

2P091 Creutz-Taube 型錯体における電子の局在性に関する理論的研究

(京大院工) 横川大輔, 中尾嘉秀, 佐藤啓文, 榊 茂好

【緒言】酸化状態の異なる同種の金属原子複数個からなる錯体を、混合原子価錯体と呼ぶ。混合原子価錯体の電子状態、特にその局在性は金属、配位子、溶媒に大きく依存する。この特異な性質のため、混合原子価錯体は、電子移動反応系のモデルとして、また分子素子の prototype¹ として研究されてきた。

本研究では、金属、配位子、溶媒が電子状態に及ぼす影響を明らかにするために、 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pyrazine-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (1 in Figure 1)、 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-4,4'-bipyridine-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (2 in Figure 1)、 $[(\text{NH}_3)_5\text{Os-4,4'-bipyridine-Os}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (3 in Figure 1)の電子状態ならびに、溶媒効果を検討した。

【方法】1, 2, 3 の透熱基底に対応する 2 つの状態、 Ψ_A, Ψ_B を UHF 法で求めた。この 2 状態の Configuration Interaction (CI 法) を行うことで adiabatic な波動関数 (Ψ_{E^+}, Ψ_{E^-}) を得た²。

$$\Psi_{E^+/E^-} = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B \quad (1)$$

ここで C_A, C_B は CI 係数である。この $\Psi_A, \Psi_B, \Psi_{E^+/E^-}$ の Potential energy surface (PES) を Figure 2 に模式的に示した。以下では Ψ_{E^-} のポテンシャルの形状 (single-well or double-well) で電子状態の局在性について議論する、

1 の構造は X 線構造解析の結果から引用した。2, 3 の X 線構造解析結果は報告されていないので、 $\text{M}(\text{NH}_3)_5$ 部分 ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$) は 1 と同様の構造を用い、架橋配位子は構造最適化した。架橋配位子の 2 つの pyridyl 間の 2 面角は、2, 3 の最適構造に近い 40° とした。この構造から Scheme 1 に示すように一方の金属から他方へ架橋配位子を移動させた。2 つの金属 架橋配位子間の距離の差 (Δr) を反応座標として PES を示した。

溶媒効果は、連続誘電体モデルを用いて考慮し、空洞は単一の球で近似した。溶質と溶媒間の相互作用は溶質の双極子モーメントと、それによって誘起された反作用場との静電的な相互作用で見積もった。すべての計算は GAUSSIAN98、GAMESS、HONDO を用いて行った。

【結果と考察】気相中は 1, 2, 3 の電子状態はいずれも非局在化している (Figure 3 (a))。 Ψ_{E^+} と Ψ_{E^-} のエネルギー差から、Coupling matrix element は 1, 3, 2 の順に小さくなっている。対称な構造 ($\Delta r = 0$) で架橋配位子の Mulliken charge は 1, 2, 3 に対して求めると $-0.03, 0.18, 0.06$ であ

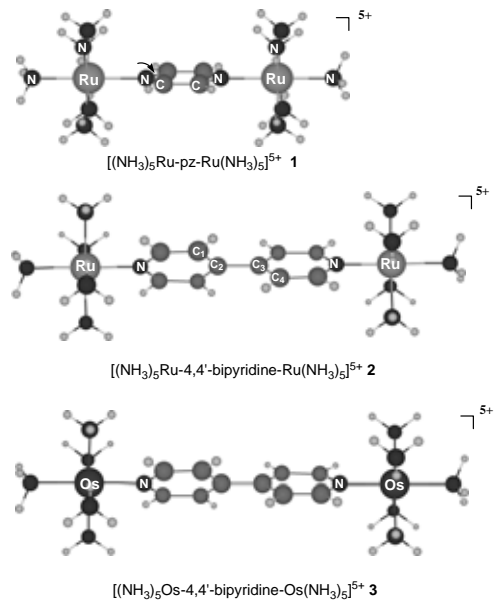


Figure 1. Geometries of complex 1, 2 and 3.

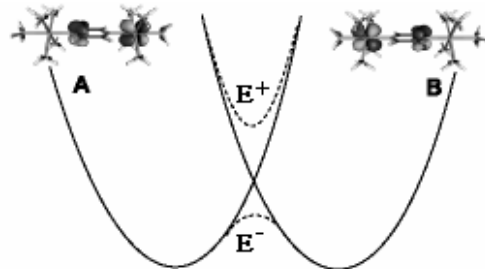
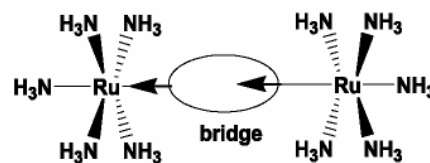


Figure 2. Schematic potential energy surface of diabatic electronic structures, A and B, and adiabatic electron structure E^+ and E^- .



Scheme 1

った。4,4'-bipyridine はエネルギー的に高い π 軌道を有するため電子供与体である。一方、pyrazine はそのような π 軌道を持たず、エネルギー的に低い π^* 軌道を使って電子受容体になる。このため 1 の架橋配位子部分は負電荷を帯びているのに対して、2, 3 は正電荷を帯びている。3 は、Os の d 軌道が Ru よりもエネルギー的に高い位置にあるために、架橋配位子の π 軌道との相互作用が小さくなる。その結果、3 の架橋配位子部分の正電荷は 2 よりも大きくなる。

溶媒効果を考慮した Ψ_E についての Free energy surface (FES)を Figure 3 (b)に示す。溶媒効果を考慮しても 1 と 3 の Energy surface は気相中の結果とほとんど変わらなかった。一方、2 の FES は double-well になった。最安定構造で 2 の Ru 上の Mulliken spin density を求めるとそれぞれ 0.95, 0.12 であった。このことから、水溶液中では 2 の電子状態は局在化していることが明らかになった。実験的にも 2 は局在化していると報告されている³。

3 について、同様の計算を 40° 以外に 70° と 80° で行ったところ、2 面角が 40° から大きくなるにつれて電子状態の局在化が大きくなること示された(Figure 4)。3 の金属間の距離は 11.1 Å もあり、直接の相互作用はない。したがって電子状態の局在性は架橋配位子の電子状態で決定されると考えられる。架橋配位子は 2 面角が大きくなるにつれ、2 つの π 軌道のエネルギーに差がなくなる(Figure 5)。これは 2 面角が大きくなると、2 つの pyridyl 基の電子状態間の coupling が小さくなることを示している。このため、40° では非局在化していた 3 の電子状態も、80° では 2 つの pyridyl 基間の coupling が小さくなり、電子状態は局在化したと考えられる。

【参考文献】

- 1 Braun-Sand, S.B.; Wiest, O. *J. Phys. Chem. A.* **2003**, *107*, 285-291
- 2 Farazdel, A.; Dupuis, M. *J. Comp. Chem.* **1991**, *12*, 276-282
- 3 Oh, D. H.; Sano, M.; Boxer, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6880-6890

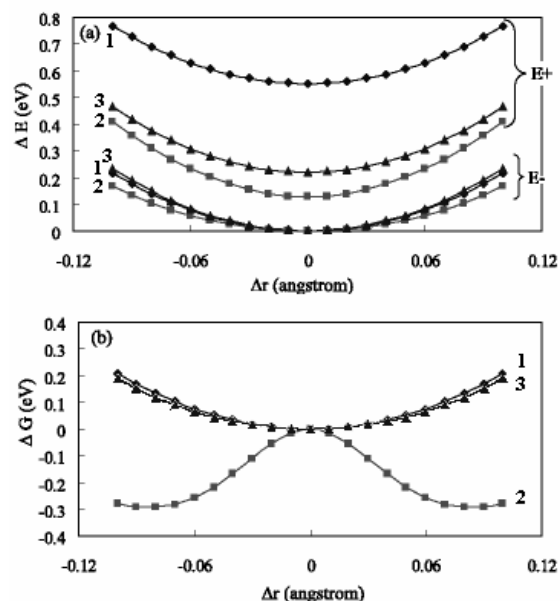


Figure 3. Energy surface in gas phase (a) and in water (b).

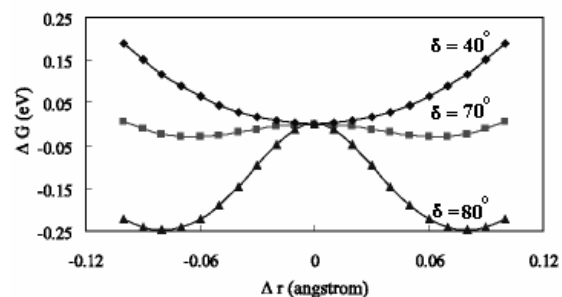


Figure 4. Free energy surface of 3 at the dihedral angle, 40°, 70° and 80°.

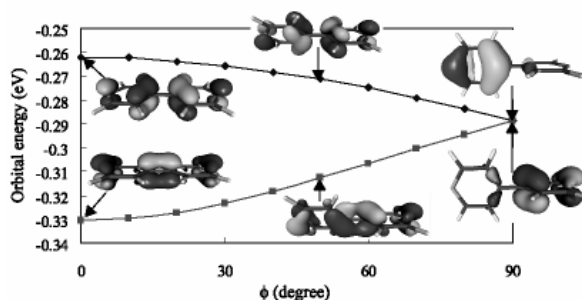


Figure 5. π orbitals and the orbital energies of 4-4'-bipyridine along dihedral angle.