物と1:1の混合物の光反応生成物はほぼ類似している。殆どがバナジウムのみを含むクラスターであり、マンガンは含まれていない。主生成物は C_{2v} 型ユニットからなる環状の(CpV)₆Cp, (CpV)₆であるが、(CpV)_nのシーケンスも見られることから、線形の生成物も存在している。クラスターの分離が今後の課題である。