

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 II

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

【はじめに】我々は、気相中に生成した溶媒和金属イオンの赤外分光を行うことにより、金属イオンの配位・溶媒和構造を解明する研究を進めている。昨年の本討論会において、 $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ および $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルを報告し、いずれの場合も中心金属の配位数が4であることを示した [1]。ところが、密度汎関数理論 (DFT) 計算によると、 Ni^+ の配位構造が平面四角形型であるのに対して Co^+ の配位構造は四面体型であった。今回は、他の方法論を用いた計算でも同様の配位構造が得られることを確認した上で、溶媒和イオンの分子軌道の形状にもとづいて、金属イオンの価電子密度分布の異方性と配位構造との関係を詳細に検討する。

【計算】昨年報告した赤外スペクトルを予測するための B3LYP/6-311+G(2df) 計算に加えて、M06 汎関数を用いた DFT 計算、金属原子に対して準相対論的有効内殻ポテンシャル (SDD) を用いた計算、および MP2/6-311+G(2df) 計算を行った。

【結果と考察】MP2/6-311+G(2df) 計算により得られた $\text{M}^+(\text{NH}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Ni}$ および Co) の最安定構造を図1に示す。両金属に共通して、 $n = 1$ は C_{3v} 対称性をもつ構造、 $n = 2$ は $\angle \text{N}-\text{M}^+-\text{N} \approx 180^\circ$ の直線型2配位構造である。 $n = 3$ における結合角の最大値は、 Ni^+ が 153° でT字型に近いのに対して、 Co^+ は 135° と正三角形に近くなる。さらに $n = 4$ では、 Ni^+ がほぼ平面の四角形であるのに対して、 Co^+ は歪んだ四面体となる。 Ni^+ には四面体型の安定構造はなく、 Co^+ には平面四角形型の安定構造はない。結合距離および結合角の値に多少の違いがあるものの、用いた全ての計算レベルにおいて同様の結果が得られた [2]。

M^+ がアルゴン原子に溶媒和された M^+Ar_n の質量スペクトルにおいて、 Ni^+ では $n = 4$ 、 Co^+ では $n = 6$ が魔法数となることが報告されている。この魔法数の出現を、 M^+ の d 電子配置にもとづいて説明するモデルがある。空あるいは半占の (すなわち正孔が存在する) d 軌道をもつ M^+ に対して、配位子はその d 軌道の空間配向に応じた特定のサイトに結合するという「軌道配向」モデルである [3]。 Cu^+ の基底状態は $^1\text{S} (3d^{10})$ であり、完全充填された d 電子は球対称の空間分布を与える。一方、 Ni^+ の基底状態は $^3\text{D} (3d^9)$ であるので、半占軌道が1つ存在する。それが $d_{x^2-y^2}$ 軌道ならば、x および y 軸近傍の4ヶ所に電子密度の低い領域が生じ、そこに Ar が接近したときに交換反発が小さくなる。したがって、x および y 軸方向から4原子の Ar が配位した平面四角形型の4配位構造が予想さ

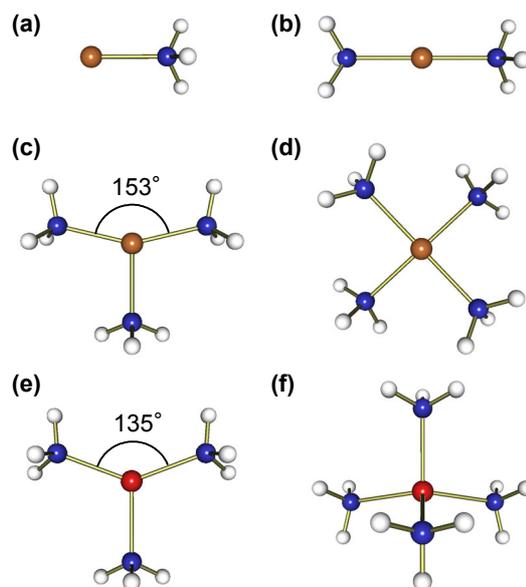


図1. MP2 計算による $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$) (a-d) および $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=3, 4$) (e, f) の最安定構造

れ, Ni^+Ar_4 の魔法数を説明できる. Co^+ の基底状態は ^3F ($3d^8$) であるので, 半占軌道が2つ存在する. それらが $d_{x^2-y^2}$ および d_{z^2} 軌道ならば, x, y および z 軸近傍の6ヶ所に低電子密度の領域が生じる. そこに6原子の Ar が配位した正八面体型の6配位構造を考えると, Co^+Ar_6 の魔法数を説明できる.

この軌道配向モデルにもとづいて, 今回の系の配位構造を検討する. $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ および $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ において半占となっている分子軌道を図2に示す. これらは, NH_3 が配位する前の M^+ の半占 d 軌道を反映している. $n \leq 2$ については, $\text{M}^+\text{-N}$ 軸を z 軸にとる. Ni^+ (図2a, b), Co^+ (図省略) とともに半占であるのは d_{z^2} 由来の軌道であり, 2分子めまでの NH_3 は電子密度が低い z 軸方向から配位している. この直線型2配位構造は, 軌道配向モデルの予測と一致する. $n \geq 3$ については, z 軸を分子平面に垂直にとる. $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_4$ (図2c) では, $d_{x^2-y^2}$ 由来の軌道が半占であり, x および y 軸方向から4分子の NH_3 が配位している. この平面四角形型の4配位構造も, 軌道配向モデルの予測と一致する. 一方, Co^+ では x, y および z 軸近傍の6ヶ所に低電子密度の領域が生じると考えると, $n = 3$ に対してT字型, $n = 4$ には平面四角形型の配位構造が予想される. ところが, 理論計算による最適化構造はそれぞれ三角形型および四面体型であった. 最高半占軌道は d_{z^2} 型 (図2d, e上), 次が $d_{x^2-y^2}$ 型 (図2d, e下) の軌道となっているが, いずれの場合も, 軌道軸方向の電子密度が低い領域に NH_3 が配位しているわけではないことが見てとれる.

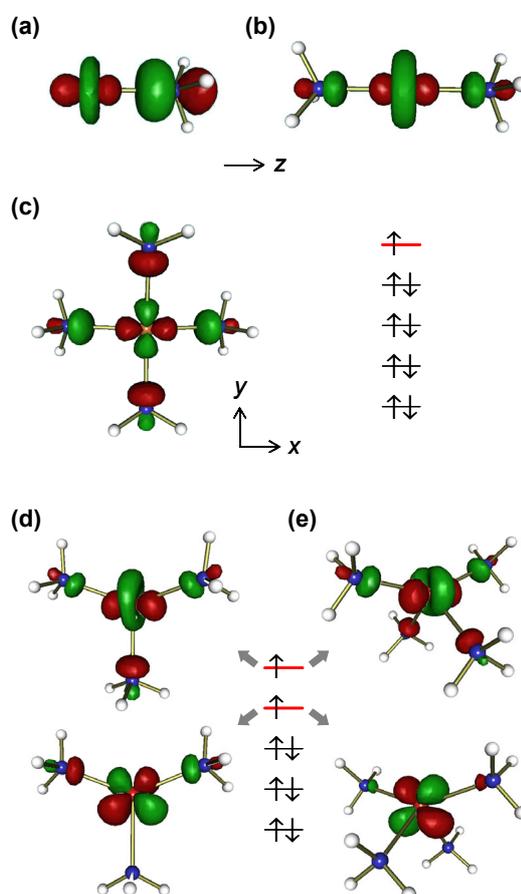


図2. MP2 計算による $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1, 2, 4$) (a-c) と $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3, 4$) (d, e) の半占軌道

$\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$ の配位構造は, 全て軌道配向モデルによる予測と一致する. これは, NH_3 が Ni^+ に配位する際に, 金属-配位子間の交換反発が最小となる構造が選択されたことを意味する. 一方, $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_4$ の配位構造は, 軌道配向モデルによる予測と一致しない. 四面体型構造となるのは, 金属-配位子間反発の最小化が犠牲になっても, 配位子-配位子間の反発が最小となる構造が選択されたためであると解釈できる. しかし, Co^+Ar_4 についての MP2 計算は, 軌道配向モデルが予測する平面四角形型構造を与え, 金属-配位子間反発の最小化が優先されることを示唆する. このように, Co^+ の配位構造は配位子によって変化し, 金属-配位子間および配位子-配位子間相互作用の微妙なバランスにより決定されていることが明らかとなった.

【参考文献】

- [1] 今村ら, 第3回分子科学討論会, 1A17 (2009).
- [2] T. Imamura *et al.*, PCCP (2010), DOI:10.1039/C003974H.
- [3] M. Beyer *et al.*, Chem. Phys. Lett. **280**, 459 (1997).