

低温マトリックス単離した トリス（シクロペンタジエニル）スカンジウムの構造と電子状態

日大生産工 宮崎 淳

1. 序論

配位子にシクロペンタジエニル基 ($C_5H_5^-$, Cp) を有するシクロペンタジエニル錯体 (MCp_n) は、最もよく知られた有機金属錯体であり、例としては、中心金属の鉄にCp基が2つ配位したフェロセン($FeCp_2$) が上げられる。 MCp_n の金属と配位子の配位様式は、中心金属の種類により異なることが知られている。 $FeCp_2$ では、5員環全体で配位する $\eta-5$ の π 結合を取るが、中心金属が水銀である $HgCp_2$ では、Cp基の1つの炭素と金属が結合した $\eta-1$ の結合様式を取る。本研究で用いたトリス（シクロペンタジエニル）スカンジウム ($ScCp_3$) は、粉末X線結晶構造解析の研究から、固相においてCp環が隣のScと $\eta-1$ で架橋した、ジグザグ型の鎖状構造を取ると言われている。しかし、気相など孤立した系での構造に関する報告例は無い。低温の不活性固体中に試料を単離・捕捉するマトリックス単離法は、不安定な化合物も孤立状態で長時間安定に存在させることができる。本研究では、低温マトリックス単離した $ScCp_3$ を赤外分光法で測定し、孤立相での $ScCp_3$ の構造について検討を行った。

2. 実験

閉サイクル型ヘリウム冷凍機によりヨウ化セシウム (CsI) 基板を20 Kに冷却し、これをマトリックス生成面とした。 $ScCp_3$ は大気に対して不安定であるので、注意を要する。このため、密封したまま試料を設置できる試料導入装置を新たに作成し、真空中で125～145 Kに加熱して試料を気化して、アルゴンガスと混合しながらマトリックス生成面上に凝縮させた。生成したマトリックス単離試料を、赤外分光法を用いて測定した。

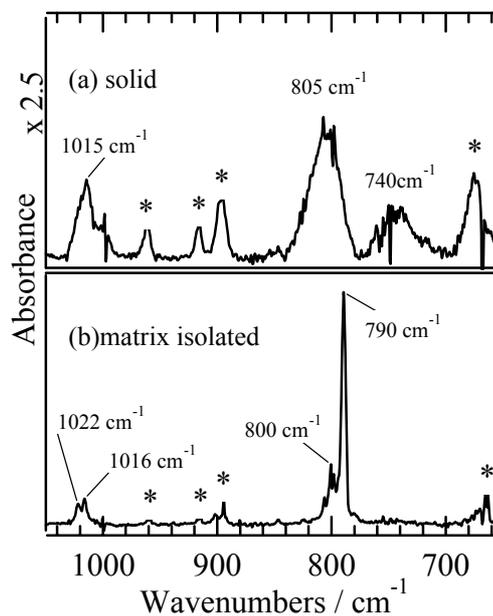


Fig.1 Infrared spectra of $ScCp_3$ at 20 K.

Structure and Electric State of Tris(cyclopentadienyl)scandium Isolated in Low-temperature Matrices

Jun MIYAZAKI

3. 結果及び考察

3.1 赤外吸収スペクトル

低温 (20 K) での ScCp_3 の赤外吸収スペクトルを Fig.1 に示す。(a)は、アルゴンガスを吹き付けずに、 ScCp_3 のみを昇華させて基板上に生成した低温固体試料のスペクトルである。また、(b)は、アルゴン中に低温マトリックス単離した試料のスペクトルである。Fig.1 に示した領域は、配位子である Cp 環の C-H 変角振動の領域である。図中の * は、 ScCp_3 が昇華する際に分解して生成するシクロペンタジエンの吸収である。

(a)の低温固体の場合には、1015, 805, 740 cm^{-1} に吸収が見られた。これは、固体の ScCp_3 をヌジヨール法 (常温) により測定した場合にも見られる吸収であることから、鎖状構造を持つ ScCp_3 の吸収であると帰属した。一方、(b)の低温マトリックス単離した場合には、1022, 1016, 800, 790 cm^{-1} に低温固体試料で見られた吸収が観測された。しかし、740 cm^{-1} の吸収が見られないことから、低温マトリックス単離した場合には、固相とは異なる構造を取ることが示された。

3.2 密度汎関数法

孤立した状態で ScCp_3 の赤外吸収スペクトルを測定した例は無いことから、低温マトリックス単離した構造と赤外吸収スペクトルの吸収位置を裏付ける目的で密度汎関数法により、構造最適化と振動数解析を行った。計算は、PC-Linux 上に展開した分子軌道計算ソフト Gaussian 03 を用いて行い、基底系/基底関数は B3LYP/6-311G* を用いた。最適化された構造を Fig. 2 に示す。

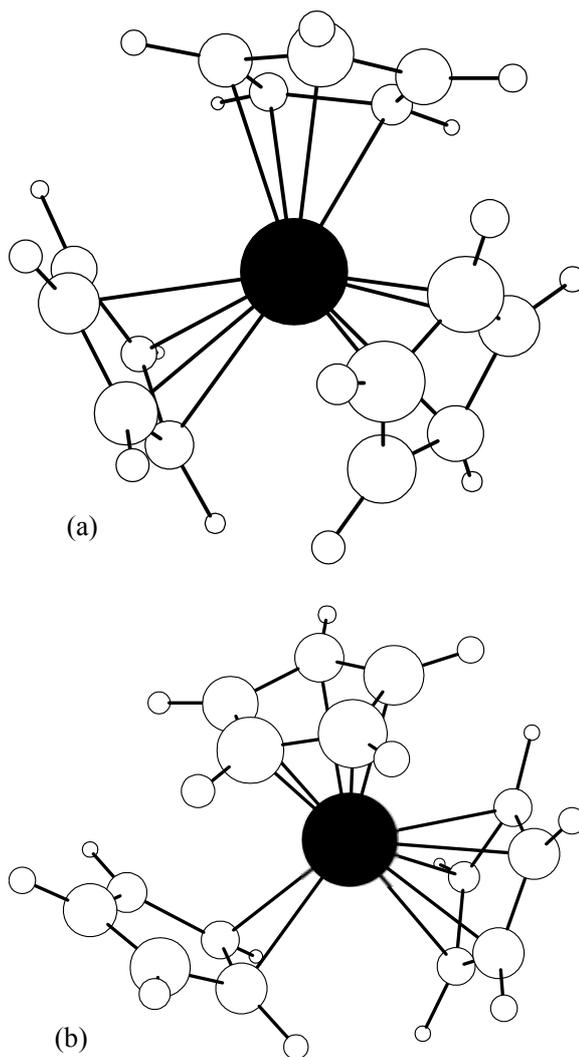


Fig.2 Optimized Structure of ScCp_3 (B3LYP/6-311G*)

構造最適化の結果、 ScCp_3 は孤立した系で、3つの Cp 環が Sc に対して η^5 で配位した $\text{Sc}(\eta^5\text{-Cp})_3$ と、2つの Cp 環が η^5 で配位し、残りの Cp 環が η^2 の結合を持つ $\text{Sc}(\eta^5\text{-Cp})_2(\eta^2\text{-Cp})$ の2つの安定構造が存在することが分かった。振動解析と赤外吸収スペクトルの対応から、 ScCp_3 は孤立した系で $\text{Sc}(\eta^5\text{-Cp})_3$ 構造を取っていることが示された。

【参考文献】

Jun Miyazaki, Yasuhiro Yamada
“Structure of tris(cyclopentadienyl)scandium isolated in solid argon matrices”
Journal of Molecular Structure, **734** (1-3) 115-121 (2005)