

アクチニド系化合物における 分子軌道法に関する研究(Ⅱ)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1996年3月

名古屋大学

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

アクチニド系化合物における分子軌道法に関する研究 (II)

巽 和行*

要 旨

最近、化学現象をより論理的に捉え、理論に基づく指導原理のもとで研究を進めることが一般化している。その推進役を担ってきたのが分子軌道法で、コンピューターの急速な進歩および計算方法論の改良と相俟って、重原子を含むより複雑な化合物に対する理論研究が可能となってきた。一方、アクチニド核種やランタニド核種含む高レベル廃液の再処理技術開発や核燃料開発には莫大な資金、労力、時間が費やされてきたが、その成果はまだ満足できるものではない。特に、資源小国である我が国においては、外国の技術に頼らない独自の方法論の開発を行ない、この分野における先導的な役割を担うことが望まれる。しかし、従来の実験のみに頼る試行錯誤的研究方法では経済的および社会的制限が強くなろう。核燃料リサイクルの基礎研究において、積極的に理論化学および計算化学の手法を導入する試みに挑戦するのが本研究プロジェクトで、原子力基盤技術としての理論計算化学を構築することを目的とする。

昨年度にこのプロジェクトを開始し、拡張ヒュッケル型分子軌道計算のフォーマリズムの設定と、計算に必要なパラメータの決定を行なった。その際、アクチニドなどの重い原子で重要な相対論効果について特に注意を払った。正確な相対論的Dirac-FockとDirac-Slater原子軌道関数を基に、f遷移金属原子パラメータを系統的に決定した。また、簡単なモデル錯体 $UH_6(2-)$ と $ThH_6(2-)$ の試行計算を行なった。2年目にあたる1995年度では、実際に単離されている $U(C_5H_5)_2(CONMe_2)_2$ や $U(C_5H_5)_2(pyrazolate)_2$ などの有機アクチニド錯体の計算を行ない、我々のフォーマリズムが複雑なf遷移金属錯体に対して、十分に有効であることを明らかにした。

本報告は、巽和行が動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：070 D0124

事業団担当部課名：東海事業所 核燃料技術開発部先端技術開発室 小田 好博

*：名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

Molecular Orbital Studies on Actinide Compounds and Related Elements (II)

Kazuyuki Tatsumi*

Abstract

Recently theory in chemistry and theory-based chemical experiments become more and more popular. This is owing to the improvement of computer performance and molecular orbital methods, which allows us to carry out theoretical calculations of large molecules containing heavy elements. On the other hand, development of technology for treatment of high-level spent fuel from unclear reactors have demanded enormous amounts of money and time, and yet outcomes obtained therefrom are unsatisfactory. Traditionally the research in this field has been based on trial-and-error procedures which will face, sooner or later, economic and social problems, because financial resources are limited and because the public consent will be more difficult to obtain.

The aim of this project is to apply theory to the nuclear research and to open a new methodology to solve problems arising from nuclear wastes. Last fiscal year, we determined a new set of extended Hückel parameters for calculations of actinide and lanthanide complexes. This year we applied the method successfully to a series of organoactinide complexes such as $M(\eta^5\text{-C}_5\text{M}_5)_4$ ($M=\text{Th,U}$), $U((\eta^5\text{-C}_5\text{M}_5)_2(\eta^2\text{-COCH}_3)_2)$ and $U((\eta^5\text{-C}_5\text{M}_5)_2(\eta^2\text{-pyrazolate})_2)$. Our calculation were proved to be effective in reproducing the geometries and to give clues in understanding electronic structures and bonding of the actinide complexes.

Work performed by Kazuyuki Tatsumi under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Nuclear Fuel Cycle Development Division

*: Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University

目 次

1 研究目的	1
2 研究方法	2
3 研究結果	4
(3.1) $U(\eta^5-C_5H_5)_4$ と $Th(\eta^5-C_5H_5)_4$ の擬相対論分子軌道計算	4
(3.2) $U(\eta^5-C_5H_5)_2$ と $Th(\eta^5-C_5H_5)_2$ フラグメントの 擬相対論分子軌道計算	6
(3.3) 20 電子系アクチニド $M(\eta^5-C_5H_5)_2X_2$ 錯体の分子軌道解析	11
まとめ	17

1 研究目的

本研究は昨年度からの継続研究である。これまでの動力炉・核燃料開発事業団の膨大な開発研究で得られたアクチニド元素の再処理技術および核燃料製造技術の経験を生かしつつ、量子化学的側面よりアクチニドおよびランタニド化学を解明し、原子力基盤技術としての計算機化学を確立することを本プロジェクトの目的とする。

本研究の必要性および計画立案の背景は以下のとおりである（再掲）。核燃料リサイクル過程で生ずる高レベル廃液中には、アクチニド核種を含む多数の金属イオンが含有されている。その再処理技術開発、核燃料開発においてはこれら多種類の金属イオンの選択的抽出、分離を可能にする従来手段の改良とともに新手法の発見が欠かせない。ところが、ウランや超ウラン元素を取り扱う実験研究においては、環境的および社会的な制約が大きく、また、試行錯誤を繰り返すことにより莫大な時間と資金を費やす。資源を持たない日本における将来のエネルギー問題を解決するには核開発はやはり欠かせないであろうが、従来の研究方法のみでは経済的財政的制限による外部圧力は強まるばかりであると思われる。

最近の化学の進歩は、化合物の性質や複雑な反応性を理論的に解釈し、合理的または合目的に研究を進めることを可能にしている。経験的知識はもちろん重要であるが、より論理的に化学現象を捉え、理論に基づく新しい指導原理のもとで研究を進めることが基礎化学のみならず応用化学の分野でも一般化している。このような観点から、核燃料リサイクルの基礎研究においても、積極的に理論化学および計算化学の手法を用いた方法を加える必要がある。

アクチニド元素は周期表の最下部に位置しているため電子数が多く、またf軌道の取り扱いも必要なため、その電子状態計算は複雑で困難なものとなる。昨年度は

- 1) アクチニド化合物を取り扱う理論計算手法を探索する。その第一候補である拡張ヒュッケル型分子軌道法に基づく計算を行なうために必要なフォーマリズムの設定と計算パラメーターの決定を行なった。
- 2) 重元素であるアクチニドの電子状態を調べるために重要な相対論効果の影響を検討し、実際に拡張ヒュッケル計算に相対論効果を導入する方法論について

検討した。

- 3) 核燃料問題、特に再処理技術開発等にはアクチニド元素とランタニド元素の分離が必要になる場合がある。そのため、拡張ヒュッケル型分子軌道計算手段のランタニド元素化合物への展開と、必要な計算パラメーターの決定を行なった。

本年度は上記の成果を踏まえ、幾つかのアクチニド錯体の電子状態と結合について検討を加え、満足な結果を得ることができた。

2 研究方法

本研究では複雑なアクチニド化合物とそれに密接に関連したランタニド化合物の理論計算を可能にする、比較的簡便な拡張ヒュッケル法を用いる。具体的には、f軌道まで計算が可能な拡張ヒュッケル分子軌道計算プログラム("spdf"と呼ぶ)、アクチニドと配位子結合の電荷の片よりを調整するためのSCC (Self-Consistent-Charge) 手順を組み込んだ拡張ヒュッケル分子軌道計算プログラム("ite-spdf"と呼ぶ)、そして、スピン-軌道相互作用を含めた拡張ヒュッケル分子軌道計算プログラム("REX"と呼ぶ)を用いる。"spdf"と"ite-spdf"は本研究者によって開発されたもので、後者はPekka Pyykkoによって開発されたものを本研究室で改良した(昨年度に完成させた)。これらはFORTRAN77言語で書かれており、計算機には名古屋大学理学部化学科無機化学グループ所有のDEC3000ワークステーションおよび新しく導入したIBM-RISKシステム/6000(model 3CT)を使用した。

拡張ヒュッケル分子軌道計算法の長所および限界を以下に示す。

<長所>

a) 計算の容易さ

拡張ヒュッケル法のハミルトニアンは一電子演算子で近似するため、二電子積分項を評価する必要がなく、多くの電子をからなる重いアクチニド原子の化合物でも比較的少数のパラメーターを決めるだけで計算ができる。

b) 相対論効果導入の容易さ

Dirac式であらわされる相対論ハミルトニアンを一電子演算子で近似すると、拡張ヒュッケル分子軌道論を相対論的に取り扱うことができる。スピン-軌道相互作用も、分子軌道のレベルで取り込むことも可能となる。その結果、アクチニド化合物の化学特性に対する相対論的取り扱いの必要性の有無を簡単に判定できる。

c) 複雑な多原子分子の計算が可能

計算方法が簡略化されているので、重原子を含む複雑な多原子分子でも計算時間が短く、通常のワークステーションでも計算が可能である。また、軌道相互作用の考え方を適用し、アクチニド結合の様子を知る目的には、拡張ヒュッケル法は最適である。

<短所>

a) 定量的計算精度の悪さ

二電子積分項が明確な形で含まれていないため、どうしてもエネルギーなどの計算精度には限界がある。角度変化に対してはかなりの信頼性があるが、距離変化に対する構造最適化は難しい。後者については、重なり稠度 (overlap population) の指標を多用することによって、ある程度の問題点の克服は可能である。

b) スペクトルデータの再現が困難

二電子積分項がないため、電子励起やイオン化電位のスペクトル実験データの再現性が悪い。特にスピン状態の違いによる電子特性の差を求めることには不可能である。ただし、工夫すれば拡張ヒュッケルで分子軌道を得たあとで、二電子積分からの寄与を形式で取り込むことは可能かも知れない。

3 研究結果

(3.1) $U(\eta^5-C_5H_5)_4$ と $Th(\eta^5-C_5H_5)_4$ の擬相対論分子軌道計算

ペンタメチルシクロペンタジエニルが4個アクチニドに η^5 -配位した錯体は、代表的な有機金属型アクチニド錯体である。アクチニドの酸化数はこの場合も4価である。4個の $\eta^5-C_5H_5$ が単原子に結合できるのはアクチニドだけで、原子のイオン半径がかなり大きいことを示唆する。ただし、かさ高い配位子のため、 $M(\eta^5-C_5H_5)_4$ の合成は低収率である。我々のパラメータが有機金属型アクチニド錯体にどの程度適用できるのかを調べる目的で、 $U(\eta^5-C_5H_5)_4$ と $Th(\eta^5-C_5H_5)_4$ の拡張ヒュッケル型擬相対論分子軌道計算を行なった。

ペンタメチルシクロペンタジエニル環の中心と金属原子との距離を2.55 Åとし、分子全体でD_{2d}対称の構造を採用した。SCC過程には5f, 6d軌道のみを含め、その他の軌道はDirac-Fock原子軌道準位をそのまま一定とした。SCC計算後の拡張ヒュッケルのクーロン積分値 (H_{ii}) を表1に示す。

表1 $U(\eta^5-C_5H_5)_4$ と $Th(\eta^5-C_5H_5)_4$ の擬相対論SCC計算によって得られたクーロン積分の値 (eV)

	[Th]	[U]
7s	-5.39	-5.50
6d	-10.11	-9.19
5f	-9.64	-10.62
6p	-27.83	-30.03

$U(\eta^5-C_5H_5)_4$ の高準位占有分子軌道の軌道エネルギーと各軌道のアクチニド成分を表2に、 $Th(\eta^5-C_5H_5)_4$ の分子軌道を表3に示す。 $U(\eta^5-C_5H_5)_4$ の最高被占軌道は高準位のe軌道で90% U 5f軌道で占められていることを示す。ウラン4価が f^2 電子配置であることと対応する。それより低準位の軌道、および $Th(\eta^5-C_5H_5)_4$ の軌道はすべて $\eta^5-C_5H_5$ の π 軌道を主成分とし、それにアクチニド軌道が結合性に

混ざる。U(η^5 -C₅H₅)₄ と Th(η^5 -C₅H₅)₄ のどちらの場合も、高準位の a₂ と e 軌道へは 5f 軌道の寄与が大きく、低準位の b₁ と a₁ では 6d 軌道の寄与が大きい。ただし、表にあげた分子軌道よりもさらに低い準位で、7s, 6d の寄与があるので、これらの表だけでアクチニドの原子価軌道の寄与の強さを比較することはできない。

表中の括弧内に示した数字は、同じ錯体に対して行なわれた X α -SW 分子軌道計算の結果である。X α -SW 計算では軌道準位が高めに算出されるので、我々の拡張ヒュッケル計算の軌道準位との比較はできない。しかし、分子軌道準位の順序とアクチニド成分の大きさは見事に一致している。擬相対論的拡張ヒュッケル法そのものと、我々が決めた計算パラメータが十分に信頼できるものであることを示している。

表 2 U(η^5 -C₅H₅)₄ の高準位占有分子軌道

Comparison between the EH Orbitals and the X α -SW Orbitals of Cp₄U (D_{2d})

MO	energy, eV	% metal contribution		
		5f	6d	7p
e	-10.63(-3.47)	90(86)	2(3)	
a ₂	-11.97(-5.03)	22(23)		
e	-12.04(-5.05)	22(23)		
b ₂	-12.37(-5.74)	2(1)	6(8)	3(2)
e	-12.39(-5.77)	2(1)	6(8)	3(2)
b ₁	-12.60(-6.26)		11(17)	
a ₁	-12.61(-6.28)		11(17)	

The e orbitals are the HOMO.

The numbers in parentheses are those obtained from the X α -SW calculations. B. E. Bursten(1985)

表3 $\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4$ の高準位占有分子軌道Comparison between the EH Orbitals and the X_α -SW Orbitals of Cp_4Th (D_{2d})

MO	energy, eV	% metal contribution		
		5f	6d	7p
a2	-11.94(-4.98)	15(14)		
e	-12.01(-5.00)	15(14)		
b2	-12.42(-5.85)	1(1)	7(8)	4(2)
e	-12.43(-5.88)	1(1)	7(8)	3(2)
b1	-12.76(-6.50)		13(17)	
a1	-12.77(-6.53)		14(17)	

The a2 orbital is the HOMO.

The numbers in parentheses are those obtained from the X_α -SW calculations. B. E. Bursten(1985)

(3.2) $\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ と $\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ フラグメントの擬相対論分子軌道計算

最近、屈曲メタロセン骨格をもつ有機アクチニド錯体は盛んに研究がなされており、幾つかの重要な反応が見いだされている。例えば、屈曲ウラノセンおよびトロノセン（ビス-シクロオクタテトラエン錯体の同名の俗称と混同しないように注意）のジアルキル錯体 Cp^*_2UR_2 および $\text{Cp}^*_2\text{ThR}_2$ （ただし $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ）は一酸化炭素（CO）と素早く反応し、COがM-R結合に挿入したアシル錯体を与える。

図1に示したように、CO 1分子と反応した場合はモノアシル錯体 $\text{Cp}^*_2\text{MR}(\text{COR})$ ($\text{M} = \text{U}, \text{Th}$) が得られる。この錯体のアシル基は η^2 型に配位子している。このような構造は類似 d 遷移金属錯体 $\text{CpM}_2\text{R}(\text{COR})$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) でも見られ、特にアクチニドに特異な構造ではない。ところが、 CO_2 分子がM-R結合に挿入したビスアシル錯体 $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{COR})_2$ ($\text{M} = \text{U}, \text{Th}$) でもアシル基は η^2 型配位構造をとる。こ

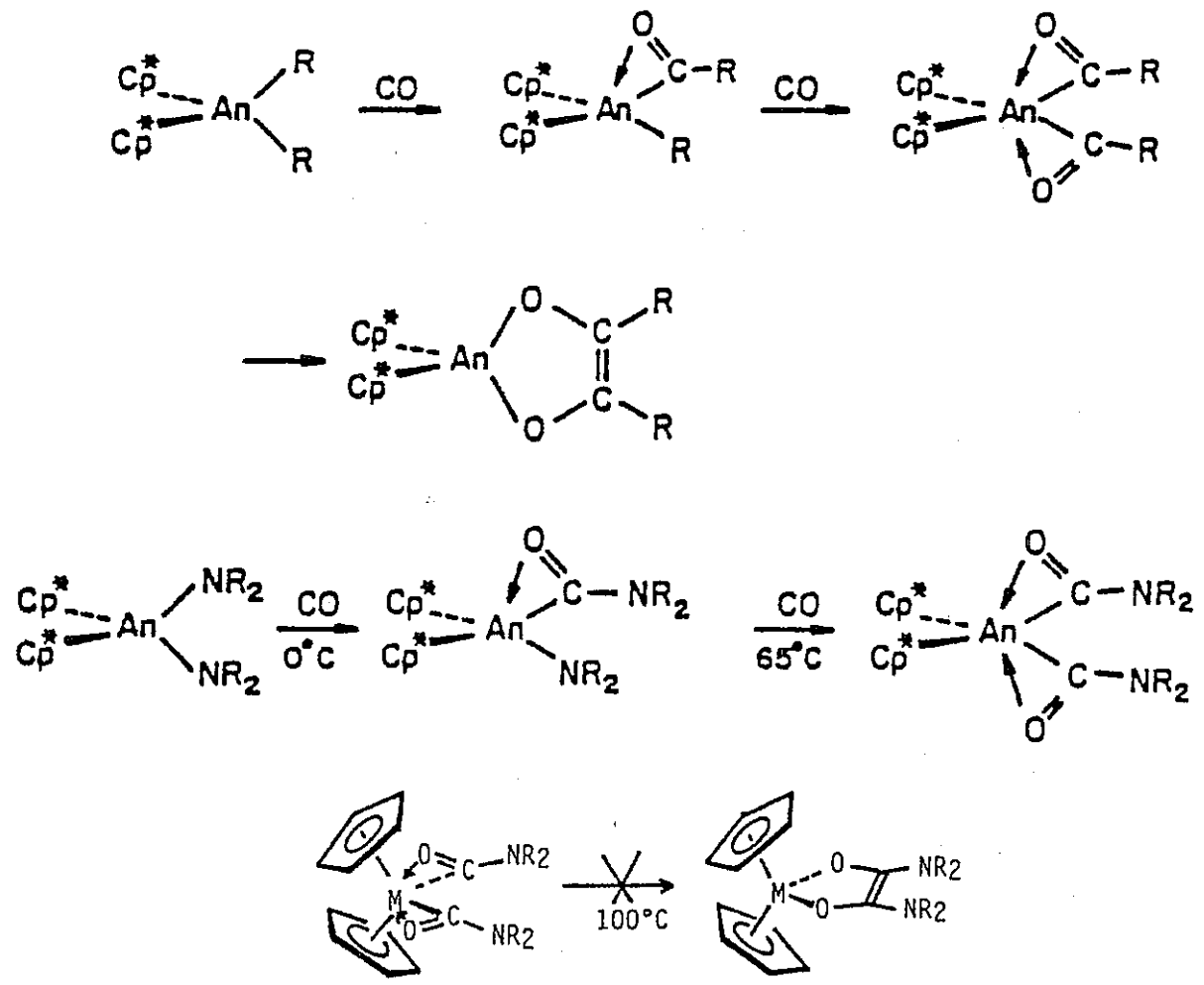
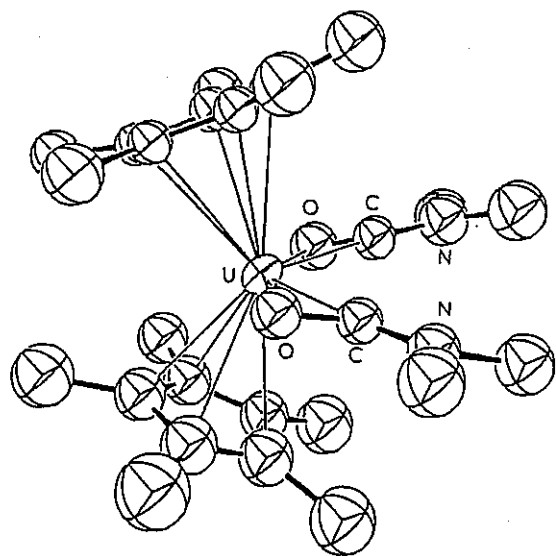


図1. ウラノセン-アルキル錯体およびトロノセン-アルキル錯体の金属-炭素結合
 への一酸化炭素挿入反応

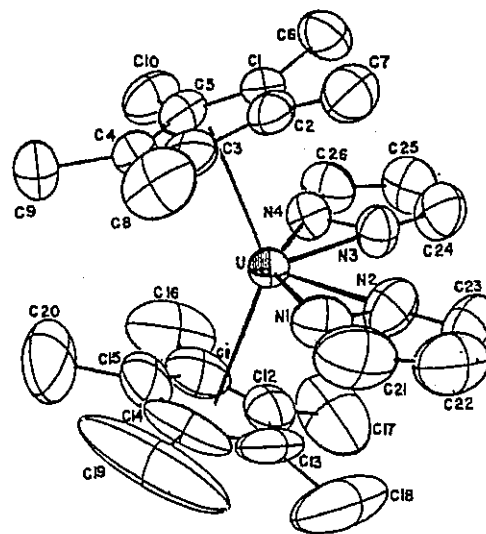
の錯体は容易に炭素-炭素カップリング反応をおこし、エンジオラート錯体になる。興味深いことに、 $\text{Cp}^*_2\text{M}(\eta^2\text{-COR})_2$ ($\text{M}=\text{U}, \text{Th}$)は20電子錯体で、類似d遷移金属化合物では存在できない。すなわち、d遷移金属では18電子系 $\text{Cp}^*_2\text{M}(\eta^2\text{-COR})(\eta^1\text{-COR})$ 構造となり、両方のアシル基が η^2 -配位することはできない。R=NR₂ (アミド基)の場合にCO挿入したビスカルバモイル錯体 $\text{Cp}^*_2\text{U}(\eta^2\text{-CONR}_2)_2$ のx線構造解析がなされており(図2左)、アクチニドでは確かに20電子構造でも安定(空気湿気には不安定)に存在できることが確かめられている。この電子状態とアクチニドで20電子構造をとれる原因について検討した。

その結果は次章に述べることにし、ここではまず、これら錯体の共通骨格である屈曲メタロセンの分子軌道を Cp_2U および Cp_2Th (ただし $\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)をモデルとして計算した。図3にそのフロンティア軌道を示す。ウランやトリウムの原子価軌道は6d, 5f, 7s, 7pでこれらが図中央のシクロペンタジエニル軌道と相互作用する。 Cp_2M のf軌道はあまり結合に関与せず、7個のf軌道由来の分子軌道はほぼそのままのエネルギー順位で残る。重要な相互作用はアクチニド6d軌道とおこり、 $3a_1, 3b_2, 4a_1, 4b_1, 3a_2$ 分子軌道が得られる。これらの軌道にはアクチニド7s, 7pが混成してくる。7s, 7p軌道は別のシクロペンタジエニル軌道とも強く相互作用する。

屈曲形 Cp_2U および Cp_2Th の $3a_1, 3b_2, 4a_1, 4b_1, 3a_2$ 分子軌道の中で、低エネルギー順位の $3a_1, 3b_2, 4a_1$ は Cp_2M を二分する赤道面上に拡がり、配位子RやCORとの結合に関与する。これらの分子軌道は類似d遷移金属の Cp_2M フラグメントでも存在し、同様に赤道面から結合する配位子と相互作用する。アクチニド錯体における $3a_1, 3b_2, 4a_1$ 軌道の特長は、それらの空間的拡がり大きいことで、類似d遷移金属の Cp_2M 軌道とは少し異なった相互作用形態をとることをすでに明らかにした。幾つかの屈曲メタロセン型アクチニド錯体で、その違いの重要性を見いだしているが、その詳細はここでは省く。



F.J.Fagan, J.M.Manriquez, S.H.Vollmer, C.S.Day,
V.W.Day, and T.J.Marks (1981)



C.W.Eigenbrot, Jr and K.N.Raymond (1982)

図2. 20電子系有機アクチニド錯体 $\text{Cp}^*\text{U}(\eta^2\text{-OCNR}_2)_2$ および $\text{Cp}^*\text{U}(\eta^2\text{-pyrazolate})_2$ の構造

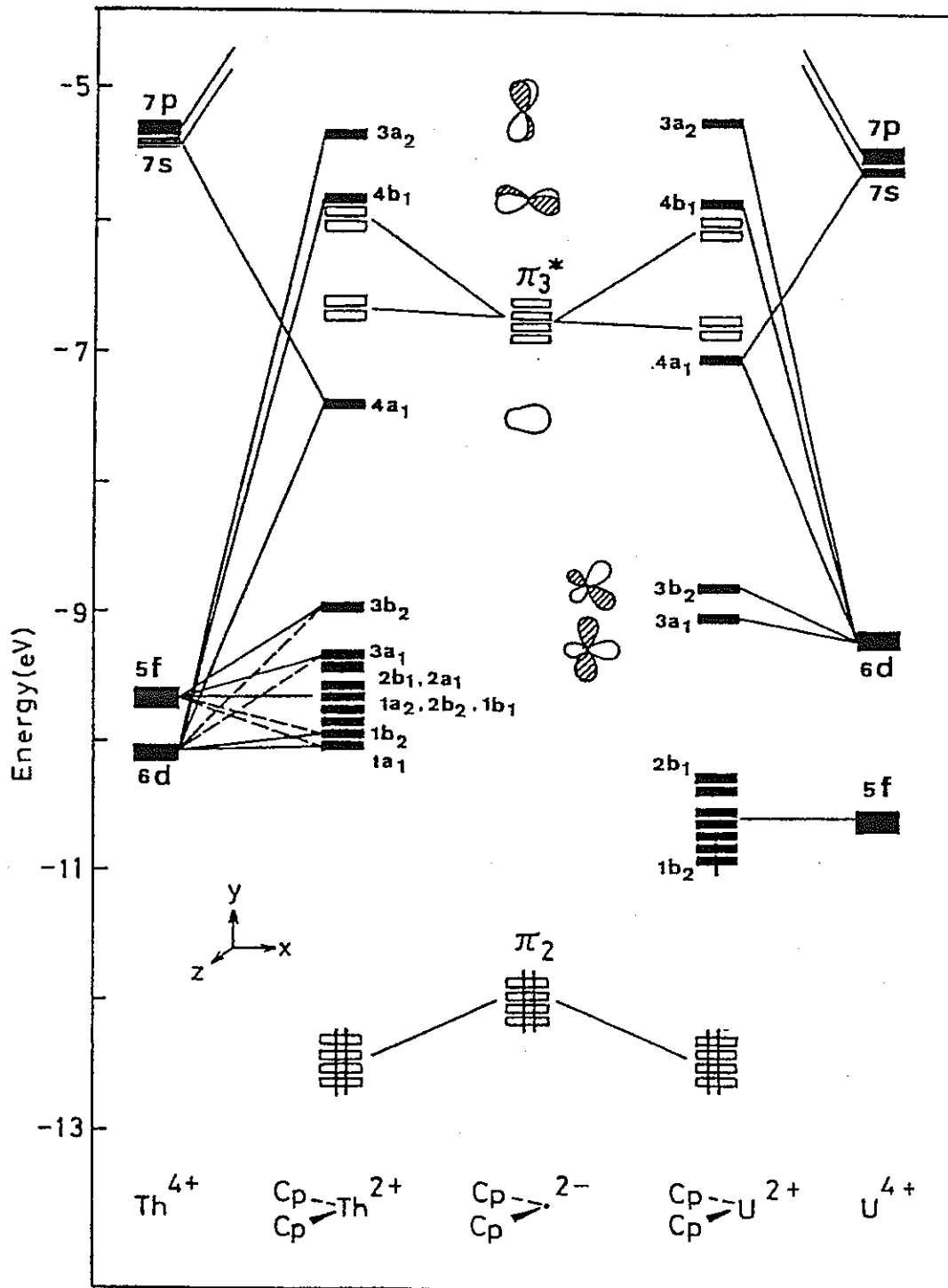


図3. 屈曲形 Cp_2Th および Cp_2U フラグメントのフロンティア分子軌道

(3.3) 20電子系アクチニド $M(\eta^5-C_5H_5)_2X_2$ 錯体の分子軌道解析ビスアシル錯体

$Cp^*M(COR)_2$ 型アクチニド錯体の擬相対論分子軌道計算はすでに行なっている。ここでは、20電子系ビス(η^2 -アシル)構造がアクチニド錯体で安定に存在する原因を調べる目的で、 $Cp_2U(COCH_3)_2$ と $Cp_2Ti(COCH_3)_2$ の結合状態を比較する。両錯体に対して一方のアシル基を η^2 -配位構造に固定し、他方のアシル基のM-C-C角 α とC-M-C角 $\beta+45^\circ$ を変化させ、ポテンシャル面を求めた。結果を図4にまとめる。

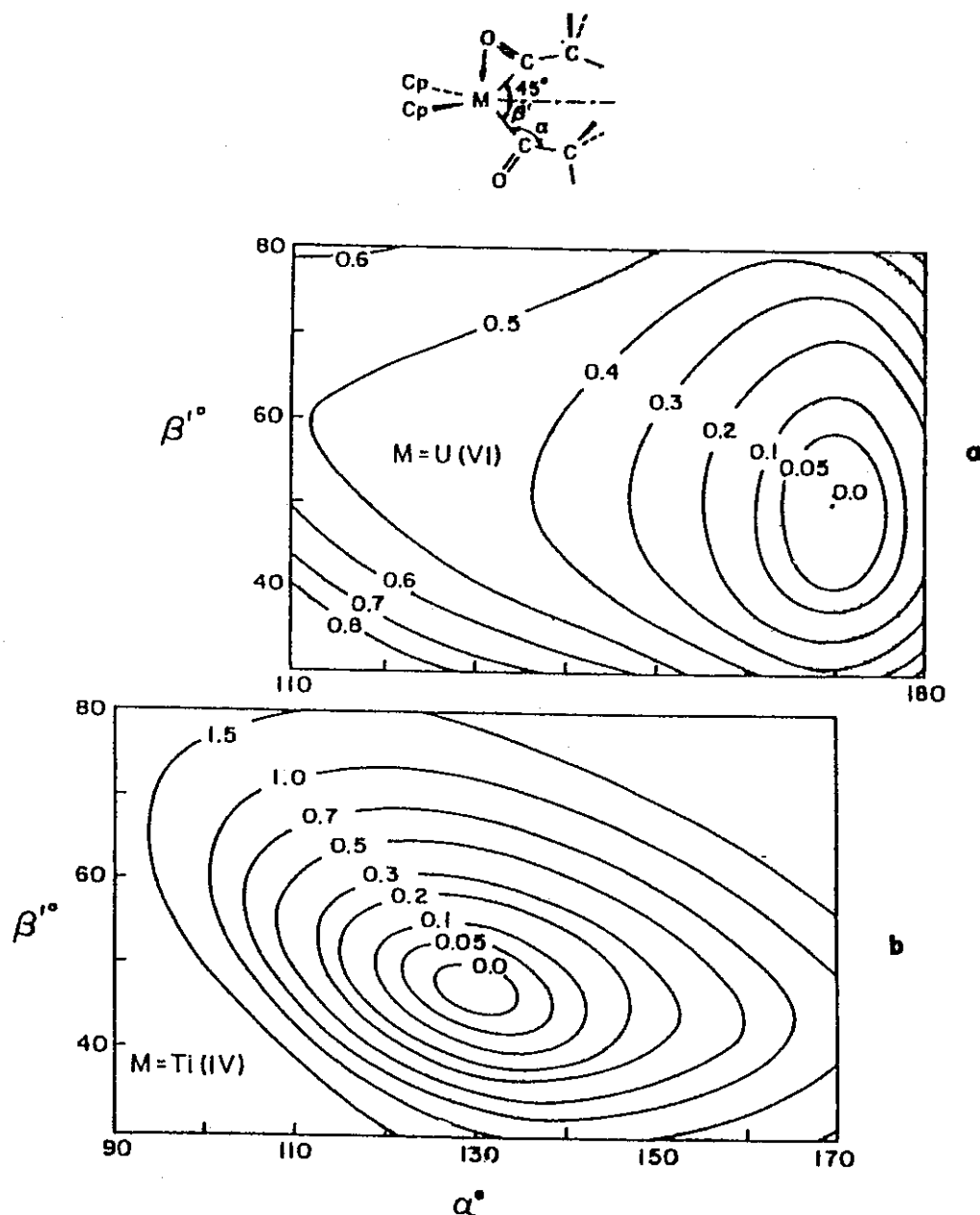


図4. $Cp_2U(COCH_3)_2$ と $Cp_2Ti(COCH_3)_2$ のポテンシャル面。M-C-C角 α とC-M-C角 β を変数とし、等高線はeV単位で示してある

両方のアシル基が η^1 -配位するビス(η^1 -アシル)構造よりも(η^1 -アシル)(η^2 -アシル)構造の方がより安定であることはすでに確かめてある。

図4上部に示した $\text{Cp}_2\text{U}(\text{COCH}_3)_2$ のポテンシャル面ではエネルギー極小点が $\alpha = 170^\circ$ にあり、ビス(η^2 -アシル)構造が安定であることが我々の計算でも確かめられた。一方、 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{COCH}_3)_2$ の場合は $\alpha = 130^\circ$ に極小点をもち、(η^1 -アシル)(η^2 -アシル)構造の方を好む。d遷移金属のチタン錯体ではビス(η^2 -アシル)構造が明らかに不利である。その理由を考察する。

アシル基には主に炭素原子上の供与性s軌道からなる n_- と酸素原子上の孤立電子対からなる n_+ のフロンティア分子軌道がある。アシル分子面内にある n_- 軌道には酸素孤立電子対軌道が反結合的に少し混ざり、 π^* 軌道様になる。同じくアシル分子面内にある n_+ 軌道には酸素孤立電子対軌道が結合的に混入する。2分子のアシル基からは $n_- + n_-$, $n_- - n_-$, $n_+ + n_+$, $n_+ - n_+$ の分子軌道が生じる(図5参照)。アシル基をアニオン性配位子とするとこれらの軌道はすべて電子に占有されてお

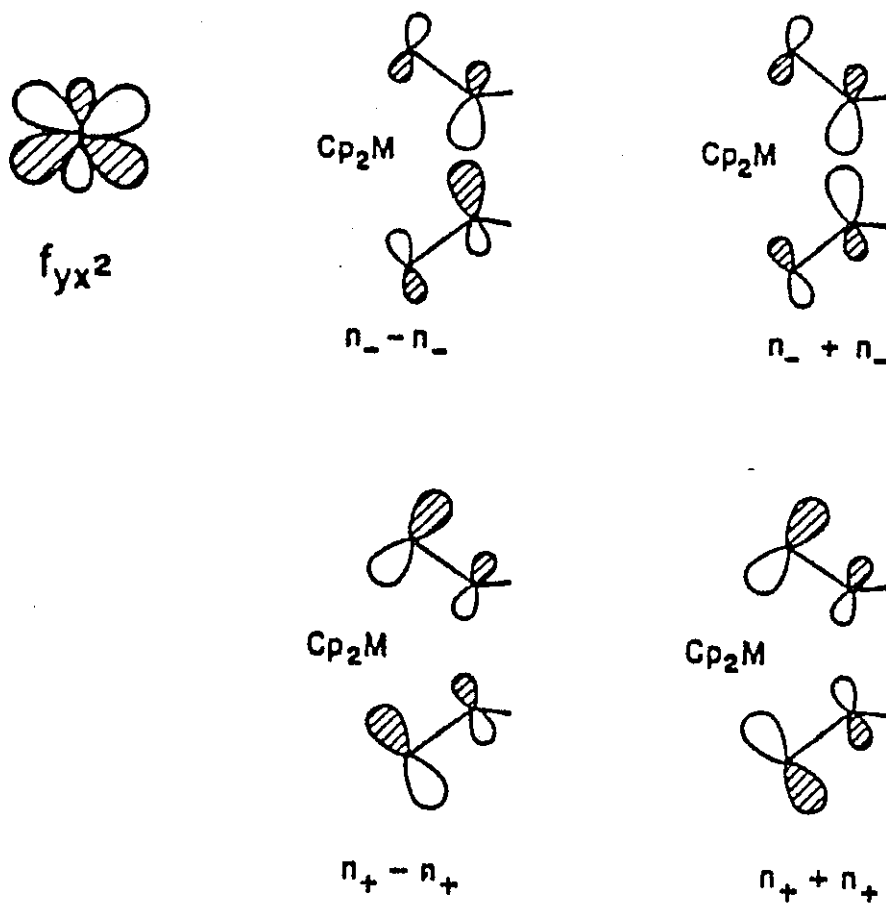


図5. アシル2分子のフロンティア軌道

り、中心金属の空 d フロンティア軌道と対称が合えば金属と η^2 -結合が可能となる。

図3に示した $3a_1$, $3b_2$, $4a_1$ 空軌道はアクチニドだけではなくd遷移金属であるチタンでも存在し、それぞれアシル軌道の n_-+n_- , n_+-n_+ , n_++n_+ と相互作用する。これらの相互作用によって錯体は18電子系となる。ところが、 $n_- - n_-$ 軌道はどのチタンd軌道とも対称が合わないため、アシル配位子の2個の電子は結合に関与できない。金属との結合相互作用を持たなければ、配位子間で反結合的な $n_- - n_-$ 軌道はビス(η^2 -アシル)構造を不安定化する。一方アクチニド錯体にはf軌道が存在し、その $f(yx^2)$ がアシル $n_- - n_-$ 軌道と結合が作れる。その結果、 $n_- - n_-$ 軌道の2電子も結合に関与し、20電子系ビス(η^2 -アシル)構造が可能となる。アクチニドでこの異常電子構造が安定になるもう一つの理由は、屈曲メタロセンフラグメントの $3a_1$, $3b_2$, $4a_1$ 空フロンティア軌道の空間的拡がり大きいことで、アシル軌道 n_-+n_- , n_+-n_+ , n_++n_+ との相互作用が強められる。

ビスピラゾレート錯体

ピラゾレートはアニオン配位子で、隣接した各窒素原子に孤立電子軌道が存在する。それぞれ2個ずつの電子が金属へ供与できるため、もし両窒素原子が配位すればピラゾレートは4電子供与配位子となり、一方の窒素のみが配位すれば2電子供与配位子となる。ちょうどアシル基の場合と同じく、 η^2 -配位すれば4電子供与配位子とみなせる。図6にピラゾレート配位子の軌道を示す。

ここでは $Cp_2Mo(pyrazolate)_2(2+)$ および $Cp_2Mo(pyrazolate)_2$ と $Cp_2U(pyrazolate)_2$ の電子状態を比較し、それぞれの安定幾何構造について調べる。

$Cp_2Mo(pyrazolate)_2(2+)$ は d^0 電子配置で、 $Cp_2Mo(pyrazolate)_2$ は d^2 電子配置をとる。これらの錯体でピラゾレートが2分子 η^2 -配位した時のフロンティア分子軌道はアシル基の軌道組と同じように n_-+n_- , $n_- - n_-$, n_++n_+ , n_+-n_+ で表現される(図6参照)。上記ピラゾレート錯体の計算を行ない、N-N-M角 ϕ_1 , ϕ_2 およびpyrazolate - M - pyrazolate角 θ を変化させた時のポテンシャル面を求めた。その結果を図7にまとめる。

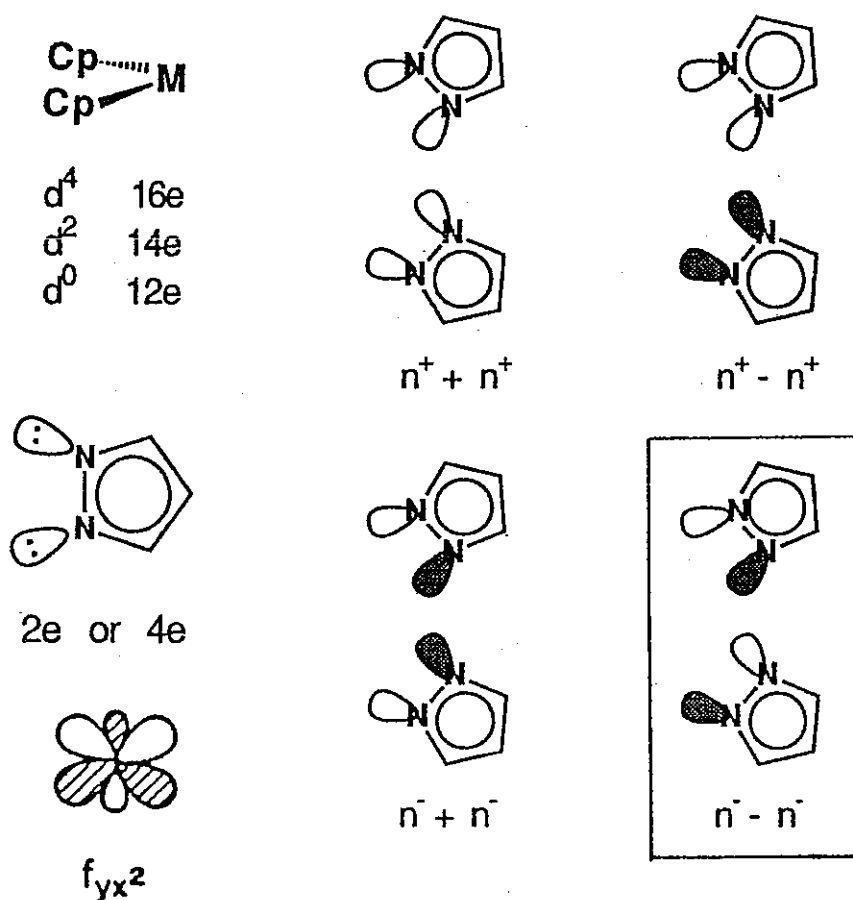


図6. ピラゾレート配位子のフロンティア軌道

d^2 電子配置の $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{pyrazolate})_2$ に対して N-N-Mo 角 ϕ_1, ϕ_2 を変化させた場合、どちらも 128° でエネルギー極小点を与えた。この時、pyrazolate - M - pyrazolate 角 θ は 53° であった。ピラゾレート配位子はそれぞれ 2 電子供与の η^1 -配位となり、全体で 18 電子系となる。20 電子系 η^1 - η^2 -構造は η^1 - η^1 -構造よりも 3.1 eV 不安定で、22 電子系 η^2 - η^2 -構造はさらに不安定となる。単離された $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{pyrazolate})_2$ 錯体の X 線構造は計算で求められた η^1 - η^1 -構造とほぼ合致している。

d^0 電子配置の $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{pyrazolate})_2 (2+)$ の場合は $\phi_1 = 124^\circ, \phi_2 = 70^\circ, \theta = 53^\circ$ が極小点で、 η^1 - η^2 -構造が最も安定になる。d 電子数が 2 個減少して電子欠損となった分、ピラゾレート 1 分子が η^1 -構造から η^2 -構造に移行して 18 電子状態を保っている。これは $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{COCH}_3)_2$ の (η^1 -アシル)(η^2 -アシル)型安定構造に対応する。

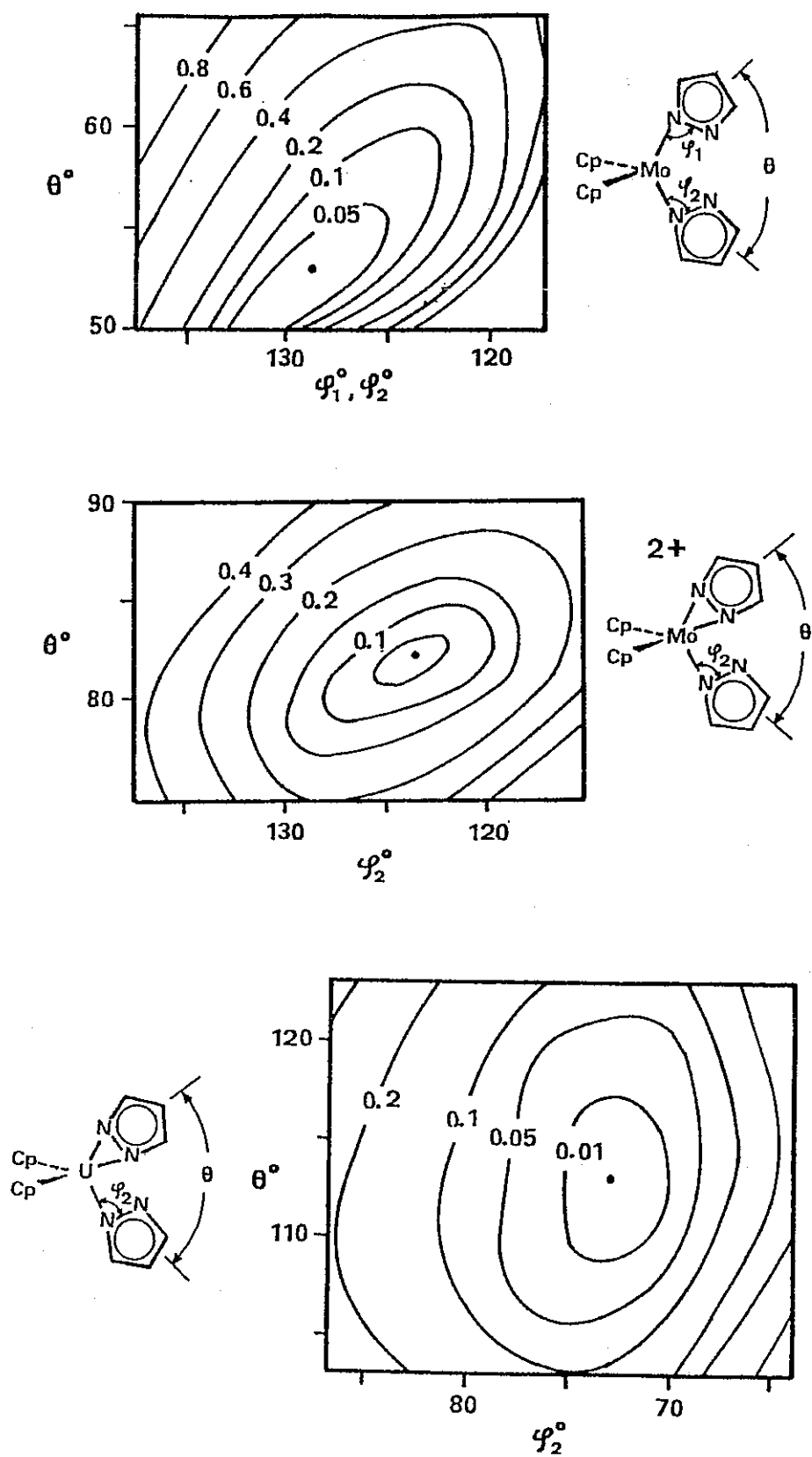


図7. $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{pyrazolate})_2$ (2+), $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{pyrazolate})_2$, $\text{Cp}_2\text{U}(\text{pyrazolate})_2$ のポテンシャル面

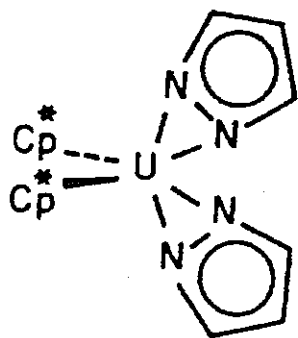
ウラン(IV)錯体は形式的に d^0 電子配置であり、 $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{pyrazolate})_2$ (2+)の電子配置と等価である。しかし、 $\text{Cp}_2\text{U}(\text{pyrazolate})_2$ のポテンシャル面最安定点の構造はモリブデン(VI)錯体の時と大きくことなる。 η^2 - η^2 -構造を示す極小点が $\phi_1 = \phi_2 = 73^\circ$, $\theta = 113^\circ$ に現われ、 η^1 - η^2 -構造はもはや安定ではなくなる。この安定構造は図2右に示した $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{pyrazolate})_2$ の実測構造と良く一致している。その原因はアシル錯体 $\text{Cp}_2\text{U}(\eta^2\text{-COCH}_3)_2$ の安定構造の説明と類似している。ピラゾレート配位子の窒素孤立電子対軌道の組み合わせの中で、 $n_- - n_-$ はアクチニドが持つ $f(yx^2)$ 軌道とのみ相互作用できるのが一つの理由である(図6参照)。屈曲メタロセンフラグメントの $3a_1$, $3b_2$, $4a_1$ 空フロンティア軌道の空間的拡がりが増える時に大きくなり、ピラゾレート軌道 $n_- + n_-$, $n_+ - n_+$, $n_+ + n_+$ との相互作用が強められることがもう一つの理由と思われる。

d^2 電子配置の $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{pyrazolate})_2$ では Cp_2Mo フラグメント軌道の $3b_2$, $4a_1$ 空軌道が η^1 -ピラゾレート配位子の窒素孤立電子対軌道と相互作用し、低準位の $3a_1$ は占有され、モリブデン孤立電子軌道として残る。そのために d^2 電子配置の金属錯体では η^1 - η^1 -構造が最適である。また、 d^0 電子配置の $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{pyrazolate})_2$ (2+)では低準位 $3a_1$ が空軌道となって片方のピラゾレート配位子と η^2 -型で結合する原動力になる。

我々の比較的単純な擬相対論的拡張ヒュッケル計算方法の信頼度を知る目的で、 $\text{Cp}_2\text{U}(\text{pyrazolate})_2$ の計算で求めた構造パラメーターと $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{pyrazolate})_2$ の実測構造とを表4に比較する。 U-N-N 角 ϕ_1 , ϕ_2 値 73° は実測値の $75.1^\circ - 75.4^\circ$ と極めて良好な一致を示す。また、 $\text{pyrazolate-U-pyrazolate}$ 角 θ も計算値 113° と実測値 112.2° がほぼ等しい。また、計算で求めた U-N 結合間のoverlap populationの値も大きく、ウランと2個のピラゾレート窒素原子との間に強い結合が形成されていることが示唆される。実測された $\text{Cp}^*_2\text{U}(\eta^2\text{-pyrazolate})_2$ では η^2 -配位したピラゾレートの U-N 結合距離が異なり、わずかではあるが外側の窒素原子との結合が長い。この傾向もoverlap populationの値にうまく反映されている。

表4 計算で求めた $\text{Cp}_2\text{U}(\text{pyrazolate})_2$ の構造パラメータと
 $\text{Cp}^*_2\text{U}(\text{pyrazolate})_2$ の実測構造との比較

	<u>Obs.</u>	<u>Calc.</u>
U-N-N	75.4° 75.1°	73°
pz-U-pz	112.2°	113°
		<u>Overlap Pop.</u>
U-N (outside)	2.403Å ^o 5	0.257
U-N (inside)	2.360Å ^o 3	0.260



まとめ

我々の開発した拡張ヒュッケル分子軌道パラメータを用いて $\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4$ や $\text{Th}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4$ の計算を行ない、得られた分子軌道が $\text{X}\alpha\text{-SW}$ 計算で求められた分子軌道と良く一致した。また、複雑な有機アクチニド錯体である $\text{Cp}^*_2\text{U}(\eta^2\text{-COCH}_3)_2$ と $\text{Cp}^*_2\text{U}(\eta^2\text{-pyrazolate})_2$ の立体構造が $\text{Cp}^*_2\text{U}(\eta^2\text{-COCH}_3)_2$ と $\text{Cp}^*_2\text{U}(\eta^2\text{-pyrazolate})_2$ のモデル計算によって極めて良好に再現されることがわかった。我々の擬相対論的拡張ヒュッケル分子軌道計算法はアクチニド化合物に充分適用可能である。今回の研究で、従来のd遷移金属錯体ではみられない、アクチニド錯体特有の結合様式が存在することを確認した。