

### Localized vs. delocalized ground and excited states of square planar metal-salen complexes: Theoretical study of solvation effects

(Fukui Institute, Kyoto Univ.) ○Shinji Aono, Masayuki Nakagaki, Shigeyoshi Sakaki\*

【序】 Mn(III)-および Ni(II)-salen 錯体は一電子酸化状態において、金属および salen 配位子の種類によりラジカル中心が salen 配位子内に局在化もしくは非局在化した原子価異性状態を示し、混合原子価電子状態の観点からも興味深い (Scheme 1)。これらの錯体の吸収スペクトルが実験で測定されており、Mn(III)-salen 錯体の一電子酸化体では強度が弱くブロードなスペクトルが、Ni(II)-salen 錯体では対称的な salen 配位子 ( $R_1 = R_2$ ) の場合に強度が強くシャープなスペクトルが観測されている。

これらの特徴的な違いに対し、実験分野では Mn(III)-salen 錯体のスペクトルは salen ラジカルが一方の phenolate に局在した状態から他方の phenolate へ電荷移動遷移した一種の原子価間電荷移動吸収(class II に対応)に、Ni(II)-salen 錯体のスペクトルは salen 配位子内の非局在な状態間の電子励起(class III に対応)に帰属し、解釈されている (Scheme 2) [1]。

本研究では、salen 配位子の ( $R_1, R_2$ ) が (Me, Me)、(OMe, OMe)、(OMe, Cl) の場合の Mn(III)-および Ni(II)-salen 錯体の 3D-RISM-SCF 研究を行い、金属および配位子による電子状態と溶媒効果の違いを検討した。また Mn(III) と同じ  $d^4$  金属である Tc(III)-salen 錯体、Ni(II) と同じ  $d^8$  金属である Pd(II)-salen 錯体についても同様の計算を行い、d 軌道の広がりの違いが原子価異性にどう影響するのかを比較・検討した。

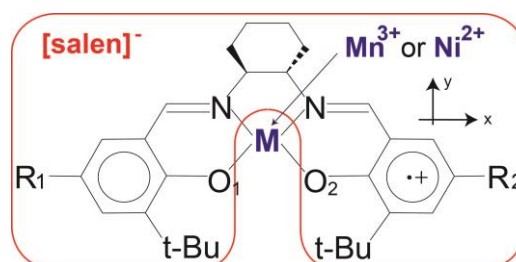
【方法】  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶媒中における錯体構造と溶媒和構造は 3D-RISM-DFT/M06 法により求めた。3D-RISM-SCF 計算では、溶質の電子密度から溶媒平衡分布  $g_s(\mathbf{x})$  を定める際に、溶質周囲の静電ポテンシャルを求める必要があるが、本研究では式(1)のように溶質周囲の領域では波動関数から静電ポテンシャルを計算し、溶質から遠く離れた領域では点電荷近似計算を行い、この2つを swithing 関数  $\text{Sw}(\mathbf{x})$  によって滑らかに接続する方法を採用した [2]。

$$V_{es}(\mathbf{x}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \left[ \text{Sw}(\mathbf{x}) \int d\mathbf{r}' \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}') \chi_{\nu}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{x}|} + \{1 - \text{Sw}(\mathbf{x})\} \sum_a \frac{Q_{\mu\nu}^a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{x}|} \right], \quad (1)$$

これにより得られた電子基底状態に対する溶媒和構造  $g_{gr,s}(\mathbf{x})$  を一電子ハミルトニアン項に平均場近似として含める事で、2状態に対して状態平均を課した 3D-RISM-GMC-QDPT 計算を行い、式(2)と(3)のように溶質の電子エネルギー変化と溶質-溶媒間相互作用の変化からなる励起エネルギー  $\Delta E$ 、それに対応する振動子強度  $f_{gr,ex}$  を見積もった。

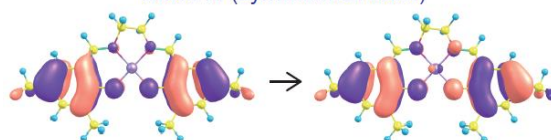
$$\Delta E = \langle \Phi_{ex} | \hat{H}_{gas} + \hat{V}_{int}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, g_{gr}) | \Phi_{ex} \rangle - \langle \Phi_{gr} | \hat{H}_{gas} + \hat{V}_{int}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, g_{gr}) | \Phi_{gr} \rangle, \quad (2)$$

$$f_{gr,ex} = \frac{2m_e}{3\hbar^2} \Delta E \left| \langle \Phi_{gr} | \sum_{i \in \text{electron}} \hat{\mathbf{r}}_i | \Phi_{ex} \rangle \right|^2, \quad (3)$$

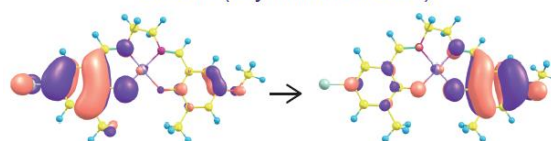


Scheme 1: 金属 salen 錯体

Class III (symmetrical case)



Class II (asymmetrical case)



Scheme 2: 局在的・非局在的な電子励起の違い

但し、 $\hat{V}_{\text{int}}$  は式(4)で定義された演算子である。

$$\hat{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, g_{\text{gr}}) \equiv \rho \sum_{s \in \text{solvent site}} q_s \int d\mathbf{x} g_{\text{gr}s}(\mathbf{x}) \left\{ \text{Sw}(\mathbf{x}) \sum_{i \in \text{electron}} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \mathbf{x}|} + (1 - \text{Sw}(\mathbf{x})) \sum_a \frac{\hat{Q}_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{x}|} \right\}, \quad (4)$$

構造最適化および GMC-QDPT 計算では Mn、Ni には(311111/22111/411/1)基底を、Tc、Pd には(311111/22111/411)基底を用い、内殻電子は Stuttgart ECP に置き換えた。それ以外の原子には cc-pVDZ 基底を用い、O、N、Cl に diffuse 関数を加えた。また Mn、Tc では 22、Ni、Pd では 18 の軌道を active 空間に選び、主に基底状態と励起状態の各々に対応する 2 つの主配置から二電子励起までを許容する計算を行った。

【結果】 3D-RISM-UDFT(M06)による構造最適化の結果、対称的な salen 配位子( $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2$ )の場合に Mn(III)-と Ni(II)-salen 錯体の違いが見られた。気相中では双方とも  $C_2$  対称構造を持つものに対して、溶媒効果を考慮すると Mn(III)-salen 錯体では対称性が低下し、salen ラジカルが片方の phenolate に局在化した電子状態を持つようになる。一方、Ni(II)-salen 錯体では溶媒効果による対称性の低下が起こらず、ラジカルが salen 配位子内で非局在化したままである(表 1)。

表 1: Mn(III)-および Ni(II)-salen 錯体の最適化構造と溶媒効果

単位			結合長 [Å]				双極子 [Debye]
	溶媒	対称性	C=O <sub>1</sub>	C=O <sub>2</sub>	M-O <sub>1</sub>	M-O <sub>2</sub>	x 成分
Mn(III)-salen							
(Me,Me)	gas	$C_2$ -like	1.30	1.30	1.84	1.84	0.5 (非局在)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$C_1$	1.32	1.27	1.80	1.91	9.1 (局在)
(OMe,OMe)	gas	$C_2$ -like	1.30	1.30	1.84	1.84	0.5 (非局在)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$C_1$	1.32	1.28	1.81	1.91	10.5 (局在)
(Cl,OMe)	gas	$C_1$	1.32	1.28	1.80	1.90	12.8 (局在)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$C_1$	1.32	1.28	1.81	1.90	15.7 (局在)
Ni(II)-salen							
(Me,Me)	gas	$C_2$ -like	1.28	1.28	1.83	1.83	0.0 (非局在)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$C_2$ -like	1.28	1.28	1.84	1.84	0.0 (非局在)
(OMe,OMe)	gas	$C_2$ -like	1.28	1.28	1.84	1.84	0.0 (非局在)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$C_2$ -like	1.28	1.28	1.84	1.84	0.0 (非局在)
(Cl,OMe)	gas	$C_2$ -like	1.29	1.27	1.82	1.85	9.0 (局在)
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$C_2$ -like	1.30	1.27	1.82	1.87	15.2 (局在)

これらの錯体構造と溶媒和構造を用いて 3D-RISM-GMC-QDPT 計算を行った結果、実験で観測された吸収スペクトルの傾向が再現された(表 2)。一方、気相中の計算では、Mn(III)の(Me,Me)および(OMe,OMe)錯体において実験値との相違が大きく、溶媒効果は構造変化およびラジカルの局在化/非局在化に重要な役割を果たしている事が示された。active 空間に含める d 軌道数の効果、Pd(II)、Tc(III)との比較などは当日に発表する。

表 2: Mn(III)-および Ni(II)-salen 錯体の励起エネルギー  $\Delta E$  [eV] と振動子強度  $f_{\text{gr,ex}}$

(R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> )	Mn(III)			Ni(II)		
	(Me, Me)	(OMe,OMe)	(OMe, Cl)	(Me, Me)	(OMe,OMe)	(OMe,Cl)
構造/溶媒和	垂直励起エネルギー $\Delta E$ [eV]					
gas /gas	0.340	0.388	1.314	0.479	0.460	0.812
RISM/MD	1.078	1.112	1.658	0.455	0.457	1.430
RISM/RISM	1.113	1.126	1.699	0.492	0.454	1.465
実験値	0.838	0.976	1.389	0.620	0.579	0.885
構造/溶媒和	振動子強度 $f_{\text{gr,ex}}$					
gas /gas	0.349	0.425	0.061	0.404	0.401	0.242
RISM/MD	0.107	0.119	0.044	0.384	0.396	0.129
RISM/RISM	0.103	0.117	0.042	0.414	0.394	0.138

[1] T. Kurahashi and H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8307-8316.

[2] S.Aono and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 13045.