4P103

スピンクロスオーバーを示す Co(II)錯体の 電子状態と結晶内分子間相互作用 (京大福井謙一研セ) 〇中垣 雅之,青野信治,榊 茂好

Electronic Structures and Intermolecular Interactions of Spin Crossover Co(II) Complexes in Crystal

(FIFC, Kyoto univ.) OMasayuki Nakagaki, Shinji Aono, Shigeyoshi Sakaki

【緒言】Co(II)と 2 つのピラジン環をもつイミド配位子との錯体 [Co(dpzca)₂] (Scheme 1)は、高温領域で 4 重項、低温領域で 2 重項 をとり、スピンクロスオーバー現象を示す¹。一方、ピラジン環の1 つをピリジン環に置き換えた類似体[Co(pypzca)₂]は、低温において も高スピン状態のみをとる²。このような僅かな配位子の差によるス ピンクロスオーバー現象の違いは興味深く、その起源の解明には金 属錯体の電子状態と分子間相互作用の双方を正しく評価する詳細な 理論研究が不可欠である。本研究では、結晶中でのスピン状態のエ ネルギー変化に着目し、スピンクロスオーバーに関する振る舞いの 異なる 2 つの金属錯体について比較を行った。



【計算方法】[Co(dpzca)₂]及び[Co(pypzca)₂]錯体について、孤立分子及び結晶中での各スピン 状態の構造と相対エネルギーを求めた。構造最適化には密度汎関数法を用い、QM/MM 法³ を用いて周囲の分子の影響を考慮した。相対エネルギーは複数の計算法により評価した後、 B3LYP-D 法及び GMC-QDPT 法で求めた。GMC-QDPT 法の参照関数には、Co に配位した N 原子の lone pair 軌道、Co 原子の 3d 及び 4d 軌道を活性軌道とした RASSCF(11e,12o)波 動関数を用いた。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。Co 原子に隣接した6つの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】表1に示すように、2重項及び4重項状態の最適化構造は、それぞれ90K及び298Kにおける結晶構造とよい一致を示した。Co原子と配位するN原子との結合長は、孤立系での計算においても実験値に近い値が得られたが、結晶内では平均誤差0.01Åで実験値によく一致した。また、カルボニル基の二面角で示される配位子の歪みは結晶中の分子間相互作用由来であり、QM/MM法でのみ実験値に近い値が得られた。

表2に示すように、スピン状態間のエネルギー差は、密度汎関数法では用いる汎関数に大 きく依存する。また、MP4(SDQ)法では17.1 kcal/mol とかなり大きくなり、MP4 法はこの種 の錯体には使用できない。GMC-QDPT 法では4.3 kcal/mol であり、スピン転移が起こる実験 事実を考慮すると妥当な値であると考えられる。また、M06L を除くすべての計算で4 重項 の方が2 重項よりも安定であることから、低温結晶中の2 重項状態の安定化は主に結晶中の 分子間相互作用に起因していると考えられる。 分子間相互作用エネルギーの評価のため、結晶構造を用いたピラジン二量体のモデル計算 を行い、CCSD(T)法の値と比較したところ、B3LYP-D 法が CCSD(T)と近い値を与えることか ら、QM/MM 法の計算には B3LYP-D を用いた。図1に示すように、[Co(dpzca)₂]の結晶中のス ピン状態のエネルギー差は B3LYP-D 法を用いた計算では、低温結晶中の2重項状態が最も安 定であり、高温結晶では4重項状態が2重項状態よりも安定である。QM 部分を GMC-QDPT 法で計算した場合はスピン状態の逆転は見られなかったが、高温結晶構造では低スピン状態 が高スピン状態より 7.0 kcal/mol 不安定であるのに対して、低温結晶構造では 3.0 kcal/mol し か不安定とならず、低温構造における低スピン状態の安定性の増大という傾向は実験と一致 している。

[Co(pypzca)₂]は、孤立分子の計算では構造,スピン状態のエネルギー差共に[Co(dpzca)₂]との違いは見いだせなかった。一方、結晶条件下の計算では、分子内ではピリジン環とピラジン環で Co-N 結合長の長さの違い、分子間では格子ベクトルの変化に2つの錯体の違いが見られた。これらの違いは、[Co(pypzca)₂]ではピラジン環の1つがピリジン環に置き換わることで、配位子が双極子モーメントを持つことや水素原子の立体的な反発により分子間相互作用が異なることに起因していると考えられる。両錯体の違いの詳細については当日報告する。

	最適化構造				X 線結晶構造	
	2重項 ^{a)}		4重項		90K ^{a)}	298K
	孤立系	QM/MM	孤立系	QM/MM		
$r(\text{Co-N}_{ca}) / \text{\AA}$	1.921 / 1.953	1.917 / 1.945	1.999	2.075	1.913 / 1.945	2.050
$r(\text{Co-N}_{pz}) \ / \ \text{\AA}$	2.001 / 2.170	1.970 / 2.197	2.157	2.150	1.971 / 2.188	2.146
$r(\text{Co-N}_{pz}) \ / \ \text{\AA}$	2.001 / 2.170	1.982 / 2.216	2.157	2.150	1.991 / 2.198	2.146
$a(N_{pz}$ -Co- $N_{pz}) / deg.$	165.7 / 161.4	165.2 / 158.8	157.0	154.8	165.1 / 159.4	155.0
d(O-C-C-O) / deg.	0.0 / 0.0	3.7 / 18.6	4.5	21.2	2.4 / 18.6	18.4

表1. 最適化構造及びX線結晶構造の構造パラメータ

a) 2 つの配位子が異なる値をもつ



[1] M. G. Cowan, J. Olguín, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon, and S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2892

[2] M. G. Cowan and S. Brooker, Dalton Trans., 2012, 41, 1465

[3] S. Aono and S. Sakaki, Chem. Phys. Lett. 2012, 544, 77