

## 電子スペクトルの精密解析による錯体構造の予測

## — 正八面体型ニッケル(II)錯体の幾何異性体 —

○崎山 博史、Md. Kudrat-E-Zahan

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】結晶化が困難な場合や溶液中の分子構造を知りたい場合、有効な構造決定法があれば便利である。遷移金属錯体の  $d-d$  吸収帯には金属周りの構造情報が含まれているため、これを詳細に解析すれば遷移金属錯体の構造決定に役立つ筈である。今回はアセチルアセトン(Hacac)を配位子とするニッケル(II)錯体のスペクトルから、幾何異性体(図1)を区別をすることに成功した[1]。

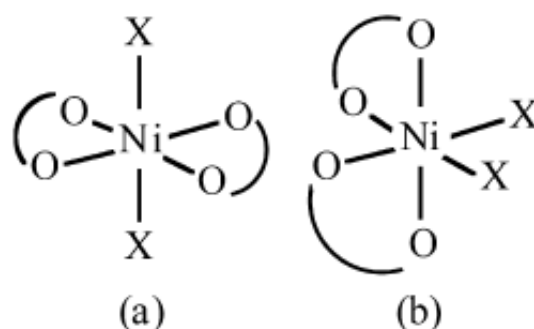


図1  $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{X}_2]$ のトランス異性体(a)とシス異性体(b)。Xは溶媒分子。

【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】ニッケル(II)錯体のアセトン溶液や DMF 溶液はいずれも緑色を示し、肉眼ではほとんど区別がつかない。しかしガウス関数解析をおこなうと、一見一つに見える吸収帯が複数のスペクトル成分から成り立ち、図2の a や b のように吸収帯が偏っていることが分かる。この吸収帯の偏りは金属周りの対称性の低下によるもので、トランス体では低エネルギー側に、シス体では高エネルギー側に偏ることが角重なりモデルから示された。結果としてアセトン中ではトランス体、DMF 中ではシス体が主成分であると推定できた。またこの結果はDFT計算の結果とも一致した。

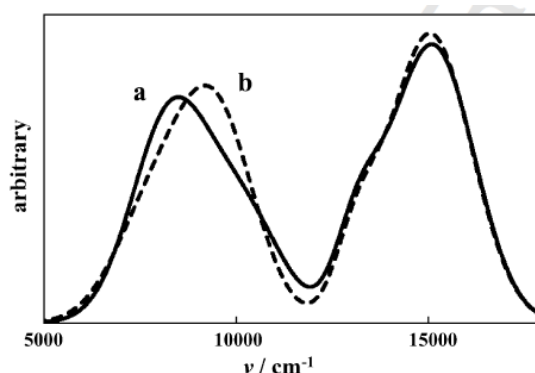


図2 角重なりモデルによるトランス体(a)とシス体(b)のスペクトルの予測。

## 参考文献

[1] Md.Kudrat-E-Zahan, Y. Nishida, H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta* in press.