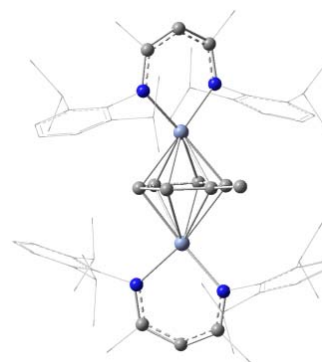


(京大院・工¹, 京大福井謙一記念研究センター²) ○黒川悠素¹, 中尾嘉秀¹, 榊茂好^{1,2}
ipal@uzac.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

【序】

遷移金属を含む錯体の電子状態や結合性は、今なお理論及び実験分野で挑戦的な研究対象である。特に、サンドイッチ型構造をもつメタロセンについては多くの研究がなされている。最近 Yi-Chou らによって合成された Inverted Sandwich Dichromium(I) ($(\mu-\eta^6: \eta^6-C_6H_5CH_3)[M(DDP)]_2$ (DDP = $HC(C(Me)NC_6H_3-iPr_2)_2$); Scheme 1)は、二つの Cr(I)にトルエン環が挟まれた逆サンドイッチ型構造をしており、その電子状態は7重項であると報告されている[1]。また、V(I)にトルエン環が挟まれた逆サンドイッチ錯体も合成されており、5重項であると報告されている[2]。これら逆サンドイッチ型錯体の電子状態や結合性は明らかにされていない。本研究では逆サンドイッチ型錯体のモデル錯体として $(\mu-\eta^6: \eta^6-C_6H_6)[M(AIP)]_2$ (AIPH = $HN(CH_3)_3NH$) (1_M)をとりあげ、その電子状態及びスピン状態に関する理論的研究を行った。



Scheme 1.

逆サンドイッチ型錯体

【計算方法】

DFT(B3LYP)法を用いて 1_M (M=Sc-Co)の構造最適化を行った。 1_{Cr} , 1_V 及び 1_{Mn} については CASSCF 法及び MRMP2 法を用いて電子状態を詳細に検討した。また DFT 法を用いて Real 錯体 1_M (M = Cr, V, Mn)全体の最適化構造を求め、ONIOM 法により錯体全体の電子状態を精密に求めた。計算パッケージは Gaussian 及び GAMESS を用いた。

【結果と考察】

DFT 法による各スピン状態における 1_M (M=Sc-Co)のエネルギーを Fig.1 に示す。 1_{Cr} 及び 1_V はそれぞれ 7 重項及び 5 重項が最安定となり、実験値と一致した。又 1_{Sc} では 1 重項、 1_{Ti} 及び 1_{Fe} は 3 重項、 1_V , 1_{Mn} 及び 1_{Co} は 5 重項が安定となった。この結果は、中心金属によりスピン多重度を制御できることを示しており興味深い。Fig. 2 に 7 重項状態における 1_{Cr} の MO ダイアグラムを示す。二つある Cr の δ^* 軌道はベンゼンの LUMO と相互作用し、結合性軌道 68,69 及び

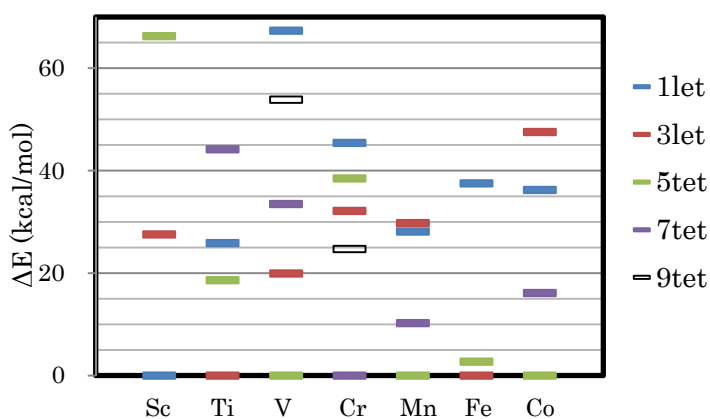


Fig. 1 DFT(B3LYP)法による各スピン状態における 1_M (M = Sc - Co) のエネルギー。(最安定状態との相対エネルギー)

反結合性軌道 76,77 を作る。それ以外の 3d 電子由来の軌道はベンゼンと対称性の違いからほとんど相互作用できない (70 ~ 75,78,79)。 1_{Cr} の場合、軌道 70~75 はほぼ縮退しており、これらの軌道を電子が占有することにより 7 重項となることが明らかとなった。又、 1_v の場合、電子

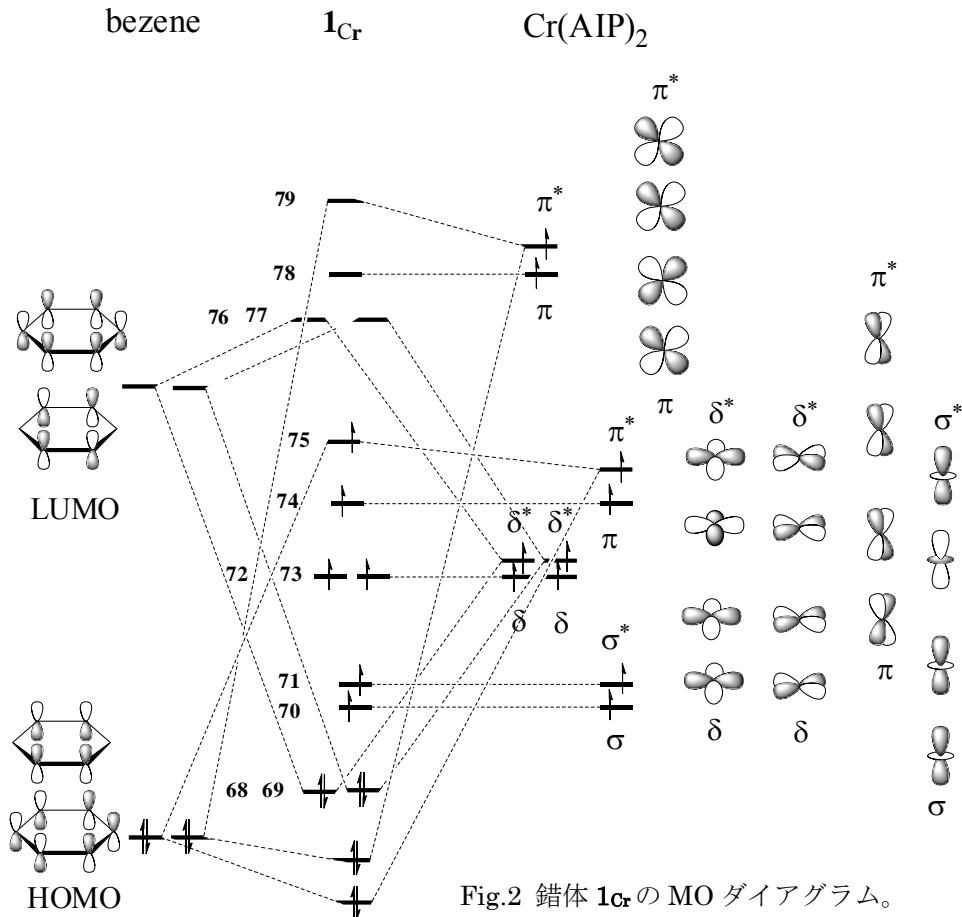


Fig.2 錯体 1_{Cr} の MO ダイアグラム。

が軌道 70~73 を並行に占有することにより 5 重項となる。以下 Ti, Sc になるにつれエネルギーの高い軌道から電子が空になってゆき、それぞれ 3 重項及び 1 重項を取ることが明らかとなった。逆に $M=Mn-Co$ の場合、電子は 76~79 を占有し高スピン状態を取るか、逆に 70~73 を占有し低スピン状態を取るかは自明ではない。そこで CASSCF 及び MRMP2 計算を行い、これらの状態を詳細に検討した。 1_{Cr} の場合、Fig.3 に示したように DFT, CASSCF(10,10) 及び MRMP2 いずれにおいても 7 重項が安定となった。 1_{Mn} の場合、CASSCF(12,12) 及び MRMP2 計算いずれでも 9 重項が安定となり、高スピンを取ることが予想された。これらは二つの遷移金属元素がベンゼン環を挟みスピン状態が相関していることを示しており大変興味深い。当日は、 $M=Y-Rh$, 及び $M=La-Ir$ についての DFT 計算の結果もあわせ、詳細を報告する。

- [1] Y.-C. Tsai, P.-Y. Wang, S.-A. Chen, and J.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8066 (2007)
 [2] Y.-C. Tsai, P.-Y. Wang, K.-M. Lin, S.-A. Chen, and J.-M. Chen, *Chem. Commun.*, 205 (2008)

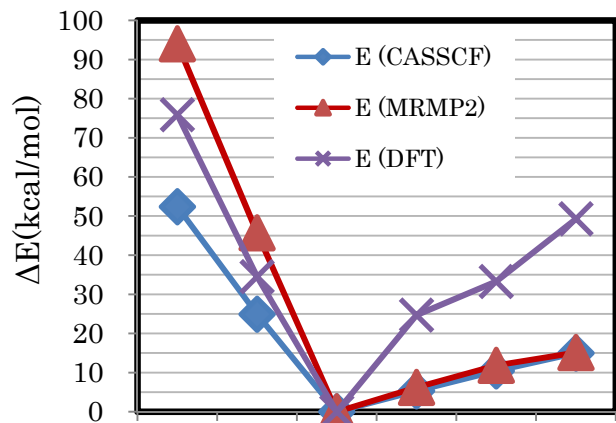


Fig. 3 ONIOM 法による 1_{Cr} の各スピン状態におけるエネルギー。Low level 部分は DFT、High level 部分は CASSCF(10,10), 及び MRMP2。