

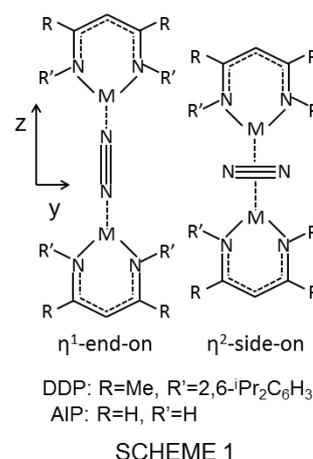
異種金属原子による窒素分子を挟んだ逆サンドイッチ型錯体の
電子構造に関する理論的研究

(京大福井謙一研セ) 中垣 雅之, 榊 茂好

Theoretical Study of Inverted Sandwich Type Complexes of Hetero
Transition Metals Bridged by N₂

(Kyoto univ. FIFC) Masayuki Nakagaki, Shigeyoshi Sakaki

【緒言】β-ジケチミナト骨格を有する DDP (DDPH = 2-{(2,6-diiso-propylphenyl)amino}pent-2-en; SCHEME 1)が配位した金属錯体は、有機分子を挟んだ逆サンドイッチ型二核錯体(ISTC)を形成する。これら ISTC は金属原子やサンドイッチされる分子の種類によって多様なスピン状態をとり¹、その理解は理論化学のみならず材料科学の面からも興味深い。窒素分子を挟んだ錯体は特に興味深く、Cr 錯体では窒素分子は η²-side-on で配位し1重項状態が最安定であるが¹、Fe 錯体では窒素分子は η¹-end-on で配位し7重項状態をとる²。これまでの研究で、金属の種類による構造・スピン状態の違いが、電子配置の違いによる金属原子-窒素分子間の結合の違いに起因することを明らかにして来た。Cr 原子と Fe 原子では窒素分子との結合の性質が大きく異なることから、その Cr-Fe 異核錯体の電子状態は興味深い。本研究では Cr, Mn, Fe 原子を組み合わせた異核錯体の理論計算を行い、スピン状態及び窒素分子の配位構造の違いを検討した。



【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; SCHEME 1)を配位子とした錯体、(μ-N₂)[M₁(AIP)][M₂(AIP)]₂ {(M₁,M₂) = (Cr, Mn),(Cr, Fe), (Mn,Fe)}の各スピン状態について、CASSCF 法を用いて構造最適化を行い、CASPT2 法を用いてスピン状態の相対安定性を評価した。CASSCF 法の active space には、金属原子の 3d 軌道と窒素分子の 2 つの π* 軌道を用いた。遷移金属の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え、原子価軌道には 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 を用いた。

【結果及び考察】(μ-N₂)[Mn(AIP)][Fe(AIP)]及び(μ-N₂)[Cr(AIP)][Fe(AIP)]のスピン状態の相対エネルギーを表 1 に示す。(μ-N₂)[Mn(AIP)][Fe(AIP)]では 8 重項が安定である。Mn と Fe の等核錯体はともに高スピン状態(Mn:9 重項, Fe:7 重項)が安定であり、窒素分子との結合も類似している。CASSCF 法の結果から異核錯体においても等核錯体と同様の電子状態であることが示された。また、η¹-end-on 配位が η²-side-on 配位よりも 1.7 kcal/mol 安定であり、その値は Mn 錯体(-0.2 kcal/mol)と Fe 錯体(3.6 kcal/mol)のほぼ平均となっている。

(μ-N₂)[Cr(AIP)][Fe(AIP)]ではエネルギーの近い 2 つの電子状態が存在する。B₁ 状態は 1

重項状態から9重項状態までが近い値をとり、 η^2 -side-on 配位が η^1 -end-on 配位に比べて非常に安定である。一方 η^2 -配位の A_2 状態、 η^1 -配位の B_2 状態では3重項から7重項までの3つのスピン状態のみが近い値をとる。これらの状態では η^2 -side-on 配位と η^1 -end-on 配位のエネルギー差が小さい。 η^2 -配位の 9B_1 状態が最も安定であるが η^1 -配位の中では 7B_2 状態が安定であり、エネルギー差も小さい。

表1 スピン状態の相対エネルギー(kcal/mol)

$(\mu\text{-N}_2)[\text{Mn}(\text{AIP})][\text{Fe}(\text{AIP})]$			$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})][\text{Fe}(\text{AIP})]$				
	η^1 -end	η^2 -side		η^1 -end		η^2 -side	
multiplicity	A_2 state	B_2 state	multiplicity	B_2 state	B_1 state	A_2 state	B_1 state
10tet	26.5	12.1	9tet	19.8	12.8	15.1	0.0
8tet	0.0	1.7	7tet	2.7	13.8	2.6	1.0
6tet	5.7	6.4	5tet	4.1	14.4	2.2	1.8
4tet	9.6	9.7	3let	4.8	14.9	1.4	2.2
2let	20.2	16.8	1let	13.6	15.0	16.8	2.2

$(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})][\text{Fe}(\text{AIP})]$ の CASSCF 法によって得られた自然軌道のうち、金属-窒素分子間の結合に関係する d_{yz} 軌道、 d_{xy} 軌道、 N_2 の π^* 軌道から形成される5つの軌道を図1に示す。 B_1 状態は Cr 二核錯体の電子状態に近く、金属原子の d_{yz} 軌道と N_2 の π^*_z 軌道からなる $\pi(yz)$ 結合のみをもつ。 $\text{Fe-}d_{yz}$ 軌道は非結合性軌道として1電子占有されていることから、Cr- N_2 間の方が Fe- N_2 間よりも結合が強い。一方、 η^2 - A_2 状態は Fe 二核錯体の電子状態に近く、 $\pi(yz)$ 結合に加え、 π^*_x 軌道 d_{xy} 軌道からなる $\delta(xy)$ 結合も存在する。非結合性軌道の Cr- d_{xy} 軌道、が1電子占有され $\delta(xy)$ 結合は Fe- N_2 側に局在かすることから、Fe- N_2 間の方が Cr- N_2 間よりも結合が強い。軌道相関図や局在化軌道を用いた、より詳細な考察に関しては当日報告する。

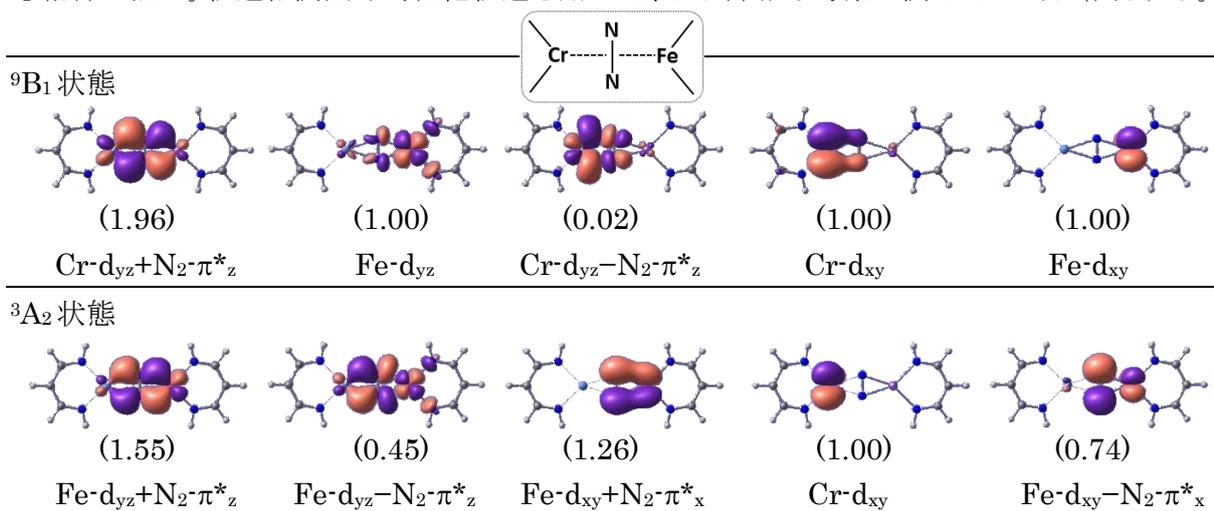


図1 $(\mu\text{-N}_2)[\text{Cr}(\text{AIP})][\text{Fe}(\text{AIP})]$ の CASSCF 自然軌道。左が Cr 原子、右が Fe 原子、()内は占有数を表す。

- [1] Y. I. Kurokawa, Y. Nakao, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 1191, **2012**, *116*, 2292.
 [2] W. H. Monillas et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8090.
 [3] J. M. Smith et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756.