

ホルムアミド溶液中の Na^+ 及び Fe^{3+} の溶媒和構造

(九大院・理) ○引石 宜孝、関谷 博、大橋 和彦

Solvation structures of Na^+ and Fe^{3+} in formamide solutions

(Kyushu Univ.)○Nobutaka Hikiishi, Hiroshi Sekiya, Kazuhiko Ohashi

【序論】

金属塩の多くは溶媒に溶解した時イオンに解離する。正負イオン間のクーロン力に打ち勝って解離できるのは、イオンと溶媒の相互作用、すなわち、溶媒和によりクーロン引力が弱められることによる。遷移金属イオンでは、溶媒和イオンを金属イオンに溶媒分子が配位した溶媒和錯体とみなすことができる。錯形成反応の多くは、配位溶媒分子とバルクの配位子分子の間の置換反応としてとらえることができることから、錯形成反応の速度や錯体の安定度を理解するために金属イオンの溶媒和構造に関する知見を得ることは重要である。

本研究で溶媒として用いたホルムアミド(FA)はペプチド鎖を含む最小の分子である。生体に含まれる金属イオンが FA 中でどのような溶媒和構造をとるかを明らかにすることは、生体反応を理解するうえで重要である。我々はこれまでに FA 中におけるコバルトイオンの溶媒和構造を調査してきた。本研究では、金属イオンのイオン半径や価数を変えることで、それらが金属周囲の微視的構造に与える影響を検討した。

【実験】

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に FA を加え、それぞれ 1.0M, 2.0M, 3.0M 溶液とし、それらの赤外スペクトルを測定した。また、 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ についても同様に 1.0M, 2.0M, 3.0M 溶液を調製し、赤外スペクトルを測定した。スペクトルの帰属を行うため密度汎関数理論(DFT)による計算を行った。汎関数は B3LYP を使い、基底関数は金属に関して 6-311+G(2df)を、その他の原子に関して 6-31+G(d)をそれぞれ用いた。溶媒効果は PCM 法により取り入れた。

【結果、考察】

● $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$

赤外スペクトルを図 1 および図 2 に示す。図 1 を見ると、純粋 FA の CN 伸縮振動(ν_{CN})および CH 変角振動(δ_{CH})によるバンドがそれぞれ 1307 および 1390 cm^{-1} 付近に現れ、その強度は Fe^{3+} 濃度上昇に伴い減少することが

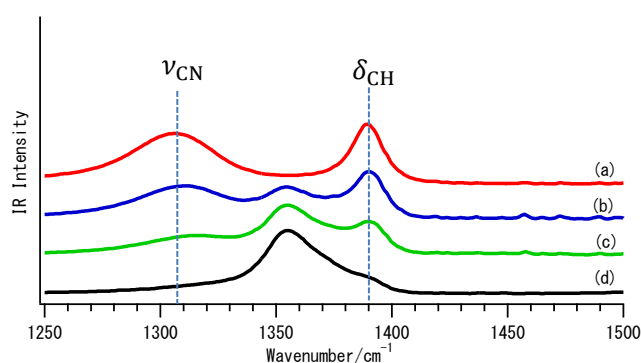


図 1 (a)純粋 FA, (b)1.0M, (c)2.0M, (d)3.0M 溶液の赤外スペクトルの ν_{CN} 領域

わかる。一方、 1355 cm^{-1} 付近に新たなバンドが現れている。また図 2 を見ると、CO 伸縮振動(ν_{CO})バンドの極大位置は Fe^{3+} 濃度に依存しないが、HNH 変角振動(δ_{HNH})バンドは低波数側へシフトしてることがわかる。続いて金属イオン濃度上昇に伴いバンド位置が変化する領域に注目し、DFT 計算から溶媒和構造を推定した。図 3 および図 4 は $(\text{FA})_4$ と $\text{Fe}^{3+}(\text{FA})_6$ の計算スペクトルを比較したものである。なお、純粋 FA の構造として環状水素結合と直鎖状水素結合を含む 4 量体構造を採用した。図 3、図 4 から金属イオンとの相互作用により ν_{CN} が高波数側へシフトし、 δ_{CH} および δ_{HNH} が低波数側へシフトすることがわかる。このことから図 1(d)のスペクトルに見られる 1355 cm^{-1} のバンドは、金属イオンと相互作用した FA の ν_{CN} と δ_{CH} によるバンドが重なったものであると帰属した。また ν_{CO} バンドに顕著なシフトは見られなかったが、この傾向は $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ の系についての結果[1]と一致する。以上から八面体型モデルで実測の赤外スペクトルに見られたシフトの傾向を再現できることがわかった。

● $\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$

赤外スペクトルを図 5 に示す。 ν_{CN} および ν_{CO} によるバンドがわずかに高波数シフトすることがわかる。これはコバルトや鉄の系では見られなかった傾向である。

[1] 引石, 大橋, 関谷, 分子科学討論会 2015, 1P070.

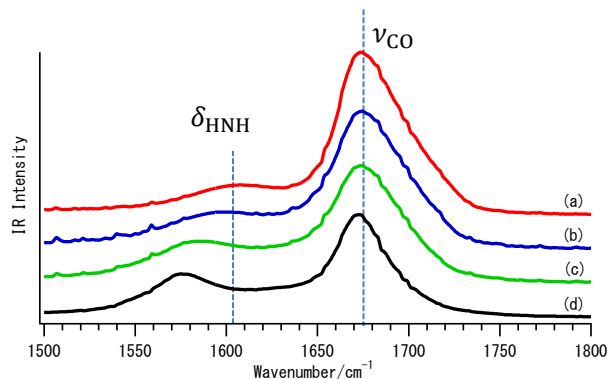


図 2 (a)純粋 FA, (b)1.0M, (c)2.0M, (d)3.0M 溶液の赤外スペクトルの ν_{CO} 領域

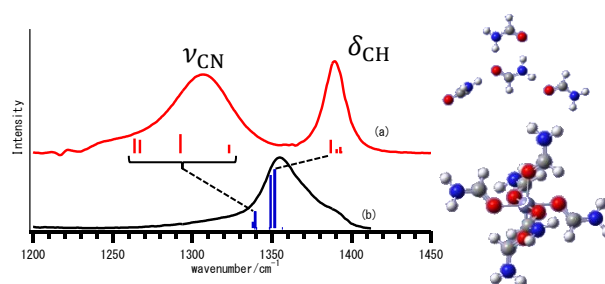


図 3 (a) $(\text{FA})_4$, (b) $\text{Fe}^{3+}(\text{FA})_6$ の計算スペクトルの ν_{CN} 領域

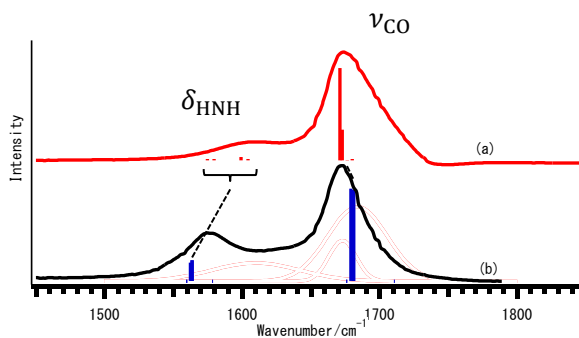


図 4 (a) $(\text{FA})_4$, (b) $\text{Fe}^{3+}(\text{FA})_6$ の計算スペクトルの ν_{CO} 領域

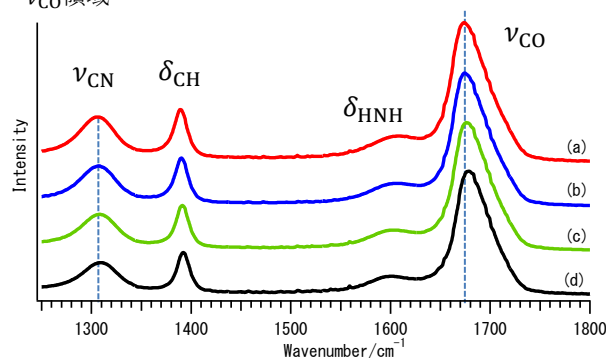


図 5 (a)純粋 FA, (b)1.0M, (c)2.0M, (d)3.0M 溶液の赤外スペクトル