

Co²⁺のホルムアミド溶液の振動スペクトルの再検討

¹九大院理

引石 宜孝¹, 竹下 快仁¹, ○大橋 和彦¹

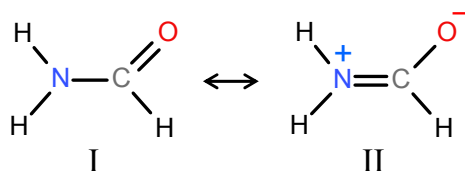
Vibrational Spectra of Formamide Solutions of Co²⁺ Revisited

Nobutaka Hikiishi¹, Hayato Takeshita¹, ○Kazuhiko Ohashi¹

¹Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 IR spectra of formamide (FA) solutions of Co²⁺ are reexamined with the aid of DFT calculations. It has been observed strangely that the position of the ν_{CO} band of FA does not change when the concentration of Co²⁺ is increased up to 3.0 M. DFT calculations for model complexes of Co²⁺ solvated with FA and *N,N*-dimethylformamide (DMF) indicate that the ν_{CO} vibration of FA is actually redshifted on coordination to Co²⁺ as expected, but the shift is probably cancelled by interactions between FA molecules bound to Co²⁺. Accordingly, the ν_{CO} band observed at high concentrations of Co²⁺ must be assigned to FA molecules bound to Co²⁺ rather than those remote from Co²⁺.

【序】ホルムアミド(FA)はペプチド結合を含む最小の分子である。FAは2種類のルイス構造IとIIの間の共鳴により記述される。両構造の寄与の大小は周囲の環境によって変化するが、振動分光を用いてその変化を推定することができる。Alvesらは、種々の金属イオンのFA溶液について振動分光による研究を行っている[1]。我々のグループも、一昨年の本討論会においてCo²⁺のFA溶液について報告したが[2]、FA分子のCO伸縮振動領域のスペクトルの帰属に疑問を残した。本研究ではその点について再検討した。実験、計算方法は既報[2]の通りである。



【結果・考察】純粋FA液体およびCo(ClO₄)₂のFA溶液の赤外スペクトルを図1に示す。純粋FAのスペクトル(図1a)において1307 cm⁻¹に極大を示すFA分子のCN伸縮振動(ν_{CN})バンドは、Co²⁺の濃度増加にともなって徐々に高波数にシフトし、3.0 M溶液のスペクトル(図1d)では、1334 cm⁻¹に位置する。このバンドを、Co²⁺に配位したFAの ν_{CN} と帰属した。 ν_{CN} の高波数シフトは共鳴構造IIの寄与の増大を意味し、CO伸縮振動(ν_{CO})の低波数シフトが予想される。ところが、図1aで1674 cm⁻¹

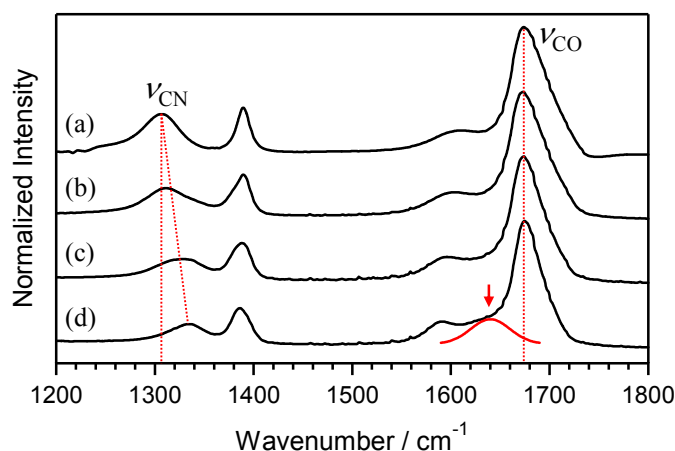


Fig. 1. IR spectra for FA and FA solutions of Co(ClO₄)₂: (a) neat FA, (b) 1.0 M, (c) 2.0 M, and (d) 3.0 M solutions.

に極大を示す FA 分子 ν_{CO} バンドは, Co^{2+} の濃度が増加してもシフトしない. そのため, Alves らの報告[1]に倣って, 1640 cm^{-1} 付近に出現する成分(矢印)を Co^{2+} に配位した FA の ν_{CO} と帰属した[2]. この場合, シフトしない 1674 cm^{-1} のバンドは Co^{2+} の影響を受けていない FA 分子の ν_{CO} という帰属になるが, そのわりには強度が強すぎる. そこで今回, Co^{2+} に配位したにもかかわらず ν_{CO} がシフトしない, つまり, 1674 cm^{-1} のバンドが Co^{2+} に配位した FA の ν_{CO} である可能性を検討した.

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)は, Co^{2+} への配位により ν_{CO} が低波数シフトするという, 共鳴構造にもとづいた予想通りの挙動を示す分子である[3]. FA 分子間では $\text{NH}\cdots\text{O}$ 型の水素結合相互作用が可能であるが, DMF 分子間では不可能である. そこで, Co^{2+} に配位する FA 分子の一部を DMF 分子に置換したモデル錯体(図 2c, d)について赤外スペクトルの計算を行い(図 3), 周囲の環境が FA 分子の ν_{CO} に与える影響について検討した. 図 3b に示すように $\text{Co}^{2+}(\text{FA})_6$ の主な ν_{CO} 遷移は, 純粋 FA のモデルである $(\text{FA})_4$ [2] の ν_{CO} (図 3a) よりも低波数の 1660 cm^{-1} 付近に位置する. FA-FA 間相互作用がない $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_5(\text{FA})_1$ 中の FA は, さらに低波数の 1654 cm^{-1} に ν_{CO} を示す(図 3c). つまり, 共鳴構造にもとづいた予想通り, $\nu_{\text{CO}}(\text{FA})$ は Co^{2+} への配位により 20 cm^{-1} 近く低波数シフトする. ところが, $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_4(\text{FA})_2$ になると $\nu_{\text{CO}}(\text{FA})$ は 1660 cm^{-1} に戻ることが分かった(図 3d). 以上のことから, $\text{Co}^{2+}(\text{FA})_6$ において, ν_{CO} は Co^{2+} との相互

作用により低波数シフトするが, FA-FA 間の相互作用によりそのシフトがキャンセルされると解釈できる. したがって, 図 1d の 1674 cm^{-1} のバンドの主成分は, Co^{2+} に配位した FA の ν_{CO} と帰属すべきである.

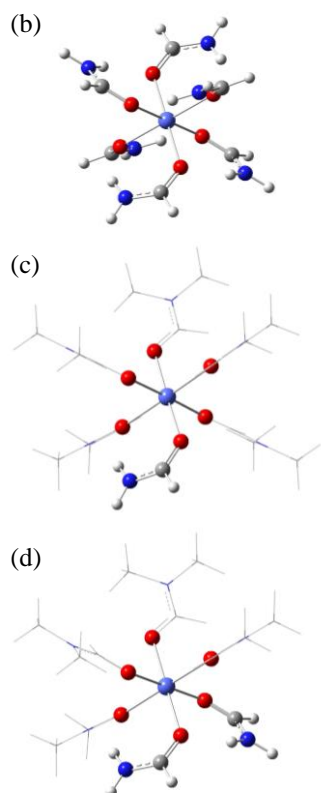


Fig. 2. Optimized structures of (b) $\text{Co}^{2+}(\text{FA})_6$, (c) $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_5(\text{FA})_1$, and (d) $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_4(\text{FA})_2$. DMF molecules are shown in wireframe for clarity except for the O atoms.

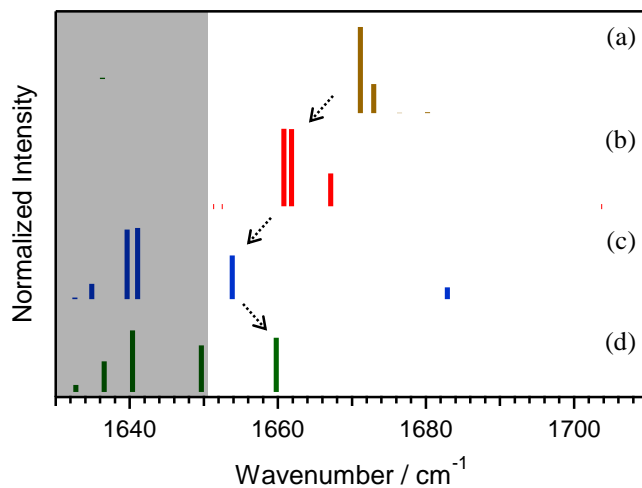


Fig. 3. ν_{CO} region of theoretical IR spectra for (a) $(\text{FA})_4$, (b) $\text{Co}^{2+}(\text{FA})_6$, (c) $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_5(\text{FA})_1$, and (d) $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_4(\text{FA})_2$. Transitions in the shaded area are due mainly to DMF.

【参考文献】

- [1] A.I. Freire, W.A. Alves, *Spectrochim. Acta A* **89**, 259 (2012).
- [2] 引石, 大橋, 関谷, 第9回分子科学討論会, 1P070 (2015).
- [3] 竹下, 関谷, 大橋, 第10回分子科学討論会, 2P078 (2016).