

# INDO法計算に基づくコバルト(II)

## シッフ塩基錯体の電子スペクトルの解析

大橋 ゆか子

### 1. 序

コバルト(II)とシッフ塩基の平面錯体は、その軸位置に酸素分子をはじめとする多くの分子を配位する能力があり、触媒としても利用されている<sup>1)</sup>。我々は軸配位に伴う錯体の電子状態の変化に興味をもち、一連の分光学的研究を行ってきた。平面性のよい錯体として(o-フェニレンビス(サリシルアルジミナト))コバルト(II) (C o Lと略記する)を対象として選び、温度、溶媒、配位子を変化して、紫外可視および<sup>1</sup>H NMRスペクトルの測定、CVと可視吸収の同時測定、レーザー励起過渡吸収の測定を行ってきた<sup>2)</sup>。その結果を解析し、ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒とした場合に、DMF 1分子が軸配位した5配位錯体(C o L・DMF)、2分子が配位した6配位錯体(C o L(DMF)<sub>2</sub>)、5配位錯体2分子からなる2量体([C o L・DMF]<sub>2</sub>)が形成されることを明らかにした。また、励起状態間のエネルギー移動の機構を検討するため、YAGレーザーの355nmと532nmを用いて過渡吸収の励起波長依存性を調べたところ、6配位錯体の過渡吸収強度には大きな変化が見られたが、5配位錯体の過渡吸収には波長依存性が見いだされなかった。軸配位子の結合は弱い、このように錯体の電子状態にかなり変化を与えていることがわかる。そこで、今回は理論的側面から電子状態を検討した。

### 2. 計算方法

Power Macintosh環境で動く価電子の半経験的計算法プログラムZINDO(3次元分子モデリングソフト, Chache system)を用いて、開殻分子のSCF-CI計算を行った。今回扱った系の原子数と原子軌道関数の数及び電子数は、C o Lで39原子、119軌道、125電子、5配位錯体で51原子、146軌道、155電子、6配位錯体で63原子、173軌道、185電子、2量体で102原子、292軌道、310電子であり、CIは被占軌道9個と空軌道9個との間の励起配置を考慮して、制限開殻HF法で計算をした。計算時間は単量体では8分から30分、2量体では40分から1時間40分程度であった。

### 3. 結果と解析

#### (1) 各分子種の紫外可視吸収

4配位錯体(C o L)は電子励起配置として、配位子内励起( $\pi\pi^*$ )配置、金属から配位子への電荷移動励起( $d\pi^*$ )配置、金属内での $dd$ 励起配置をもつ。このような大きい配位子では $d\pi^*$ 配置と $\pi\pi^*$ 配置のエネルギーは近くなり、その間の相互作用も大きくなる。4配位錯体、5配位錯体、6配位錯体について300-700nm領域で吸収スペクトルを測定すると、400nm付近の強い吸収と500-700nm付近の弱い幅の広い吸収が観測される。弱い吸収帯は錯体形成によって現れる吸収な

ので  $d\pi^*$  遷移に帰属することができ、400nmの吸収帯は  $\pi\pi^*$  遷移に帰属されている。軸配位が起こるとスペクトルに変化がみられるが、これは軸配位子の影響で  $d$  軌道のエネルギーが変化し  $d\pi^*$  配置と  $\pi\pi^*$  配置の相対的位置が変わるためと考えられる。今回の理論的計算で、このような大きい分子の吸収がどの程度再現できるかを検討してみた。

### (2) CoLの場合

錯体の構造はX線構造解析<sup>3)</sup>で報告されているものを用いた。計算したスペクトル(図1●)は、強いピークばかりで錯体特有の弱い  $d\pi^*$  吸収帯がみられない。計算における第1吸収帯は、ほぼ同じ強さの382nmと362nmのピークからなり、両者とも性格は  $d\pi^*$  遷移と  $\pi\pi^*$  遷移が相互作用し混ざったものであった。実測スペクトルのように、この2本の吸収の位置が分離し強度に差が生じなかったのは、このプログラムで  $d\pi^*$  配置と  $\pi\pi^*$  配置間の相互作用が過小評価されたためである。

コバルトイオンが配位子の平面からずれた分子構造がいくつか報告されているので<sup>4)</sup>、0.1, 0.25, 0.5Å だけずらした構造の計算結果も行った(図1)。コバルトが平面からずれると、第1および第2吸収帯は高いエネルギー側に移動することがわかる。平面分子では最高被占軌道は  $d z^2$  であるが、0.5Å ずれると  $d z x$  軌道に変わる。計算で300–500nmに現れる遷移の中の  $d\pi^*$  配置は  $d z x \rightarrow \pi^*$  であるので、大きく影響を受けピークが3本から2本になった。

### (3) 5配位錯体の場合

DMFが軸配位したコバルト(II)と類似シッフ塩基との錯体の構造解析が報告されているので<sup>5)</sup>、その構造を参考にして5配位錯体の計算を行った。CoL-O(DMF)距離を短めの2ÅとしてDMFを配置軸の周りで

回転してみたが、計算結果にほとんど影響はなかった。CoL-O距離を3.0, 2.5, 2.0Åと小さくすると、図2に見られるようにスペクトルは全体的に低エネルギー側にシフトした。5配位錯体ではコバルトを錯体平面からずらしても、4配位錯体のような大きなスペクトル変化は見られなかった。

### (4) 6配位錯体の場合

6配位錯体の構造は報告されていないので、2つのDMFが互いに90度回転した形になるように2番目のDMFを配置した。5配位錯体で確かめられたようにDMFの向きは計算結果にほとんど影響しない。Co-O距離(Å)は(2.3, 2.3)、(2.5, 2.5)、(2.3, 3.0)などについて計算した。(2.3, 2.3)の場合は最高被占軌道(HOMO)が  $d z^2$  軌道から  $\pi$  軌道へと変化した。これに伴い、HOMOへの励起である500–700nmの吸収の強度が増加する(図3)。実測のスペクトルでこの付近に吸収は見られない。図4にCo-Oが2.5の場合について5配位錯体(▽)、6配位錯体(■)を4配位錯体(●)と比較した。6配位錯体を形成すると第1吸収帯は  $d\pi^*$  性を増しながら低エネルギーにシフトしている。

### (5) dd遷移について

$dd$  遷移は非常に弱い遷移で他の吸収のある領域では存在を確かめることはできない。軸配位子の解離は  $dd$  状態を経て起こるので、配位子解離反応を論じるには  $dd$  状態の情報は重要である。6配位錯体では  $dd$  状態が5配位錯体より高エネルギーシフトし、 $d\pi^*$  状態が低エネルギーシフトしているので、この2つの状態が接近する。レーザー励起により6配位錯体の場合だけ軸配位子の解離が見られたのは、このような励起配置間相対的位置の変化に関連づけることができる。

### (6) 2量体の場合

コバルト(II)シッフ塩基錯体が結晶中で平面間隔2.25Åの2量体構造をとることが報告されている<sup>6)</sup>。今回はDMFが2.5Åで配位した5配位錯体を報告された相対位置に配置して、面間距離を2.25から3.0Åにして計算を行った。4配位、5配位錯体と比較して2.5Åの場合を図5に示したが、錯体間の相互作用による幅の広い吸収帯が低エネルギー側に現れた。

### まとめ

今回の計算結果から1)コバルトの平面からのずれは、4配位錯体の電子状態には大きな影響を与えるが、5配位、6配位錯体の電子状態にはほとんど影響を与えない、2)  $d\pi^*-\pi^*$ 相互作用はこのプログラムでは過小評価されている、ことが示された。ZINDOプログラムを用いると、拡張ヒュッケル計算しかできなかった大きな分子について、SCF-CI計算が行えるようになり、開殻分子も扱える点でこのプログラムは金属錯体に特に適している。限界を注意して利用すれば、実験結果を解析する有効な情報として活用することができる。

### 引用文献

- 1) E.C.Niederhofer, J.H.Timmins and A.E. Martell, Chem. Rev., 84,137 (1984).
- 2) Y.Ohashi and M.Nakamura, Chem. Letters, 1993,1389(1993), Bull. Chem.Soc. Japan, 67,2921(1994).
- 3) N.B.Pahor, M.Calligaris, P.Delise, G.Dodic, G.Nardin and L.Randacio, J.Chem.Soc.Dalton, 1976,2478(1976).
- 4) M.Calligaris, D.Minichelli, G.Nardin and L.Randacio, J.Chem.Soc.(A), 1970,2414(1970).
- 5) M.Calligaris, G.Nardin and L.Randacio, J.Chem.Soc(A), 1970,1069(1970).
- 6) R.DeIasi, S.L.Holt and B.Post, Inorg.Chem.,10,1498(1971).

表 1 d d 状 態 の 遷 移 エ ネ ル ギ ー

	$d_{zx} \rightarrow d_{z^2}$	$d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$
CoL	1504 nm	1280 nm	388 nm
CoL · DMF (2.5Å)	1411	1041	436
CoL (DMF) <sub>2</sub> (2.5, 2.5Å)	1246	975	463

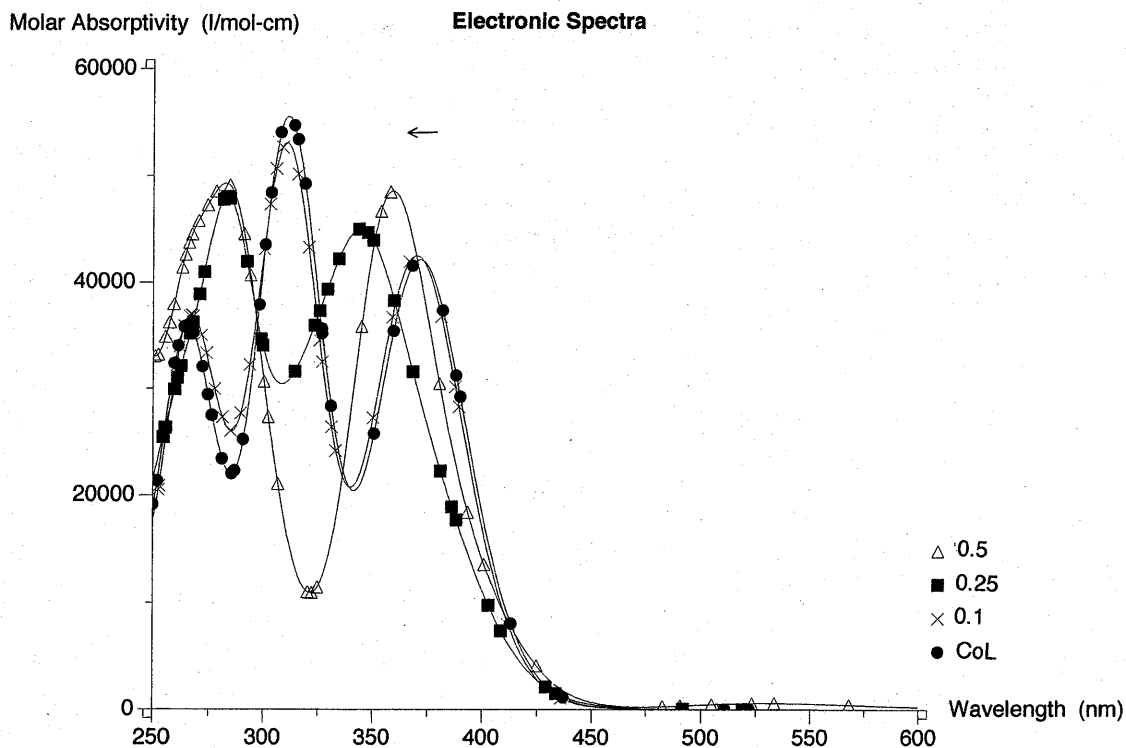


図 1 計算による 4 配位錯体の電子スペクトル；平面錯体(●)とコバルトが平面からずれた錯体(数字は Å 単位)

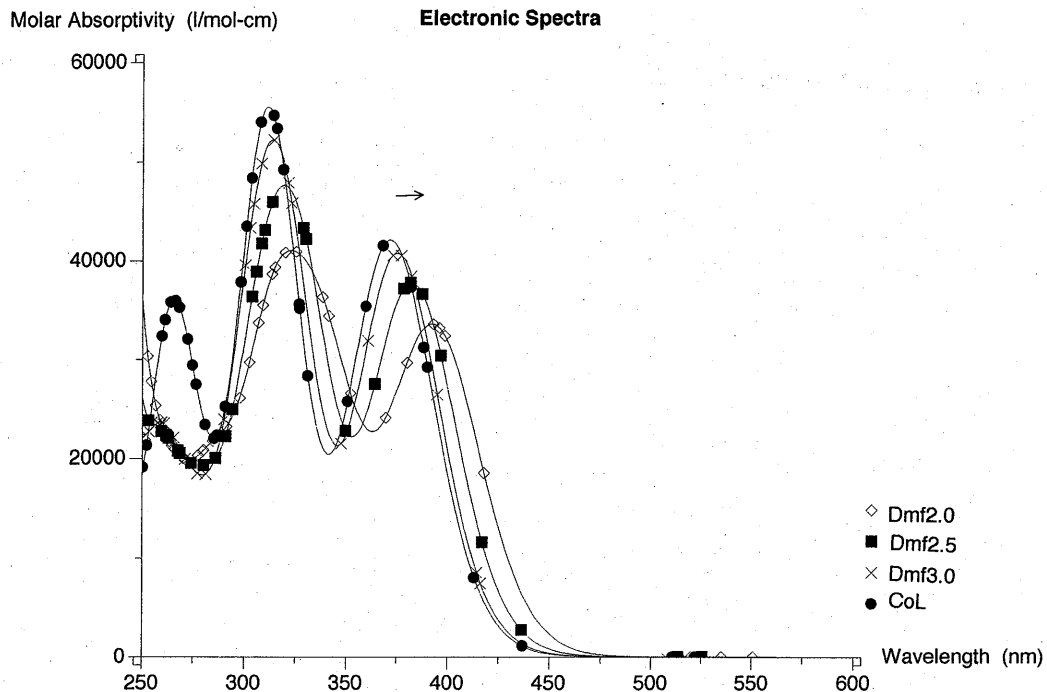


図2 計算による5配位錯体の電子スペクトル；平面4配位錯体(●)と5配位錯体(数字はC o - D M F 間距離(Å))

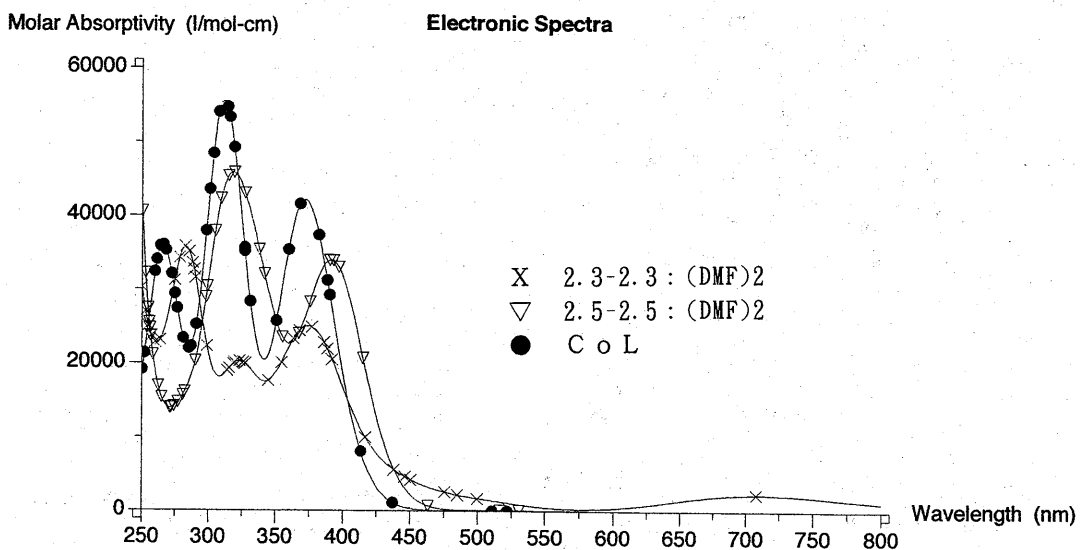


図3 計算による6配位錯体の電子スペクトル；数字はC o - D M F 間距離(Å)

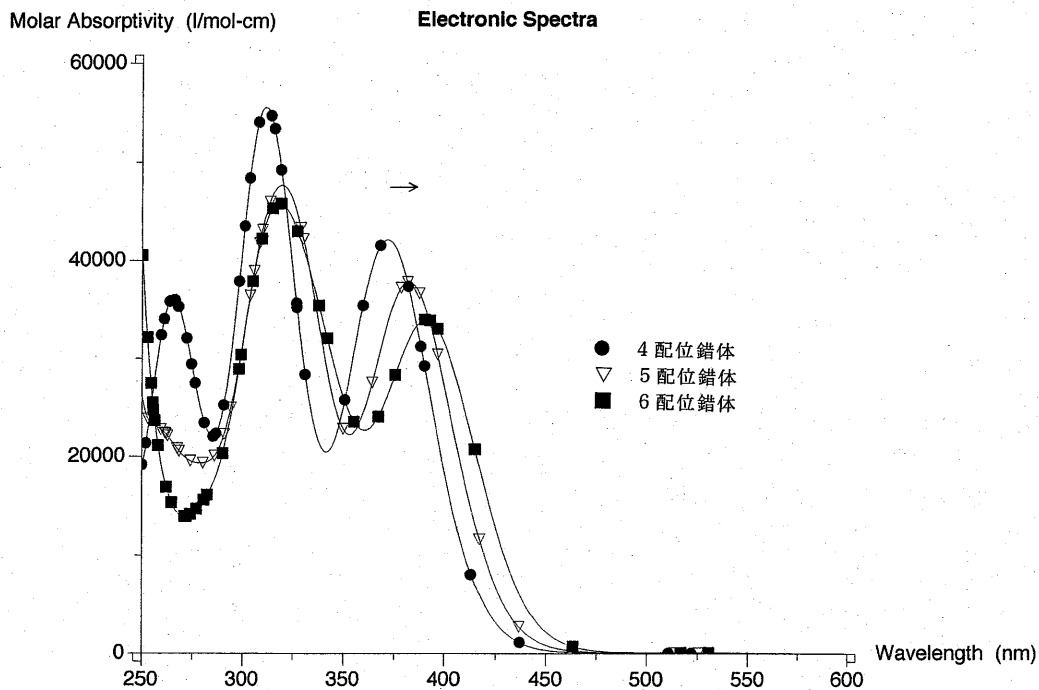


図4 計算による4配位(●), 5配位(▽), 6配位(■)錯体の電子スペクトル

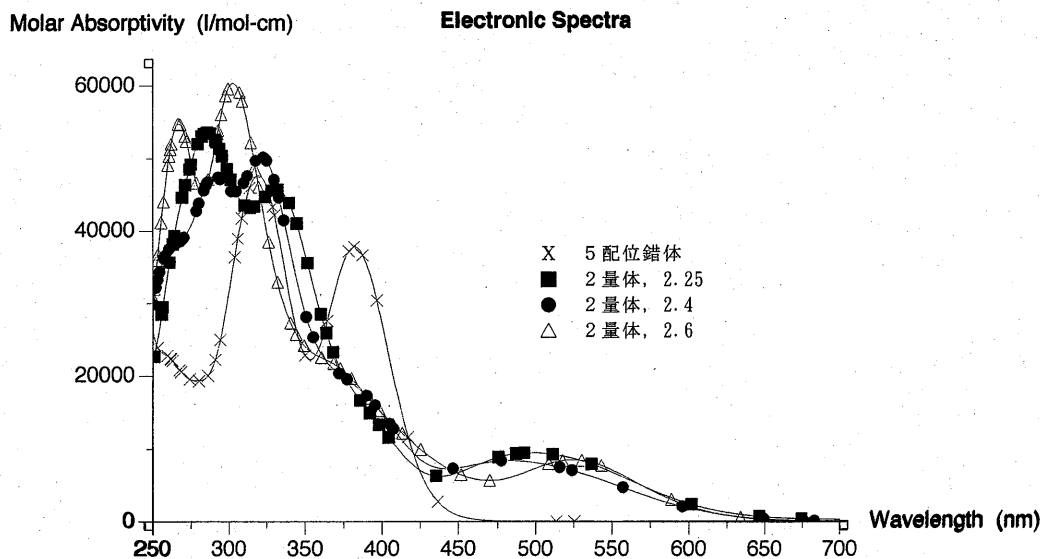


図5 計算による5配位錯体(X)及び2量体(面間隔は■:2.25, ●:2.4, △:2.6Å)