

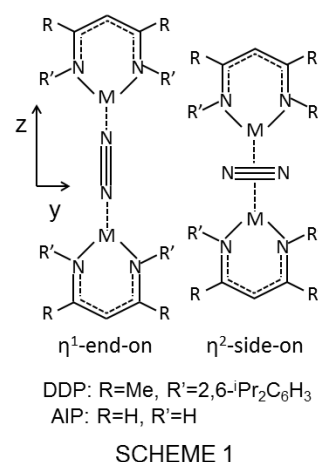
異種金属原子による窒素分子を挟んだ
逆サンドイッチ型錯体の特異なスピン状態

(京大福井謙一研セ) ○中垣 雅之, 榊 茂好

Unique Spin State of Inverted Sandwich Type Complexes with Hetero
Transition Metals Bridged by Dinitrogen Molecule

(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 η^2 -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 η^1 -end-on で配位し、7重項状態をとる²。また Mn 錯体も Fe 錯体同様に高スピン(9重項)状態を取る。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 Mn, 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、それらを組み合わせた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、 $(\mu\text{-N}_2)[\text{M}_1(\text{AIP})][\text{M}_2(\text{AIP})]_2$ ($\text{M}_1, \text{M}_2 = (\text{Cr}, \text{Mn}), (\text{Cr}, \text{Fe}), (\text{Mn}, \text{Fe})$)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】(Cr, Mn)錯体では B_1 状態が基底状態であり η^2 -side-on 構造の 10重項が最も安定である(表 1)。これは等核錯体で最も高いスピン多重度の Mn 錯体よりも高いスピン多重度であり興味深い。また A_2 状態も存在するが、この場合、2重項が基底状態である。 A_2 状態と B_1 状態のエネルギー差は 4.4kcal/mol と比較的小さい。また、 η^1 -end-on 構造では、 η^2 -side-on 構造の A_2 状態に対応する B_2 状態が、 B_1 状態よりも安定である。(Cr, Fe)錯体でも同様に 2つの電子状態が得られたが、(Mn, Fe)錯体ではエネルギー差の小さい 2つの電子状態は得られなかった。(Mn, Fe)錯体では 8重項が基底状態であり、等核の(Mn, Mn)、(Fe, Fe)錯体の中間のスピン多重度となる。

表 1 ($\mu\text{-N}_2$)[$\text{M}_1(\text{AIP})$][$\text{M}_2(\text{AIP})$]₂ のスピン状態の相対エネルギー(kcal/mol)

(M ₁ ,M ₂)	(Cr,Mn)		(Mn,Fe)			
	$\eta^1\text{-end}$		$\eta^2\text{-side}$		$\eta^1\text{-end}$	$\eta^2\text{-side}$
	B ₂ state	B ₁ state	A ₂ state	B ₁ state	A ₂ state	B ₂ state
10tet	13.5	14.1	18.3	0.0	26.5	12.1
8tet	7.6	15.5	6.2	1.4	0.0	1.7
6tet	8.2	16.0	5.7	2.3	5.7	6.4
4tet	9.5	16.2	5.5	2.8	9.6	9.7
2let	11.4	16.1	4.4	3.0	20.2	16.8

(Cr,Mn)錯体の $\eta^2\text{-side-on}$ 構造の B₁ 状態では、11 電子が Scheme 2 のように MO を占める。 $\pi(\text{yz})$ 結合は主に Cr の d_{yz} 軌道と N₂ の π^*_z 軌道から形成され、最も安定なので 2 電子占有となるが、Mn の d_{yz} 軌道はこの MO に関与せず非結合性軌道として 1 電子占有されている(図 1)。結果として 1 つの 2 電子占有軌道と、Mn に 5 つ、Cr に 4 つの計 9 つの 1 電子占有軌道が現れ、全体として 10 重項状態をとる。一方 A₂ 状態では、Cr d_{yz} -N₂ π^*_z 結合性 MO の代わりに、Mn の d_{yz} 軌道と N₂ の π^*_z 軌道から形成される結合性 MO が 2 電子占有され、Mn の d_{xy} 軌道と N₂ の π^*_x 軌道の δ 結合性 MO も 2 電子占有される。結果として 2 つの 2 電子占有軌道と、Mn に 3 つ、Cr に 4 つの計 7 つの 1 電子占有軌道が現れるが、架橋 N₂ のスピン分極の結果、金属間のスピンが Low spin カップリングした 2 重項状態が安定になる。(Mn,Fe) 錯体の $\eta^1\text{-end-on}$ 構造の A₂ 状態では π^*_z 軌道との結合性軌道、非結合性軌道共に 2 つの金属原子の d_{yz} 軌道を同等に含む。この結果、反結合性軌道が大きな占有数をもつなど、その電子状態は Mn,Fe の等核錯体と類似している。

金属原子 - 窒素分子間の結合の性質が似ている Mn,Fe の異核錯体では等核錯体に類似した 1 つの電子状態をとるのに対し、(Cr,Mn)、(Cr,Fe)錯体は、そのスピン多重度や結合が等核錯体と大きく異なる 2 つの電子状態が存在する。それぞれの電子状態は、N₂ が片方の金属とより強く結合した状態に相当し Cr 原子との結合が強い B₁ 状態がより安定である。これは Cr が Mn,Fe より d 軌道エネルギーが高いためである。

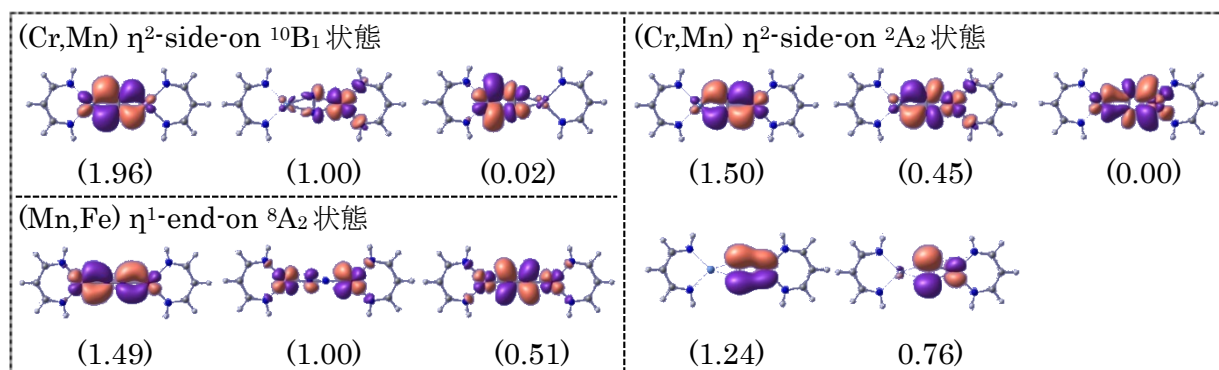
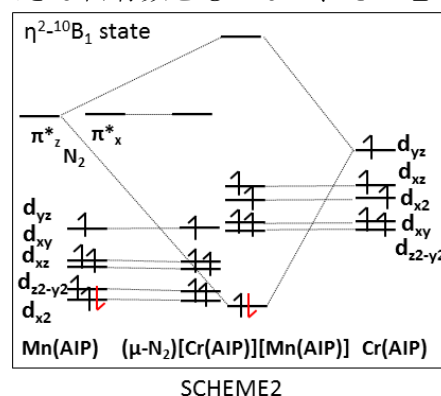


図 1 ($\mu\text{-N}_2$)[$\text{M}_1(\text{AIP})$][$\text{M}_2(\text{AIP})$] の CASSCF 自然軌道 ()内は占有数を表す

- [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.