

2004 配位化合物のd電子スピン配置記述への UHF 近似 分子軌道理論からのアプローチ 常磁性鉄錯体

○ 鈴木 哲(計算化学工房)、崎山博史(山形大理)、大嶋正人(東京工芸大工)

春季年会で報告した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ および $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ は、二座配位子のひとつを $(\text{NCS})_2$ で置換すると、反磁性から常磁性に変化する。本報告では春季年会の続報として、分子軌道理論の立場からこれら常磁性鉄錯体のd電子スピン配置について考察した。

計算および解析方法 スピンを頭わに示す波動関数を求めるために、半経験的分子軌道法パッケージScigress MO Compact ProのPM5法を用いたUHF近似構造最適化計算を行った。本報告で取り上げた鉄錯体($[\text{Fe}(\text{py})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$ 、 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$)は、いずれも6配位八面体錯体であるので、各MOの鉄原子にかかわる荷電子軌道を d^2sp^3 混成軌道に基づいて再構成した。基底電子配置におけるこれら9個の価電子軌道への α および β 電子のポピュレーションを求め、その差から不対電子数 N を見積もった。 N の値から計算された磁気モーメントと実験結果を比較・考察した。

結果と考察 $[\text{Fe}(\text{py})_6]^{2+}$ のFe原子にかかわる価電子の α および β ポピュレーションの計算結果を図1に示した。この錯体は偶数電子系であるが、鉄原子の価電子については、スピアンバランスになっていることが注目される。6個の混成軌道の電子ポピュレーションは α および β 軌道でそれぞれ等しくなっていて、混成軌道が共有結合性をもつ6配位骨格結合の形成に寄与していることを示している。

本報告で取り上げた錯体についての結果を表1に示した。上に述べた解析法で見積もられた不対電子数から計算された磁気モーメントは、常温の測定値と比較するとかなり小さいが、低温の測定値とはよく対応した結果が得られている。

表1 磁気モーメント

	N	μ / μ_B (T/K)		
		計算値	実測値	
$[\text{Fe}(\text{py})_6]^{2+}$	1.0	1.73	5.49 (300)	
$[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{NCS})_2]$	0.97	1.70	5.2 (300)	0.9-1.7 (100)
$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$	0.95	1.67	5.3-6.0 (293)	1.0-2.0 (88)

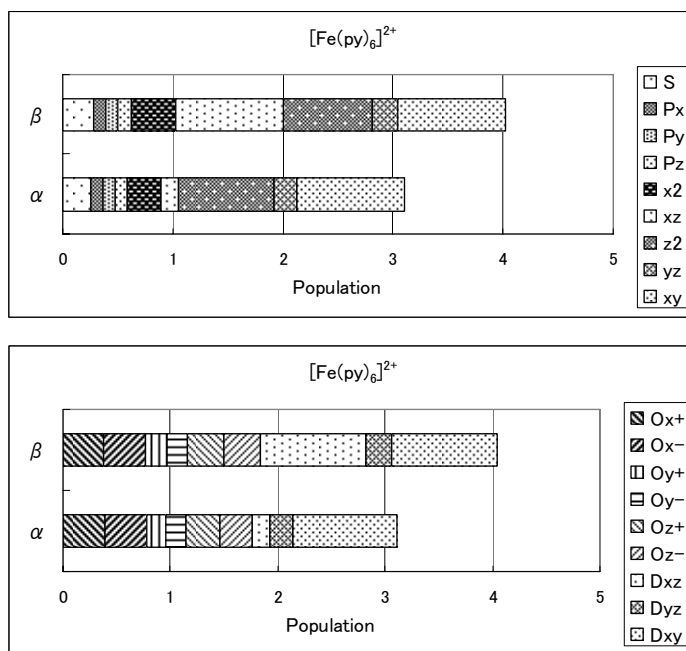


図1 鉄価電子ポピュレーション