

五配位四角錐型コバルトサレン錯体の局在・非局在性電子状態と 吸収スペクトルにおける結晶・溶媒効果

¹京大福井セ

○青野 信治¹, 中垣 雅之¹, 榊 茂好¹

Localized vs. delocalized ground and excited states of square pyramidal Co-salen complexes: theoretical study of crystalline and solvation effects

○Shinji Aono¹, Masayuki Nakagaki¹, Shigeyoshi Sakaki¹

¹ Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 One-electron oxidized Co(II)-salen complex has been widely utilized as a catalyst, which has a five coordinated square pyramidal structure. Interestingly, the recent experiments of NMR and absorption spectrum indicated that the one-electron oxidized Co(II) complex with symmetrical salen ligand has triplet ground state exhibiting both of Co^{III}-salen and Co^{II}-(salen^{•+}) characters. The coexistence of two different radical characters (weight of Co(III)-salen is 60 % and that of Co^{II}-(salen^{•+}) is 40 % in crystal) suggests two possibilities; one is the statistical equilibrium mixture of two stable species. The other is the resonance of Co^{III}-salen and Co^{II}-(salen^{•+}) states. It is still an open question which explanation is correct. Our general multi-configuration reference quasi-degenerate perturbation theory (GMC-QDPT) combined with either periodic QM/MM method or 3-dimensional reference interaction site model (3D-RISM) clearly shows that one-electron oxidized Co(II)-salen has resonance electronic structure consisting of Co^{III}-salen and Co^{II}-(salen^{•+}).

【序】 金属サレン錯体の一電子酸化体は、金属、置換基、溶媒分子の種類によって、ラジカル中心がサレン配位子内で局在化もしくは非局在化した原子価異性状態を示し、電子状態の観点からも興味深い。Ni(II)や Mn(III)の四配位平面型錯体では、サレン内の2つの(OPh-CN)基が同じ置換基 R を持つ場合、Ni(II)では2つの(OPh-CN)間にラジカル中心が非局在化したクラス3 (Robin-Day の分類)、Mn(III)では片方の(OPh-CN)に局在化したクラス2に分類される。^[1] これらの電子状態の違いと溶媒依存性について、溶媒分布を積分方程式で決定する 3D-RISM 法を多参照電子状態理論の GMC-QDPT 法を組み合わせた 3D-RISM-GMC-QDPT 法を用いて調べてきた。^[2]

一方、Co(II)の五配位四角錐型錯体 (Fig. 1) の一電子酸化体は複雑な振る舞いを示し、DMSO のような強い配位性溶媒中では金属の酸化状態 Co^{III}(salen)が観測されるが、CH₂Cl₂ のような無配位性溶媒中では、L = トリフラート(OTf)やトシル(OTs)の場合、Co^{III}(salen)状態とサレン配位子が酸化した状態 Co^{II}(salen^{•+})の両方の性質を示す事が、近年、実験的に明らかになっている。^[3]

NMR 測定から三重項が基底状態である事は明らかであるが、その分解能では Co^{III}(salen)と Co^{II}(salen^{•+})の共存が共鳴効果 (Fig. 2) と熱平衡のどちらに由来するのか、結論付けられていない。この電子状態を精査するには、多参照電子状態理論が必要不可欠であり、本研究では GMC-QDPT 法を用いて検討した。

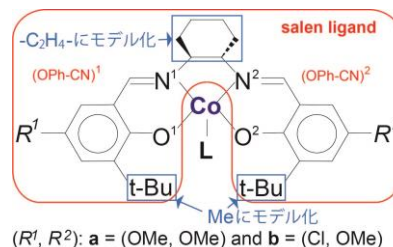


Fig. 1: Co-salen complex

【方法】CH₂Cl₂ 溶媒中の錯体構造と溶媒和構造は 3D-RISM-DFT/M06 法で^[2]、結晶構造は対称性の観点からそれを構成する最小ユニットを QM (DFT/M06) で、それ以外の周期的な部分を MM に選び、MM 分子の点電荷は QM 分子のそれから自己無撞着的に決める QM/MM 法によって決定した。^[4] なお、結晶の格子定数は実験値を使用した。励起エネルギー ΔE と振動子強度 f は、構造最適化で定めた溶媒効果、結晶効果を考慮に入れ、4 状態平均(4SA) GMC-QDPT 法で求めた。計算コスト削減の為、-C₆H₁₀-を-C₂H₄-に、t-Bu を Me に置き換えてモデル化した。以下、(R¹, R²)=(OMe, OMe)、(Cl, OMe)を持つ四配位 Co 錯体を **1a**、**1b** と略称し、配位分子 L (OH₂, OTf, OTs) を持つ場合、**1a-L**、**1b-L** とする。

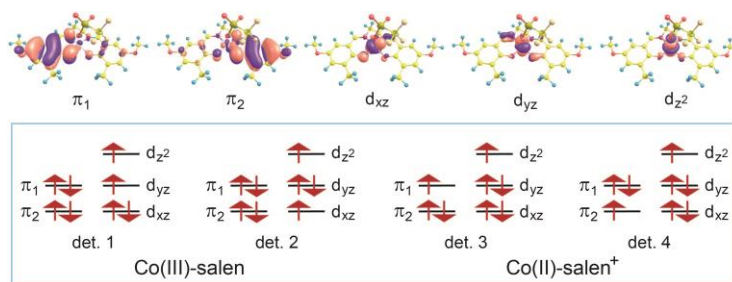


Fig. 2 : Important triplet configurations in resonance.

励起エネルギー ΔE と振動子強度 f は、構造最適化で定めた溶媒効果、結晶効果を考慮に入れ、4 状態平均(4SA) GMC-QDPT 法で求めた。計算コスト削減の為、-C₆H₁₀-を-C₂H₄-に、t-Bu を Me に置き換えてモデル化した。以下、(R¹, R²)=(OMe, OMe)、(Cl, OMe)を持つ四配位 Co 錯体を **1a**、**1b** と略称し、配位分子 L (OH₂, OTf, OTs) を持つ場合、**1a-L**、**1b-L** とする。

【結果・考察】Co 錯体 **1a-OTf** の分子性結晶は OTf の配向の異なる 2 つの構造 **1a-OTf-I** と **1a-OTf-II** から構成されており、両者の構造とも QM/MM 計算によって、実験値との誤差 0.05Å 程度で良く再現できた。また、それらの基底状態において Fig. 2 の主配置の係数から算出された Co^{III}(salen)と Co^{II}(salen⁺)状態は、**1a-OTf-I**、**1a-OTf-II** の両者とも 30%と 50%であり、実験値の 60%と 40%^[3]に近い結果が得られ、Co^{III}と Co^{II}の共存は共鳴効果による事が示された。

CH₂Cl₂ 溶媒中の **1a-L**、**1b-L** (L = OH₂, OTf, OTs) については溶質および、溶媒和構造を 3D-RISM-DFT 法で求め、4SA-GMC-QDPT 計算を行った (Table 1)。**1a-L** (L = OH₂, OTf, OTs) の場合、第一励起への f が第二、第三励起への f より非常に大きい。これは実験の吸収スペクトルが低エネルギー領域において 1 つのピークを示す特徴^[3]と一致している。また ΔE の実験値が OH₂ (0.93 eV) < OTf (1.08 eV) < OTs (1.23 eV) の順に大きくなる傾向^[3]も再現された。基底状態は、L = OH₂, OTf, OTs の順に Co^{III} 性が増大している。しかし、L のない **1a** の基底状態では Co^{III}(salen)性が示されなかった。一方、**1b-OTf** の場合、1.03、1.24 eV に 2 つのピークが実験的に観測されているが^[3]、4SA-GMC-QDPT 計算でも $\Delta E = 1.05$ 、1.53 eV に 2 つの吸収が示され、それらの f は同程度の値となっており、実験結果を再現した。これは第一励起への f のみが大きい **1b** や **1b-OH₂** の場合とは異なる特徴であり、共鳴効果の程度の違いから生じている。

L の種類によるこれらの電子状態の違いやその原因について当日、詳細に発表する。

Table 1: Excitation energy ΔE , oscillator strength f , and weight of Co^{II}/Co^{III} character in CH₂Cl₂.

L		1a-L				1b-L			
		State 0	State 1	State 2	State 3	State 0	State 1	State 2	State 3
OH ₂	ΔE [eV]	–	0.723	1.663	2.057	–	0.936	1.540	2.076
	f [au]	–	0.390	0.046	0.014	–	0.349	0.075	0.020
	III/II [%]	9/69	–/78	81/–	70/11	22/60	14/67	77/–	51/30
OTf [–]	ΔE [eV]	–	1.027	1.668	2.198	–	1.046	1.531	2.179
	f [au]	–	0.423	0.107	0.015	–	0.243	0.188	0.038
	III/II [%]	33/47	11/68	69/13	31/51	37/42	32/47	59/24	33/47
OTs [–]	ΔE [eV]	–	1.105	1.825	2.414	–	0.889	1.210	1.638
	f [au]	–	0.481	0.080	0.023	–	0.209	0.178	0.011
	III/II [%]	46/36	7/72	75/9	37/44	8/73	31/51	56/25	74/10

【参考文献】

- [1] T. Kurahashi and H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8307 (2011).
- [2] S. Aono *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1062 (2014); *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 16831 (2017).
- [3] T. Kurahashi and H. Fujii *Inorg. Chem.* **52**, 3908 (2013).
- [4] S. Aono and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. B* **116**, 13045 (2012).