

溶媒和の立体効果と滴定ラマン分光法

石 黒 慎 一

1 はじめに

溶液反応を深く理解するためには、溶媒和に関する情報が不可欠である。金属イオンは極性溶媒中で「溶媒和錯体」あるいは「溶媒和クラスター」と呼ばれる分子会合体を形成し、通常、金属イオンと溶媒分子の結合が強いほど、金属イオンと配位子の反応で生成する錯体の安定度が低下する。しかし、溶媒分子と金属イオンの結合が強くて金属イオン-配位子錯体の安定度が增大する溶媒がある。これは、溶媒が金属イオンに配位すると溶媒分子間に立体反発が働くためであり、これを「溶媒和の立体効果」という。通常、2価遷移金属イオンの溶媒和構造は八面体6配位であるが、立体効果が働くとも分子配向の乱れや配位数の低下が発生する。ここでは、溶媒和の立体効果と滴定ラマン分光法について簡単に紹介する。

2 滴定ラマン分光法の測定と解析¹⁾

金属イオンの全配位数は、通常、溶液X線回折やEXAFSを用いて決定できるが、混合溶媒中の配位数を溶媒ごとに決定するのは難しい。そこで著者らは、溶媒のある種の振動モードが、金属イオンに配位したときシフトすることに着目した。例えば、ジメチルアセトアミド (DMA) のN-CH₃伸縮振動 ν_t (740 cm⁻¹) は、金属イオンに配位すると高波数側 ν_b (760 cm⁻¹) にシフトする。金属イオン濃度を上げていくと、 ν_b バンドは強度が増し、 ν_t バンドは弱まる。これを定量的に解析するとDMAの配位数が決定できる。この方法で、混合溶媒中の溶媒毎の配位数を決定することが可能となった。ただし、精度を高めるため、ラマンスペクトルの測定はフローセルを用い、温度や光学系を測定中に一定に保つことが必要である。また、レーザー光の強度も測定中に変動するので、内標準を用いてラマンスペクトルの補正を行う必要がある。ラマンバンドはVoigt関数で近似し、ラマンスペクトルは、複数のVoigt関数の重ね合わせで表すことができる。各ラマンバンドのパラメーターは最小二乗法で最適化し、その面積強度 I を、最適化された関数パラメーターを用いて計算する。

バルク溶媒 (ν_t) および金属イオンに配位した溶媒 (ν_b) のラマンバンドの強度をそれぞれ $I_t (=J_t C_t)$ および $I_b (=J_b C_b)$ とし、金属イオンの濃度 (mol kg⁻¹) を C_m とすると、

$$I_t = n J_t C_m + J_t C_t$$

の関係式が導かれる。ここで、 J_b , J_t はバルクおよび金属イオンに配位した溶媒の散乱係数、また C_t , C_b は濃度である。測定中、全濃度 $C_t (=C_t + C_b)$ はほぼ一定に保たれるので、 I_t を C_m に対してプロットし、直線の切片 $\alpha (C_m = 0)$ から $J_t (= \alpha /$

$C_t)$ を、次に勾配 β から配位数 $n (= \beta / J_t)$ を求める。また、 $I_b = n J_b C_m$ の関係があるので、 $I_b - C_m$ プロットの勾配 β から $J_b (= \beta / n)$ を得ることができる。 J_b と振動数シフト $\Delta \nu (= \nu_b - \nu_t)$ は金属イオンに依存し、また混合溶媒組成にも依存する。

3 混合溶媒中の配位数

一例として、ジメチルホルムアミド (DMF) とDMAの混合溶媒中でのランタノイドイオン (Ln^{3+}) の溶媒和について見てみよう。 Ln^{3+} のクロロ錯体は、DMF およびDMAのいずれの溶媒中でも内圏錯体であるが、プロモ錯体はDMF中で外圏錯体 $[\text{Ln}(\text{DMF})_8]^{3+} \text{Br}^-$, DMA中で内圏錯体 $[\text{LnBr}(\text{DMA})_7]^{2+}$ を生成し、両溶媒で配位構造に違いがある²⁾。混合溶媒中では、DMA分率が $x_{\text{DMA}} < 0.4$ で Ln^{3+} イオンはすべて外圏錯体であり、 $x_{\text{DMA}} > 0.4$ では x_{DMA} が高くなるにつれて、内圏錯体の割合が増える。両溶媒の各々の配位数を Nd^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+} について、図1に示す³⁾。DMF中では、これら Ln^{3+} イオンの配位数 n_{DMF} はいずれも8であり、DMA中では n_{DMA} は8より小さい。 n_{DMF} と n_{DMA} の和は全配位数 n を与える。しかし、混合溶媒中の n の変化は、 $x_{\text{DMA}} = 0.4$ での外圏-内圏転移と全く対応していない。一方、 $x_{\text{DMA}} = 0.4$ での各 Ln^{3+} イオンの n_{DMF} と n_{DMA} の値を比較すると、 n_{DMF} はイオン間に違いがあるが、 n_{DMA} はどのイオンも3に近い値である。このことは、混合溶媒中のDMAの配位数がプロモ錯体の外圏-内圏転移を決定することを示唆している。すなわち、 n_{DMA} が3以下では溶媒和の立体効果が小さく、溶媒和イオンは安定で溶媒分子は Br^- と置換されないが、 n_{DMA} が4以上で

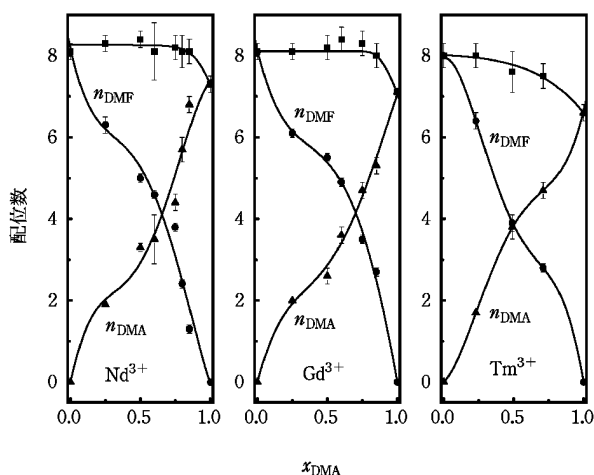


図1 滴定ラマン法で決定したDMF-DMA混合溶媒中の各溶媒の配位数

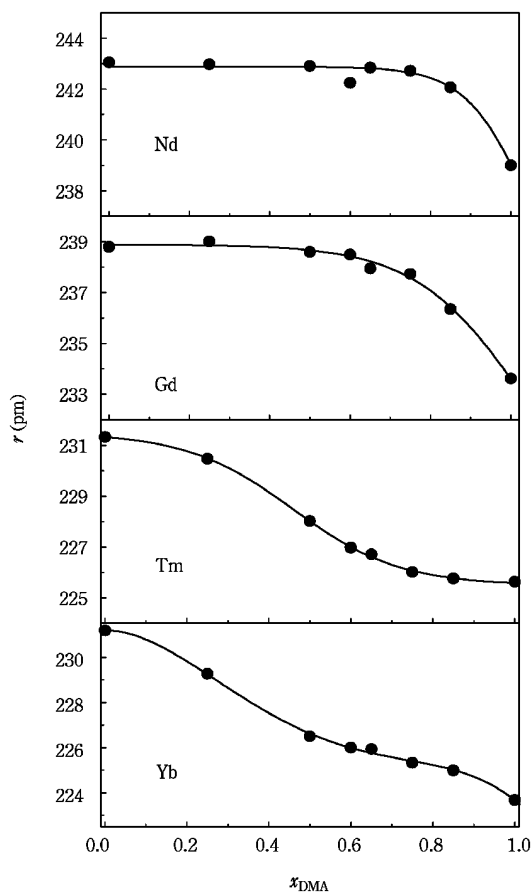


図2 EXAFSによるDMF-DMA混合溶媒中の原子間距離

は立体効果が強まり、溶媒和イオンは不安定となってDMAが Br^- と置換される。

混合溶媒中の Nd^{3+} の全配位数 n は、 $x_{\text{DMA}} < 0.8$ で一定であり、一方 Tm^{3+} の n は、 x_{DMA} とともに小さくなる。EXAFSの結果はこれを支持している(図2)⁴⁾。すなわち、 Nd^{3+} の原子間距離 $r_{\text{Nd-O}}$ は $x_{\text{DMA}} < 0.8$ で一定であり、一方 Tm^{3+} の原子間距離 $r_{\text{Tm-O}}$ は x_{DMA} とともに一様に減少する傾向を示し、全配位数 n の変化とよく対応している。この結果は、滴定ラマン分光により決定された溶媒ごとの配位数の精度が十分高いことを裏付けている。

4 振動数シフトと結合距離³⁾

既に述べたDMA分子の N-CH_3 振動は、バルク中の $740\text{ cm}^{-1}(\nu_f)$ から金属イオンに結合すると高波数(ν_b)にシフトし、その大きさ $\Delta\nu(=\nu_b-\nu_f)$ は金属イオンや混合溶媒の溶媒組成に依存する。一例として、DMF-DMA混合溶媒中での Nd^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tm^{3+} の振動数シフトの溶媒組成依存性を示す(図3)。DMF分率が高くなるにつれて ν 値が大きくなる傾向は $\text{Ln}^{3+}\text{-O}$ 原子間距離の変化とよく対応している。したがって、振動数シフトは、結合距離に関する情報を提供するものと考えられる。一方、金属イオンに配位した溶媒分子の散乱強度 J_b は、分子の分極率の変化、すなわち分子内電子分布の変化に関係していると考えられる。 J_b 値も溶媒組成に依存する。

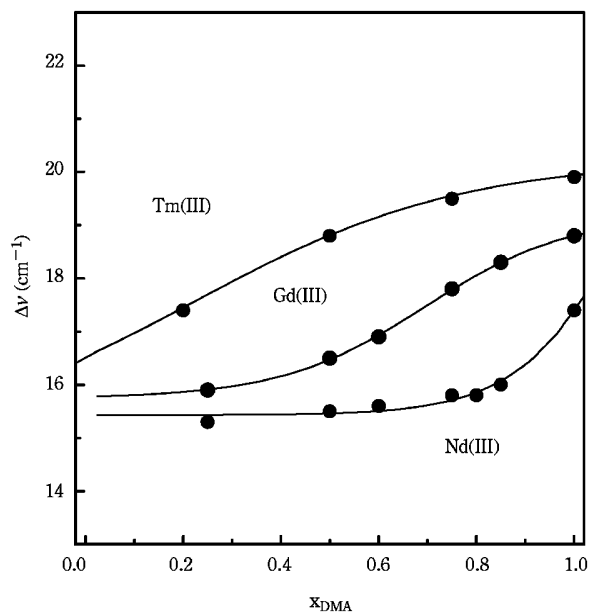


図3 DMF-DMA混合溶媒中のラマンバンドの振動数シフト

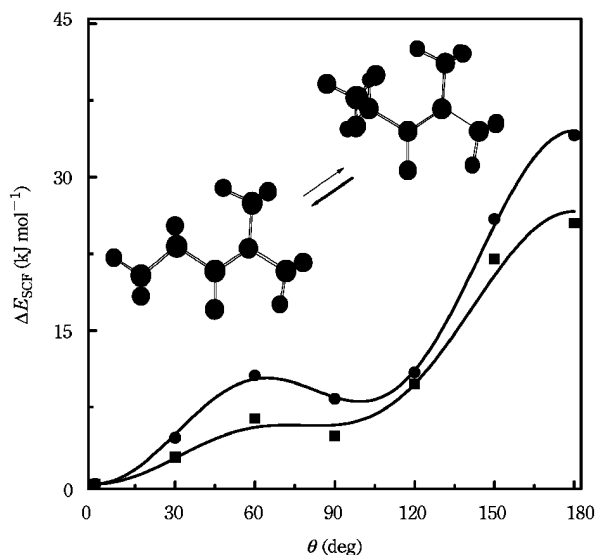


図4 dmpa (●) および Hdmpa⁺ (■) の回転異性化ポテンシャル

5 溶媒分子の構造変化⁵⁾

通常、溶媒分子の構造は金属イオンに配位してもほとんど変化しない。しかし、ジメチルプロピオンアミド(DMPA)は例外で、プロピオニル基 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CO})-$ が溶媒和の立体効果により構造が変化する。DMPAはプロピオニル基の2面角が0度(シス体)のとき最も安定であるが、MO計算によれば、シス体より 6.8 kJ mol^{-1} 高いエネルギーに2面角が約90度(90体)の準安定構造が存在する(図4)。実際、DMPAのラマンスペクトルには 760 cm^{-1} バンドのほかに 711 cm^{-1} に未知のバンドが観測され、このバンドは理論計算から90体に帰属することが示された。また、温度依存性から異性平衡の平衡定数を見積もると 5.0 kJ mol^{-1} であり、計算値とよく一致した。

図5に $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\text{DMPA}$ 溶液のラマンスペクトルを示す。

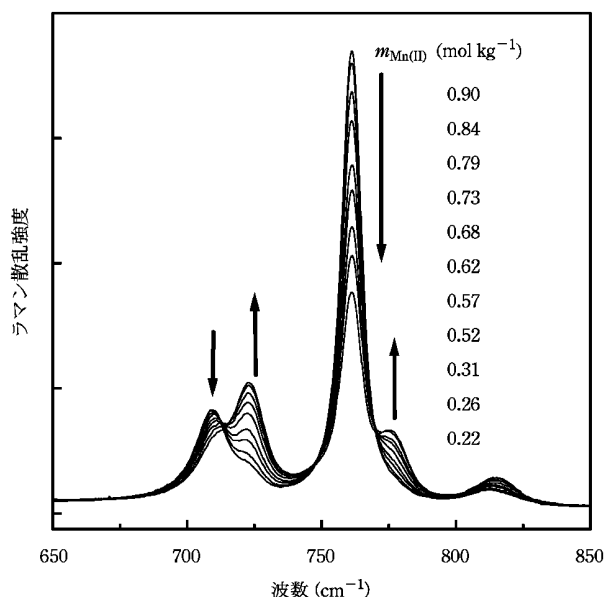


図5 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMPA}$ 溶液のラマンスペクトル

711 および 760 cm^{-1} バンドの高波数側に Mn^{2+} イオンに配位した DMPA のバンドが観測され、配位数はいずれのバンドの解析からも 5 であった。しかし、 711 cm^{-1} バンドから高波数側にシフトしたバンドは、金属イオン濃度の上昇に伴い強度が異常に増大する。これは、シス体が 90 体に異性化した結果であると考えられる。すなわち、バルクでは、シス体が 90 体より安定であるが、金属イオンに配位すると立体効果が働いて、逆に 90 体のほうが安定になるのである。このことは、配位 DMPA 間の立体効果が弱まれば、90 体からシス体へ戻ること、すなわち逆異性化が起こることを意味する。実際、DMPA 分子に比べて嵩高さが小さなハロゲン化物イオンと

Mn^{2+} の錯形成反応においては、逆異性化による異常な吸熱が観測された。

6 おわりに

混合溶媒中の反応熱力学、構造およびダイナミクスを詳細に理解する上で、金属イオンや生成錯体の溶媒和数に関する情報が不可欠である。溶媒毎の配位数や結合距離の変化など、X 線回折や EXAFS では得られない情報を滴定ラマン分光法により比較的簡単に入手できることが、一連のアミド系溶媒で確かめられた。

文 献

- 1) Y. Umebayashi, K. Matsumoto, M. Watanabe, K. Kato, S. Ishiguro : *Anal. Sci.*, **17**, 323 (2001).
- 2) S. Ishiguro, Y. Umebayashi, M. Komiya : *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 103 (2002); S. Ishiguro, Y. Umebayashi, K. Kato, R. Takahashi, K. Ozutsumi: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 3607 (1998).
- 3) Y. Umebayashi, K. Matsumoto, I. Mekata, S. Ishiguro : *Phys Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5599 (2002).
- 4) S. Ishiguro, Y. Umebayashi, K. Kato, S. Nakasone, R. Takahashi : *Phys Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2775 (1999).
- 5) Y. Umebayashi, K. Matsumoto, Y. Mune, Y. Zhang, S. Ishiguro : *Phys Chem. Chem. Phys.*, in press.



石黒慎一 (Shin-ichi ISHIGURO)

九州大学大学院理学研究院化学部門 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)。東京工業大学大学院理工学研究科修了。工学博士。《現在の研究テーマ》金属錯体の溶液内平衡熱力学・構造およびダイナミクス。
E-mail : analsscc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

原 稿 募 集

創案と開発欄の原稿を募集しています

内容：新しい分析方法・技術を創案したときの着想、新しい発見のきっかけ、新装置開発上の苦心と問題点解決の経緯などを述べたもの。但し、他誌に未発表のものに限りません。

執筆上の注意：1) 会員の研究活動、技術の展開に参考になるよう、体験をなるべく具体的に述べる。物語風でもよい。2) 従来の分析方法や装置の問題点に触れ、記事中の創案や開発の意義、すなわち主題の背景を分かりやすく説明する。3) 図や表、当時のスケッチなどを用いて理解しやす

くすることが望ましい。4) 原稿は図表を含めて 4000~8000 字 (図・表は 1 枚 500 字に換算) とする。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。採用分については規定の原稿料をお支払いします。原稿の送付先・問い合わせは下記へ。

〒141-0031 東京都品川区五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話：03-3490-3537〕