

1A17

## アンモニア分子に溶媒和された遷移金属イオンの配位化学 —赤外光解離スペクトル測定によるアプローチ—

(九大院理<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) ○今村 俊貴<sup>1</sup>, 大橋 和彦<sup>1</sup>, 佐々木 潤<sup>1</sup>, 井上 和哉<sup>1</sup>,  
古川 一輝<sup>1</sup>, 十代 健<sup>2</sup>, 西 信之<sup>2</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

**【序論】** 気相中における溶媒和金属イオンクラスターの研究において、その配位・溶媒和構造を決定することは、金属イオンの溶媒和過程について詳細に知る上で極めて重要である。特にアルゴン原子が遷移金属イオン $M^+$ に溶媒和した $M^+Ar_n$ の質量スペクトルにおいて、 $M = Ni$ では $n = 4$  [1],  $M = Co$ では $n = 6$  [2]がそれぞれマジックナンバーとなることが報告されている。我々はアンモニア分子を溶媒に用いた $Ni^+(NH_3)_n$  ( $n = 4-8$ )の赤外光解離スペクトルを測定し、 $Ni^+$ のアンモニア溶媒和が平面4配位型構造を核として進行することを明らかにした[3]。本研究では、さらに $Co^+(NH_3)_n$ の配位構造を決定し、 $Ni^+(NH_3)_n$ の結果と比較することにより遷移金属イオンの配位・溶媒和構造を支配する要因について考察する。

**【実験と計算】** レーザー蒸発型クラスター源により  $Co^+(NH_3)_n$  を生成した。タンデム型四重極質量分析計と光パラメトリック発振による赤外光を用いて、NH伸縮振動領域の赤外光解離スペクトルを測定した。また、密度汎関数理論 (DFT) にもとづいて、溶媒和イオンの構造最適化と振動スペクトルの計算を行った。

**【結果と考察】** 図1に、 $Co^+(NH_3)_n$  の $n = 4-8$ 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。 $n = 4$ のスペクトルには、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近に $NH_3$ 分子の $\nu_3$ モード由来の吸収が見られる。3配位構造について予想される $3200\text{ cm}^{-1}$ 付近にバンドが見られないことから、 $Co^+(NH_3)_4$ では $Co^+$ に $NH_3$ 4分子が直接配位した4配位構造が主として存在するといえる。ところが $n = 5$ になると、 $3100-3300\text{ cm}^{-1}$ に水素結合したNHによるブロードなバンドが観測される。このことから、5番目の $NH_3$ 分子は第2溶媒和圏に水素結合していることが分かる。図2に $n = 6$ の光解離スペクトルとDFT計算によるスペクトル(6I-6III)の比較を示す。実測スペクトルの $3100\text{ cm}^{-1}$ 付近にみられる吸収は、6IIの $3120\text{ cm}^{-1}$ 遷移に帰属される。一方、 $3200-3300\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収は、6Iの $3230\text{ cm}^{-1}$ 遷移に帰属される。4配位構造である6Iと6IIのスペクトルの重ね合わせで、実測スペクトルを再現することができる。6配位構造である6IIIのエネルギーは、最安定構造6Iよりも $10\text{ kcal/mol}$ 以上高いことから、その寄与は無視できると考えられる。図1において、光解離スペクトル全体の特徴が $n = 5-8$ にわたってほとんど変化しないことから、 $Co^+(NH_3)_{5-8}$ は共通の配位構造を持つと考えられる。また、実測スペクトルと4配位構造についての計算スペ

クトルとの対応もよい。したがって、 $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$  における $\text{Co}^+$ の配位数は4であると結論することができる。

図3に、 $\text{Co}^+$ の $d$ 軌道ならびに $z$ 軸方向から接近する $\text{NH}_3$ 分子を示す。 $\text{Co}^+-\text{NH}_3$ 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。 $\text{Co}^+$ の基底状態は $^3F$  ( $3d^8$ )であるので、2つのSOMOが存在する。 $dx^2-y^2$ 軌道および $dz^2$ 軌道がSOMOだとすると、 $x$ 、 $y$ および $z$ 軸方向の6ヶ所に電子密度の低い領域が出来る。そのためこれらの軸方向から溶媒が接近したときに、交換反発が小さくなる。 $\text{Co}^+\text{Ar}_n$ において $n=6$ がマジックナンバーであることは、このメカニズムにより説明できる。ところが、今回の結果は $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ における $\text{Co}^+$ の配位数が4であることを示している。これは、Ar原子間に比べ $\text{NH}_3$ 分子間の立体反発が大きいことが原因で、6分子の $\text{NH}_3$ が直接 $\text{Co}^+$ に配位するよりも、立体反発を避けて第2溶媒和圈を形成する方が安定になるためと考えられる。すなわち、Ar原子のように6ヶ所の低電子密度領域へ6分子が配位するのではなく、4分子で第1溶媒和圈が満たされる。その際、 $(dxy)^2 (dyz)^2 (dxx)^2 (dx^2-y^2)^1 (dz^2)^1$ の配置における全 $d$ 電子密度分布はほぼ等方的となるため、 $\text{NH}_3$ 分子が配位する方向に異方性はなくなる。したがって、溶媒分子間の反発が最小となる正四面体型構造が形成されると考えられる。この配位構造が最安定であることはDFT計算によっても確かめられた。

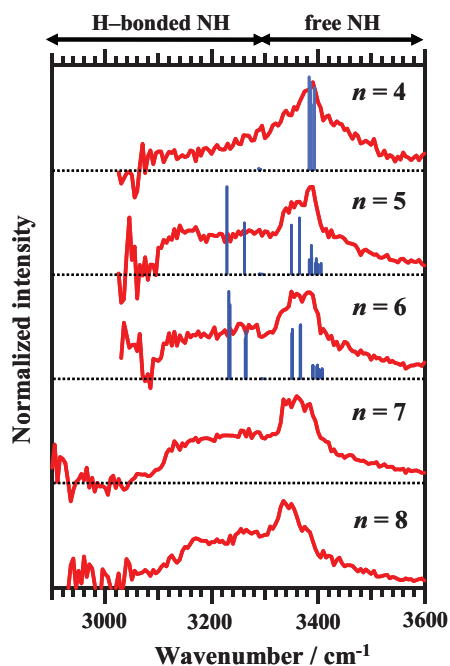


図1.  $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$  の光解離スペクトル ( $n=4-8$ ) および DFT 計算による4配位構造についてのスペクトル ( $n=4-6$ )

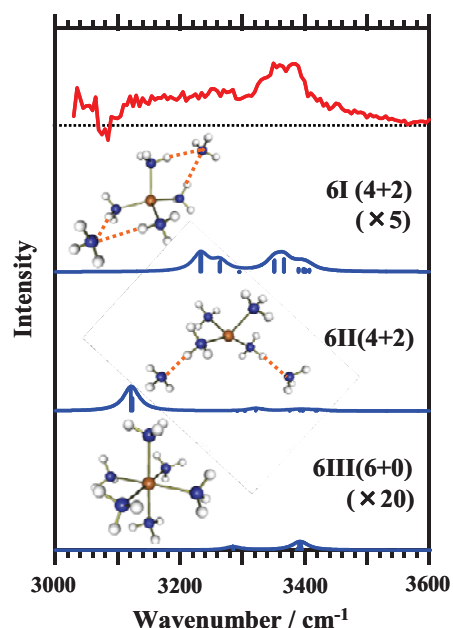


図2.  $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_6$  の光解離スペクトル および DFT 計算による各異性体の安定構造とスペクトル

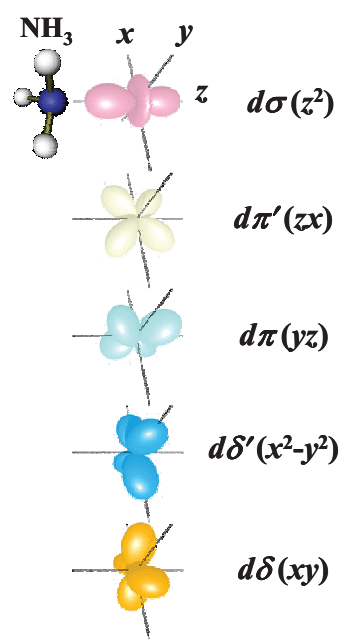


図3.  $\text{Co}^+$ の $d$ 軌道 および  $z$ 軸方向から接近する $\text{NH}_3$ 分子

- [1] M. Velegarakis *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 109, 4687 (1998).
- [2] D. Lessen and P. J. Brucat., *Chem. Phys. Lett.*, 149, 10 (1988).
- [3] 今村ら, 第2回分子科学討論会 (2008) 4P022.