

## 二核イリジウム有機金属錯体の構造と電子状態

○片岡 祐介<sup>1</sup>、川本 達也<sup>2</sup>、半田 真<sup>1</sup><sup>1</sup> 島根大学大学院総合理工学研究科物質科学領域 (〒690-8504 島根県松江市西川津 1060)<sup>2</sup> 神奈川大学大学院理学研究科化学専攻 (〒259-1293 神奈川県平塚市土屋 2946)

## 【緒言】

ビスクロリド架橋二核イリジウム錯体は、有機金属錯体や担持触媒調製における前駆体物質、有機発光ダイオードの発光ドーパント、高分子重合における均一系触媒として注目を集めている。その中でも、最も典型的な例であるシクロオクタジエンが配位した二核イリジウム錯体  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  (**[1]**; COD = 1,5-cyclooctadiene) は、優れた反応性と化学的利用性の容易さから、過去30年間、精力的に応用研究が行われてきた。**[1]**は、(a)二核イリジウム間に軌道相互作用を形成しており、更には、(b)イリジウム-シクロオクタジエン間には、 $d(\text{Ir})-\pi(\text{COD})$ の軌道相互作用を形成していると考えられる為、電子状態の観点からも大変興味深い。通常、**[1]**は、イリジウム塩と COD を 2-プロパノール中に溶解させて還流を行う事で、赤色グロック型と黄色板状型の結晶が混合した多結晶状態で生成する事ができる。この2種類の結晶の混合物は、元素分析の結果から、同一組成の物質である事が示唆されているが、結晶の色の違いの原因に関しては、明らかになっていない。そこで本研究では、2種類の単結晶に対して実験による単結晶 X 線構造解析と吸収スペクトル測定、および、量子化学計算による Potential Energy Surface(PES)解析と一電子励起状態計算を行う事で、**[1]**の合成の際に得られる2種類の結晶の構造と色の違いについて調査したのでその成果について報告する。

## 【実験方法】

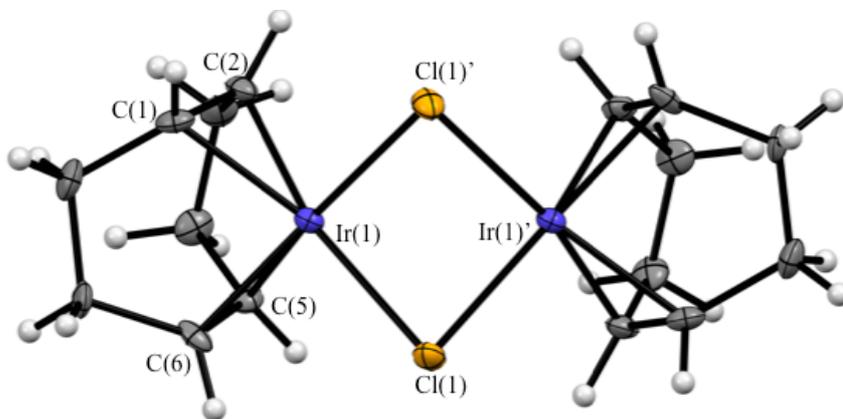
合成直後に得られた2種類の単結晶に対して、単結晶 X 線構造解析測定を 100K で行った。拡散反射スペクトルと吸収スペクトルに関しては、室温で測定を行った。

## 【計算方法】

単結晶 X 線構造解析によって得られた**[1]**の座標における一点計算、および、それらの座標を基にした気相中での基底一重項状態の構造最適化と振動計算を行った。計算手法は、DFT ( $\omega\text{B97XD/LANL08(f), aug-cc-pVDZ}$ )を使用した。また、イリジウム-イリジウム間の結合距離と錯体の安定性および吸収特性との関係を調べる為、イリジウム-イリジウム間の結合距離を固定した部分構造最適化を行い、PES の調査を行った。また、それらの座標における TDDFT 計算を行った。

## 【結果】

単結晶 X 線構造解析の結果、2種類の結晶はどちらも  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  構造(図 1)を形成している事が確認できたが、その一方で、イリジウム-イリジウム間距離(赤色グロック型: 2.916 Å, 黄色板状型: 3.046 Å)には顕著な違いが確認された。各結晶構造の座標における一点計算の結果は、黄色板状型結晶が赤色グロック型結晶の分子構造よりも 24.9 kcal/mol も安定であった。PES 解析および一電子励起状態の計算結果に関しては、当日に発表を行う。

図 1. 黄色板状型結晶**[1]**の結晶構造