

シス型反応場を有する Co 二核錯体の合成と理論計算によるモデル化

京都大学 化学研究所 附属元素科学国際研究センター 錯体触媒変換化学 大木 靖弘

研究成果概要

本研究では、酵素活性中心に倣った、シス型反応場を有する二核遷移金属錯体の合成とその物性解明ならびに反応性開拓に取り組んでいる。これまでに、2つのシクロペンタジエニル部位を有する配位子を合成し、金属として Co を導入した二核錯体を単離している(図 1)。この錯体の性質を理論化学の立場から明らかにするため、チャルマース工科大学の W. M. C. Sameera 氏より協力を得て、DFT 計算によるシミュレーションを行った。

様々な汎関数及び基底関数を検討した結果、結晶構造を最もよく再現していることから、PBE/def2-TZVP の関数系が最適であると結論づけた。最適化された計算レベルにおいて、上記の Co 二核錯体の $S = 0, 1, 2, 3$ の各スピン状態に対する構造最適化及び振動計算を行なった。その

結果、予想に反してこの錯体は $S = 0$ の反磁性状態が最も熱力学的に安定である可能性が示された(図 2)。一方、室温下において測定したこの錯体の ^1H NMR スペクトルは、常磁性に由来すると考えられるブロードニングを示しており、シミュレーション結果とは良い一致を示さなかった。

計算によって見積もられた $S = 0$ と $S = 1$ 状態間のエネルギー差は、4.7 kcal/mol であり、 $S = 2$ 以上とのエネルギー差(>20 kcal/mol)比較して著しく小さい。このため、室温下で観測された常磁性的な振る舞いが、熱励起された常磁性状態($S = 1$ 状態)の寄与によるものであると予想を立て、低温 NMR 測定による検証を行った。室温下でブロードに観測されていた錯体由来のシグナルは、低温下においてシャープなシグナルを与え、それぞれの化学シフトも反磁性化合物に相当する値を示した。これらの結果から、本 Co 二核錯体は、反磁性 $S = 0$ 状態を基底状態として有し、容易に熱励起されうる常磁性状態の寄与により、室温下では常磁性を示すものと解釈された。

以上の結果から、本 Co 二核錯体に対して、今回用いたシミュレーション方法により一定以上の信頼性でその性質を予測できることが分かった。この錯体は今後、化学量論反応や触媒反応へと展開していく予定であり、本成果はこれら反応のメカニズムを、理論計算に基づいてモ

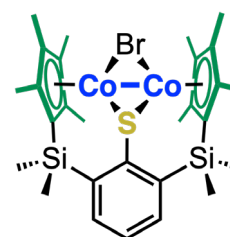


図 1. 本研究で理論計算を行った Co 二核錯体の構造。

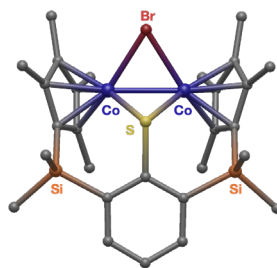


図 2. 構造最適化により得られた Co 二核錯体の分子構造 ($S = 0$) と電子状態に依存した相対的安定性。

	Singlet $S = 0$	Triplet $S = 1$
Co-Co [Å]	2.482	2.826
ΔE [kcal/mol]	0	+4.7


**Thermal
Excitation?**