

気相中におけるV⁺の配位構造

～V⁺(NH₃)_nの赤外光解離分光～

(九大院理¹・分子研²) ○古閑 信宏¹, 大橋 和彦¹, 今村 俊貴¹, 古川 一輝¹,
十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】 溶液中において、金属イオンと周囲の溶媒分子との相互作用は、その金属イオンの反応性に大きな影響を及ぼしている。この観点から、金属イオンと溶媒分子の結合様式を微視的レベルで明らかにすることは、金属触媒や生体内での金属イオンの働きを知る上で重要となる。

気相中の遷移金属イオンの溶媒和は、これまでに質量スペクトルの測定[1]や結合エネルギーの測定[2]など、様々な側面から調査されてきた。しかし、分光測定による構造決定が可能になったのは最近のことである。溶媒分子数ごとに質量選別した上で、赤外分光を行うことにより、金属イオンと溶媒分子の微視的相互作用を段階的に調査することができる。本研究では、V⁺(NH₃)_nに注目し、その溶媒和構造を調査した。また、V⁺の電子構造が配位・溶媒和構造に与える影響について考察した。

【実験と計算】 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り発生させた赤外光を用いて実験を行った。超音速分子線法とレーザー蒸発法を組み合わせることで気相中にV⁺(NH₃)_nを生成し、質量選別—赤外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、密度汎関数理論(DFT)法により、V⁺(NH₃)_nの安定構造および振動スペクトルの計算を行った。

【結果と考察】 V⁺(NH₃)_n (n=4-8)の赤外光解離スペクトルおよびDFT計算による4配位型構造の振動スペクトルを図1に示す。n=4のスペクトルにおいて、3365 cm⁻¹を極大としたブロードな吸収がみられる。この吸収は水素結合したNHの領域(3000-3300 cm⁻¹)まで尾を引いているが、その帰属は明らかではない。n=5を見ると、4配位型構造の計算スペクトルが実測のスペクトルによく対応していることがわかる。この構造は図2bに示した(4+1)構造であり、5分子目のNH₃が水素結合を介して第二溶媒和圏を占めている。(3+2)構造や(5+0)構造は、(4+1)構造と比較してエネルギーが高く、それらの構造のみでは実測のスペクトルを再現で

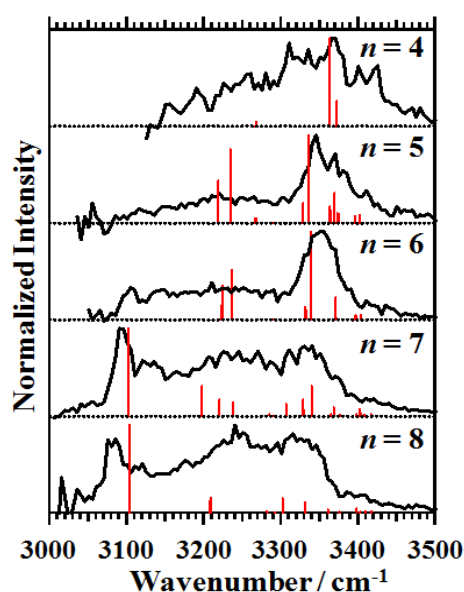


図1. V⁺(NH₃)_n (n=4-8)の赤外スペクトルおよびDFT計算による振動スペクトル

きないことから、 $n = 5$ では4配位型構造が支配的に存在すると考えられる。 $n = 6$ のスペクトルの形状には、 $n = 5$ と比べて大きな変化が見られず、これらは共通の配位構造を持つと考えられる。実際に、(4+1)構造に1分子を付加した(4+2)構造についての計算スペクトルは実測のスペクトルを再現している。 $n = 7$ になると、実測スペクトルの 3100 cm^{-1} 付近にシャープな強い吸収が出現する。スペクトルの特徴の変化は、配位または溶媒和構造の変化を示唆するが、この特徴的な吸収は4配位型構造(図 2c)の計算スペクトルにおける 3100 cm^{-1} の遷移と波数・強度ともに一致しており、 $n = 7$ においても4配位型構造が主であると考えられる。 $n = 8$ の実測スペクトルにおいても 3100 cm^{-1} 付近に吸収が見られるが、これも(4+3)構造に類似の(4+4)構造により説明できる。以上のことから、 $n = 4-8$ において4配位構造が溶媒和の核となっていると考えられる。

DFT計算で得られた4配位構造は図2に示すような平面型である。この平面型の配位構造は、 V^+ の電子密度分布に基づいて説明できる。遷移金属イオンと NH_3 の結合は静電的なものであり、主にイオン-双極子間の引力と遷移金属イオンの価電子- NH_3 の孤立電子対間の交換反発のバランスによって決まる。 V^+ の基底状態は $^5D(3d^4)$ であるので、交換反発は4つのd電子との間に生じる。 $3d^5$ または $3d^{10}$ についての全d電子密度分布が球対称となるのに対して、 $3d^4$ では全電子密度分布に偏りが生じ、球対称ではなくなる。その際、電子密度の低い領域に NH_3 分子が配位すると考えられる。 $V^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の場合、配位前の V^+ において、 dx^2-y^2 軌道が空であり、その結果生じたxおよびy軸近傍の低電子密度の領域に H_2O 4分子が配位して平面4配位構造が形成されたと解釈できる[3]。ところが、同じ配位構造を示す $V^+(\text{NH}_3)_4$ において、空であるのは d_z^2 軌道由来の軌道であることがわかった。この場合の V^+ の全d電子密度を考えるために、4つの半占軌道(SOMO)を重ね合わせたところ、分子平面に垂直なz軸方向に偏長した楕円体となることがわかった。 NH_3 がxy平面上から配位することにより、平面型の4配位となったわけである。また、5分子目の NH_3 分子が、z軸方向から近づいた時には、交換反発が大きくなってしまう。このため、 V^+ イオンに直接配位するよりも第一溶媒和圏の NH_3 に水素結合して、第二溶媒和圏にまわった方が安定であり、 $V^+(\text{NH}_3)_{4-8}$ が4配位型構造となったと考えることができる。

【参考文献】

- [1] T. Kaya *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **186** (1991) 431.
- [2] D. Walter and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 3176.
- [3] J. Sasaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **474** (2009) 36.

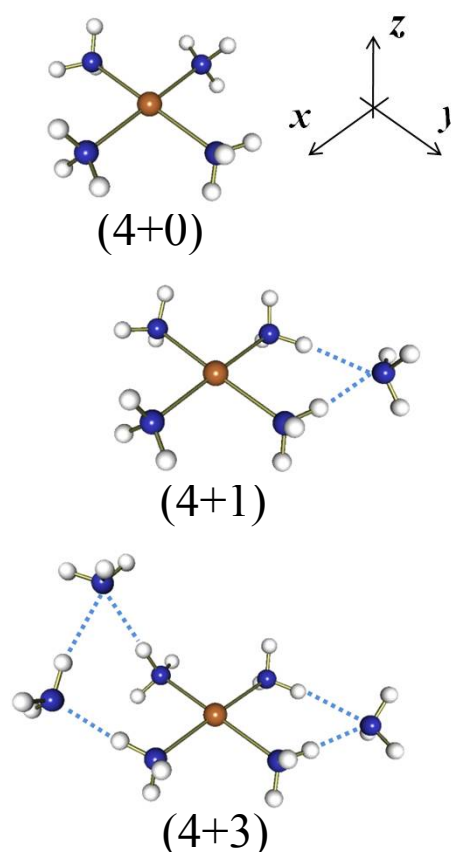


図 2. $V^+(\text{NH}_3)_n$ の安定構造
($n = 4, 5, \text{および } 7$)