

## 3P066

### 金属錯体の結合様式と原子価に関する理論的研究 (北大院理) 平間絢也・野呂武司・中山 哲・武次徹也

【序】金属錯体については、分光学的視点から結晶場理論、配位子場理論などの金属 - 配位子間の結合に関する理論が確立されている。中心金属の  $d$  軌道の分裂エネルギーやスピン状態などはスペクトル解析から明らかになっているが、実験からは結合様式や電荷の分布は分からない。金属錯体には高い対称性を持つ化合物が非常に多く、典型的なものとしては六配位八面体型錯体および四配位四面体型錯体が知られている。本研究では、第 4 周期遷移金属を中心金属としたこれらの典型金属錯体、さらに原子価化合物として Creutz-Taube ion を対象として量子化学計算を行い、金属 - 配位子間結合の様式や電子構造を明らかにすることを目的とする。

【計算】量子化学計算手法としては UHF 法ならびに CASSCF 法を用いた。得られた波動関数、密度行列から Natural Population Analysis により各原子の電荷、結合様式を調べた。構造については、結晶構造データが存在するものについてはその構造を用い、実験データの無いものについては量子化学計算で最適化した構造を用いた。基底関数は八面体型錯体、四面体型錯体については中心金属に TZP (3 倍基底 + 分極関数)、配位に DZP (2 倍基底 + 分極関数) を用い、Creutz-Taube イオンの計算では Ru に TZP、他原子については 6-31G 基底を用いた。



図 金属錯体の構造

## 【結果】

### <六配位八面体型構造錯体>

Fe を中心金属とした八面体型構造の錯体について得られた計算結果を表 1 に示す。Fe の電子配置は、Fe(II)が $[\text{Ar}](3d)^6$ 、Fe(III)が $[\text{Ar}](3d)^5$ である。Fe(CN)<sub>6</sub> イオンは配位子が強配位子場の錯体であり、低スピン状態となる。結晶構造における Fe(CN)<sub>6</sub> イオンは、Fe が 2 価の場合、電子は  $3d(t_{2g})$  軌道に 6 個、 $3d(e_g)$  軌道に 1.3 個の電子を持つ。Fe の形式電荷は 2 であるが、計算では 0.2 と中性に近い値が得られた。Fe が 3 価の場合、 $e_g$  軌道より安定な  $t_{2g}$  軌道が SOMO(半占軌道)となり、 $3d(t_{2g})$  軌道に 5 個、 $3d(e_g)$  軌道に 1.7 個の電子を持つ。Fe の電荷は 0.7 となり、中性に近い値が得られた。全体

的に見られる傾向として、電子構造については結晶場理論で予想される  $t_{2g}$  軌道の電子数を再現しているが、Fe の電荷は中性に近い値を示した。金属 - 配位子間結合を見ると、結合に参与する軌道は Fe の  $3d(e_g)$ ,  $4s$  軌道と配位子の  $2p$  軌道であった。この結果は、配位子場理論で言われる  $sp^3d^2$  混成が結合に参与しないことを示している。Fe の  $4p$  軌道は電子数もほぼ 0 であり、金属 - 配位子間の結合に参与しないことが分かった。

一方、配位子場が弱い錯体では、電子構造として高スピン状態をとる。FeF<sub>6</sub> イオンは、中心金属が 3 価の弱配位子場の錯体である。不対電子は 5 つの  $3d$  軌道に 1 個ずつ占有され、結晶場理論で予想される  $e_g$ ,  $t_{2g}$  軌道の電子数を再現する一方で、強い結合の形成は見られなかった。

表 1 . Fe を中心金属とした六配位八面体型錯体における結合長と各原子軌道のポピュレーション

	M-L (Å)	d electron	Spin	4s	3d( $e_g$ )	3d( $t_{2g}$ )	4p	Metal charge
[Fe <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1.86	6	LS	0.47	1.34	5.93	0.01	+0.20
[Fe <sup>II</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2.21	6	LS	0.21	0.38	5.97	0.01	+1.40
[Fe <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1.41	5	LS	0.46	1.72	4.98	0.01	+0.76
[Fe <sup>III</sup> F <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1.85	5	HS	0.25	2.10	3.29	0.01	+2.26

#### <Creutz-Taube ion>

5 価の Creutz-Taube イオンは混合原子価化合物として知られており、ピラジン環により結ばれた 2 つの Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> として考えることが出来る。全体で 5 価の錯体は、Ru がそれぞれ 2 価と 3 価になる非対称な構造と、両方の Ru が 2.5 価である対称な構造が考えられる。どちらの構造が安定であるかを明らかにするために、6 つの  $4d(t_{2g})$  軌道 11 電子を活性軌道として CASSCF 計算を行ったところ、SOMO として二つの Ru に非局在化した分子軌道が得られた。この結果より、一つの電子が全体に非局在化した、両方の Ru が 2.5 価である状態をとることが示唆される。