

## 2P073 金属間直接結合を持つ二核錯体と架橋二核錯体の構造と電子状態

(京大院工) 齋藤 健、中尾 嘉秀、佐藤 啓文、榭 茂好

【序】 $d^4-d^4$  錯体である  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 、 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  は、 $\sigma^2\pi^4\delta^2$  という電子配置に由来した金属-金属間四重結合が存在すると言われている<sup>1-3</sup>。これらの錯体は、理論的な面からも盛んに研究されているが、実験で観測されている  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}(\delta \rightarrow \delta^*)$  遷移の遷移エネルギーを再現することは困難であった。遷移エネルギーを再現した例として、Gagliardi らの CASPT2 法による  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  の理論計算が報告されているが<sup>4</sup>、この方法が遷移エネルギーを再現できたのは、金属-金属間の  $d$  軌道の弱い相互作用に由来した静的電子相関と動的電子相関の双方を計算に取り込んでいるためである。この Gagliardi らの報告は  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  のみを計算対象としており、

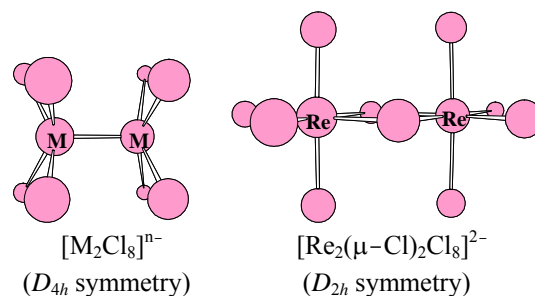


Figure 1. Dinuclear metal complexes examined here

類似の錯体である  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  や  $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  との比較は行われていない。金属-金属間の相互作用は金属の種類によって異なると考えられるので、複数の錯体を比較することは興味深い。本研究では、 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 、 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 、 $[\text{W}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  の  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}(\delta \rightarrow \delta^*)$  遷移と  $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2u}(\delta \rightarrow \delta^*)$  スピン禁制遷移を取り上げ、遷移による錯体の構造変化と遷移エネルギーを MRMP2 法により検討した。これら 4 つの錯体は金属-金属間に直接の結合を持つものであるが、二核金属錯体には金属-金属間が直接結合しないものも存在する。その例として、 $d^3-d^3$  辺共有両八面体型錯体である  $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{2-}$  を MRMP2 法によって検討し、先に挙げた 4 つの錯体と比較した。

【計算方法】 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 、 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 、 $[\text{W}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  に関しては  $^1A_{1g}$ 、 $^1A_{2u}$ 、 $^3A_{2u}$  状態の構造を MRMP2 法により最適化した。錯体は  $D_{4h}$  対称であり、金属-金属間距離、金属-Cl 間距離、金属-金属-Cl 角の 3 つのパラメータを最適化した。active space には金属-金属間の  $\delta$ 、 $\delta^*$  軌道と二重に縮退している  $\pi$ 、 $\pi^*$  軌道を選択し、これら 6 つの軌道に 6 つの電子を配置した。 $[\text{Re}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_8]^{2-}$  は X 線構造解析で得られた構造<sup>5</sup> を採用し、 $^1A_g$ 、 $^3B_{1u}$ 、 $^5A_g$ 、 $^7B_{1u}$  状態のエネルギーを MRMP2 法により計算した。なお、この構造は  $D_{2h}$  対称であり、Re-Re 間距離は 3.691 Å である。active space には金属-金属間の  $\sigma$ 、 $\sigma^*$ 、 $\pi$ 、 $\pi^*$ 、 $\delta$ 、 $\delta^*$  軌道を選択し、これら 6 つの軌道に 6 つの電子を配置した。金属原子には LANL2DZ 基底関数を使い、内殻電子は ECP で置き換えた。Cl 原子には Dunning らの DZP 基底関数を使った。全ての計算は GAMESS により行った。

【結果と考察】 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 、 $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 、 $[\text{W}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ 、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  の金属-金属間結合は、4 つの錯体全てで遷移による伸長が見られ、その大きさは  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}$  遷移では  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \sim [\text{W}_2\text{Cl}_8]^{4-} > [\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-} > [\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 、 $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2u}$  遷移では  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \sim [\text{W}_2\text{Cl}_8]^{4-} > [\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-} > [\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  となった (Table 1)。遷移エネルギーは、 $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}$  遷移、 $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2u}$  遷移のいずれにおいても、 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-} \sim [\text{W}_2\text{Cl}_8]^{4-} > [\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-} \sim [\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  となった。 $[\text{W}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  と  $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  の相違は、結合性軌道の自然軌道占有数の相違と対応している。しかし、 $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  と  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  は自然軌道占有数が同程度で

あり、他の要因が影響していると考えられる。これについて、錯体全体の負電荷数( $[M_2Cl_8]^{n-}$ と書いたときの  $n$ )の違いから、金属-金属間結合の伸長の違いや遷移エネルギーの相違を説明できると考えた。詳細は当日報告する。

**Table 1.** Optimized Metal-Metal Distances,  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}(\delta \rightarrow \delta^*)$  Spin-Free and  $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2u}(\delta \rightarrow \delta^*)$  Spin-Forbidden Transition Energies, Natural Orbital Populations and Bond Orders of  $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ ,  $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ ,  $[W_2Cl_8]^{4-}$  and  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  by the MRMP2 Method (distance in angstrom and energy in eV)

complex	state	r(M-M)		transition energy			natural orbital population					bond order	
		this study	exptl.	vertical	adiabatic	exptl.	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\delta^*$	$\pi^*$		$\sigma^*$
$[Mo_2Cl_8]^{4-}$	$^1A_{1g}$	2.277	2.14 <sup>1</sup>				2.00	3.54	1.37	0.63	0.46	0.00	2.90
	$^1A_{2u}$	2.307		2.54	2.52	2.37 <sup>6,7</sup>	2.00	3.55	1.06	0.94	0.45	0.00	2.61
	$^3A_{2u}$	2.341		0.57	0.53		2.00	3.41	1.03	0.97	0.59	0.00	2.44
$[Tc_2Cl_8]^{2-}$	$^1A_{1g}$	2.242	2.147 <sup>2</sup>				2.00	3.38	1.24	0.76	0.62	0.00	2.62
	$^1A_{2u}$	2.252		1.74	1.74	1.77 <sup>6,8</sup>	2.00	3.51	1.04	0.96	0.49	0.00	2.55
	$^3A_{2u}$	2.267		0.41	0.40		2.00	3.29	1.03	0.97	0.71	0.00	2.32
$[W_2Cl_8]^{4-}$	$^1A_{1g}$	2.367					2.00	3.65	1.44	0.56	0.35	0.00	3.09
	$^1A_{2u}$	2.400		2.46	2.44		2.00	3.60	1.06	0.94	0.40	0.00	2.67
	$^3A_{2u}$	2.435		0.54	0.50		2.00	3.57	1.02	0.98	0.43	0.00	2.59
$[Re_2Cl_8]^{2-}$	$^1A_{1g}$	2.314	2.24 <sup>3</sup>				2.00	3.56	1.34	0.66	0.44	0.00	2.90
		2.259		2.03 ( $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u}$ , vertical)			1.92	3.74	1.54	0.46	0.26	0.08	3.20 <sup>a</sup>
	$^1A_{2u}$	2.316		1.97	1.97	1.82 <sup>6,9</sup>	2.00	3.59	1.04	0.96	0.41	0.00	2.63
	$^3A_{2u}$	2.352		0.41	0.39		2.00	3.49	1.02	0.98	0.51	0.00	2.51

a CASPT2 calculation with the 12/12 active space including  $\sigma$  and  $\sigma^*$  orbitals<sup>4</sup>

Table 1 の 4 つの錯体は  $^1A_{1g}$  状態と  $^3A_{2u}$  状態に明らかなエネルギーの差が見られた。これに対して、 $[Re_2(\mu-Cl)_2Cl_8]^{2-}$  ではスピン多重度の相違によるエネルギーの差がほとんど見られなかった(Table 2)。このことは、金属-金属間の相互作用の違いに由来する。詳細は当日報告する。

**Table 2.** Relative Energies (Relative to  $^7B_{1u}$  State) and Natural Orbital Populations of  $[Re_2(\mu-Cl)_2Cl_8]^{2-}$  by the MRMP2 Method (energy in eV)

state	relative energy	natural orbital population					
		$\sigma$	$\sigma^*$	$\pi$	$\pi^*$	$\delta$	$\delta^*$
$^1A_g$	0.02	0.99	1.01	0.98	1.02	0.96	1.04
$^3B_{1u}$	0.02	0.99	1.01	0.99	1.01	0.97	1.03
$^5A_g$	0.01	1.00	1.00	0.99	1.01	0.98	1.02
$^7B_{1u}$	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

## 【文献】

- 1) Brencic, J. V.; Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 7.
- 2) Cotton, F. A.; Daniels, L.; Davison, A.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3051.
- 3) (a) Cotton, F. A.; Harris, C. B. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 330. (b) Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 334.
- 4) Gagliardi, L.; Roos, B. O. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1599.
- 5) Beck, J.; M-Buschbaum, K.; Wolf, F. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 975.
- 6) Trogler, W. C.; Gray, H. B. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 232.
- 7) Fanwick, P. E.; Martin, D. S.; Cotton, F. A.; Webb, T. R. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2103.
- 8) Schwochau, K.; Hedwig, K.; Schenk, H. J.; Greis, O. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 77.
- 9) Cowman, C. D.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8177.