

オキソバナジウム(IV)錯体の電子スペクトル解析(2)

○阿部啓太^a, 我妻 洸^b, 矢田 哲也^b, 崎山 博史^b^a和洋国府台女子高等学校(〒272-8533 千葉県市川市国府台 2-3-1)^b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】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)の電子スペクトルは種々の溶媒中で古くからよく研究されているが, C_{4v} 対称を仮定して吸収極大のエネルギーで議論されることが多かった。本研究では今回, 非配位性溶媒中のスペクトルを精密解析し, C_{2v} 対称を仮定して考察した。

【方法】 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ の電子スペクトルはジクロロメタン中及びクロロホルム中で測定し, スペクトルのガウス関数解析はAbSimでおこなった。DFT計算にはGaussian03を用い, B3LYP/LANL2DZでおこなった。

【結果】 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ の電子スペクトル(ジクロロメタン中)をガウス関数解析し, スペクトル成分を求めた(図2)。14500及び16900 cm^{-1} のスペクトル成分は従来 C_{4v} 対称において, それぞれ ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ 及び ${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ に帰属されていたが, 今回DFT計算に基づいて, それぞれ C_{2v} 対称の ${}^2A_1 \rightarrow {}^2B_2$ 及び ${}^2A_1 \rightarrow {}^2B_1$ に帰属した。また更に, ガウス関数解析によって12500 cm^{-1} にスペクトル成分を見出したが, これは四角錐型によるものではなく, 溶液中に混在している正八面体型錯体による可能性が考えられる。そこで今回非配位性のジクロロメタン中で正八面体型構造を考えるために $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ の二量体を考え, DFT計算に基づいて妥当性を考察した。結果は実測データをよく再現することから, 溶液中で錯体が一部二量化している可能性が示唆された。

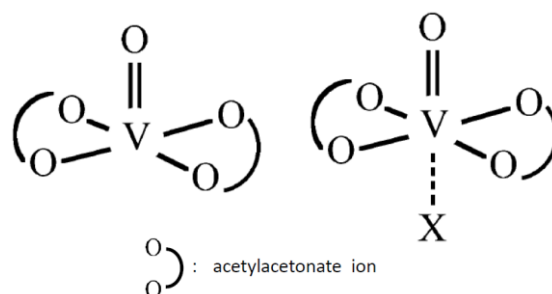


図1 四角錐型(左)及び正八面体型(右)のビス(アセチルアセトナト)オキソバナジウム(IV)錯体。Xは溶媒等。

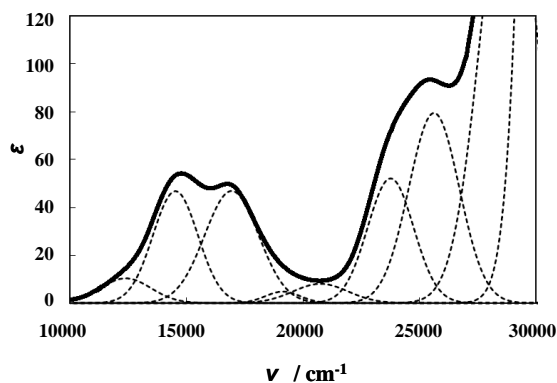


図2 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ の電子スペクトル(ジクロロメタン中)。