

オキソバナジウム(IV)錯体の電子スペクトルの精密解析

○崎山 博史、矢田 哲也

山形大学理学部物質生命化学科(〒990-8560 山形市小白川町 1-4-12)

【緒言】溶液中の分子構造が簡単に決定できれば大変便利である。遷移金属錯体の場合には、溶液の電子スペクトルを詳細に解析すれば、金属周りの構造情報が得られる筈であり、我々は正八面体型ニッケル(II)錯体の系で成功を収めている[1]。今回はビス(アセチルアセトナト)オキソバナジウム(IV)錯体 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (図1)のスペクトル解析をおこない、得られた構造パラメータについて検討した。

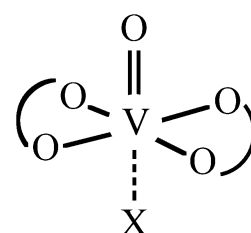


図1 $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{X}]$
(Xは溶媒分子)

【方法】スペクトルのガウス関数解析は AbSim でおこない、角重なりモデル計算は AOMX でおこなった。DFT 計算には Gaussian03 を用い、B3LYP/6-31+G(d)でおこなった。

【結果】 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 錯体の各種溶媒中の電子スペクトルは古くからよく研究されているが、吸収極大のエネルギーで議論されることが多く、また D_{4h} 対称を仮定して三つの $d-d$ 吸収帯を考えていた。しかし本研究では精密な波形解析の結果、一つの吸収帯であると見なされていた第一吸収帯が二つの吸収帯の重ね合わせであることを見出した。また C_2 対称を仮定して角重なりモデル(AOM)計算を行い、AOM パラメータを求めた。一例として、面内配位子の強さに相当する $e_{\sigma,eq}$ は、溶媒の軸位への配位が強くなるほど相対的に弱まっている (図2)。水、メタノール、エタノールはこの傾向から外れるが、これは錯体のオキソ基に水素結合することにより軸位の配位が弱まるためであると考えられる。ポスターでは、その他のパラメータについても報告する。

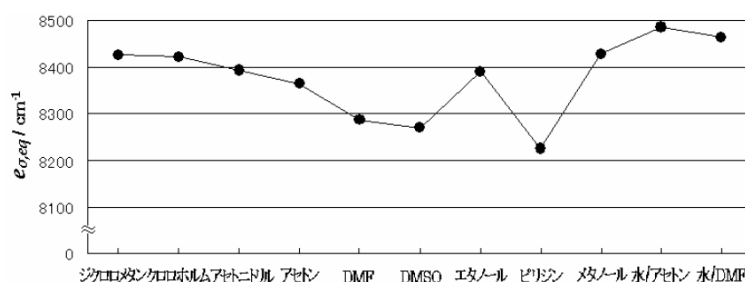


図2 各溶液中 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ 錯体の $e_{\sigma,eq}$ パラメータ
図中右へ行くほど溶媒の配位が強い。

参考文献

[1] Md.Kudrat-E-Zahan, Y. Nishida, H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta*, 363, 1, 168-172, 2010.