

## 非常に短い金属間結合をもつクロム二核錯体の構造と安定性に関する理論的研究

(京都大院・工) ○黒川 悠素, 中尾 嘉秀, 榎 茂好

## 1. 序

遷移金属は d 電子をもつため様々な結合状態をとりうる。例えば Cr(II)は  $3d^4$  の電子配置を持ち、二つの Cr(II)からなる R-Cr-Cr-R'錯体は 4 重結合を形成しようと考えられている[1]。一般に Cr-Cr 結合を持つ錯体の Cr-Cr 間距離は、他の金属の M-M 間距離に比べ非常に短いのはこのためであると言われている。この Cr-Cr 間距離は CASPT2 計算により  $0.07 \text{ \AA}$  過小評価されている[2]。

近年 Sadique らによって  $[\text{Cr}(\text{R}^1\text{-NC}(\text{R}^2)\text{NR}^3)_2]_2$  ( $\text{R}^1=\text{tBu}, \text{R}^2=\text{CH}_3, \text{R}^3=\text{Et}$ ) (以下 1) が合成された[3]。錯体 1 における Cr-Cr 間距離は  $R=1.84 \text{ \AA}$  と非常に短い、興味深いことに、ベンゼン溶媒中では単量体に解裂しており結合エネルギーは小さい。

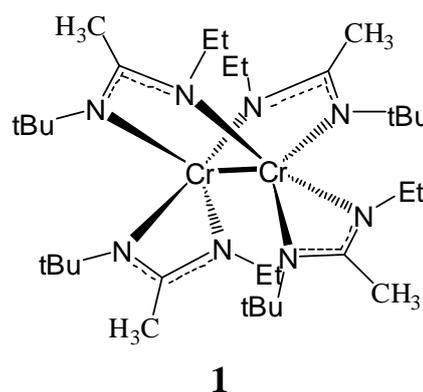
本報告では主に錯体 1 について構造と結合性について理論的研究を行ったので発表する。

## 2. 計算方法

モデルとして  $[\text{Cr}(\text{R}^1\text{-NC}(\text{R}^2)\text{NR}^3)_2]_2$  ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ ) (以下 2)を採用して、DFT 法による構造最適化を行った。結合性については CASSCF(8,8)法と MRMP2 法により検討した。Cr の内殻電子は Hay-Wadt の有効内殻ポテンシャルで置き換え原子価電子は(341/311/41)を、C, N, H 原子には cc-pVDZ を用いた。N 原子には aug 関数も加えた。なお DFT 計算には Gaussian 03 を、CASSCF 計算と MRMP2 計算には GAMESS を用いた。

## 3. 結果と考察

DFT 法による構造最適化の結果、Cr-Cr 間距離や Cr-N 間距離は汎関数にはほとんど依存しなかったことから、以下 B3LYP 法による構造を用いた。CASSCF 計算に用いたアクティブ空間の軌道とその占有数およびそれらに対応する KS 軌道を Fig.1 に示す。Fig. 2 にそれぞれ Cr-Cr 間距離に対する DFT/B3LYP 法、CASSCF(8, 8) 法、及び MR-MP2 法によるポテンシャルカーブを示した。Fig.2 に示すように、DFT 法では最適な Cr-Cr 間距離は  $R=1.75 \text{ \AA}$  となり、X 線によって測定された構造  $R=1.96 \text{ \AA}$  より過小評価している。次に、Fig.1 に示した Cr 原子の d 軌道から作られる 8 個の軌道を活性空間に含め CASSCF(8, 8)計算を行った。なお、Cr 原子の d 軌道のうち配位子の方向を向いた軌道はエネルギー準位が高かったためアクティブ空間に含めていない。得られた CASSCF 波動関数  $\Psi$  は、 $\Psi = 0.59 \Phi_{\text{main}} - 0.37 \Phi_{\delta \rightarrow \delta^*} + \dots$  となり、主配置は  $d_{\sigma}^2, d_{\pi_1}^2, d_{\pi_2}^2, d_{\delta}^2$ 、次に  $d_{\delta} \rightarrow d_{\delta^*}$  の励起配置の寄与が大きいことが示された。DFT 法や CASSCF 法では電子相関の取り込みが不十分であるため、X 線によって得られた構造  $R(\text{Cr-Cr})=1.96 \text{ \AA}$  を再現するには至っていない。しかし 2 次の摂動を取り込んだ MRMP2 法では安定構造は  $R=1.95 \text{ \AA}$  となり実験値をほぼ再現できた。CASSCF 法によって得られた自然軌道の占有数から形式的な結合次数は 2.08 となり、同じ  $d^4$  電子をもつ Re 二核錯体の場合(結合次数=3.2)よりもはるかに減少している [4]。これが Cr-Cr 間の弱い結合の要因の一つとなっている。Fig.3 に、錯体 2 の Cr 原子を Mo 原子に置き換えた錯体のポテンシャルカーブを示した。



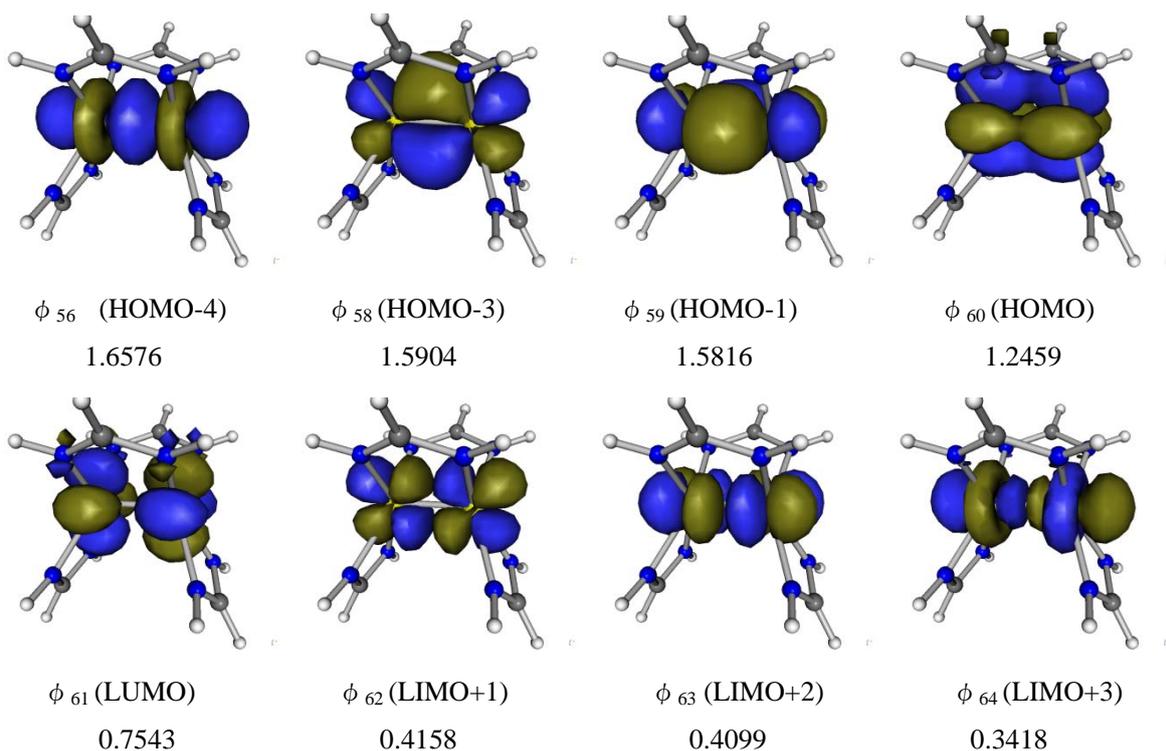


Fig.1  $R(\text{Cr-Cr})=1.95\text{\AA}$ における錯体 2 の CASSCF 計算に含めた活性軌道とその占有数。

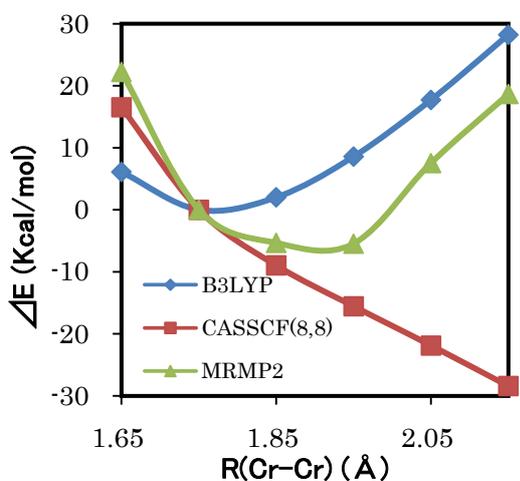


Fig. 2 DFT/B3LYP 法、CASSCF(8, 8)法、MRMP2 法による $[\text{Cr}(\text{HNC}(\text{H})\text{NH})_2]_2$ のポテンシャルカーブ。それぞれ  $R(\text{Cr-Cr})=1.75\text{\AA}$ のエネルギーを基準に相対エネルギーで示してある。

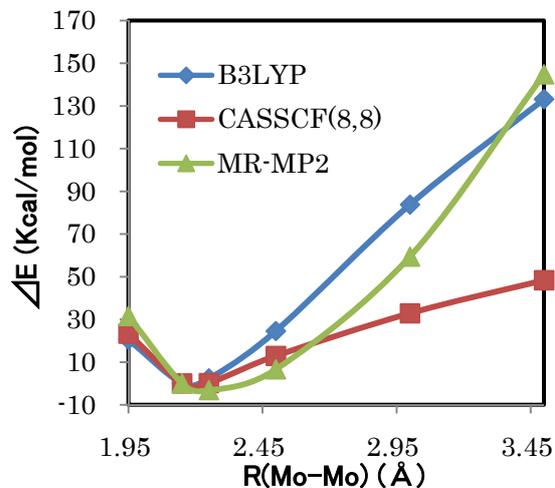


Fig. 3 DFT/B3LYP 法、CASSCF(8, 8)法、MRMP2 法によるポテンシャルカーブ。それぞれ  $R(\text{Mo-Mo})=2.05\text{\AA}$ のエネルギーを基準に相対エネルギーで示してある。

Cr 錯体とは異なり DFT 法,CASSCF 法及び MRMP2 法で安定構造に違いはほとんどない。これは多配置性の原因が主に Cr の 3d 軌道にあることを示唆している。発表当日はこれらの錯体の比較など詳細を発表する。

[1] G. Frenking, *Science*, **310**, 796 (2005). [2] M. Brynda, L. Gagliardi, P. Windmark, P. P. Power, B. O. Roos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3804 (2006). [3] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science*, **310**, 844 (2005). [4] K. Saito, Y. Nakao, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9710 (2006)