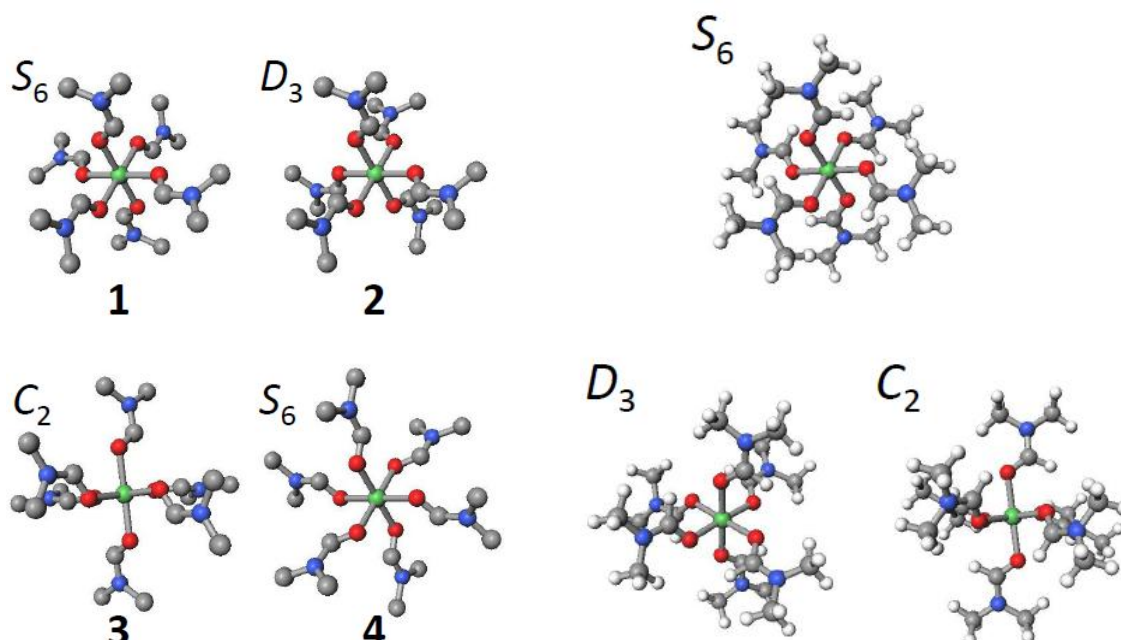


DMF 中の金属イオンの溶媒和構造

○崎山 博史^a, 山口 亮^a, 阿部 啓太^b^a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)^b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)

【緒言】ニッケル(II)イオンやコバルト(II)イオンをはじめ多くの金属イオンは、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で、主として DMF が 6 分子配位した正八面体型錯体として存在することが知られている。また固体として単離された結晶中において、 $[\text{Ni}(\text{DMF})_6]^{2+}$ イオンは比較的まれな S_6 点群に近似できる。今回、 $[\text{Ni}(\text{DMF})_6]^{2+}$ イオンのすべての可能な構造を考え、DFT 計算によってその安定性を検討した。

【結果】DMF が金属イオンに配位する場合、DMF 周りの対称性は C_s 点群に帰属でき、各 DMF のアルデヒド水素がどちらを向くかで錯イオン全体の構造が決まる。配位子間相互作用を考慮すると、可能性のある構造は図 1 に示す 4 種類だけになる。さらに DFT 計算をおこなうと図 2 に示す 3 つの構造に収束した。3 つの構造のうち、 S_6 構造が最安定構造であり、室温においてこの構造だけが存在すると考えられる。またこの構造は X 線結晶構造解析の結果とも一致する。

図1 $[\text{Ni}(\text{DMF})_6]^{2+}$ の考えられる構造図2 $[\text{Ni}(\text{DMF})_6]^{2+}$ の最適化構造

- 1) R. Yamaguchi, M. Yamasaki, H. Sakiyama, *X-ray Structure Analysis Online*, 2011, 27, 71-72.