

4P113 錯体型ホスト化合物における金属-金属間相互作用に関する理論的研究

(名工大院工)和佐田(筒井)祐子, 上村哲也, 船橋靖博, 小澤智宏, 実川浩一郎,
○増田秀樹

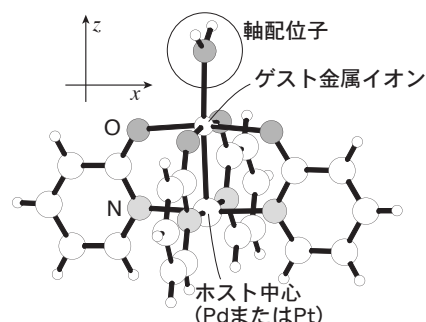
【はじめに】典型的な原子価で説明される有機化合物と異なり、配位化合物における金属イオンと配位子との間の配位結合はイオン結合性と共有結合性の両方の側面をもつ柔軟な結合であり、様々な物性や反応性を期待することができる。典型的な配位結合は金属イオンと炭素以外の非金属元素との間で形成され、電気的に陰性な配位子側の孤立電子対が正電荷のある金属イオンに供与されている。ここで、配位化合物の金属イオンを配位子としたときの「配位相互作用」は、正電荷をもつ金属中心間の相互作用となり、電気陰性度から期待されるドナー・アクセプター相互作用とは異なった相互作用が期待される。

同種金属イオン間の直接的相互作用は d 軌道の重なりが期待できる低原子価金属イオンで知られており、「低原子価カルコゲニド・ハロゲン」と「カルボニル」型がある。これらの金属間には電子配置により金属間に一から四重結合が形成されることが知られている。一方、異種金属間結合は低原子価のカルボニル錯体でいくつか知られてきていた。近年、 d^8 - d^{10} 金属間結合 (Pt^{II} - Ag^0 , Cd^0 , Hg^0) が Ito, T らによりいくつかの錯体を用いて証明され、機能性発現等の様々な応用が期待されている⁽¹⁾。 d^8 - d^{10} 以外の異種金属間結合の検討についての論文は数多く報告されているものの金属間距離が接近しているという事実のみで、結合のあることは証明されておらず、金属間相互作用の解明が待たれている。

本研究室では Pd^{II}/Pt^{II} -tetrakis amidato・imidato 錯体(メタランド)により形成されるカルボニル酸素空間に様々な金属の捕捉を試みてきた⁽²⁾。メタランドの最大の特徴は以下の二点にある。(1)多種金属の捕捉が可能である。(2)中心金属(Pd^{II} または Pt^{II})と捕捉金属間距離を接近させることができる。現在までに捕捉に成功した金属は30種の元素を数えている。接近した金属間の相互作用はESRにより測定される Cu^{II} のスピン分布に基づいて評価し、表1に示すパラメーターにより検討してきた。 $|A_{||}|$ が小さくなる Pt^{II} 錯体では Pt^{II} から Cu^{II} への電子供与にともなう、 Cu^{II} から Pt^{II} へのスピンの移動が大きいことが期待される。また、 $g_{||} < g_{\perp}$ となる Pt^{II} - Cu^{II} -ピリジン錯体では、軸方向に半占 d 軌道の存在が期待される。これらの結果に基づき Cu^{II} への相互作用は Pd^{II} よりも Pt^{II} で、水よりもピリジンで大きいことが予想される。

表1 メタランド錯体における構造とESRパラメーター

軸配位子	水		ピリジン	
	Pd	Pt	Pd	Pt
M-Cu (Å)	2.5389(7)	2.533(2)	2.5582(7)	2.534(2)
$g_{ }$	2.38	2.40	2.40	1.97
g_{\perp}	2.08	2.09	2.09	2.27
$ A_{ } $	99.8	87.2	75.5	48.2
$ A_{\perp} $	-	-	-	118.4



本研究では、非経験的分子軌道法を用いて、電子状態を解析してESRパラメータの挙動を説明し、金属-金属間における相互作用の本質を電子状態理論に基づいて説明する。

【方法】金属-金属間相互作用を詳細に解析するために、モデル錯体について電子状態を解析した。金属イオンおよび配位座原子の位置をX線構造解析による構造に固定し、ピリドン

の配位座酸素と窒素をそれぞれ水とアンモニア分子に置き換え、水素位置を構造最適化した ($[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_4\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$, L は水またはピリジン, M は Pd または Pt)。電子状態計算は、Becke による 3 パラメータ hybrid functional を用いた密度汎関数法を用いた (B3LYP)。構造最適化では、基底関数は銅に 6-311G、第二周期元素および水素に 6-31G* を用いた。また、Pd および Pt には relativistic compact effective potential (RCEP) と triple-split valence 関数を用いた。モデル錯体の $\langle S^2 \rangle$ はいずれも 0.751 であり、二重項の 0.75 に近い値を示している。この電子密度関数を用いて、位置 r におけるスピン密度と金属-金属間相互作用についての差電子密度を調べた。電荷密度およびドナー・アクセプター相互作用を解析するために、Natural Population Analysis を行った。また、最小基底関数を用いて Mulliken population analysis を行い、原子 AB 間の overlap population を計算した。電子状態計算は Gaussian 98 を用い、スピン密度および差電子密度は moview で描画した。

【結果および考察】 Natural population analysis による原子上のスピン密度を表 2 に示す。水が軸配位しているときには軸配位子へのスピンの移動がほとんどないが、ピリジンの場合には大きなスピンの移動がみられる。また、ホスト中心が Pt の場合に Pd よりもホスト中心へのスピンの移動が大きい。これらの結果はスピン密度分布の傾向と一致し、 $|A_{ij}|$ の傾向とも一致する。

表 2 Natural population analysis による原子上のスピン密度

軸配位子	水		ピリジン	
	Pd	Pt	Pd	Pt
ホスト中心				
O/N (軸配位子)	-0.001	0.002	0.154	0.155
Pd/Pt	0.001	0.028	0.056	0.093
Cu	0.790	0.787	0.657	0.640

α スピンの d 軌道のエネルギーから配位子や金属を交換したときの $3d_{z^2}$ と $3d_{x^2-y^2}$ のエネルギー関係を表 3 に示した。配位子場で予想されるエネルギー関係では、電子間の反発相互作用が小さい半占の $3d_{x^2-y^2}$ NBO の方が二重被占の $3d_{z^2}$ NBO よりも低く、計算された軌道エネルギー関係と逆転しているが、表の左から右にゆくにしたがって $3d_{z^2}$ と $3d_{x^2-y^2}$ のエネルギー関係が逆転する。これは、 g_{\parallel} と g_{\perp} 値の関係の変化の傾向と一致する。

表 3 α スピンでの NBO の軌道エネルギーとドナー・アクセプター相互作用による安定化エネルギー

軸配位子	水		ピリジン	
	Pd	Pt	Pd	Pt
ホスト中心				
軌道エネルギー (a.u.)				
Cu($3d_{x^2-y^2}$)	-1.000	-0.986	-0.895	-0.882
Cu($3d_{z^2}$)	-0.960	-0.950	-0.899	-0.909
$\epsilon(\text{Cu}, 3d_{x^2-y^2}) - \epsilon(\text{Cu}, 3d_{z^2})$	0.040	0.035	-0.004	-0.027
ドナー・アクセプター相互作用による安定化エネルギー (kcal/mol)				
M($n-1d_{z^2}$)/Cu(4s)	56.7	57.5	42.6	54.7

ホスト中心へのスピンの移動や軌道エネルギーの逆転は、軸配位子の強い σ 供与性と、また、弱いながらも Pt の nd_{z^2} 軌道による σ 供与性が Pd よりも大きい、いわゆる「配位結合」により起こると考えられる。詳細は当日議論する。

【参考文献】

- (1) T. Yamaguchi, F. Yamazaki, T. Ito, *J. A. Chem. Soc.*, 121, 7405 (1999).