

アンモニア溶媒和 V^+ および Fe^+ 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】 溶液中における金属イオンの反応性には、金属イオンと周囲の溶媒分子との相互作用が影響を及ぼしている。従って、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である。

気相中の遷移金属イオンの溶媒和は、これまで様々な側面から調査されてきた。特に、 NH_3 分子に溶媒和された遷移金属イオンの溶媒和エネルギーの段階的な変化に見られる傾向は、金属の種類によって異なることが知られている[1]。このことから、金属イオンの電子配置がその溶媒和構造に大きな影響を与えていると推察される。本研究では、電子配置の異なる Fe^+ と V^+ について、気相中における溶媒和構造を決定し、それぞれの電子配置との関係を検討する。

【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 $V^+(NH_3)_n$ ($n = 4-8$) および $Fe^+(NH_3)_m$ ($m = 3-5$) 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、 $V^+(NH_3)_n$ と $Fe^+(NH_3)_m$ 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】 $V^+(NH_3)_n$ ($n = 4-8$) の赤外光解離スペクトルを図1に示す。 $V^+(NH_3)_n$ のスペクトルに見られる吸収帯は、挿入図の4配位構造を核とする構造に由来すると帰属した[2]。その際5重項を仮定したが、他の多重度については未検討であり、また、 $n = 8$ における 3250 cm^{-1} 付近の吸収についても未帰属であった。DFT 計算により、3重項状態の4配位構造が得られたが、この構造のみでは実測のスペクトルを再現できなかった。さらに、5重項状態と比べて約 20 kcal/mol 不安定であることから、3重項状態の寄与は非常に小さいと考えられる。また、 $n = 8$ において、5および6配位型の安定構造は見つからず、 3250 cm^{-1} の吸収は、やはり4配位型の水素結合異性体によるものであると結論した。

図2に $Fe^+(NH_3)_m$ ($m = 3-5$) の実測のスペクトルを示す。 $m = 3$ では低波数領域に吸収が見られないため、 $m = 3$ は Fe^+ に3つの NH_3 が全て直接配位した(3+0)構造であると考えられる。価電子を7個持つ Fe^+ には、2、4もしくは6重項状態が存在するが、2重項状態は非常に不安定であるため、ここでは除外する。DFT 計算による振動スペクトルからは、4あるいは6重項状態のどちらの(3+0)構造が存在しているのかを判別できなかった。しかし、両者のエネルギーを比較すると、6重項状態は 30 kcal/mol 程度不安定であり、その寄与が小さいと思われる。以上より、 $m = 3$ においては4重項状態の3配位構造が支配的に存在してい

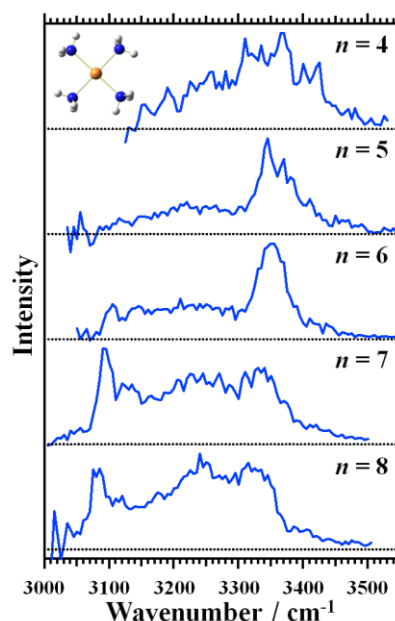


図1. $V^+(NH_3)_n$ ($n = 4-8$) の赤外光解離スペクトル

ると結論した。また、6重項状態の不安定性は、 $m = 4$ および 5においても同様であったため、以降は4重項状態に注目する。さて、 $m = 4$ の実測のスペクトルを見ると、低波数側にブロードな吸収が現れており、水素結合構造の存在が示唆される。また、この吸収の極大は、(3+0)構造に4分子目の NH_3 が水素結合した(3+1)構造の遷移と一致していることがわかった。しかし、(3+1)構造の理論スペクトルは、実測のスペクトルに見られる水素結合NHによる吸収とフリーNHによる吸収の相対強度を再現しない。従って、4分子目の NH_3 が直接 Fe^+ に配位した(4+0)と(3+1)構造が共存していると考えられる。 $m = 5$ においては、 $m = 4$ と比較して低波数側の吸収強度が増大していることがわかる。この吸収に対応する遷移は、(3+2)と(4+1)構造どちらにも見られ、二つの構造の理論スペクトルの重ね合わせにより実験スペクトルを再現することができるため、 $m = 5$ においても3および4配位型が共存していると解釈した。

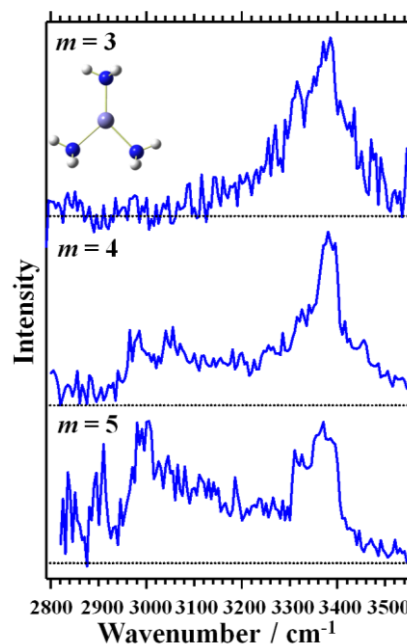


図 2. $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_m$ ($m = 3-5$)の赤外光解離スペクトル

$\text{V}^+(\text{NH}_3)_m$ は 4 配位構造、 $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_m$ は 3 もしくは 4 配位構造であることがわかった。この V^+ と Fe^+ の配位構造の違いは、それぞれの金属イオンの電子配置の違いに起因すると考えられる。金属イオンと NH_3 の間の結合は主に電荷-双極子間の相互作用と交換反発とのバランスによって決まる。 V^+ は ${}^5\text{D}$ ($3d^4$) の基底状態を持ち、交換反発は 4 つの d 電子と溶媒分子の孤立電子対との間に生じる。 $\text{V}^+(\text{NH}_3)_4$ と同様の配位構造を示す $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の場合、裸の 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ると解釈されている[3]。 $\text{V}^+(\text{NH}_3)_4$ においても、DFT 計算による電子密度分布が x および y 軸に沿った四カ所に極小を示すため、同様の機構により平面 4 配位となったと考えることができる。一方、 Fe^+ は ${}^6\text{D}$ ($3d^6 4s^1$) の基底状態を持ち、4s 軌道に電子が一つ存在する。溶媒分子が Fe^+ により接近するためには、空間的に大きな 4s 軌道との交換反発を減少させなければならない。 ${}^6\text{D}$ 状態より 22.4 kJ/mol 高位にある ${}^4\text{F}$ ($3d^7$) 状態では 4s-3d σ 混成が可能であり 4s 電子密度を減少させることができるが、 ${}^6\text{D}$ 状態は 4s-3d σ 混成することができない[4]。そのために $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m \geq 2$) においては、4 重項状態が基底状態となり、直線型の 2 配位構造が優勢となることがわかっている[5]。しかし、 $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_3$ においては、 $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ のような(2+1)構造ではなく、(3+0)構造となる。このような溶媒による配位数の違いは、 Fe^+ と同じく 4s-3d σ 混成を示す Cu^+ の場合にも見られ[6]、両者を比較することで $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_m$ の配位・溶媒和構造を説明することができる。

【参考文献】

- [1] D. Walter and P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 3176.
- [2] 古閑ら, 第 4 回分子科学討論会 (2010) 2P007.
- [3] J. Sasaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **474** (2009) 36.
- [4] M. Rosi and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 7264.
- [5] 佐々木ら, 第 2 回分子科学討論会 (2008) 3B12.
- [6] K. Inoue *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 4793.