

## 2P092

### 溶液中におけるシアノ金属錯体の赤外スペクトル - DFT計算と実測値

(愛知県立大・情報) ○田浦俊明、飯田侑祐

#### 【序論】

我々は、金属錯体の構造的な情報を量子化学計算とくに密度汎関数計算 (DFT計算) で求める試みを行っている。既に、典型的な八面体金属錯体であるヘキサシアノ錯体 ( $[M(CN)_6]^{3-}$ ) は、その構造と赤外スペクトルが計算によってうまく再現できることを報告した。この結果、ヘキサシアノ錯体のスペクトル予測においては密度汎関数法が有効性であると確認できた。今回は、DFT計算を用いて各種シアノ金属錯体の溶媒和構造を求め、計算スペクトル (赤外) と各種溶媒中で測定した  $C \equiv N$  伸縮振動のピーク値を比較して溶媒和構造の妥当性を検証した。

#### 【方法】

試薬：シアノ錯体には  $K[Ag(CN)_2]$ 、 $K[Au(CN)_2]$ 、 $K_2[Ni(CN)_4]$ 、 $K_2[Pd(CN)_4]$ 、 $K_2[Pt(CN)_4]$ 、 $K_3[Co(CN)_6]$  と  $K_3[Cr(CN)_6]$  を用いた。これらは  $K_3[Co(CN)_6]$  を除いて、アルドリッチの市販品を精製せずに使用した。 $K_3[Co(CN)_6]$  は文献によって合成し、数回再結晶を行った。溶媒はすべて市販品の特級試薬をそのまま用いた。

測定：IRスペクトルはアセトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、エタノール、メタノール、水中 25°C (室温) で測定した。測定には Perkin Elmer Spectrum One を使い、セルには ATR を使用した。(装置を使用させて頂いた名古屋市立大学桑江教授に感謝します。)

計算： $[Ag(CN)_2]^-$ 、 $[Au(CN)_2]^-$ 、 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 、 $[Pd(CN)_4]^{2-}$ 、 $[Pt(CN)_4]^{2-}$ 、 $[Co(CN)_6]^{3-}$  と  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  の構造最適化およびその溶媒和化学種の構造最適化をアセトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、エタノール、メタノール、水について行った。計算は密度汎関数法を用い、B3LYP/LanL2DZ で IEFPCM モデルを使い、構造の最適化を行った。また、 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 、 $[Co(CN)_6]^{3-}$  と  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  については B3LYP/6-31G(d) でも計算を行った。さらに、それぞれの最適化構造について、周波数の計算を実行した。

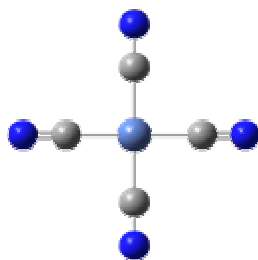
尚、DFT計算には Gaussian 社の Gaussian03 プログラムパッケージを用い、計算は Windows マシンを使用した。

#### 【結果と考察】

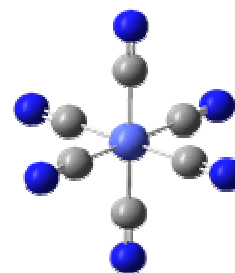
本研究で用いたシアノ金属錯体の構造の一部を次に示す。これらはいずれも構造最適化後のものである。



[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の構造



[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>の構造

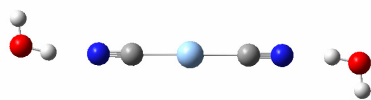


[Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>の構造

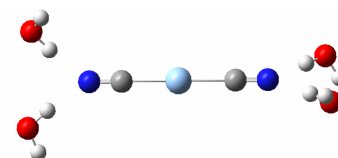
また、溶媒和構造として考慮したモデルは次の3つのタイプである（例として[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の水和の場合を示す）。



モデルA



モデルB



モデルC

モデルAは直接結合する溶媒分子が存在しない。モデルBでは2個の溶媒分子がそれぞれ配位子CNの窒素原子に水素結合している。モデルCは4個の溶媒分子が2個ずつ配位子CNの窒素原子に水素結合している。このような溶媒和のモデルについてすべての錯体で構造最適化を行い、周波数計算によって得られたCN伸縮振動の値を実測の値と比較して、次の結果を得た。

実測のCN伸縮振動は溶媒依存性があり、特に[Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Pd(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Pt(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>、[Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>では溶媒の電子吸引性の大きさ（アクセプター数<sup>1</sup>）に応じて変化をする。IRスペクトルのC≡N伸縮振動に対応するピークの値（波数）はアクセプター数の増大とともに高波数側に直線的にシフトする。一方、IEFPCMを用いるDFT/B3LYP/LanL2DZレベルの計算では溶媒分子がシアノ窒素に水素結合するとC≡N伸縮振動のピークが高波数にシフトすることが示された。さらに、計算値は実測の値との間には直線的な相関があった。IEFPCMによるモデルAの計算では溶媒の効果が現れなかったため、実際に現れる溶媒効果は配位子CNと溶媒分子の間に働く水素結合によって引き起こされると考えられる。また、この相互作用によってC≡N伸縮振動のピークは高波数にシフトすると結論できる。

1 V. Gutmann, “The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions,” Plenum Press, New York (1978), translated into Japanese by H. Ohtaki and I. Okada, Gakkai Shuppan Center, Tokyo (1983).