

金属間相互作用を有するロジウム二核錯体の電子状態に関する理論的研究

(阪大院理¹・神奈川大院理²)○片岡祐介¹・齋藤徹¹・中西康之¹・松井亨¹・北河康隆¹・川上貴資¹・奥村光隆¹・森和亮²

【緒言】

テトラカルボン酸ロジウム二核錯体[Rh₂(O₂CR)₄]は、オレフィンの水素化反応・カルベノイド挿入反応・不斉酸化・還元反応における触媒¹、超分子錯体の Building Block 材料²として注目を集めている。この錯体の Rh-Rh 間には $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*4\delta^*2$ に由来する単結合の金属間結合が存在する為、M-M 間の相互作用の研究においては、大変興味深い。これらの錯体についての電子状態の解明は、1970 - 80 年代にかけて、Hartree-Fock (HF) 法を用いて J. G. Norman, Jr., H. J. Kolari,³ 及び H. Nakatsuji, T. Yonezawa⁴ らのグループが報告している。また、1990 年代以降には Hybrid Density Functional Theory (HDFT) 法を用いて F.A.Cotton⁵, 及び O. V. Sivova⁶ を初めとする多くの科学者らによつての電子状態の解明が行われてきた。しかし、それらの Rh-Rh 間の電子状態は、複雑に縮退している為、同様の計算手法を利用した場合でも解析手順の違いにより、異なった基底配値を有する。その為、これまでに異なった電子状態が多数報告されてきた。

本研究では、はじめに、Fig.1(A)のモデルに対して、非制限計算にて HDFT 法及び HF 法で計算を行い、明確な電子状態を議論し、それらの電子状態に依存した金属間の相互作用について量子化学計算を行った。また、新たなモデル化合物として、分子間に相互作用を有する Fig.1(B)のような Dimer of Dimer structure モデルに対しても同様の計算を行った。

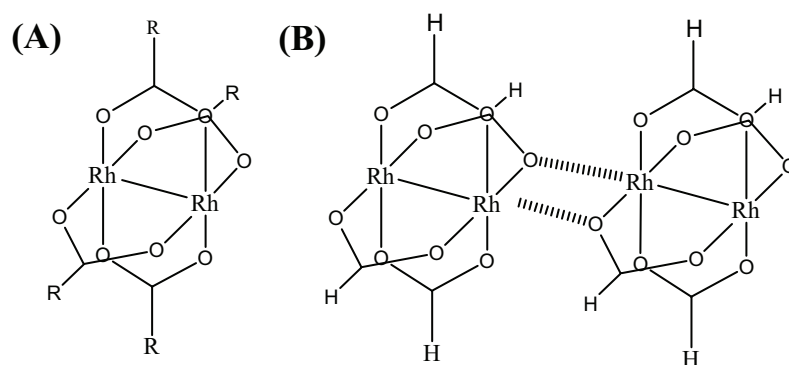


Figure 1. (A) Dimer structure of Rh₂ tetracarboxylate
(B) Dimer of Dimer structure of Rh₂ tetracarboxylate

【計算手法】

計算は全て、Gaussian 03 program package を使用し、対称性の破れを考慮した非制限計算手法: Broken-symmetry 法(DODS 法)により計算を行った。汎関数には、UB3LYP, UBHandHLYP, UHF を用い、基底関数は、Lanl2DZ (Rh)及び 6-31G**(C,

H, O)を使用した。Fig.1 (A) のモデルに関しては、X線構造解析によって得られた座標を使用し、Fig.1 (B)のモデルに関しては、構造最適化を行う事で座標を決定した。

Rh-Rh 間の相互作用については、様々なテトラカルボン酸配位子(Fig.1 (A))を有する二核ロジウム錯体の金属イオンのスピン間に働く有効交換積分値(J 値)を算出し、配位子による影響を考察した。J 値の計算には、ハイゼンベルグハミルトニアン(式(Scheme 1))から導出される Yamaguchi の式⁷(Scheme 2)を使用した。

$$\hat{H} = -2 \sum_{a,b} J_{ab} \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (\text{Scheme1}) \quad J = \frac{E_{BS}^{LS} - E_{BS}^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{LS}} \quad (\text{Scheme2})$$

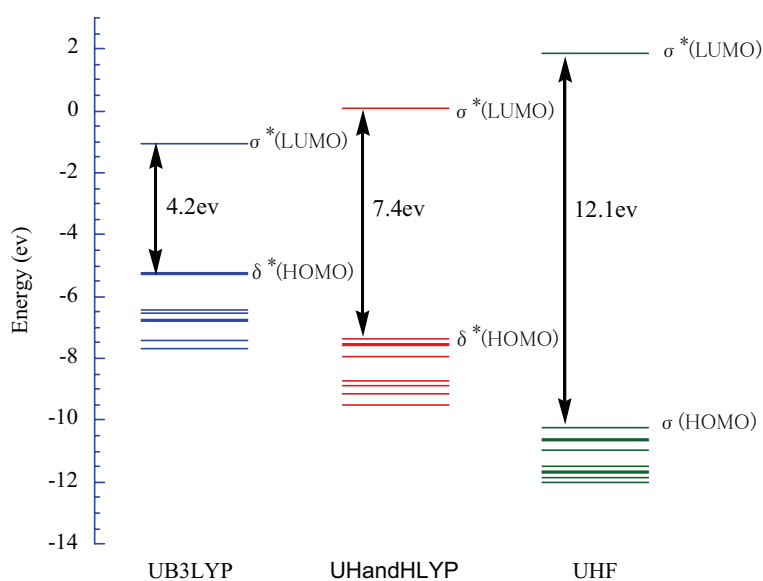


Fig.3 Orbital diagrams and their HOMO-LUMO Gap of rhodium(II) tetra-acetato

【計算結果】

電子状態・J 値・HOMO-LUMO Gap に関しては、汎関数及び基底関数依存性を調査した。基底状態の MO のエネルギー順位は、Fig.3 に示したように汎関数に依存した順位を有する。それぞれの電子状態に対する J 値の計算結果、自然軌道解析(NO)の結果については、当日に報告を行う。

Reference

- [1] J. Hansen, H. M. L. Davies, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 545 [2] M. W. Cooke, G. S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, M. Watanabe, Y. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10479 [3] J. G. Norman, Jr., H. J. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 791 [4] H. Nakatsuji, Y. Onishi, J. Ushio, T. Yonezawa, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1623 [5] F. A. Cotton, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 3387 [6] O. V. Sizova, N. V. Ivanova, *Russ. J. Coord. Chem.* 2006, **32**, 444 [7] K. Yamaguchi, Y. Kitagawa, T. Onishi, H. Isobe, T. Kawakami, H. Nagao, S. Takamizawa, *Coord. Chem. Rev.* 2002, **226**, 235