

## 直鎖多核 Ni 錯体 $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{X}_2]$ の 磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院理) ○ 北河康隆・庄司光男・小泉健一・丸野祐介・西山祐輔・  
浜本智大・山口 兆

**【序】** 近年、直鎖多核金属錯体の合成の報告が多数なされるようになった。これらの一次元金属系は、その特異的な結合に対する理学的興味のみならず、分子性機能材料への応用の可能性という観点からも、非常に注目されている。さらにそれらがどのような電子状態を成しているか、特にそれらが共役系を成しているかどうか等、理論的アプローチによる解明が期待されている。我々はこれまで、金属-金属結合をもつ直鎖多核金属錯体に着目し、金属イオンのスピン間に働く有効交換積分値 ( $J_{ab}$  値) の定量的考察のために密度汎関数法の改良を行ってきた (magnetic Effective Density Functional; MEDF 法) [1]。当研究グループではこれまでに、種々の二核および四核錯体に MEDF 法を適用し、金属種や軸上および架橋配位子が磁氣的な相互作用に及ぼす効果を定量的に考察してきた[2]。本研究ではその改良されたハイブリッドを更に巨大な一次元多核金属錯体である Ni(II)直鎖 5 核錯体  $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{X}_2]$  (tpda = tripyridyldiamido) に適用した (図 1)。Peng 等によって合成されたこの錯体は、両端の Ni(II) にスピンが生じその間に弱い反強磁性的相互作用が生じるが、その大きさが軸上配位子の種類によって変化する事が明らかになっている[3]。そこで、MEDF 法を用いて、幾つかの軸上配位子の場合 ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{CN}\cdots$ ) において、 $J_{ab}$  値と電子状態の関係を系統的に考察した。また、さらに螺旋状の架橋配位子が Ni-Ni 結合に及ぼす影響を考察した。

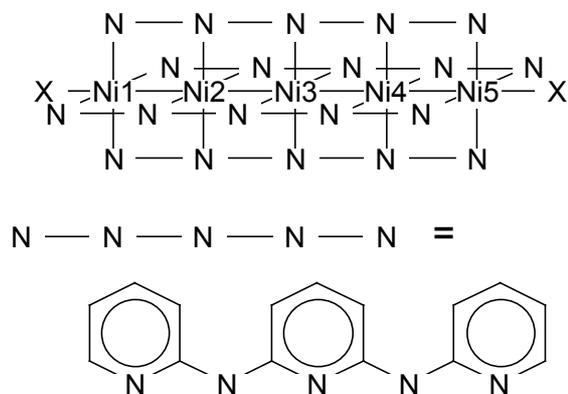


図 1 Ni(II)直鎖 5 核錯体  $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{X}_2]$

**【理論】** 密度汎関数 (DFT) 法は電子交換相関効果をより少ない計算機資源で取り入れることができるという利点を持つ。しかしながら、磁氣的な相互作用を考察する上では、Hartree-Fock (HF) 法が有効交換積分値 ( $J_{ab}$  値) を過小に見積もるのに対して、DFT 法では負に大きく見積もり過ぎるという欠点があった。そこで、MEDF 法では、磁氣的な性質を見る上での、よりよい両者の融合を目指し、HF 法に対する DFT 法に対する動的電子相関の補正という観点から交換相関項のハイブリッドスキームを考える。具体的には、下式を用いた。

$$E_{XC} = c_1 E_X^{HF} + (1 - c_1) (E_X^{Slater} + \Delta E_X^{B88}) + E_C^{VWN} + \Delta E_C^{LYP} \quad (1)$$

これまでの研究から、ハイブリッドパラメータ( $c_I$ )とラジカル軌道の不安定性指数に相関があり、不安定性指数よりハイブリッドパラメータを見積もる事が可能であることが分かっている。そこで、本研究においても、この方法にてハイブリッドパラメータを見積もった。

**【計算及び結果】** Ni(II)直鎖5核錯体 $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{X}_2]$ の構造は X 線構造解析のデータを使用した。軸上配位子としては、Cl、CN、 $\text{N}_3$  が配位したものを比較した。表 1 に $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$ の J 値の計算結果を示した。実験結果が弱い反強磁性的相互作用であるのに対して、計算結果は非常に弱いながら強磁性的相互作用を示した。これは、基底関数と計

表 1  $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$ の有効交換積分 ( $J_{\text{ab}}$ ) 値\*

計算値**	6.5
実験値	-8.3

\* $\text{cm}^{-1}$   
\*\*basis set Ni : MIDI, others 4-31G  
 $c_I = 0.5$  in eq (1)

表 2  $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$ の金属上の電荷密度とスピン密度

Atom	Charge	Spin
Ni1	1.41	1.78
Ni2	1.07	0.03
Ni3	1.16	0.00
Ni4	1.07	-0.03
Ni5	1.40	-1.78

算精度の問題であると考えられる。しかしながら、錯体内の磁気的な相互作用が非常に弱いという事を再現する事が出来た。表 2 に、得られた電荷密度やスピン密度を示した。このように、計算結果はスピン密度は両端の Ni 上に局在するという実験的な予想を再現した。また、自然軌道解析による金属-金属結合の解析や架橋配位子の特徴も議論した。当日はさらに大きな基底関数を用いた精度の高い計算結果を示し、軸上配位子の違いによる  $J_{\text{ab}}$  値の変化を議論する。

### 【参考文献】

- [1] (a) Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi, *Mol. Phys.*, 100 (2002) 1829, (b) Y. Kitagawa, T. Soda, Y. Shigeta, S. Yamanaka, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, 84 (2001) 592.
- [2] (a) Y. Kitagawa, S. Nakano, T. Kawakami, K. Mashima, K. Tani, K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 379 (2002) 525, (b) Y. Kitagawa, S. Nakano, T. Kawakami, K. Mashima, K. Yamaguchi, *Polyhedron*, 22 (2003) 2019.
- [3] (a) C-C. Wang, W-C. Lo, C-C. Chou, G-H. Lee, J-M. Chen, S-M. Peng, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4059, (b) S-M. Peng, C-C. Wang, Y-L. Jang, Y-H. Chen, F-Y. Li, C-Y. Mou, M-K. Leung, *J. Magn. Magn. Matter.*, 209 (2000) 80.