

二核ニッケル(II)錯体の分子軌道計算と諸性質

○崎山 博史¹、大嶋 正人²、鈴木 哲³、西田 雄三¹¹山形大学理学部(〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12)²東京工芸大学(〒243-0297 神奈川県厚木市飯山 1583)³計算化学工房(〒448-0039 愛知県刈谷市原崎町 4-203)

【緒言】

二核ニッケル(II)構造は尿素加水分解酵素ウレアーゼの活性中心にも見られ、関連する化合物についても数十年前から盛んに研究されている。ニッケル間に働く磁氣的相互作用についても興味を持たれ、多くの研究がなされてきた。 μ -フェノキシビス(μ -カルボキシラト)二核ニッケル(II)錯体ではニッケル間に反強磁性的相互作用が働くと報告されてきたが、発表者が合成した錯体では、ニッケル間に強磁性的相互作用が見出された[文献1]。そこで今回、二核ニッケル(II)錯体の磁氣的性質や分光学的性質について考察することを目的として、種々の分子軌道計算をおこなった。

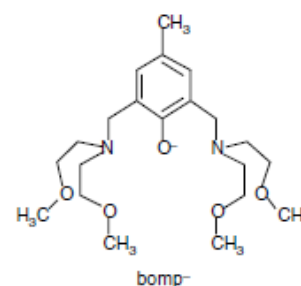


図1 二核化配位子の構造

【方法】

計算には主に Gaussian 03 を用い、DFT 計算や MP2 計算をおこなった。

【結果】

DFT 計算や MP2 計算等、合計 14 の方法で二核ニッケル(II)錯体の構造最適化を行い、X線結晶構造解析の結果と比較した。構造再現という観点では、B3LYP/LANL2DZ による結果が一番良かった。また、TD-DFT 計算によって電子スペクトルのシミュレーションを試みたが結果はおもわしくなかった。磁氣的性質について、構造最適化の結果、実際の構造をよく再現できたものは、すべて基底五重項状態を仮定したものであった。この結果はニッケル間に強磁性的相互作用が働くという事実と矛盾しない。

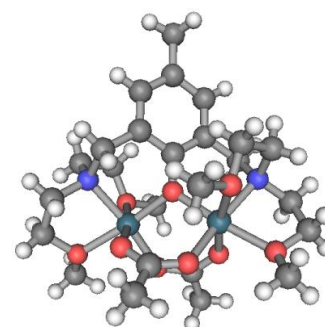


図2 X線結晶構造解析によるニッケル錯体の構造

参考文献

- 1 H. Sakiyama, T. Suzuki, K. Ono, R. Ito, Y. Watanabe, M. Yamasaki and M. Mikuriya, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 1897-1903.