

裸の二量体

仮定の  $\text{Cr}_2$ ,  $\text{Mo}_2$  について SCF- $X_\alpha$ -SW 法により調べられている<sup>2)</sup>.  $\text{Mo}$  を  $4d^5$   $5s^1$  配置,  $\text{Mo-Mo}$  距離を  $2.3 \text{ \AA}$  とする. 次の六重結合が考えられている.

$d^4-d^4$  の  $\text{Mo}_2^{4+}$  の MO レベル (SCF- $X_\alpha$ -SW 法による) を図 12.1 に示す. この順は軌道重なり大きさ  $\sigma > \pi > \delta$  の順から予想できる.  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  の四重結合になる.  $\text{Mo}_2$  の場合は, この図にさらに  $5s-5s$  の作る  $\sigma_g$  (結合性), と残りの  $\delta_g$  軌道に 2 電子ずつ加わる. その結果  $1\sigma^2 1\pi_u^4 1\delta_g^4 2\sigma_g^2$  の六重結合を作るのである.

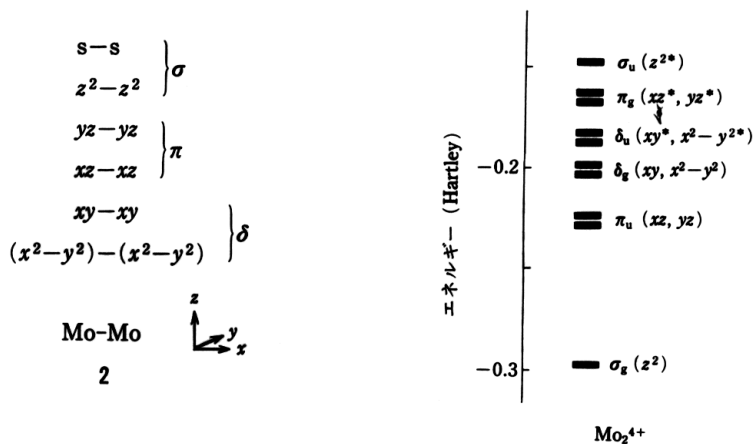


図 12.1  $\text{Mo}_2^{4+}$  のエネルギーレベル (SCF- $X_\alpha$ -SW 法による計算)  $\text{Mo-Mo} : 2.9 \text{ \AA}$

なお  $\text{Mo}_2^{4+}$  では  $\delta_g$  は二重に縮退していて, 基底状態では  $S=1$  のスピン状態が予期される.  $\text{Mo}_2$  はもちろんのこと,  $\text{Mo}_2^{4+}$  もいわば円筒状の結合が作られていてその多重結合にもかかわらず  $\text{M-M}$  軸のまわりの回転の障壁はほとんどないとみてよからう. しかし実験的に証明することはできない. 次に配位子がある場合をみるがそのとき  $\delta$  結合の縮重が解けることに注目して頂きたい. また計算による平衡距離 (最適距離) が  $\text{Mo}_2^{4+}$  より  $\text{Mo}_2$  のほうが短いことに注意されたい. この点については再び後に触れる.

$\text{M}_2\text{X}_8^{n-}$  型二量体

$\text{M-M}$  四重結合を持つとされ, かつ非架橋の二核錯体には  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ ,  $\text{Re}_2\text{Cl}_6\text{L}_2$  ( $\text{L}=\text{PR}_3$ ),  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ ,  $\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_8^{4-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{L}_4$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{L}=\text{PR}_3$ , あるいは  $\text{R}_2\text{S}$ ) などの 1(c) 型構造のものと比較的少数ながら  $\text{Re}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$  や,  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2^{4-}$  などの 1(d) 型構造のものもある. いずれも  $d^4-d^4$  二量体である.

$\text{M}_2\text{L}_8$  の MO を  $\text{C}_{4v}$   $\text{ML}_4$  フラグメントから組み立てる. このフラグメントのフロンティア軌道 (8章の1参照) のレベル順はそのピラミッド化率および  $\text{L}$  の性質によって変わる.  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{4-}$  の構造 3 が示すように  $\text{ReCl}_4$  フラグメントは少しピラミッド化 ( $\theta=104^\circ$ ) している. (中略)

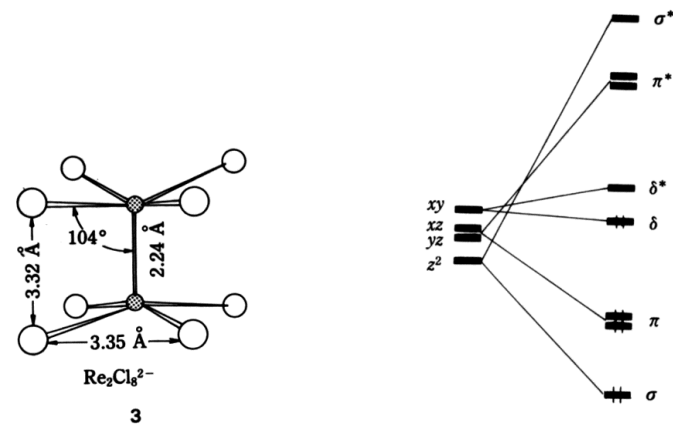


図 12.2  $D_{4h}$   $\text{M}_2\text{X}_8$  の  $\text{M-M}$  結合部分の定性的な MO レベル ( $d^4-d^4$  の例)

定性的な  $\text{M}_2\text{X}_8$  の MO を図 12.2 に示すが, 図 12.1 と本質的な相違はない. ただ  $\text{M}_2\text{X}_8$  のほうがより  $\pi$  結合が有効であること, 全体として MO レベルが広がることなどが目立つ.

homo の  $\delta$  と lomo の  $\delta^*$  のギャップは小さく ( $19,000 \text{ cm}^{-1}$  程度), 低温 ( $3.7 \text{ K}$ ) で吸収スペクトルを測ると  $\text{M-M}$  の振動構造が現われる (図 12.3).

$d^4-d^4$  二量体が eclipsed 構造をとる主原因は  $\delta$  結合である.  $\delta$  結合のみが角度依存性. しかし  $\text{M-M}$  結合には  $\pi$  や  $\sigma$  結合ほど貢献しない. したがって eclipsed と staggered 形とのエネルギー差は小さい.