

1,1'-フェロセンジカルコゲナト配位子を有する鉄三核錯体の酸化還元過程に関する理論化学的研究

(お茶大院人間文化創成科学¹, 埼玉医大², 大阪市大院理³)

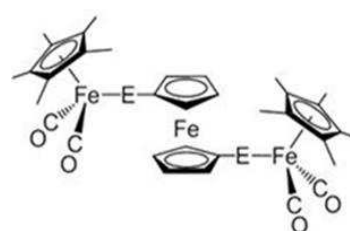
○藤木さゆり¹, 土田敦子², 伊藤昌輝³, 板崎真澄³, 中沢浩³, 鷹野景子¹

Theoretical study on the redox process of the tri-iron complexes containing 1,1'-ferrocenedichalcogenato ligand

(Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu Univ.¹, Liberal Arts Education, Saitama Medical Univ.², Graduate School of Science, Osaka City Univ.³)

○Sayuri Fujiki¹, Noriko Tsuchida², Masaki Ito³, Masumi Itazaki³, Hiroshi Nakazawa³, Keiko Takano¹

【背景】カルコゲン原子(S, Se)を架橋配位子に持つ鉄の三核錯体 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeE}]_2\text{Fc}$ (E = S, Se)は、cyclic voltammetry で三段階の明確な酸化還元波を示し、分子内での電子伝達能に優れていること、電気化学的に高い耐久性を持つことから、分子ワイヤー等の機能性材料として期待されている。実験から、Se 錯体は S 錯体よりも高い電子伝達能を発現することが示唆され、また、酸化反応は末端鉄-末端鉄-中央鉄の順に起こると推測されている[1]。本研究では、これら錯体の電子構造の解明、及び酸化反応の起こる部位を特定することを目的とし、中性錯体及び酸化体に対して密度汎関数(DFT)法による分子軌道計算を行った。最終目標は、錯体の電子伝達能が架橋原子によって異なる要因を明らかにすること、また錯体の酸化還元機構を解析することにより、より高性能な電気伝導性錯体設計の指針となる新たな知見を得ることである。



$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeE}]_2\text{Fc}$ (E=S, Se)

【計算方法】中性錯体 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeE}]_2\text{Fc}$ (E = S, Se) に対して、6種類の初期構造から DFT 計算(B3LYP、B3PW91)により構造最適化計算を行い、最安定配座を探索した。基底関数は 6-31G* を使用した。得られた構造を基に、B3LYP*、M06(or M06-L)、LC- ω BPBE、LC-BLYP の4種類を用いて再計算を行い、構造パラメータ及び振動数を実験値と比較し、汎関数の妥当性を評価した。1電子酸化体は、混合原子価錯体の class II/class IIIのいずれに属するか実験的に未決定であり計算が困難であることが予想された為、先にジカチオン錯体について構造と電子状態を検討した。スピン状態は、broken symmetry singlet (BS) 状態及び triplet 状態を扱った。電子数解析及び NBO 解析から、スピン密度分布及び酸化に伴う電荷密度分布の変化を調べた。

【結果と考察】

B3LYP、B3PW91 を用いた中性錯体に対する構造最適化計算により、孤立分子での錯体の最安定構造は eclipsed3 型(Fig. 1)となった。得られた eclipsed3 型分子について、B3LYP*、M06、LC- ω BPBE、LC-BLYP の4種類の汎関数を用いて再び構造最適化および振動数解析計算を行い、実験値と比較したところ、LC- ω BPBE が最も良好であると判断された。中性硫黄錯体の最安定構造を Fig. 2a に示す。

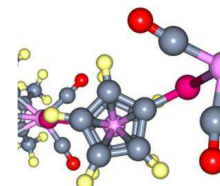


Fig. 1 eclipsed3 型構造

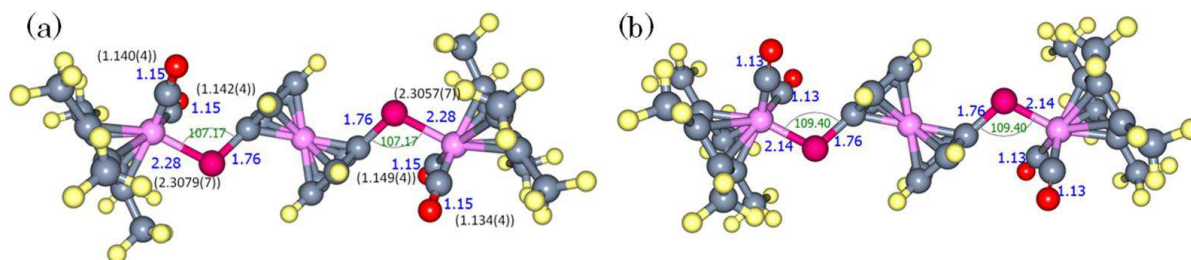


Fig. 2 硫黄錯体の最安定構造 (a)中性(括弧内は X 線結晶構造データ) (b)ジカチオン ((U)LC- ω BPBE/6-31G*)

一方、ジカチオン錯体については BS 状態及び triplet 状態の 2 状態を考慮し計算を行った。ここでは ULC- ω PBE による計算結果を示す。Yamaguchi の式[2]、 $J = [E(\text{BS}) - E(\text{T})] / [S^2(\text{T}) - S^2(\text{BS})]$ を用いて交換相互作用定数 J を求めたところ、硫黄錯体は $+0.4 \text{ cm}^{-1}$ 、セレン錯体は $+18 \text{ cm}^{-1}$ となり、硫黄錯体よりもセレン錯体の方が ferromagnetic な相互作用が強くなることが示唆された。BS 状態、triplet 状態での Mulliken spin density を見ると、両末端 Fe とカルコゲン部位にスピンの分布し、セレンの方が硫黄よりもスピン密度が高い(Table 1)。

ジカチオン硫黄錯体の magnetic orbital を Fig. 3 に示す。2 つのスピンの中心は互いに離れており(末端 Fe 及びカルコゲン原子が大きな係数を持つ)、 $|J|$ が小さいことと対応している。一方で中性錯体の HOMO、HOMO-1(Fig. 4)は、カルコゲンの p 軌道と中央 Fe 付近が大きな係数を持ち末端 Fe の寄与は小さい。しかし中性とジカチオンの安定構造に対し NPA 電荷を求めたところ、中央 Fe の電荷はほとんど変化していなかった(Table 2)。電荷の変化が最も大きい個所は硫黄錯体、セレン錯体共にカルコゲン原子であり、これはカルコゲン原子の lone pair に相当すると考えられる。以上の結果から、酸化過程ではカルコゲン原子および中央フェロセン部分から電子が抜け、その後両端 Fe から中央部位へ電子の供給が起こることによって両端の鉄にスピンが偏るような電子移動(電子緩和)が起きているのではないかと推測される。

中性硫黄錯体の HOMO、HOMO-1 では、硫黄の p 軌道と末端 Fe の d 軌道の間は反結合性であり(Fig. 4)、電子が抜けることにより末端 Fe-S の結合距離は短くなる(Fig. 2)。これは、X 線結晶構造解析による中性錯体(Fe-S 平均結合距離: 2.307 \AA)から 1 電子酸化体(2.280 \AA)への変化と一致している。現在、1 電子酸化体については計算を進めている。

Table 1 鉄及びカルコゲン原子に着目した triplet/BS での Mulliken spin density (ULC- ω PBE / 6-311G*(Fe,E), 6-31G*(C,O,H))

	Fe	S	Fe	S	Fe	Fe	Se	Fe	Se	Fe
triplet	0.735	0.319	-0.005	0.319	0.735	0.621	0.440	-0.004	0.440	0.621
BS	0.735	0.319	0.000	-0.319	-0.735	0.625	0.436	0.000	-0.439	-0.622

Table 2 中性錯体からジカチオン錯体変化時の鉄及びカルコゲン原子の Δ NPA charge (ULC- ω PBE/6-31G*)

	Fe	S	Fe	S	Fe	Fe	Se	Fe	Se	Fe
中性	-0.087	-0.087	0.494	-0.087	-0.087	-0.148	0.049	0.481	0.049	-0.148
ジカチオン(T)	0.005	0.176	0.485	0.176	0.005	-0.104	0.399	0.472	0.399	-0.104
Δ charge	0.092	0.264	-0.009	0.264	0.092	0.043	0.350	-0.010	0.350	0.043

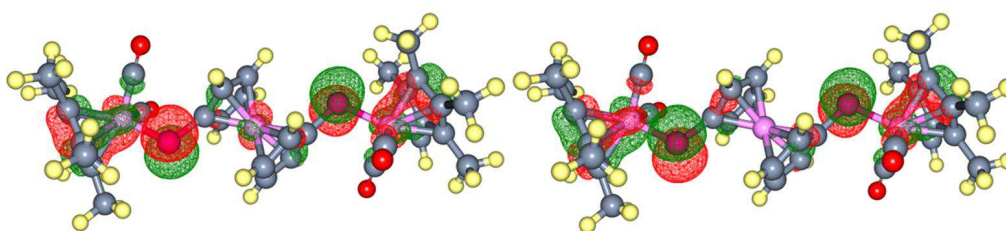


Fig. 3 ジカチオン硫黄錯体の magnetic orbital ($\alpha 187$, $\alpha 188$) (ULC- ω PBE/6-31G*)

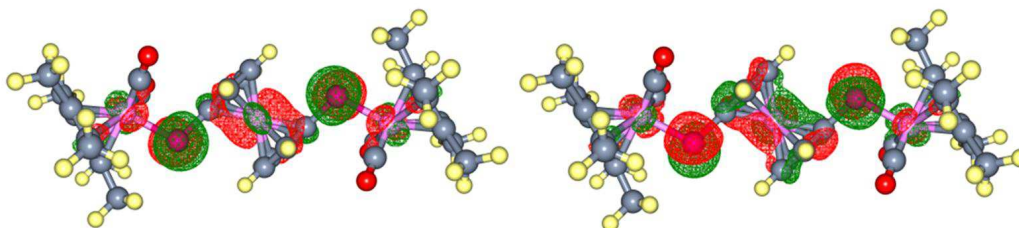


Fig. 4 中性硫黄錯体の HOMO、HOMO-1 (LC- ω PBE/6-31G*)

[1] 伊藤昌輝, 板崎真澄, 山本健弥, 中沢浩 第 62 回錯体化学討論会, 1PA-005, 富山, 2012 年 9 月

[2] T. Onishi, Y. Takano, Y. Kitagawa, T. Kawakami, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi; *Polyhedron* **20**, 1177 (2001)