

### 3P114

#### 異なる2つの架橋配位子からなる2核銅(II)錯体の 磁氣的相互作用に関する理論研究

(阪大院基礎工) ○宮城 公磁, 浅岡 瑞稀, 寺本 玲奈, 名取 圭紀,  
北河 康隆, 中野 雅由

#### Theoretical study of magnetic interaction in dinuclear Cu(II) complex with different bridging ligands

(Osaka University) ○Koji Miyagi, Mizuki Asaoka, Rena Teramoto, Yoshiki Natori, Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano

**【序】**異なる2つの配位子が銅(II)イオンを架橋する場合、その組み合わせによりイオン間に働く磁氣的相互作用が反強磁性的に寄与する場合と強磁性的に寄与する場合とが現れることが知られている。本研究では、ピラゾールアニオンを一方の架橋配位子として有する2核銅(II)錯体に注目する (Fig. 1)。もう一方の配位子(X)がアジ化物イオン架橋では反強磁性的相互作用、カルボン酸イオン架橋では強磁性的相互作用となることが実験的に報告されており[1]、これらは軌道間の相対位相に基づいて説明されている。しかしこの説明についての量子化学計算に基づいた計算による理論的な検証は行われていなかった。そこで本研究では銅(II)イオン間の磁氣的相互作用と軌道の位相の関係を量子化学計算に基づいて明らかにすることを目的とした。具体的には2つの銅(II)イオンのスピン同士が反強磁性的ならびに強磁性的に相互作用した2つの電子状態、すなわちスピン分極型 (Broken-symmetry: BS) の1重項状態と3重項状態との電子状態をDFT計算により求め、そこから有効交換積分 ( $J$ ) 値を求めることにより、位相関係と磁氣的相互作用との関係を考察した。

**【理論背景】**本研究では、具体的対象系として、まず実験で報告されている錯体 **1** [Cu<sub>2</sub>(L)(N<sub>3</sub>)]ならびに錯体 **2** [Cu<sub>2</sub>(L)(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)] (ここでLはピラゾールアニオン) に着目した。その後、片側の配位子Xを他の配位子に置換した構造についても考察を行った。さらに、ピラゾールを化学修飾した系に関して計算を行った。X線構造が得られていない錯体に関しては、スピン混入誤差を除いた、スピン射影構造最適化 (AP) 法で最適化した構造を用い、適切な量子状態での構造における磁氣的相互作用の算出を行った[2]。磁氣的相互作用については、上述

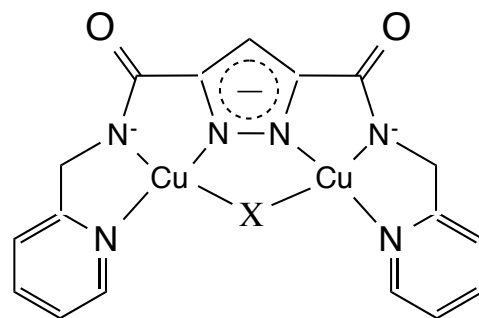


Fig. 1. 銅2核錯体の模式図

の通り、BS 型の 1 重項と 3 重項とのエネルギー、そして  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  を山口式[3]

$$J_{ab} = \frac{E_{\text{BS singlet}} - E_{\text{triplet}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{triplet}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS singlet}}} \quad (1)$$

に代入し得られた有効交換積分 ( $J$ ) 値を用いた。

【結果】ここでは紙面の都合上、既知の錯体 **1**、**2** に関して述べる。まず B3LYP により得られた  $J$  値を実験値とともに表 1 にまとめた。この結果より、錯体 **1**、**2** に関しては実験結果をよく再現していることがわかる。次に軌道を調べたところ、図 1 に示したような相関関係になっていることがわかり、この結果は大川ら[1]により、定性的に予測されていたものと一致した。詳細なデータについては当日発表する。

表 1 有効交換積分( $J$ )値 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

	B3LYP	Expt.
錯体 <b>1</b>	-439.1	-371
錯体 <b>2</b>	13.6	> 8.9

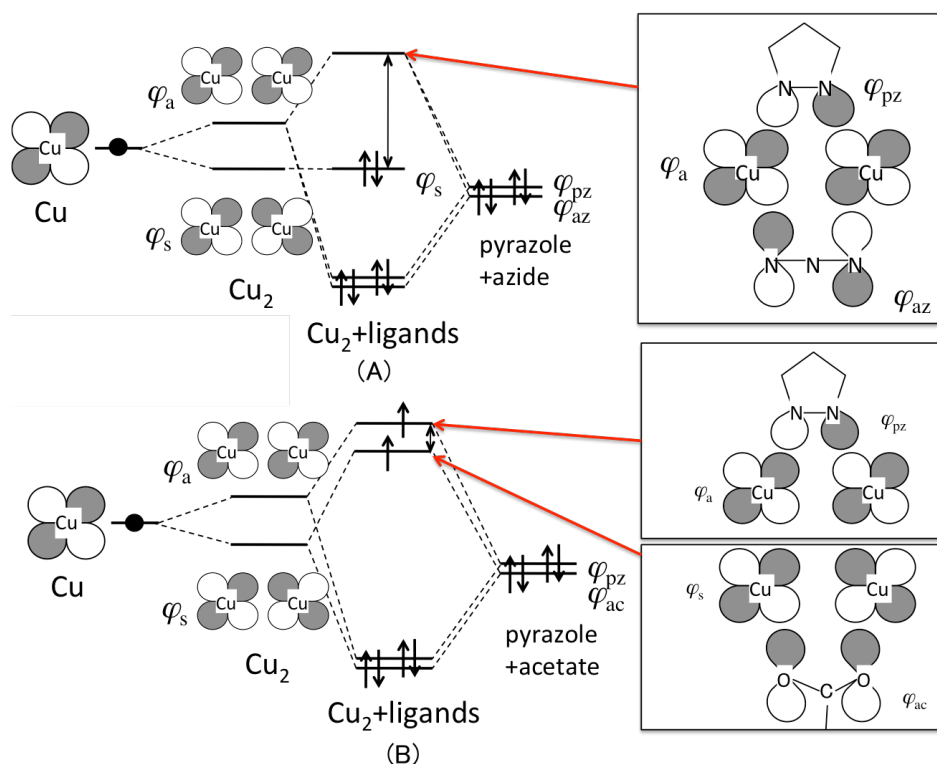


Fig. 2. 磁氣的相互作用の違いと軌道の位相の関係 (A)  $X=N_3^-$ 、(B)  $X=CH_3CO_2^-$

【参考文献】

- [1] T. Kamiyusuki, H. Okawa et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 2077.
- [2] Y. Kitagawa et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 442, 445.
- [3] K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo, K.N. Houk, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 149, 537.