

## d 電子複合系の構造と反応の理論化学

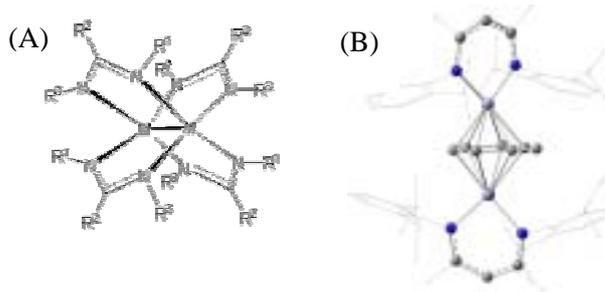
(京大 iCeMS) 榊 茂好

**[序]** 現代の化学で、機能材料、触媒などとして重要な役割を担っている分子や分子集団は、遷移金属元素を含む複合電子系である場合がほとんどである。例えば、生体系で重要な金属酵素、工業的に重要な重合触媒や各種合成触媒、発光素子や光増感剤など枚挙の暇がない。これらは応用化学的に重要であるが、同時に、その機能の発現と制御は電子状態と密接に関連しており、それらの電子状態を明らかにすることは、基礎科学的にも魅力的・挑戦的である。しかし、その解明は現時点でも十分達成されているとは言えない。

このような複合電子系において遷移金属元素は、多様で柔軟な電子状態により、欠くことの出来ない存在となっている。言うまでもなく、d 軌道は s, p 軌道に比べ、広がりが多様であると共に、d-d 軌道分裂が小さく、その結果、多数の酸化状態、スピン状態を取ることが可能となるためである。このため、遷移金属元素を含む分子や分子集団の理論・計算化学研究は、有機化学に比べ、スタートは遅れていたが、最近是非常に活発に行われるようになってきている。その一つの理由が密度汎関数理論の普及によるものであるが、周知のように密度汎関数理論が遷移金属化学種の研究に万能と言うわけではない。言いかえると、理論的方法論の観点からも、遷移金属化学種は挑戦的な研究課題である。

我々は、電子状態理論に基づいて遷移金属を含む複合電子系の理論的研究を行ってきた。ここでは、遷移金属複合電子系の構造、結合性、反応過程の電子状態理論研究の最近の結果を、方法論の問題と関連させて述べたい。

**[結合性と電子状態の理論研究]** 遷移金属錯体では「多参照性の考慮が不可欠である」と広く考えられている。確かに、多参照性が重要な場合が多いが、そうでなく、単参照理論で系の性質が記述可能な場合も多い。かつて、フェロセンの構造が Hartree-Fock レベルで再現されず、多参照理論が用いられたが、やはり、構造が再現されず、結局、CCSD(T)法で良い結果が得られている。考えてみると、フェロセンは安定な  $d^6$ 電子配置を持つ



Scheme 1. Dinuclear Cr(I) complex and inverted sandwich complex

から多参照理論は不必要であるのも

不思議ではない。多参照理論が必要な遷移金属錯体は、金属間結合を持つ錯体、例えば、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ,  $\text{RCrCrR}$ ,  $\text{Cr}_2\text{L}_4$  (Scheme 1(A)参照; L=アニオン性キレート配位子)などである。それらの結合性と電子状態に関する MRMP2 法による結果を、他の研究者の結果と合わせて紹介する<sup>1)</sup>。

サンドイッチ錯体のフェロセンとは逆に、有機配位子が金属によりサンドイッチされた逆サンドイッチ型 Cr(I)および V(I)錯体(Scheme 1(B))が最近合成され、各々、7重項、5重

項を持つことが報告された。通常、有機金属錯体は低スピン状態を取ることを考えると、これらの高いスピン多重度は異常に高いと言える。我々は、最近、これらの構造と電子状態を検討し、Mn 錯体で最高のスピン多重度の9重項を持つこと、周期表のScからCrまでは軌道概念でスピン多重度が理解できるが、Mn, Feでは多参照波動関数を考えることにより、初めてスピン多重度が理解できることを明らかにした<sup>2)</sup>。さらに、第2遷移周期になると、DFT法およびMRMP2法による検討から、スピン多重度は5族のが、Moでは1重項もしくは3重項になることが予測された<sup>3)</sup>。これらの第1遷移周期元素と第2遷移周期元素との相違は3dと4d軌道の広がり相違で理解できることを示した。以上の結果は、軌道概念と多参照理論各々が遷移金属錯体の結合と電子状態の理解に不可欠であることを示している。

**[反応や触媒作用の理論研究]** 遷移金属元素を含んだ化学種は、有機化合物と異なる触媒作用や反応性を示す。例えば、C-HやH-H結合が遷移金属錯体により切断される結合活性化反応は触媒反応で重要な素反応過程であるが、同時に、結合のような安定な結合が、どのように金属と相互作用し、反応して行くのか、理論的・分子科学的にも興味深い。我々は結合活性化の一連の理論的研究を行った。結合を切断する反応では、静的電子相関が重要と予想される。実際に、H-H結合がNi(0)錯体で切断される反応、C-H結合がPt(0)錯体で切断される反応などを検討し、遷移状態付近で多参照性は大きくないことを示した<sup>4)</sup>。酸化的付加による結合活性化において重要な軌道相互作用は古くから知られているが、理論的証拠は無かった。我々は全系の分子軌道を部分系のそれで展開し、金属のd $\pi$ 軌道から $\sigma^*$ 軌道への電荷移動が重要であることを明らかにした。また、ベンゼンやメタンのC-H結合がPd(II)錯体やTi(IV)錯体で切断される反応はheterolyticな結合活性化で進行することを示すと共に、この反応での重要な軌道相互作用を明らかにした<sup>5)</sup>。この種の反応は多くの錯体触媒反応で重要である<sup>6)</sup>。

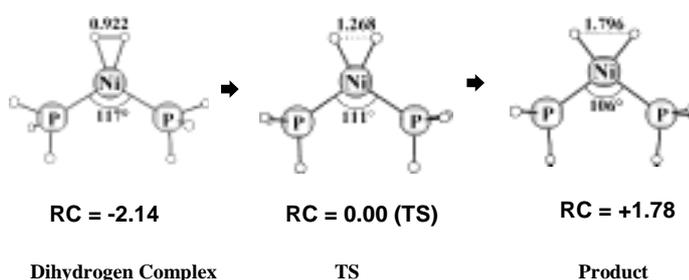


Fig. 1. Oxidative addition of H<sub>2</sub> to Ni(0)

**[d 電子複合系の理論化学の展望]** 遷移金属元素を含む複合系の電子状態理論研究は以上のように進展してきた。しかし、このような成功例で事足りている訳ではない。最近の実験化学では、従来と異なる視点の物質科学研究が展開されている。それらの本質を解明するためには理論的研究が不可欠である。そのような研究対象がどのようなものであり、どう、アプローチしてゆけば良いのか、提案したい。

**[文献]** 1) K. -I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 113, 3202 (2009).

2) K. -I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 114, 1191 (2010).

3) K. -I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, to be published.

4) Y. -y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 111, 7915 (2007).

5) N. Ochi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8615 (2007).

6) A. Sugiyama, Y. -y. Ohnishi, M. Nakaoka, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 12975 (2008).