Fe(II)TPP, Fe(III)OEP(2-Melm)ClO₄の電子分布解析

(東工大工材研、ニューヨーク州立大バッファロー校*) ○田中清明, P. Coppens*

(Tetraphenylporphinato)iron(II)(FeTPPと略す)とBis(2-Methylimidazole)(octa-ethyleneporphinato)iron(III) Perchlorate(FeOEP(2-Melm)ClO₄と略す)中の電子密度分布を、Multipole Refinement法を用いて解析したので報告する。FeTPPは、 $S = 1$ の中間スピン錯体であり¹⁾ FeOEP(2-Melm)ClO₄は、 $S = 5/2$ の高スピン錯体である。FeTPPの基底状態については、メスバウアースペクトル、ESR、磁化率等の測定及び理論的研究により、³A_{2g}, ³B_{2g}, ³E_g等の電子配置が提案され、明確な結論は下されていない。従って、X線回折法による電子分布の直接観測は、極めて重要な意義を持つと考えられる。

FeTPP結晶は空気中で不安定である為、厚さ0.1mmのキャピラリーに封入し、 $\theta < 65^\circ$ の範囲で13161個の反射強度を、120 Kで測定した。キャピラリーと結晶による吸収の補正を行った後、最少二乗法により解析した。続いてプログラムMOLLYを用いて、Multipole Refinementを行った。FeTPP結晶は対称心を持たないので、Multipole Refinementの結果得られた位相を付加した観測構造因子と、球対称原子を仮定して計算した構造因子との差を係数とするフーリエ合成を行った(図1)。各結合上に結合電子及びFe-N結合上にN原子の孤立電子対が観測され、測定結果が充分信頼できる事が分かる。Fe原子の周囲には d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ 軌道の上に各山と谷が存在する。z軸方向のD合成図では(d_{xz} , d_{yz})及び d_{z^2} 軌道の上に大きな山が見つかったが、これは典型的な中間スピン錯体である鉄(II)フタロシアニンの解析結果(Copens & Li, 投稿中)と異なる。得られた基底状態の電子配置は、

$(d_{xz}, d_{yz})^{2.81} (d_{xy})^{1.23} (d_{z^2})^{1.23}$
 $(d_{x^2-y^2})^{0.36}$ でありObara等²⁾の理論値に近い。FeOEP(2-Melm)ClO₄結晶の場合は、120 Kで19956個の反射強度を測定した。D合成図上のFe原子の周辺には殆んどピークは存在せず、高スピン状態に近い事が確認できた。電子配置は $(d_{xz}, d_{yz})^{2.19} (d_{xy})^{1.23} (d_{z^2})^{1.41}$
 $(d_{x^2-y^2})^{1.05}$ であった。

- 1) Collman, J. P., Hoard, J. L., Kim, N., Lang, G. and Reed, C. A. (1975) J. Am. Chem. Soc., **97**, 2676.
 2) Obara, S. and Kashiwagi, H. (1982) J. Chem. Phys., **77**, 3155.

図1. ポルフィリン面上でのD合成図
 等高線は0.05 eÅ⁻³毎