

(京大院工¹, QCRI², 京大 iCeMS³) ○竹中裕喜雄¹, 黒川悠索², 中尾嘉秀¹, 佐藤啓文¹, 榎 茂好³

【緒言】

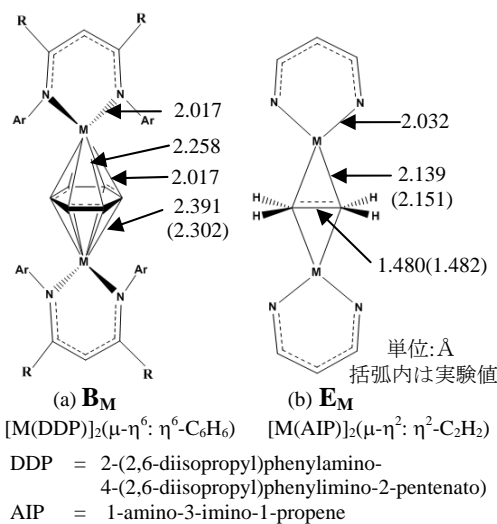
高いスピン多重度を持つ物質は基礎化学的観点からも、磁気デバイスへの応用の可能性などからも高い関心が持たれている。 β -ジケチミナトが配位したCr(I)錯体によって二方向からトルエンを挟んだ逆サンドイッチ型Cr二核錯体(Scheme 1a)は、二つのCr間で強磁性相互作用をして、7重項という有機金属錯体では非常に高いスピン多重度を持つことが報告された¹。一方、エチレンを挟んだ錯体では、二つのCr間で磁氣的相互作用は存在せず、常磁性的である²。本研究ではこれらの錯体の結合性と電子状態、磁氣的相互作用の原因を明らかにするためにMRMP2法を用いて理論的計算を行った。

【計算方法】

Scheme 1のDDP配位子のR, Arを水素で置換したAIPを配位子とし、トルエンをベンゼンで置換えたモデル錯体を計算に採用した。考えられる各スピン状態についてDFT(B3LYP)法で構造最適化を行い、DFT(B3LYP)法とMRMP2法を用いて安定性を比較した。更に、MRMP2法を用いてCr間距離を変化させて、安定な構造を求めた。遷移金属の内殻電子はStuttgart-Dresden-BonnのECPで置き換え、原子価軌道は triple zeta の基底関数を用いた。N原子にはaug-cc-pVDZを、その他の原子にはcc-pVDZを基底関数に用いた。

【結果と考察】

実験で合成されている B_V と B_{Cr} の、各スピン状態における構造を最適化したところ、金属間で強磁性的相互作用をした5重項と7重項が最安定になり、実験から予測されるスピン多重度と一致した(Table 1)。 B_{Cr} では1重項状態は7重項状態よりDFT(B3LYP)法で45.4 kcal/mol不安定であり、MRMP2法では15.5 kcal/mol不安定になった。 B_{Cr} の全てのスピン状態の計算において、波動関数に多配置性が重要であり、一部のスピン多重度間の相対安定性をDFT(B3LYP)法では正しく評価できなかった。ScからMnまでの他の金属錯体についても計算を行ったところ、d電子の数が増えていくにつれてスピン多重度は1重項から順に増え、Mnの場合に9重項となった。Figure 1aに B_{Cr} のMOダイアグ



Scheme 1. β -ジケチミナト Cr (I)錯体

Table1. B_M の最安定スピン状態と相対安定性(kcal/mol)

	Sc	Ti	V	Cr	Mn
9tet	-	-	53.8	24.7 (50.4)	106.9 (0.0)
7tet	-	44.2	33.5	0.0 (0.0)	10.2 (5.9)
5tet	66.3	18.6	0.0	38.5 (6.5)	0.0 (12.1)
3let	27.6	0.0	19.9	32.1 (12.5)	29.8 (17.5)
1let	0.0	25.9	67.3	45.4 (15.5)	28.1 (15.1)

括弧内は MRMP2 法の結果。その他は DFT(B3LYP)法による結果

Table2. E_M の最安定スピン状態と相対安定性(kcal/mol)

	Sc	Ti	V	Cr
9tet	-	-	-	0.0 (6.8)
7tet	79.4	45.2	0.0	57.8 (3.9)
5tet	27.4	0.0	23.8	69.3 (1.9)
3let	0.0	38.9	21.0	130.2 (0.6)
1let	11.7	40.5	81.1	121.5 (0.0)

括弧内は MRMP2 法の結果。その他は DFT(B3LYP)法による結果

ラムを示した。計算の結果から \mathbf{B}_{Cr} ではCrの δ_1^* , δ_2^* 軌道とベンゼンの2つのLUMOが結合性の相互作用した軌道に4電子が占有することで結合が形成することが示された。6つの擬縮退した σ , σ^* , π_1 , π_1^* , δ_1 , δ_2 軌道とAIPリガンドによって不安定化した π_2 , π_2^* 軌道にスピンの立つことのできるため、ScからMnまでの β -ジケチミナト金属錯体は1重項から9重項までのスピン状態を取ることができる。

次に、実験で合成されている \mathbf{E}_{Cr} に対して、DFT(B3LYP)法で各スピン状態に対して構造を最適化したところ、金属間で強磁性的相互作用をした9重項が最安定になり、実験から予測されるスピン多重度とは異なっていた(Table 2)。しかし、MRMP2計算を行うと1重項が最安定スピン状態となり、9重項に比べて6.8 kcal/mol 安定であり、エネルギー的に1~9重項までが近接している。 \mathbf{E}_{Cr} の全てのスピン状態の計算においても \mathbf{B}_{Cr} と同様に、波動関数の多配置性が重要であり、各スピン多重度間の安定性をDFT(B3LYP)法では正しく評価できなかった。MRMP2法の結果から、 \mathbf{E}_{Cr} は室温では複数のスピン状態が共存し、有効磁気モーメントは各スピン多重度の熱平均となっていると考えられる。相対安定性から298 Kにおける有効磁気モーメントを求めると $4.2 \mu_{\text{B}}$ であり、実験結果 $4.6 \mu_{\text{B}}$ とよく一致した。また、 \mathbf{E}_{Cr} ではクロムの1つの π_2^* 軌道とエチレンのLUMOが結合性の相互作用した軌道を2電子が占有することによって結合が形成されて、C-C間距離が 1.322 \AA から 1.480 \AA へと大きく伸びることが示された。

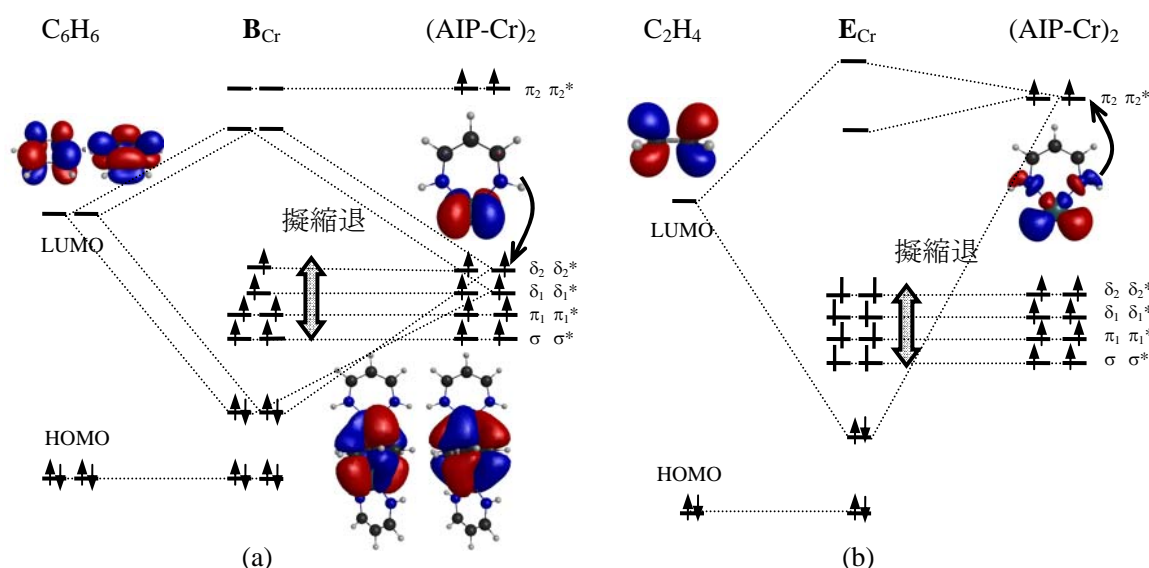


Figure 1. \mathbf{B}_{Cr} (a)及び \mathbf{E}_{Cr} (b)の MO ダイアグラム

次に、二つの異なる金属CrとMnでベンゼンを挟んだ異核金属錯体について計算を行ったところ、8重項が最安定状態であり、2重項に比べて13.8 kcal/mol 安定となった。これはCr上の3つのスピンとMn上の4つのスピンの \mathbf{B}_{Cr} と同様に、ベンゼンを介して強磁性的に相互作用していることを示している。一方、CrとMnがエチレンを挟んだ錯体では、2重項から10重項状態までが 2.0 kcal/mol 以内に近接しており、非常に弱く強磁性的相互作用していることが分かった。

以上より、ベンゼンを挟んだ逆サンドイッチ型二核金属錯体は二つの金属間に強磁性的相互作用があるため、金属を変えることで1重項から9重項までの特定のスピン多重度を発現させることが可能である。一方、エチレンを挟んだ錯体の場合は金属間の磁氣的相互作用が弱く、常磁性的に振舞うことを示した。

[1]Tsai et. al. *J. Am. Chem. Soc.*,**129**,8066 (2007). [2]Monillas et. al. *J. Am. Chem. Soc.*,**129**,8090 (2007).