

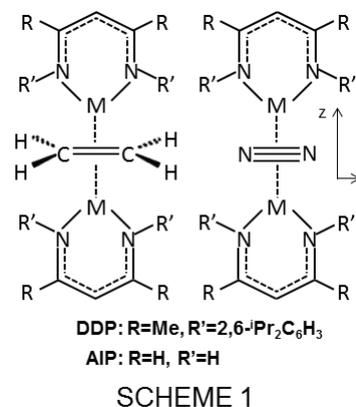
3P129 クロム(I)-エチレン及び窒素分子の逆サンドイッチ型錯体及び類似錯体の電子構造に関する理論的研究

(京大福井謙一研究センター¹, QCRI²) ○中垣 雅之¹, 黒川 悠索², 榎 茂好¹

【緒言】

β-ジケチミナト骨格を有する DDP (DDPH = 2-[(2,6-diisopropylphenyl)amino]pent-2-ene; SCHEME 1) が配位した Cr(I) による逆サンドイッチ型錯体(ISTC)は、間に挟む分子によってそのスピン状態が異なる。トルエン分子を挟んだ錯体は7重項状態をとる¹。エチレン分子及び窒素分子を挟んだ錯体ではその有効磁気モーメントはそれぞれ 4.2 μ_B と 3.9 μ_B であり各々3重項から4重項に相当する²。

このような ISTC のスピン状態に関する理解は物理化学のみならず材料科学の面からも興味深い。近年、黒川らによってベンゼン錯体の電子状態について詳細な報告がなされた³。本研究では、エチレン及び窒素分子の ISTC について理論計算を行い、相互作用とスピン状態と関係性を明らかにすることを目的とする。



【計算方法】

DDP の置換基を水素原子に置き換えた AIP (AIPH = 1-amino-3-imino-prop-1-ene; SCHEME1)を配位子とした錯体、L[M(AIP)]₂ (L= C₂H₄, N₂; M= Sc-Cr)の各スピン状態について、DFT(B3LYP)法及び CASSCF 法を用いて構造最適化を行い、得られた構造について MRMP2 法を用いてエネルギーを計算した。Cr-Cr 間の距離に対するポテンシャルエネルギー曲線(PEC)から極小位置を求めた。CASSCF 法の active space には、金属原子の 3d 軌道とエチレン分子では π^* 軌道を、窒素分子では2つの π^* 軌道を含めた。遷移金属の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP を使い、原子価軌道は triple zeta 基底関数を用いた。AIP の 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。

【結果及び考察】

最適化構造に CASSCF 法、エネルギー計算に MRMP2 法を用いた、(μ -C₂H₄)[Cr(AIP)]₂ 及び(μ -N₂)[Cr(AIP)]₂ のスピン状態間の相対エネルギーを表 1 に示した。計算した全ての錯体において1重項状態が最も安定であった。一方 DFT(B3LYP)法では高いスピン状態(Cr では9重項)が極めて安定であるが、これは実験結果と矛盾する。MRMP2 法の相対エネルギーから見積もった 293K における有効磁気モーメントは、(μ -N₂)[Cr(AIP)]₂ では 3.0 μ_B であり実験値 3.9 μ_B に近い。一方、(μ -C₂H₄)[Cr(AIP)]₂ では 1.6 μ_B と実験値 4.2 μ_B よりもかなり小さい値になった。

表 1 MRMP2 法によるスピン状態間の相対エネルギー(kcal/mol) 括弧内は DFT 法の値

	(μ -C ₂ H ₄)[M(AIP)] ₂				(μ -N ₂)[M(AIP)] ₂			
	Sc	Ti	V	Cr	Sc	Ti	V	Cr
11tet				18.3 (30.9)				89.6* (43.9)
9tet			63.3*	7.1 (0.0)			126.3*	2.9 (0.0)
7tet		27.8*	2.8	3.3 (66.6)		152.7*	2.0	1.7 (69.3)
5tet	74.4*	0.7	1.4	2.1 (51.2)	88.3	4.8	1.1	0.9 (51.8)
3let	0.6	0.2	0.5	0.7 (117.1)	0.7	1.8	0.4	0.3 (120.0)
1let	0.0	0.0	0.0	0.0 (100.4)	0.0	0.0	0.0	0.0 (70.5)

*DFT 法で得られた構造を用いた

$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の Cr-Cr 距離に対する MRMP2 法のポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示した。CASSCF 法の最適化構造は実験値 3.84 Å よりも 0.12 Å 長く、MRMP2 法の極小位置は 0.16 Å 短い。高スピン状態になるにつれ極小位置は長距離側にわずかにシフトするが、スピン状態間の相対エネルギーは CASSCF 構造を用いて計算した値とほぼ同じであった。

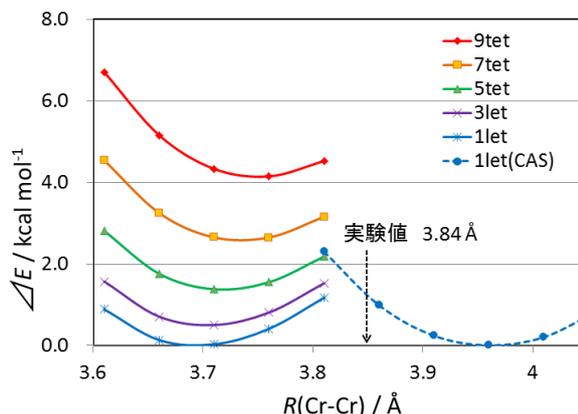


図 1 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の Cr-Cr 距離に対する PECs

$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ 及び $(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の MO ダイアグラムを図 2 に示す。 $(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ では d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の 1 つがそれぞれベンゼンの LUMO と結合性軌道を形成し各 2 電子が占有され、残りの 6 電子は d_{yz} 軌道以外の d 軌道に各 1 電子存在する。6 つの d 電子によって 1 重項から 7 重項までのスピン状態が考えられるが、最も高スピンである 7 重項状態が安定である³。一方、 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ では d_{yz} 軌道が窒素分子の z 軸方向の π^* 軌道と結合性軌道を形成する。窒素分子には x 軸方向の π^* 軌道も存在するが、同じ対称性を有する d_{xy} 軌道との間に相互作用は見られなかった。この結果、 d_{yz} 軌道以外の 8 つの d 軌道に残りの 8 電子が各 1 電子ずつ存在する。1 重項から 9 重項のスピン状態が考えられるが open-shell 1 重項状態が最も安定となった。 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の Natural Orbital を図 3 に示す。

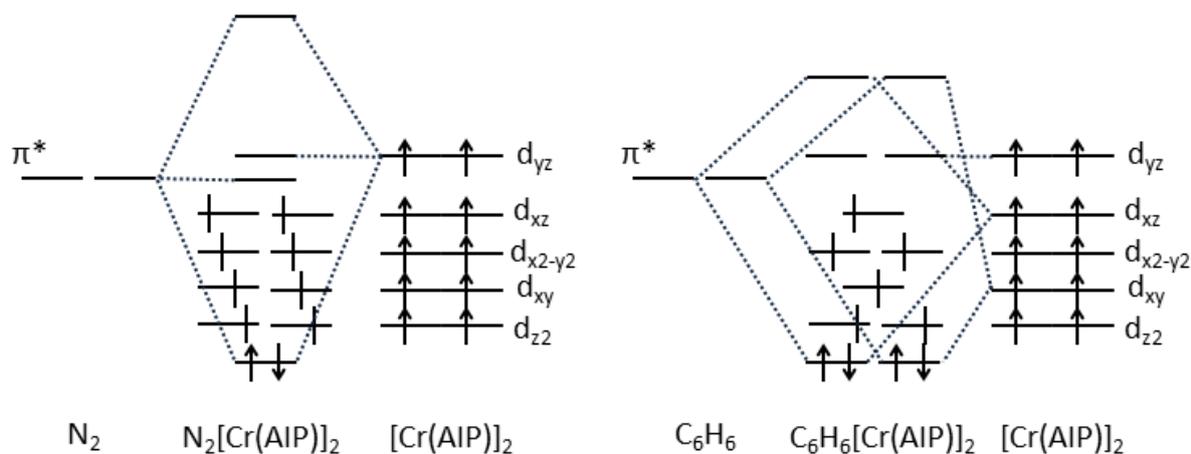


図 2 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ 及び $(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の MO ダイアグラム

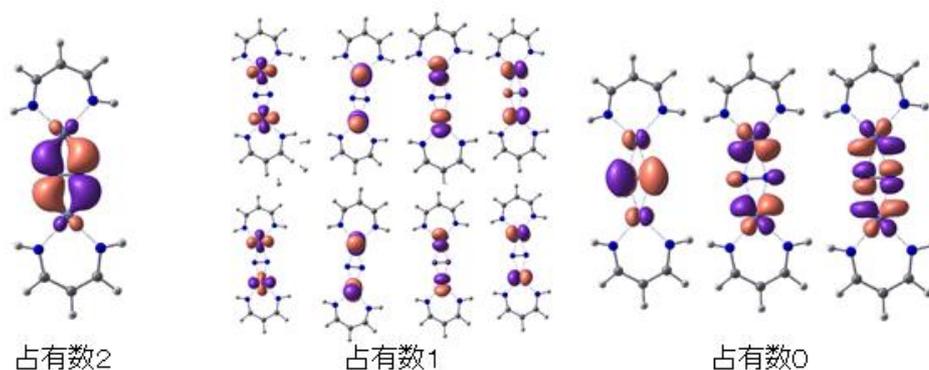


図 3 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})]_2$ の Natural Orbitals

- [1] Y.-C. Tsai et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8066.
 [2] W. H. Monillas et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8090.
 [3] Y. I. Kurokawa et al., *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 1191.