

2P107

ジピリジルアミン三核錯体の電子構造：

三中心多重金属結合の多参照性電子状態

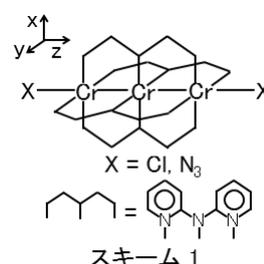
(1. 京大福井謙一研セ, 2. 北大触セ) ○中垣雅之¹, 中谷直輝², 長谷川淳也², 榊茂好¹

Electronic structure of trimetallic complexes of dipyridylamine: Muliti-reference character of trimetallic metal-metal multiple bond.

(1. FIFC, Kyoto University 2. CRC, Hokkaido University)

○Masayuki Nakagaki¹, Naoki Nakatani², Jun-ya Hasegawa², Shigeyoshi Sakaki¹

【緒言】ジピリジルアミン(dpa)を配位子とする錯体は、金属-金属結合を有する二核及び三核錯体として広く研究されている(スキーム 1)。Cr(II)の三核錯体は axial 位の配位子の違いにより、Cl 錯体では 2 つの Cr-Cr 結合が等価な対称構造が¹、N₃ 錯体では一方が長くもう一方が短い非対称構造が² 報告されている。このことから三核錯体における金属結合は多中心結合であり、その結合性や電子・スピン状態は二核錯体とは大きく異なると考えられる。また過去の多くの二核錯体の研究で多重金属結合における多参照性の重要性が報告されてきたが、三核錯体の研究例は密度汎関数法によるものが主であり、多参照性計算による理論研究は行われておらず、電子状態の理解が十分でない。



本研究では、多参照理論に基づいた高精度計算法である DMRG-CASSCF/CASPT2 法を用いて多中心多重金属結合を有する錯体の電子状態の解明を試みた。

【計算方法】構造最適化には DFT(B3PW91)法と CASPT2 法を用い、分子軌道の生成には通常の CASSCF 法を、エネルギー計算には DMRG-CASSCF/CASPT2 法を用いた。また局在化軌道(LMO)を用いた CASCI 法によりスピン分布に関する解析を行った。CASSCF の active space には空軌道である d_{x²-y²} 軌道を除く d 軌道(12 電子 12 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。予備的 CASPT2 計算ではその他の原子には 6-31G を、それ以外の計算では cc-pVDZ を用いた。

【結果及び考察】DFT 法による構造最適化を行った結果、Cl 錯体、N₃ 錯体の双方で 2 つの Cr-Cr 結合長の長さが等しい対称な安定構造が得られた。その結合長はそれぞれ 2.464Å 及び 2.461Å であり、対称構造を持つ Cl 錯体の実験値 2.365Å よりも約 0.1Å 長い。Cl 錯体において Cr-Cr 結合長を変化させたポテンシャル曲線を図 1 に示す。DMRG-CASSCF 法では DFT 法よりも結合長が過大評価されたが、DMRG-CASPT2 法では 2.41Å 付近で極小になり、実験値に近い結果が得られた。N₃ 錯体について 2 つの Cr-Cr 結合長の差を変数としたポテンシャルを図 2 に示す。いずれの計算方法においても 2 つの金属結合間距離の相違が大きくなるに従いエネルギーの単調な不安定化が見られ、実験結果を再現することはできなかった。しかし DMRG-CASPT2 法では他の計算法に比べエネルギーの不安定化が半分以下であり、実

験値の構造は対称構造よりも僅かに(2.0kcal/mol)不安定であるにすぎない。

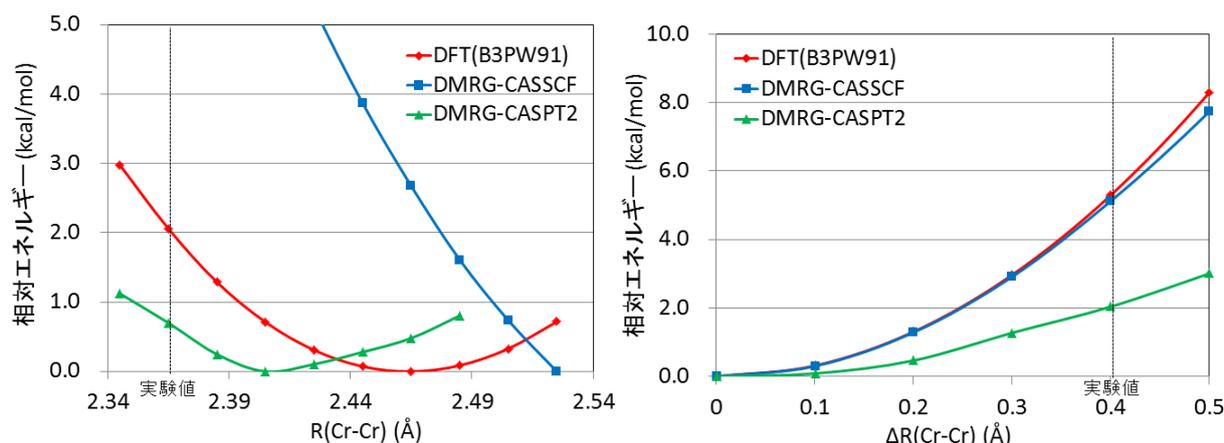


図 1. Cr-Cr 結合長に対するポテンシャル曲線。図 2. Cr-Cr 結合長の非対称ポテンシャル曲線。

Cl 錯体の基底状態である 5 重項状態の CASSCF 自然軌道を図 3 に示す。二核錯体と同様に σ 型と δ 型が 1 つ、 π 型が 2 つの計 4 つの結合性軌道を有する。典型的な二核錯体、 $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ の結合性軌道の占有数は、 σ が 1.65、2 つの π が 1.55、 δ が 1.16 であり、三核錯体の占有数との相違は π 型で最も大きい。また三核錯体では二核錯体とは異なり、中心の Cr 原子の軌道を含まない非結合性軌道が 4 つ存在する。非対称構造ではこれらの非結合性軌道の代わりに、結合長の長い側の末端の Cr 原子に局在化した d 軌道が自然軌道として得られる。局在化軌道を用いた CASCI 法を行い、対称構造における各金属原子のスピンドensityを求めたところ、末端の Cr 原子は 3.27 のスピンドensityを、中央 Cr 原子は末端 Cr とは逆向きスピンドensity 2.54 をもち、系全体として 5 重項をとる。これらの値は二核錯体の反結合性軌道の占有数から見積もられるラジカル性(2.09)よりも相当程度大きい。

現在、基底関数や active space を増やしたより高精度な DMRG-CASPT2 法を検討中である。また当日は Mo 錯体との比較についても報告する。

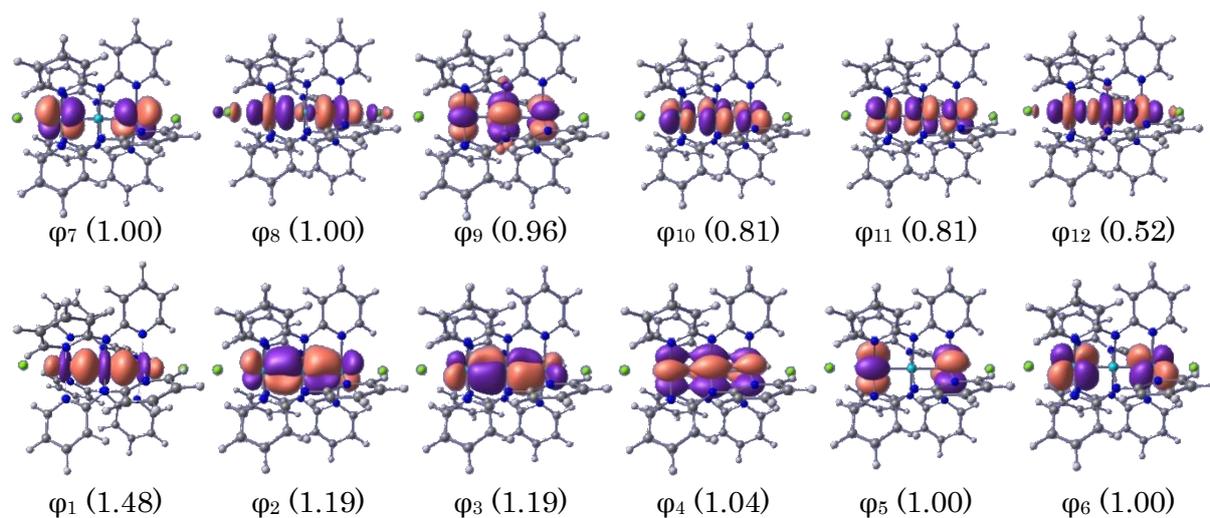


図 3. 対称構造の $\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ の CASSCF 自然軌道。括弧内は占有数を表す。

[1] F. A. Cotton et al., J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 10223.

[2] Y. Turov, J. F. Berry, Dalton Trans., **2012**, *41*, 8153.