

3B12

気相中における水和遷移金属イオンの赤外分光

(九大院理¹・分子研²) ○佐々木 潤¹, 大橋 和彦¹, 井上 和哉¹, 今村 俊貴¹,
十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】溶液中における金属イオンと周囲の溶媒分子群との相互作用は、金属イオンの反応性に大きな影響を及ぼしている。このような観点から、金属イオンと溶媒分子群との結合様式を微視的レベルで解明することは、金属触媒や金属タンパクの働きを知る上で極めて重要である。気相中における水和遷移金属イオン $[M^+(H_2O)_n]$ の水和エネルギー、 $D_n[M^+(H_2O)_{n-1}-H_2O]$ の段階的な変化にみられる傾向は、金属の種類によって異なることが知られている。このことから、金属イオンの電子配置がその水和構造に影響を与えていると推察される。本研究では、 D_n の n 依存性が類似の挙動を示す、すなわち $D_1 < D_2$ である $[1]Fe^+$ と V^+ に関して、気相中における水和構造を決定し、その違いを、それぞれの電子配置に基づいて議論する。

【実験・計算】3基の四重極質量分析器を備えた分光装置と、光パラメトリック発振により発生させた赤外光を用いて実験を行った。ジェット中に生成した水分子のクラスターに、レーザー照射によって蒸発した $M^+(M=Fe,V)$ を捕捉させ、 $M^+(H_2O)_n$ を生成した。質量選別-赤外光解離分光法により、OH伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。また、密度汎関数理論(DFT)により、 $M^+(H_2O)_n$ の安定構造と振動スペクトルを計算した。

【結果・考察】 $M^+(H_2O)_n(M=Fe,V)$ の $n=3-7$ についてのOH伸縮振動領域における赤外光解離スペクトルを図に示す。 $Fe^+(H_2O)_n(n=3-7)$ のスペクトルにみられる主要な吸収帯は、2配位構造に由来すると帰属した[2]。しかしながら、 $n=5$ で出現し n の増加にともない強度が増す 3450cm^{-1} 付近の吸収に関しては未帰属であった。この系では Fe^+ と H_2O が反応する可能性がある。理論計算によると、 Fe^+ がOH結合間に挿入した構造 $[H-Fe^+-OH]$ は、アダクト型の構造 $[Fe^+-OH_2]$ より 37.2 kcal/mol 高エネルギーであると予測されている[3]。しかしながら、 $Al^+(H_2O)_n$ [4]や $Al^+(NH_3)_n$ [5]などは挿入反応生成物が安定に存在することが知られている。これは、挿入反応により中心金属上の電荷が+2に近づき、溶媒分子数の増加とともに、溶媒和による安定化が Al^+ より大きくなるためである。 $[H-Fe^+-OH]$ において金属上の電荷は+0.72であり、溶媒分子数が増加しても $[Fe^+-OH_2]$ 以上に安定化する可能性は小さい。よって $n \geq 5$ においても挿入反応生成物の寄与は無視できると考え、未帰属の吸収は他の構造異性体によるものであると結論した。

$V^+(H_2O)_3$ のスペクトルには、水分子の ν_1 , ν_3 由来の吸収が2本明確に見られる。低波数領域に目立った吸収が存在しないことから、 $V^+(H_2O)_3$ では金属イオンに水分子が直接配位した(3+0)構造が主として存在していることが分かる。 $n=4$ においても $n=3$ と同様に低波数領域に目立った吸収が存在せず、(4+0)構造が支配的に存在していることが分かった。 $n=5$ においてはじめて、 3400cm^{-1} 付近に強い吸収が観測された。この吸収は、4配位構造に5番目の水分子が水素結合した(4+1)構造の計算スペクトルと一致した。またフリーのOH由来の吸収の相対強度が、 n の増加とともに次第に弱くなっていることから、 $n \geq 5$ では水分子間に水素結合を形成した構造が主として存在し、それらは4配位構造を核とした構造であると結論づけた。このように、気相中の $V^+(H_2O)_n$ ($n=3-7$)における V^+ の配位数は4であることが明らかになった。

図に示すように、 $n = 5$ において、 $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ では2配位構造、 $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ では4配位構造が最安定構造であることが分かった。この Fe^+ と V^+ の配位構造の違いは、それぞれの金属イオンの電子配置の違いに起因すると考えられる。金属イオンと水分子の結合は、主にイオン-双極子間の静電相互作用であり、水分子は酸素原子部分で金属イオンに結合する。 Fe^+ は ${}^6\text{D}(3\text{d}^64\text{s}^1)$ の基底状態をもち、4s軌道に電子が1個存在する。水分子が Fe^+ に接近するためには、空間的に大きな4s軌道と酸素原子の孤立電子対との交換反発を減少させなければならない。しかし、 ${}^6\text{D}$ の $3\text{d}^64\text{s}^1$ 状態は同じ多重度の 3d^7 状態をもたないため4s-3d σ 混成出来ない。ところが、 ${}^6\text{D}$ より22.4 kJ/mol 上部に ${}^4\text{F}(3\text{d}^7)$ 状態が存在する。そこで、 $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \geq 2$)において、 ${}^4\text{F}$ に相関した4重項状態が基底状態となり、4s-3d σ 混成が可能になることが予測されている[6]。実験スペクトルは、直線型の2配位構造が優位に存在していることを示しており、 Fe^+ は4s-3d σ 混成をしていることが分かった。このことは、 $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定状態が4重項であることを意味している。このため Fe^+ では、2配位を核として水和が進行すると考えられる。一方、 V^+ は、基底状態が ${}^5\text{D}(3\text{d}^4)$ であるので空のd軌道が存在する。 $\text{dx}^2\text{-y}^2$ 軌道が空だとすると、x及びy軸上に電子密度の低い領域が出来る。そのためx及びy軸方向から水分子が配位すると、交換反発が小さくなる。もし dz^2 が空の軌道ならば、z軸方向からの2配位構造が支配的となるはずである。実験結果より V^+ の配位数が4であることから、空のd軌道は $\text{dx}^2\text{-y}^2$ 軌道であると推定される。これらのことから、 V^+ では空の $\text{dx}^2\text{-y}^2$ 軌道を利用した平面4配位構造が水和の核となると考えられる。このように、中心金属イオンのd電子密度分布の非等方性により配位構造を説明することが出来る。

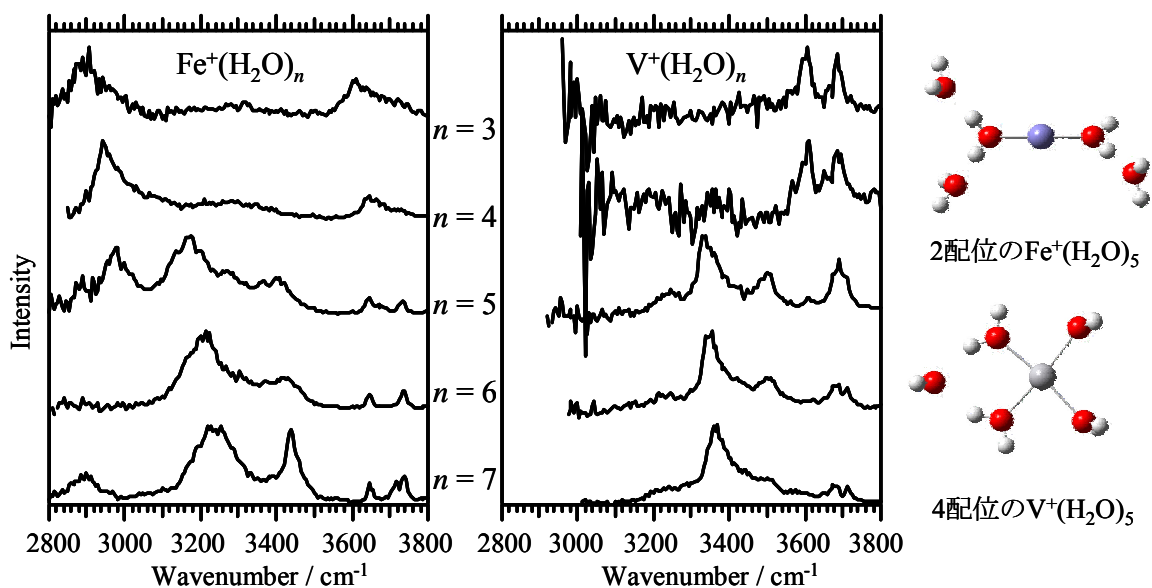


図. $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=3-7$)の赤外光解離スペクトル 及び $n = 5$ における最安定構造

- [1] P. B. Armentrout, *Acc. Chem. Res.*, 28, 430 (1995).
- [2] 佐々木ら, 第1回分子科学討論会 (2007) 2P034.
- [3] A. Irigoras *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8549 (1999).
- [4] Y. Inokuchi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 390, 140 (2004).
- [5] Y. Mune *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 419, 201 (2006).
- [6] M. Rosi and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, 90, 7264 (1989).