

### 3F17

## 三中心多重金属結合を持つクロム(II)三核錯体の構造と電子状態

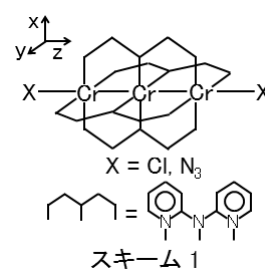
(1. 京大福井謙一研セ, 2. 北大触媒研) ○中垣雅之<sup>1</sup>, 中谷直輝<sup>2</sup>, 長谷川淳也<sup>2</sup>, 榊茂好<sup>1</sup>

### Electronic Structure and Bonding Nature of Trinuclear Cr(II) Complex

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

○Masayuki Nakagaki<sup>1</sup>, Naoki Nakatani<sup>2</sup>, Jun-ya Hasegawa<sup>2</sup>, Shigeyoshi Sakaki<sup>1</sup>

【緒言】ジピリジルアミン(dpa)を配位子として金属-金属結合を有する三核錯体は古くから知られている (スキーム 1)。Cr(II)の三核錯体は axial 位の X 配位子が、Cl の場合は 2 つの Cr-Cr 結合が等価な対称構造が<sup>1</sup>、N<sub>3</sub> では一方が長くもう一方が短い非対称構造が<sup>2</sup>報告されている。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・スピン状態は金属間多重結合をもつ二核錯体とは大きく異なると考えられる。しかし、これまでの二核錯体の多く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、この三核錯体では密度汎関数法による研究のみが行われ、多参照性計算を考慮した理論研究は行われておらず、電子状態や結合性の理解は十分でない。



本研究では、多参照理論に基づいた 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)法を用い、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及び結合次数に関する解析を行った。CASSCF の活性空間にはエネルギーの高い d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 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。その他の原子には、密度汎関数法では cc-pVDZ を用い、CASPT2 法では N 及び Cl 原子には DZP を C 及び H 原子には DZ 基底を用いた。

【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、N<sub>3</sub> 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。N<sub>3</sub> 錯体について、実験値を起点に各 Cr-Cr 結合長を変化させたポテンシャル曲線を検討したが (図 2)、DFT 法及び CASSCF 法では非対称構造は非常に不安定であった。しかし、DMRG-CASPT2 法では一方の Cr-Cr 結合が他方の結合よりも 0.24 Å 短い非対称構造が得られた。この非対称構造は対称構造よりもごく僅かに(0.9 kcal/mol)不安定であった。

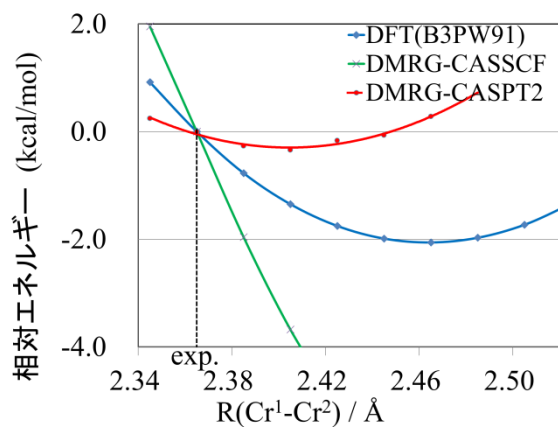


図 1. Cl 錯体の対称構造の Cr-Cr 結合長ポテンシャル曲線。

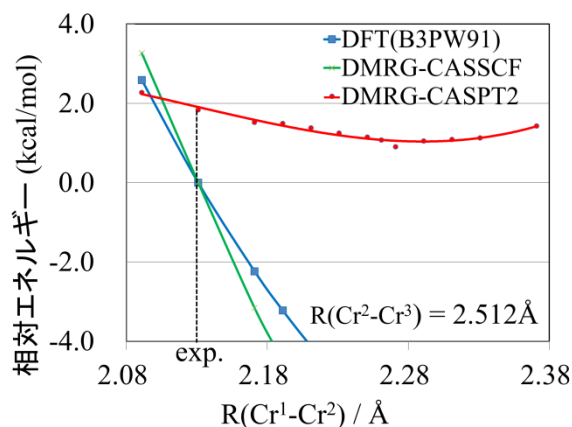
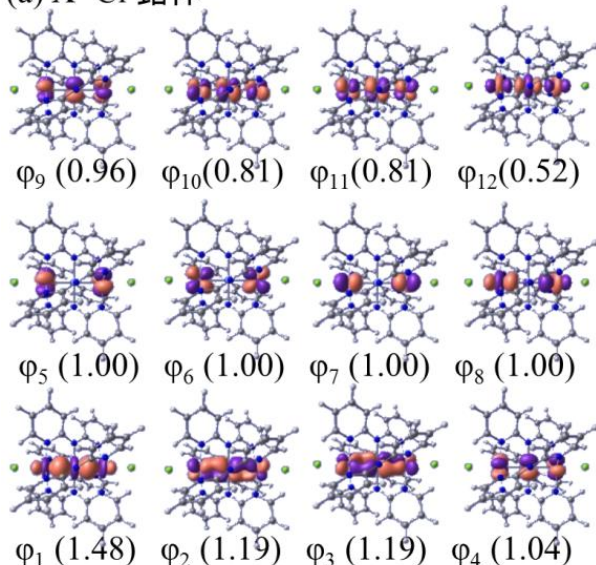


図 2. N<sub>3</sub> 錯体の非対称構造の Cr-Cr 結合長ポテンシャル曲線。

Cl 及び N<sub>3</sub> 錯体の CASSCF 自然軌道を (図 3) では  $\sigma$  型と  $\delta$  型が 1 つ、 $\pi$  型が 2 つの計 4 つの結合性軌道の存在が示された。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 MO が 4 つ存在する。対称構造である Cl 錯体では結合性 MO は 3 つの Cr 原子に非局在化し、非結合性 MO は両端に現れる (図 3a)。一方、非対称構造である N<sub>3</sub> 錯体では結合性軌道は結合距離の短い Cr<sup>1</sup>-Cr<sup>2</sup> 側に局在化し、非結合性軌道は主に結合距離の長い方の末端の Cr<sup>3</sup> 原子に局在化している (図 3b)。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、Cl 錯体では、末端の Cr<sup>1,3</sup> 原子は 3.27 のスピンドensityを、中央の Cr<sup>2</sup> 原子は末端 Cr とは逆向きのスピンドensity 2.55 をもち、系全体として 5 重項をとる。また、非対称構造の N<sub>3</sub> 錯体においても、末端の Cr<sup>3</sup> (3.61) だけでなく多重結合に参与する Cr<sup>1</sup> (2.74) 及び中央の Cr<sup>2</sup> (-2.36) にも大きなスピンドensityが見られる。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く、Cr-Cr 間多重結合が連結した Cr 三核錯体は興味深い電子状態をもつことが示された。

(a) X=Cl 錯体



(b) X=N<sub>3</sub> 錯体

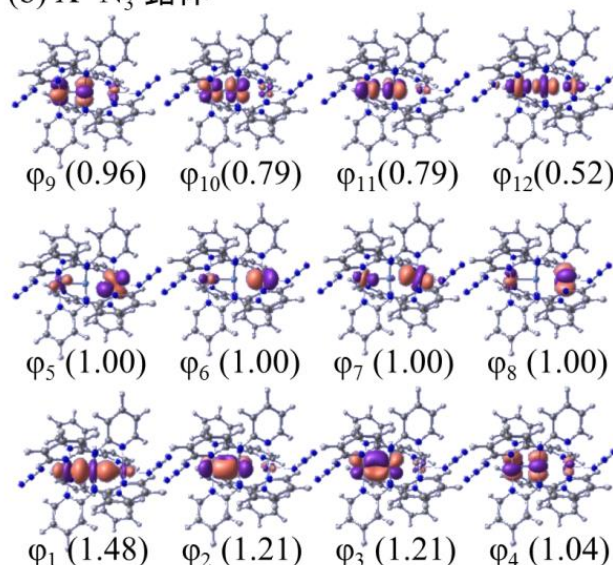


図 3. (a) Cr<sub>3</sub>(dpa)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 及び (b) Cr<sub>3</sub>(dpa)<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の CASSCF 自然軌道。括弧内は占有数を表す。

[1] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, and I. Pascual, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10223.

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