

## アルゴン原子に溶媒和された遷移金属イオンの配位化学

(九大院理) ○大橋 和彦, 古川 一輝, 古閑 信宏, 清原 公貴, 関谷 博

【はじめに】我々は、水やアンモニア分子に溶媒和された1価の遷移金属イオン( $M^+$ )の赤外スペクトルを測定し、その配位・溶媒和構造を解明する研究を進めている。今回は、遷移金属イオン自身をもつ配位特性を明確にするために、溶媒間の相互作用が小さい Ar 原子による溶媒和に注目した。Velegrakis, Brucat, Bondybey 等のグループが  $M^+(Ar)_n$  の質量スペクトルを測定し、 $Ni^+$  では  $n = 4$ ,  $Co^+$  では  $n = 6$  が魔法数となることを報告している。一部理論計算も行われているが、類似の系に関する最近の計算結果と矛盾する点があるため、ここで再検討を行った。

【計算】MP2法および主としてB3LYP汎関数を用いたDFT法により計算を行った。基底関数は6-311+G(2df)である。全結合エネルギー  $D(n) = E[M^+(Ar)_n] - E[M^+] - nE[Ar]$  から段階的結合エネルギー  $\Delta D(n) = D(n) - D(n-1)$  を求めて、その  $n$  依存性を評価した。

【結果と考察】 $Cu^+$  の基底状態は  $^1S(3d^{10})$  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。この等方的な分布は1価のアルカリ金属イオンと同様であるので、 $Cu^+(Ar)_n$  の配位構造として、直線 ( $n = 2$ ), 正三角形 ( $n = 3$ ), 正四面体 ( $n = 4$ ), 三方両錐 ( $n = 5$ ), および正八面体 ( $n = 6$ ) が予想される。一方、 $Cu^+$  は直線型の2配位構造を好むことが知られており、我々が行った  $Cu^+(H_2O)_n$  および  $Cu^+(NH_3)_n$  の赤外分光も、 $Cu^+$  の直線型2配位構造を支持している。これは、 $Cu^+$  の  $3d(z^2)$  と  $4s$  軌道が混成することにより、 $z$  軸に沿った2ヶ所に電子密度の低い領域が生じ、そこに2分子が配位することにより極めて安定な直線型2配位構造が形成されるためである。図1に  $Cu^+(Ar)_n$  の最安定構造を示す。FroudakisらはB3LYP/6-311G\*レベルの計算を行い、T字 ( $n = 3$ ), 菱形 ( $n = 4$ ), 四角錐 ( $n = 5$ ) の最安定構造 (図1a-c) を得ている [1]。また、正四面体構造は安定でないと報告している。図1a-cの構造は、直線型2配位核の保持を考えると納得できる。ところが、今回のMP2/6-311+G(2df)計算の結果 (図1d-f) は異なり、Y字 ( $n = 3$ ), 正四面体 ( $n = 4$ ), 三方両錐 ( $n = 5$ ) と、等方的な配位構造が最安定となった。結合長や結合角度に多少の違いがあるものの、分散関数を追加しただけのB3LYP/6-311+G\*計算もほぼ同じ結果となった。Froudakisらが報告した構造は、B3LYP/6-311G\*法が直線型2配位構造の安定性を過大評価してしまうことによるアーティファクトであろう。しかしながら、MP2計算による  $Cu^+-Ar$  結合長は、 $n = 1$  よりも  $n = 2$  の方が短い。このことは、 $s-d$  混成による安定化を考えないと説明できない。ところが、 $n \geq 3$  になると  $s-d$  混成の兆候は消失してしまう。図2aに  $Cu^+(Ar)_n$  の段階的結合エネルギーを示す。6-311G\*による  $\Delta D(n)$  の値は、6-311+G\*による値と比較して、 $n = 2$  で大きく  $n = 3, 4$  で極端に小さい。この点も直線型2配位構造の安定性の過大評価を裏付けている。以上のことから、 $Cu^+(Ar)_n$  ( $n \geq 3$ ) では Froudakisらが主張するような直線型2配位構

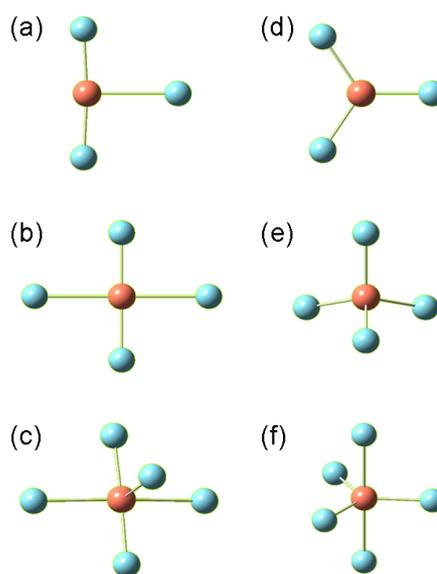


図1.  $Cu^+(Ar)_n$  ( $n = 3-5$ ) の最安定構造。  
(a-c) B3LYP/6-311G\*, (d-f) MP2.

造の優位性はなく,  $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  や  $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$  において 2 配位構造が優勢となるのは, 水分子間やアンモニア分子間に形成される強い水素結合が重要な役割を果たすためであると結論した。

$\text{Ni}^+$  の基底状態は  $^2\text{D} (3d^9)$  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 (軌道配向モデル [2]). 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の 4 配位構造が予想される. Velegrakis らは,  $n = 4$  の最安定構造がモデルの予想どおり平面四角形であることを B3LYP/6-311G\* 計算により確認した [3]. 我々の MP2/6-311+G(2df) 計算も同様の結果 (図 3a) である. 正四面体構造は安定ではなく, 平面四角形構造に収束する. また, 5, 6 番目の Ar が配位する  $z$  軸近傍の電子密度が低くないために,  $n = 6$  は 2 本の  $\text{Ni}^+\text{-Ar}$  結合が長い歪んだ八面体構造となる. 図 2b に  $\text{Ni}^+(\text{Ar})_n$  の段階的結合エネルギーを示す. B3LYP/6-311G\* 計算による  $\Delta D(n)$  は,  $n = 2, 4$  で極大となっているが, MP2 計算では  $n = 1-5$  で単調に減少している. このことから,  $n = 4$  の安定性ではなく,  $n = 5$  の不安定性が  $\text{Ni}^+\text{Ar}_4$  の魔法数出現の原因であると考えられるが, エネルギーのみにもとづいて  $n = 4$  の魔法数を説明するのには無理があるといえる.

$\text{Co}^+$  の基底状態は  $^3\text{F} (3d^8)$  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の 6 配位構造が予想される. 今回 MP2 計算により,  $n = 6$  の最安定構造が確かに正八面体 (図 3b) であることを確認した.  $\text{Ni}^+(\text{Ar})_6$  とは異なり,  $\text{Co}^+(\text{Ar})_6$  の 6 本の  $\text{Co}^+\text{-Ar}$  結合距離は全て等しい. 一方,  $\text{Co}^+(\text{Ar})_4$  については, 軌道配向モデルに従いかつ配位子間の反発が最小となる構造として平面四角形構造 (図 3c) が予想される. ところが, MP2 計算によると, T 字型構造に対して面外から Ar が配位した非平面構造 (図 3d) が最安定となった.  $\text{Co}^+(\text{NH}_3)_4$  の最安定構造が平面四角形とならない [4] のも同じ理由であろう.

- [1] G. E. Froudakis *et al.*, Chem. Phys. **280**, 43 (2002).
- [2] M. Beyer *et al.*, Chem. Phys. Lett. **280**, 459 (1997).
- [3] M. Velegrakis *et al.*, J. Chem. Phys. **109**, 4687 (1998).
- [4] T. Imamura *et al.*, PCCP **12**, 11647 (2010).

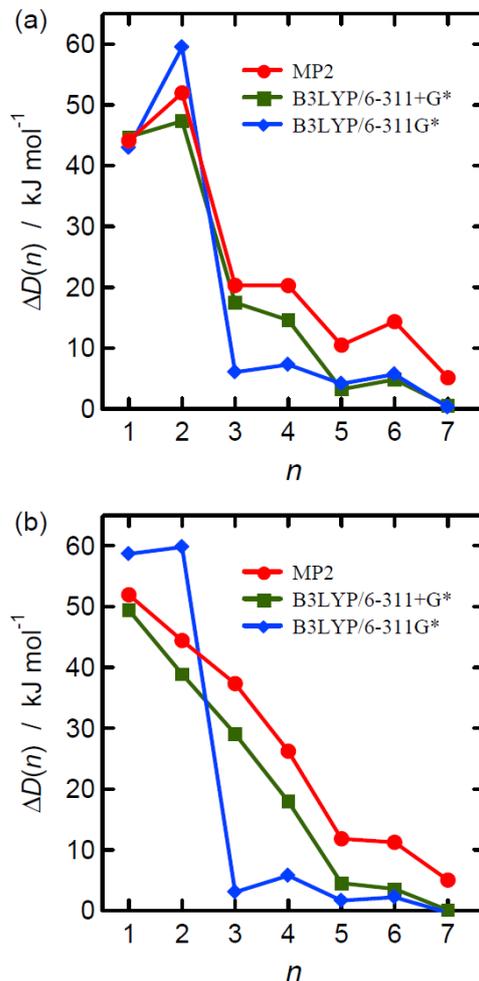


図 2. (a)  $\text{Cu}^+(\text{Ar})_n$  および (b)  $\text{Ni}^+(\text{Ar})_n$  の段階的結合エネルギー.

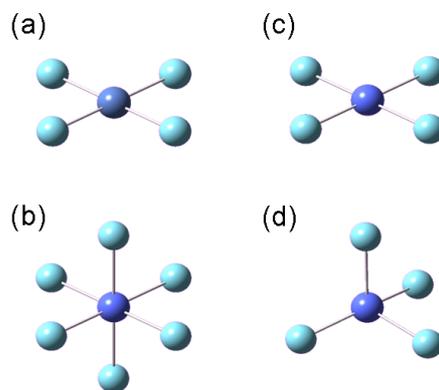


図 3. (a)  $\text{Ni}^+(\text{Ar})_4$ , (b)  $\text{Co}^+(\text{Ar})_6$ , (d)  $\text{Co}^+(\text{Ar})_4$  の最安定構造. (c) d の異性体.