

Ni⁺(NH₃)_nの赤外光解離スペクトルと配位・溶媒和構造

(九大院理¹・分子研²) ○今村 俊貴¹, 大橋 和彦¹, 佐々木 潤¹, 井上 和哉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の化学反応において、金属イオンは周囲の溶媒分子に取り囲まれたクラスターとしてふるまい、溶媒効果を受けながら反応が進行する。生体分子は生体中すなわち水が豊富な環境において機能することから、金属タンパク等の機能を理解するためには金属イオンの溶媒和に関する情報をクラスターレベルで得ることが重要である。また、特異性や選択性が極めて高い生体内反応と、クラスターイオンの構造がどのように関わるのかという点は非常に興味深い。気相中の溶媒和金属イオンクラスターに対して、溶媒-溶媒間の水素結合生成に敏感な振動分光法を適用することによって、金属イオンの溶媒和構造に関する詳細な情報を得ることができる。本研究では、Ni⁺(NH₃)_nの赤外分光を行ってその配位構造を決定し、配位・溶媒和構造を支配する要因について考察した。

【実験と計算】 超音速ジェット法とレーザー蒸発法を組み合わせることにより、Ni⁺(NH₃)_nを生成した。タンデム型四重極質量分析装置と光パラメトリック発振による赤外光を用いて、質量選別-光解離分光法によりNH伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。また、Ni⁺(NH₃)_nの安定構造と赤外スペクトルを予測するために密度汎関数理論(DFT)計算を行った。

【結果と考察】 図1に、金属原子のd軌道ならびにz軸方向から接近するNH₃分子を示す。

金属イオン-NH₃分子間の結合は、イオン-双極子間の引力と交換反発力のバランスに支配される。金属原子のd軌道とN原子の孤立電子対との重なりは、 $d\delta(xy) = d\delta'(x^2-y^2) < d\pi(yz) = d\pi'(zx) < d\sigma(z^2)$ の順で大きくなるので、d軌道に分裂が生じ、軌道エネルギーもこの順序となる。d軌道が満たされた場合(d^{10})、全d電子密度分布は球対称となり、NH₃分子が配位する方向に異方性はないはずである。しかし、基底状態の電子配置が $3d^9$ のNi⁺では、 $n = 1$ において d_z^2 軌道がSOMOとなるため全d電子の空間分布にはz軸方向の2ヶ所に密度の低い領域が生じる。そこでNH₃分子は交換反発を避けるために、z軸方向から配位する。 $n = 1, 2$ については、そのような配位構造が最安定であることがDFT計算により確かめられた。一方、 $n = 3$ については、 $n = 1, 2$ とは異なり、 d_z^2 軌道のドーナツ状のローブに由来する低電子密度の領域に向かってxy平面上の3方向から配位する構造が最安定となる。

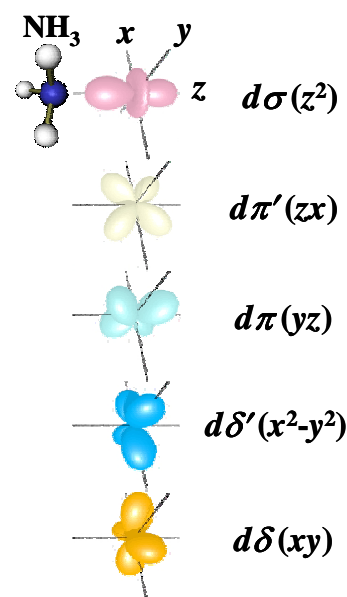


図1.金属原子のd軌道およびz軸方向から接近するNH₃分子

図2に、 $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_4$ の光解離スペクトルおよびDFT計算による安定構造と計算スペクトル(4I– 4III)を示す。2配位構造を核とする(2+2)型の4IIIには、 2900cm^{-1} 付近に特徴的な吸収が予測されているが、実測スペクトルには対応する吸収帯がみられないことから、4IIIの寄与は無視できるほど小さい。3000–3200 cm^{-1} 領域にみられる水素結合NHによる弱い吸収は、3配位構造を核とする(3+1)型の4IIに帰属される。この吸収と比較して、3300–3450 cm^{-1} 領域のフリーNHによる吸収は強く、4IIのみが存在すると考えた場合には、実測の相対強度を説明できない。そこで、水素結合をもたない(4+0)型の4Iが多く存在し、フリーNHの吸収強度に寄与していると解釈した。また、DFT計算によっても4Iが最安定構造となった。計算によると、 $n=1-3$ においてSOMOであった $3d_z^2$ 軌道ではなく、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道が4IのSOMOになっている。そのため、 x 及び y 軸方向の4ヶ所に低電子密度の領域が生じ、そこに NH_3 4分子が配位するために4Iは平面4配位型となる。このように、全 d 電子密度分布の異方性が、 Ni^+ の配位構造を決定していることがわかった。

図3に、 $n=4-8$ の光解離スペクトルおよび $n=4-6$ の4配位構造についての計算スペクトルを示す。 $n=5$ の実測スペクトルには、3100–3300 cm^{-1} に明瞭な吸収が観測される。これを含めたスペクトル全体の特徴が $n=5-8$ においてほとんど変化しないことから、 $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_{5-8}$ は共通の配位構造を持つと考えられる。特に、 $n=5$ および6については、4Iを核とした(4+1)および(4+2)構造についての計算スペクトルと実測スペクトルとの間に良い対応が見られる。これらのことから、 $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ においては、5番め以降の NH_3 分子が第2溶媒和圏を形成して溶媒和が進行することが分かった。

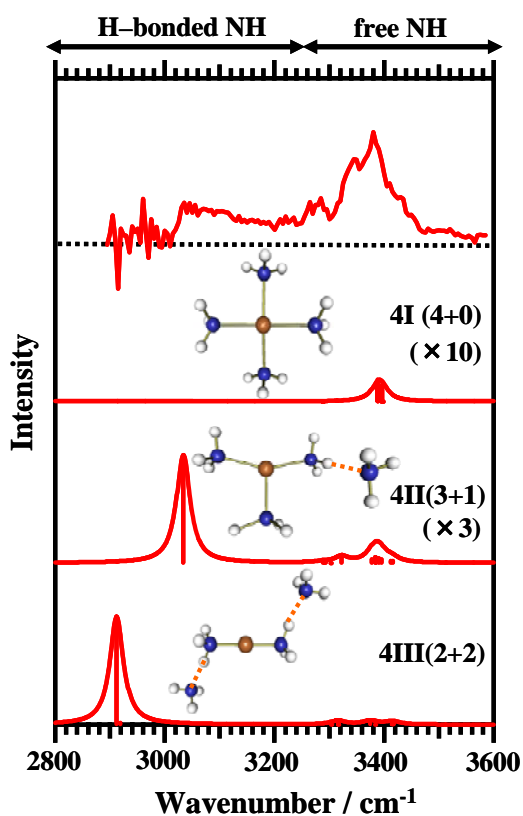


図2. $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_4$ の光解離スペクトル および DFT計算による各異性体の安定構造とスペクトル

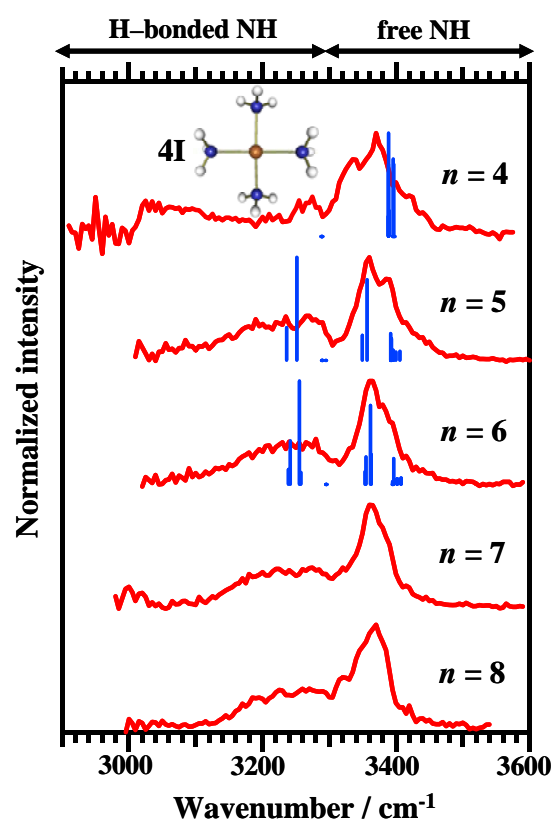


図3. $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ の光解離スペクトル ($n=4-8$) および DFT計算によるスペクトル ($n=4-6$)