

## Ru 三核錯体の電子状態

本田, 宏明  
九州大学大学院システム情報科学府 | 株式会社富士総合研究所

小原, 繁  
北海道教育大学釧路校化学研究室

田中, 皓  
北海道大学大学院理学研究科

<https://hdl.handle.net/2324/6071>

---

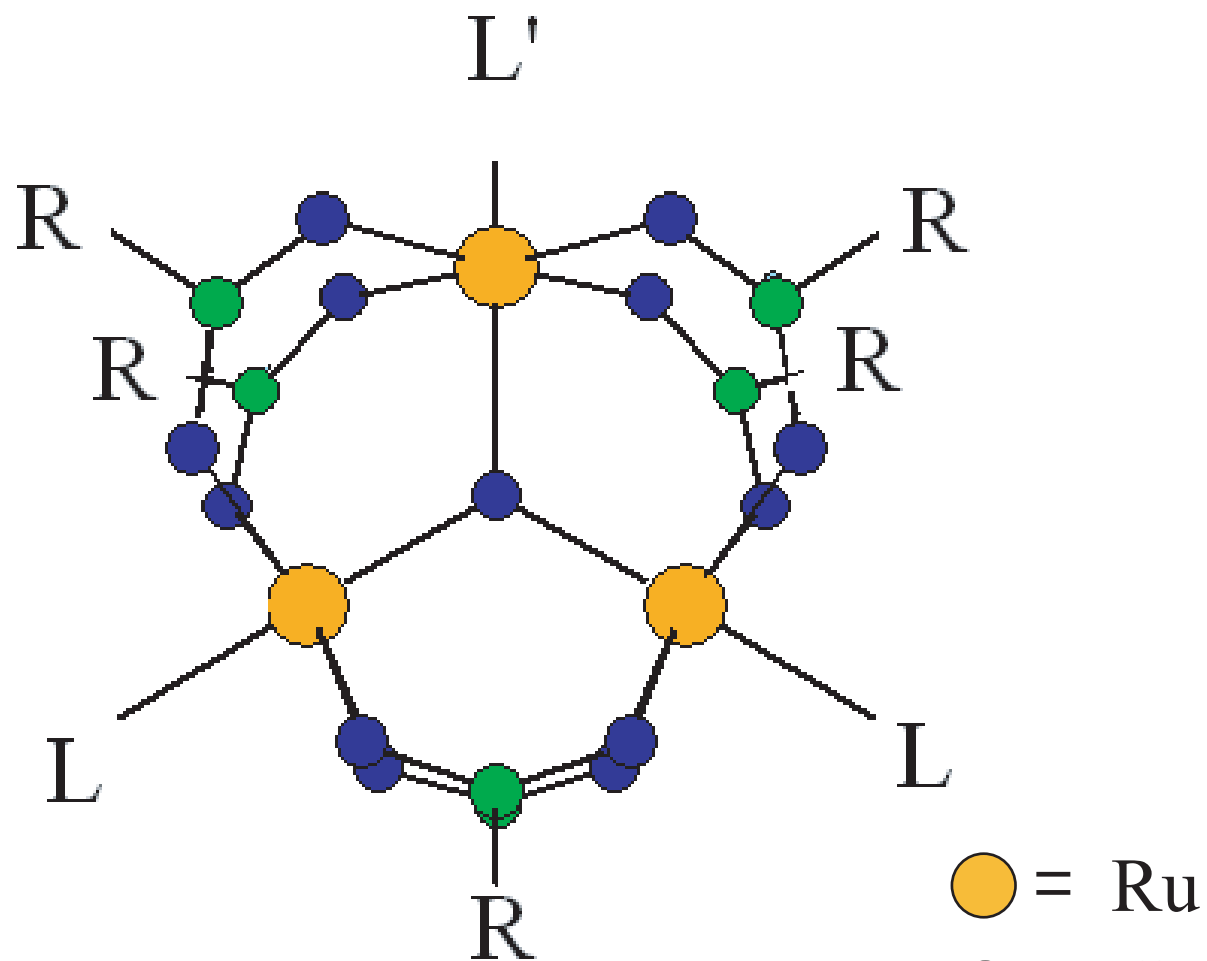
出版情報 : SLRC 論文データベース, 2003-09  
バージョン :  
権利関係 :

# Ru 三核錯体の電子状態

( 九大院シス情/富士総研,<sup>a)</sup> 北教大釧路,<sup>b)</sup> 北大院理<sup>c)</sup> )

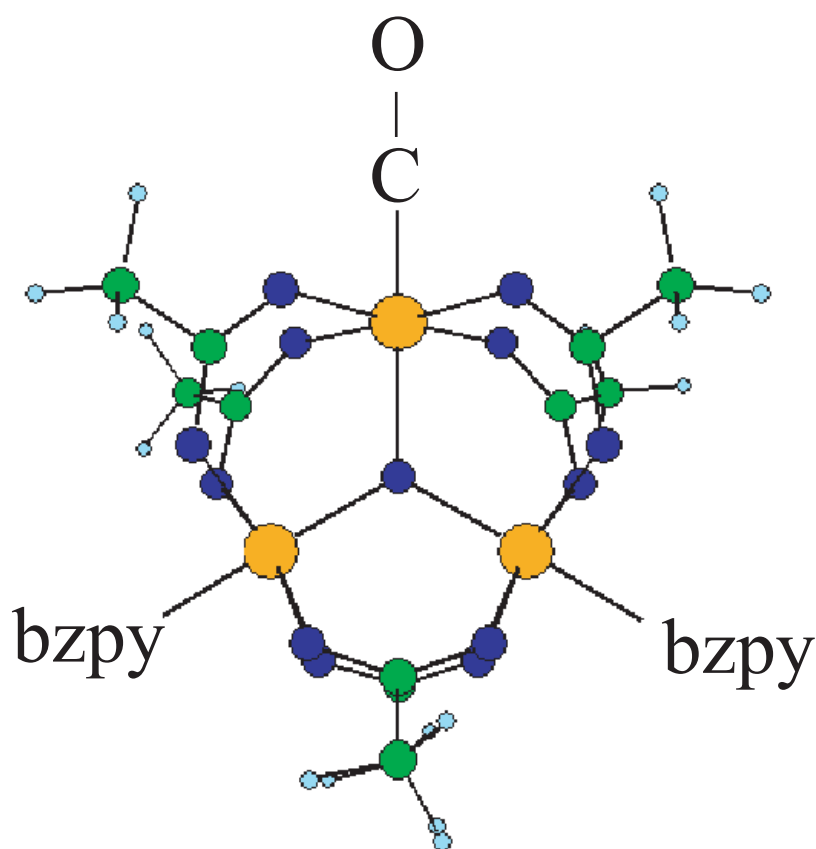
○本田宏明,<sup>a)</sup> 小原繁,<sup>b)</sup> 田中皓<sup>c)</sup>

# 【序】



- 混合原子価
- 酸化還元特性
- 超分子形成

# [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(bzpy)<sub>2</sub>CO] 錯体



- 2 電子酸化 4 電子還元のプロセス
  - Ru<sub>3</sub>-O → bzpy → bzpy → Ru<sub>3</sub>-O  
の順で還元されると予想
- 中性体から還元されるに従い、  
C-O 伸縮振動数が小さくなる
- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶媒中での 2電子還元体では、  
C-O 伸縮振動に 2 つのピーク

# 【目的】

bzpy 基を持つ Ru 三核錯体を対象とし、*ab initio* 分子軌道法により性質を調べる。

中性体, 2電子還元体

○分子構造を変化させ計算

- ・ bzpy 基の結合回転角
- ・ C-O- 伸縮振動

○電子状態

- ・ 分子内各部分の電荷の偏り
- ・ 中性体と還元体の電子状態の違い

# 【計算方法】

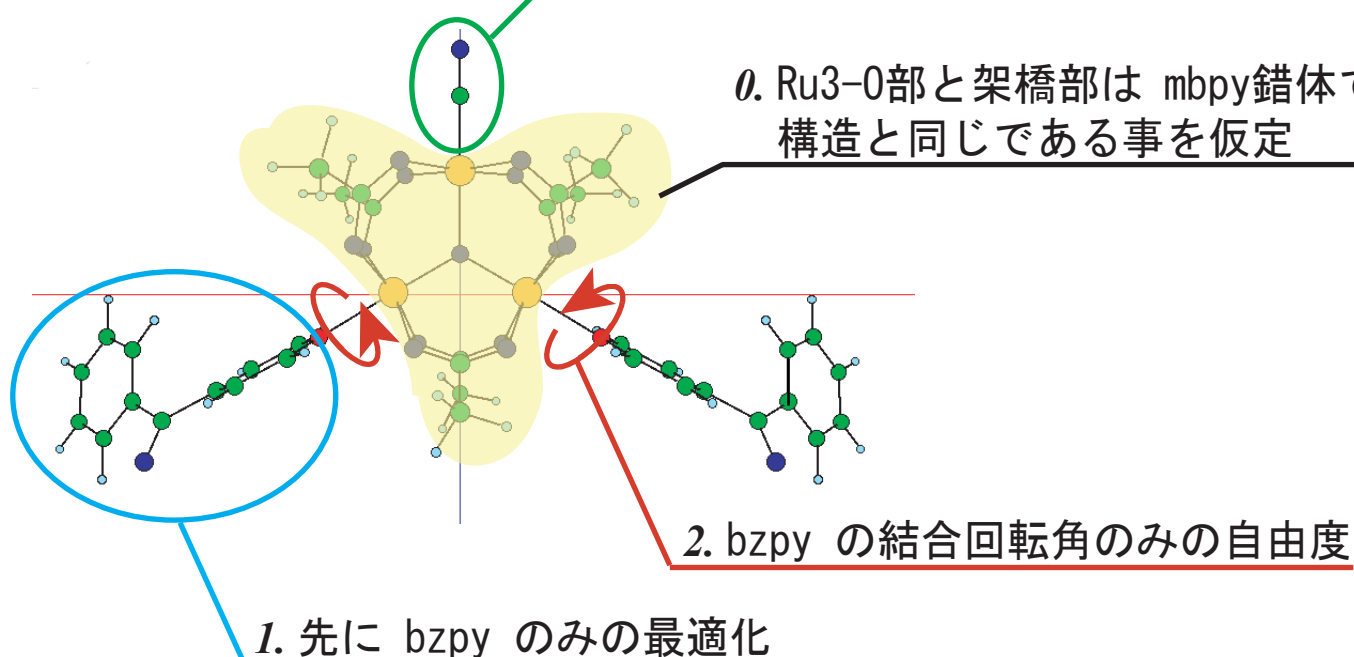
## ○全て HF-SCF 法を用いた計算

- ・ 原子価電子のみあらわな取り扱い
- ・ 内殻 有効殻ポテンシャル法
- ・ 錯体 1 分子にての計算

## ○構造を変化させる方法

3. IRスペクトルを求める際には振動

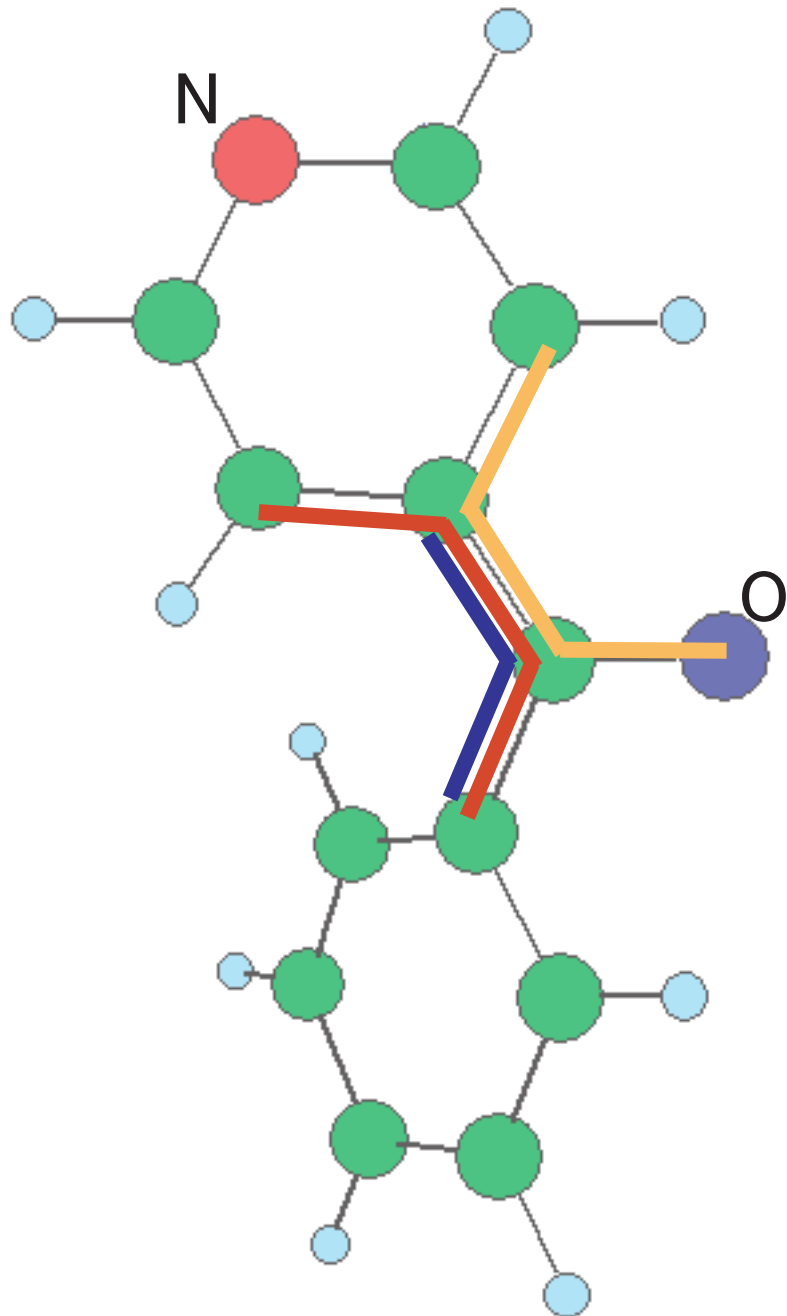
0. Ru<sub>3</sub>-O部と架橋部は mbpy錯体での構造と同じである事を仮定



1. 先に bzpy のみの最適化

2. bzpy の結合回転角のみの自由度

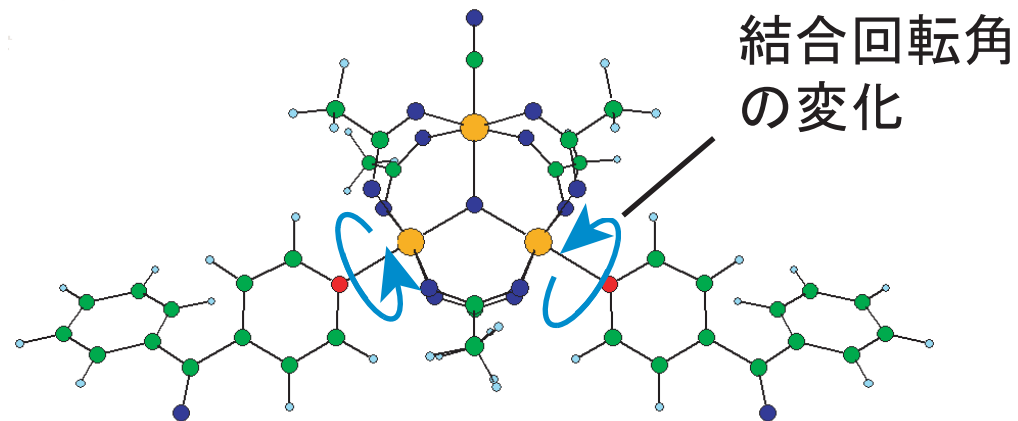
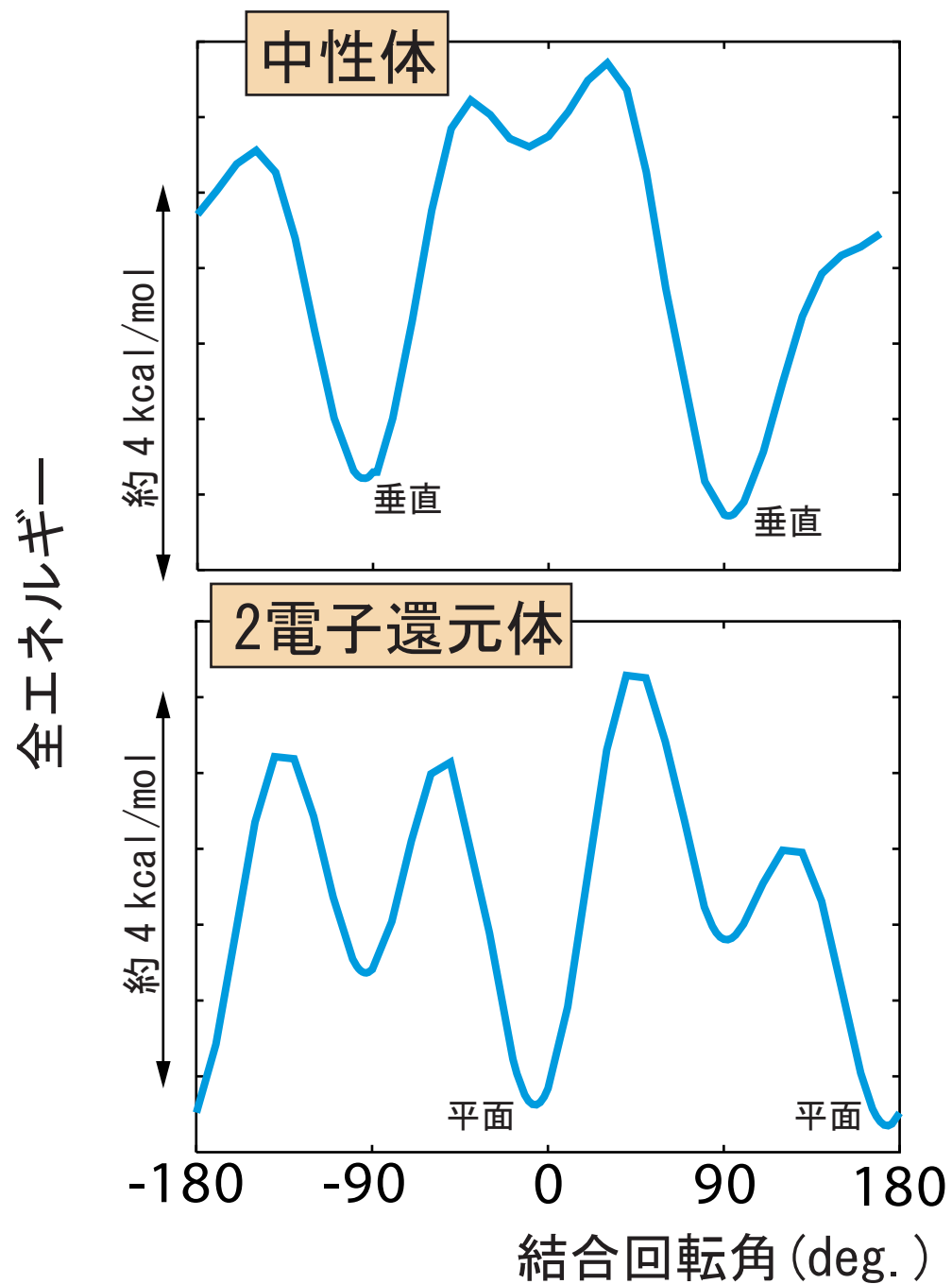
# bzpy の安定構造



	中性	-1価
角	119.0	122.4
2面角	35.2	11.2
2面角	32.3	10.4
		(より平面)

本研究では(まず最初として)  
中性体での構造を使用。

# bzpy 配位子の結合角の変化と安定性



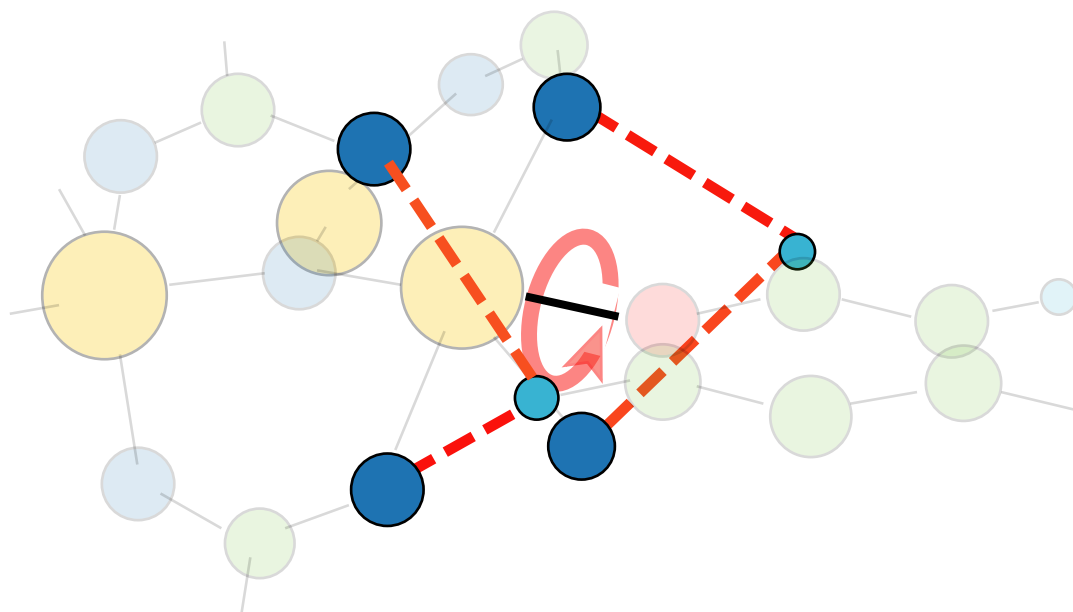
中性体 . . . 垂直構造

2電子還元体 . . . 平面構造

がそれぞれ安定。

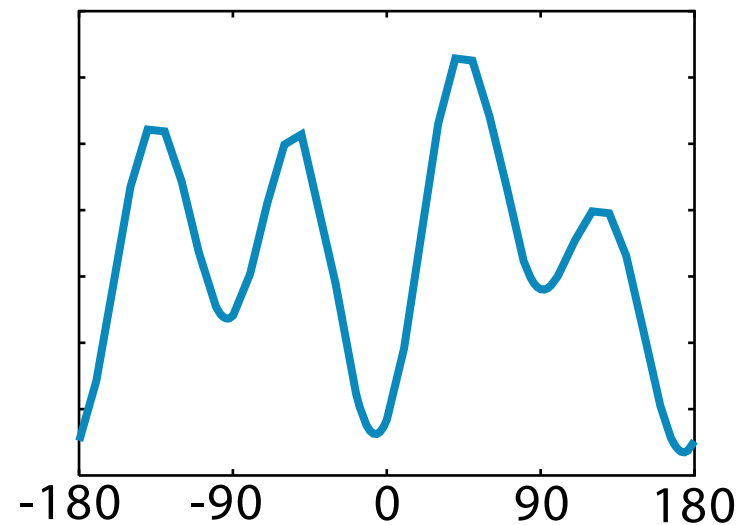


# bzpy 配位子結合の際の立体障害について



1.9 ~ 2.6 Å  
45度 ~ 垂直、平面

bzpy と 架橋配位子との立体障害

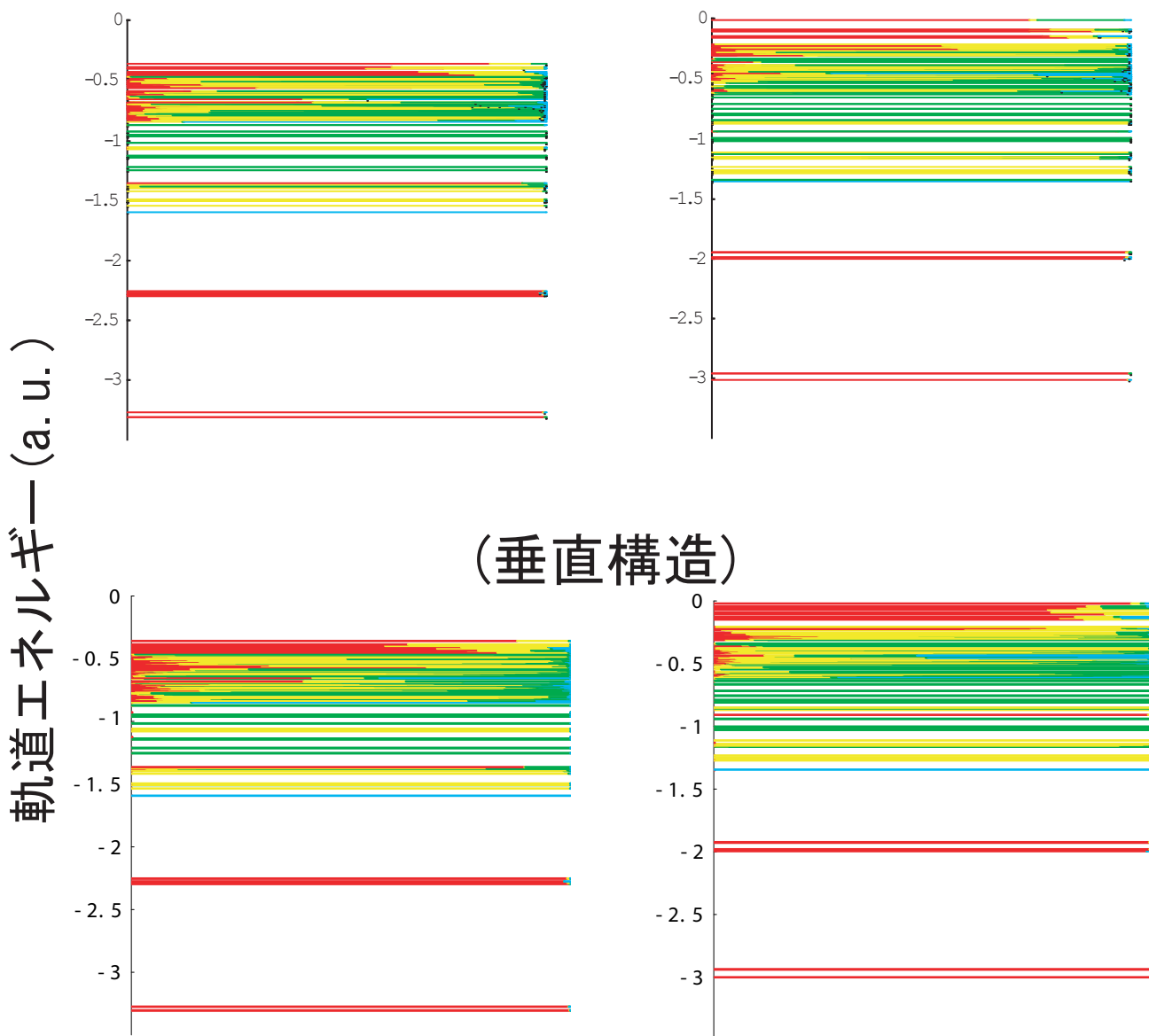


# 軌道ポピュレーション解析

(平面構造)

中性分子

2電子還元体



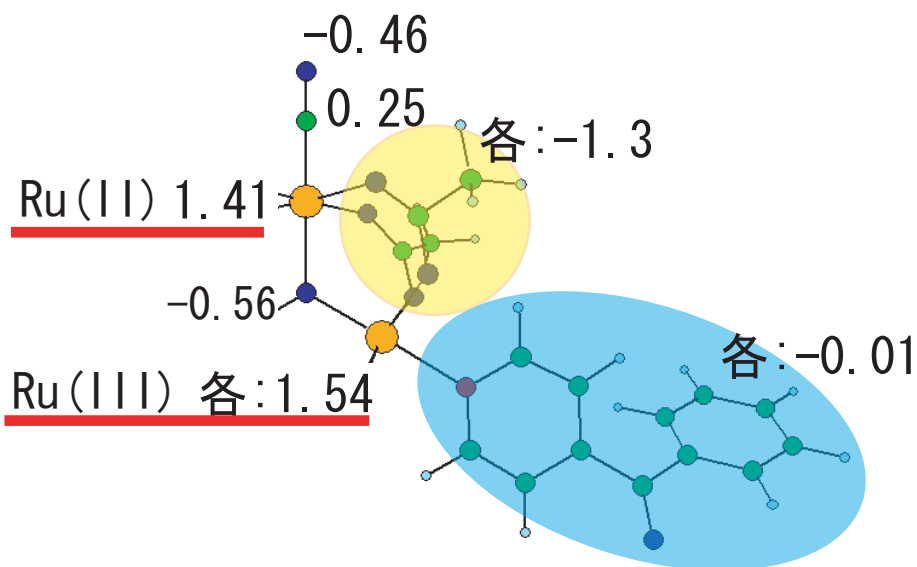
- Ru3-0 (金属コア)
- -O2CCH3 (架橋配位子)
- -bzipy (芳香族配位子)
- -CO (CO配位子)

○還元されることで軌道の再構成が起こる

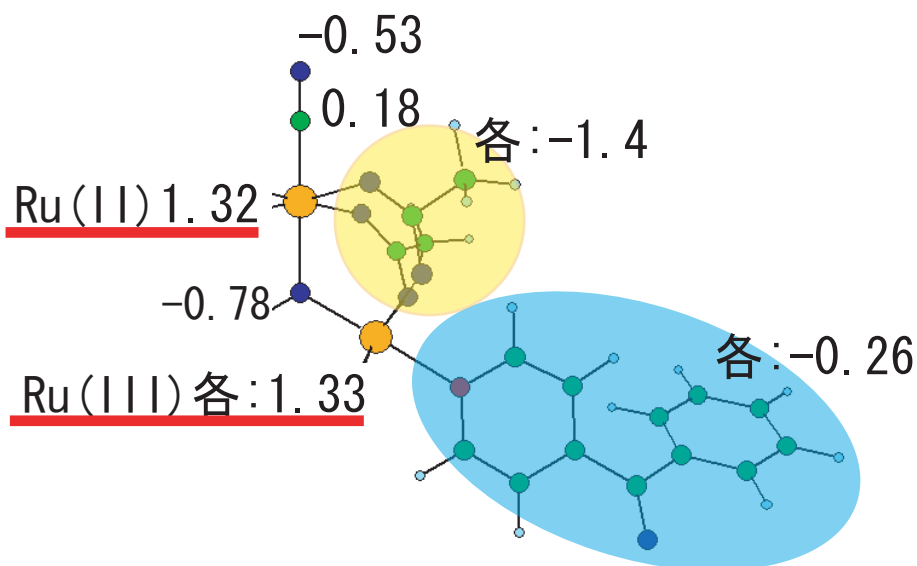
○2電子還元の場合 HOMO は非局在化している

# マリケン ポピュレーション解析による、 分子内における各部分系の電荷の偏り

## 中性体 (平面構造)



## 2電子還元体

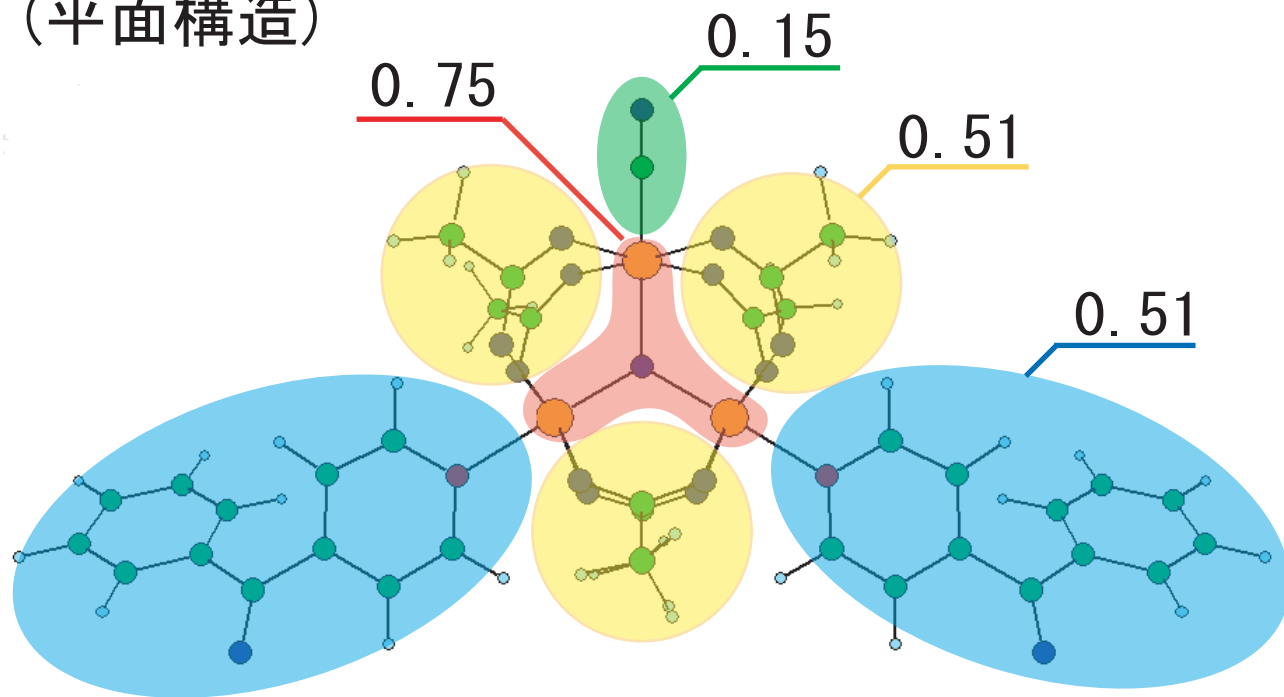


○Ru 両原子の電荷の差は  
1 電子分を大きく下回る

○垂直、平面構造ではほぼ同じ結果

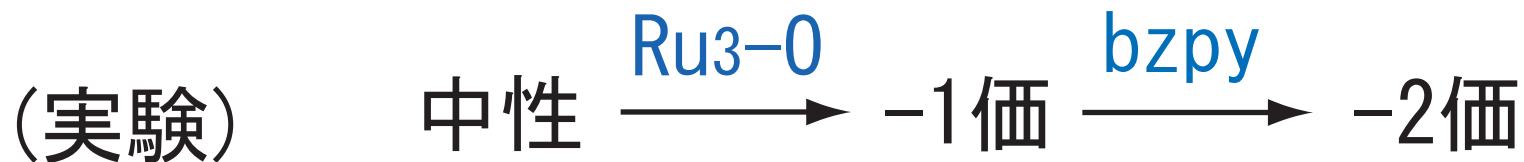
# 中性体 ⇒ 2電子還元の際の電子の増加

(平面構造)



全系に非局在化

(垂直、平面構造では  
ほぼ同じ結果)



# 分光学定数

	Ru-C (Å)	C-O (Å)	$\nu$ (CO) ( $\text{cm}^{-1}$ )
<u>中性体</u>			
平面	2.05	1.30	2210
垂直	2.05	1.30	2210
(実験) <sup>a)</sup>			1940
<u>2電子還元体</u>			
平面	1.97	1.32	2056
垂直	1.97	1.32	2056
(実験) <sup>a)</sup>			1925, 1988

○分子が還元されることで CO 伸縮振動数が減少（実験と対応）

○増加電子が一部 C-O の  $\pi^*$  の軌道の特徴を持つことを確認

<sup>a)</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶媒中での実験。田中, 他, 錯体化学討論会, 1Ac10, (2003)

## 【まとめ】

- bzpy, CO 配位子を持つ Ru 三核錯体の中性体、2電子還元体の違いについて、分子構造を変化させ理論計算をし、電子状態を調べた。
- 中性体については bzpy が 90 度傾いて結合、2電子還元体については 平面となるように結合する構造が安定となる。
- 中性体から 2電子還元される場合、分子全体に非局在化した領域に増加分の電子が占有される。
- 実験からは還元されるに従い CO 振動数が小さくなってゆくが、対応する結果が得られた。

# 【謝辞】

北海道大学大学院理学研究科  
化学専攻錯体化学研究室の

佐々木陽一 教授

阿部正明 助手

田中真衣子 DC

には、本研究を行うにあたり、  
未発表のデータを公表してくださり  
セミナーにおいて熱心で重要な議論を  
してくださいました。  
感謝致します。