

(京大院・工¹, 京大福井セ²) ○黒川悠索¹, 中尾嘉秀¹, 榊茂好^{1,2}

kurokawa@scl.kyoto-u.ac.jp

【序】

遷移金属を含む錯体の電子状態や結合性の解明は、今なお理論及び実験分野で挑戦的な研究対象である。例えば Cr₂ 分子は理論計算により形式的に6重結合をもつことが知られており、C 原子など典型元素を元とした化学に比べはるかに高い結合次数と複雑な電子状態をもつ。2005 年 Power らによって合成された Cr(I)二核錯体は5重結合を有しており、これまでに発見されている錯体の中で最大の結合次数を持つ[1]。その後5重結合をもつ様々な Cr(I)二核錯体が相次いで報告された[2-4]。これら Cr(I)二核錯体の Cr 間距離はどれも $R(\text{Cr-Cr}) < 1.9 \text{ \AA}$ と非常に短い。一般に結合次数が大きくなるほど結合が強くなり、結合距離も短くなるが、大変興味深いことに、4重結合であるにも関わらず $R(\text{Cr-Cr}) = 1.773 \text{ \AA}$ という非常に短い Cr(II)-Cr(II) 結合をもつ錯体が Horvath らによって合成された[5]。これまで我々は $R(\text{Cr-Cr}) = 1.96 \text{ \AA}$ となる Cr(II)二核錯体について理

論研究を行ってきたが[6]、本研究では、最近報告されたこれら Cr 二核錯体の電子状態についても理論的研究を行ったので報告する。なおいずれの錯体もスピン多重度は1重項と報告されている。

【計算方法】

いずれの錯体も Cr-Cr 間距離を固定し残りの原子位置を DFT(B3LYP)法を用いて最適化した。次にモデル部分(Fig. 1 の Ball & Stick 部)を抜き出し、CASSCF 及び MRMP2 法により電子状態を詳細に検討した。なおリガンド部分(Fig. 1 の wire 部)の効果は ONIOM 法により取り込んだ。Cr-Cr 間距離を変化させ同様の計算を行いポテンシャルカーブを得た。

いずれの錯体においても Cr の基底関数は SDD, C と H は cc-pVDZ, N には aug-cc-pVDZ を用いた。計算パッケージは Gaussian 03 及び GAMESS を用いた。

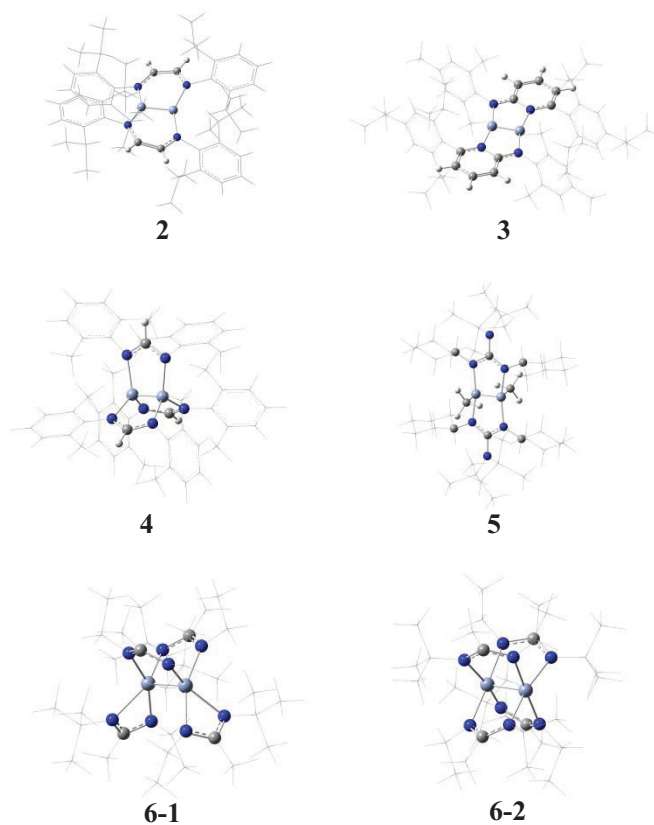


Fig. 1 本研究で取り上げた Cr 二核錯体。(分子の番号は引用文献の番号と対応)

【結果と考察】

Fig.2~4 に示したのはそれぞれ錯体 2,4,及び 5 のポテンシャルカーブ(PES)である。いずれの錯体においても DFT(B3LYP)法は Cr-Cr 間距離を過小評価した。これは静的電子相関の寄与が正しく取り込まれていないからと考えられる。CASSCF 法では、錯体 2 の Cr-Cr 間距離は $R = 1.800 \text{ \AA}$ と求まり、X 線構造である $R = 1.803 \text{ \AA}$ とよい一致を示した。しかし、錯体 4 では DFT 法と同様 Cr-Cr 間距離を過小評価し、錯体 5 では逆にバウンドしなかった。MRMP2 法では、錯体 2, 4, 及び 5 のいずれにおいてもバウンドし、Cr-Cr 間距離はそれぞれ $R = 1.789, 1.749, 1.755 \text{ \AA}$ と求まり、X 線構造(それぞれ $R = 1.803, 1.740, 1.773 \text{ \AA}$)とよい一致を示した。これは電子相関の寄与を正しく取り込んだ計算法を用いる必要があることを示している。

以上のように、ここに示した錯体はいずれもその Cr-Cr 間距離はどれも $1.75 \sim 1.85 \text{ \AA}$ 程度と同様の長さであるにも関わらず、静的電子相関の寄与が大きいものから小さいものまで様々な電子状態をとっていることが明らかとなった。

発表当日は、ここで紹介しなかった残りの錯体も含め、活性軌道や自然軌道の占有数など計算の詳細を発表する予定である。

- [1] Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P. *Science* **2005**, *310*, 844.
[2] Kreisel, K. A.; Yap, G. P. A.; Dmitrenko, O.; Landis, C. R.; Theopold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14162. [3] Noor, A.; Frank R. W.; Rhett K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7246. [4] Y.-C. Tsai, C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7250. [5] Horvath, S.; Gorelsky S. I.; Gambarotta, S.; Korobkov I.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9937. [6] Kurokawa Y. I.; Nakao Y.; Sakaki S.; *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 3202.

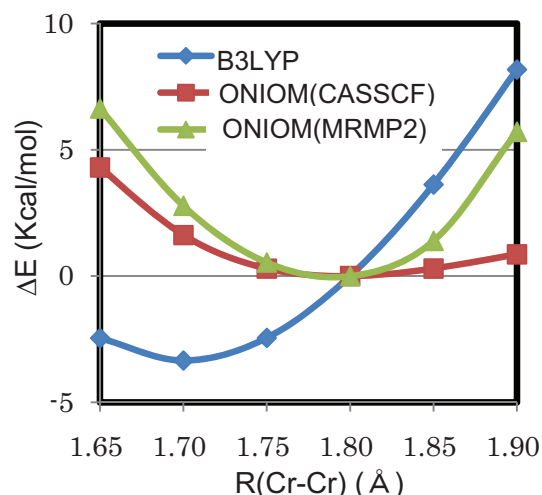


Fig. 2 錯体 2 の PEC

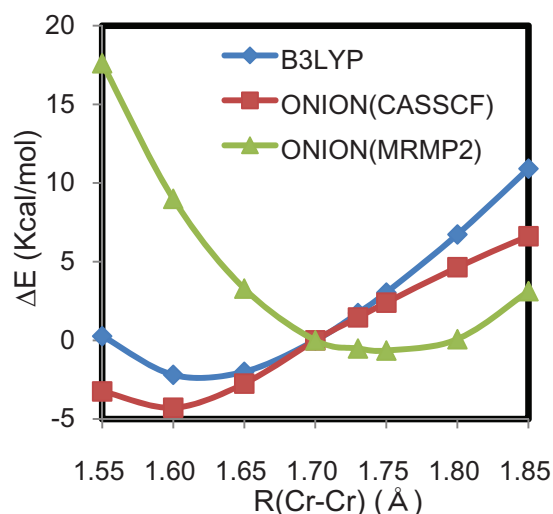


Fig. 3 錯体 4 の PEC

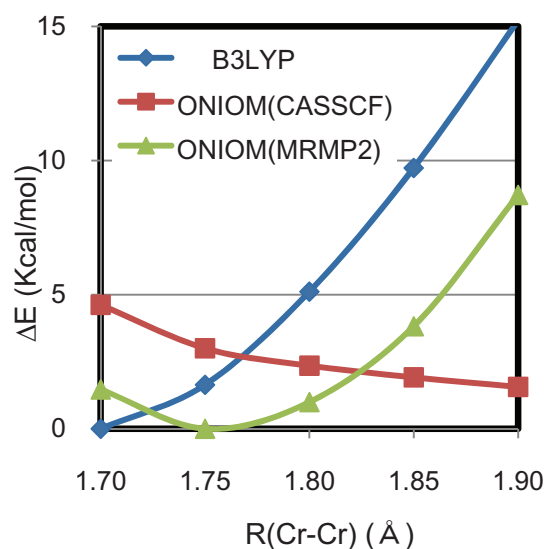


Fig. 4 錯体 5 の PEC