

水和 Co^+ イオンの赤外光解離スペクトルと配位・溶媒和構造

(九大院理¹・分子研²) ○古川 一輝¹, 大橋 和彦¹, 古閑 信宏¹, 今村 俊貴¹,
十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】 溶液中における金属イオンと周囲の溶媒分子群との相互作用は、金属イオンの反応性に大きな影響を及ぼしている。このような観点から、金属イオンと溶媒分子群との結合様式を微視的レベルで解明することは、金属触媒や金属タンパクの働きを知る上で極めて重要である。遷移金属イオンの溶媒和については、これまでに段階的な結合エネルギーの測定や量子化学計算が行われ、その結果に基づいて議論されてきた。この結合エネルギーの段階的な変化にみられる傾向は、金属の種類によって異なることが知られており、金属イオンの価電子数およびスピン状態がその溶媒和構造に影響を与えていると推察される。当研究室では既に、 Cu^+ 及び V^+ の水和構造を決定している[1,2]。本研究では、 Co^+ の水和構造を調査し、 Co^+ イオンが特異的な配位構造を示すことを見出した。

【実験】 タンデム型四重極質量分析器と光パラメトリック発振により発生させた赤外光を用いて実験を行った。レーザー照射により蒸発した Co^+ を超音速ジェット法により生成した水分子クラスターにより捕捉し、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を生成した。質量選別-赤外光解離分光法により赤外スペクトルを測定した。また、密度汎関数理論(DFT)法により、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造と振動スペクトルを計算した。

【結果と考察】 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 3$)については、 $\text{Co}^+-\text{H}_2\text{O}$ 間の結合エネルギーが赤外光子エネルギーよりも大きいいため、効率的な解離が起きず光解離スペクトルが得られない。このため、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に N_2 を付加した $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{N}_2$ の光解離スペクトルを測定した。図1に、 $n=2$ および3についてのOH伸縮振動領域の赤外光解離スペクトルを示す。いずれの場合も、水分子の対称(ν_1)および逆対称(ν_3)伸縮振動由来のバンドが観測されている。 ν_1/ν_3 バンドのピーク波数は $3617/3695 \text{ cm}^{-1}$ ($n=2$)、 $3625/3707 \text{ cm}^{-1}$ ($n=3$)である。溶媒分子数の増加にともない、ピーク波数が徐々に孤立水分子の値($3657/3756 \text{ cm}^{-1}$)に近づいていくことがわかる。DFT計算により得られた $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定構造は、 $n=2$ が直線型、 $n=3$ がT字型の直接配位構造であった。 $n=3$ のT字型構造には、もう1分子の水分子が配位する余地があることから、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の構造は平面四角形になると予測される。

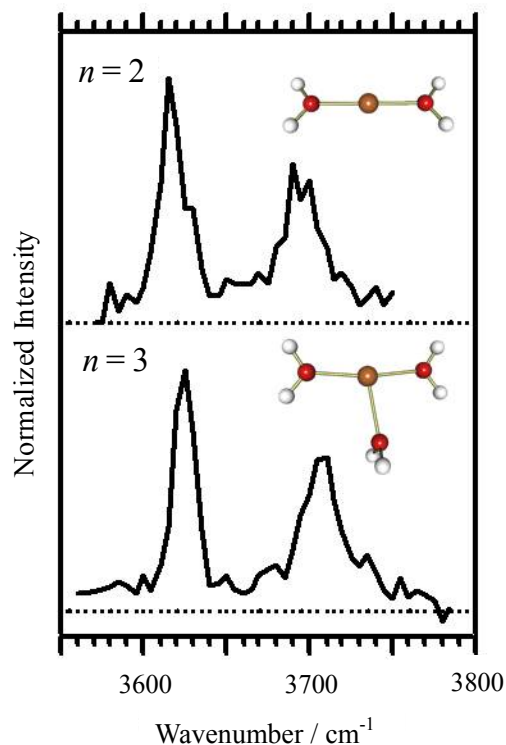


図1. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{N}_2$ の赤外光解離スペクトルとDFT計算による $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定構造

図 2 に $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ の赤外光解離スペクトルとDFT計算による $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の安定構造およびその振動スペクトルを示す。予測どおり平面四角形型の(4+0)構造(図 2c)が得られたが、最安定構造は4番目の水分子が第1水和圏の2つの水分子を2本の水素結合により架橋して第2水和圏を形成した(3+1)A構造(図 2b)であった。 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ のスペクトル中には、 3600 cm^{-1} 以下の領域にバンドが観測される。これは、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ において、直接 Co^+ に配位せず水素結合を介して第2水和圏を占める水分子が存在していることを意味する。DFT計算による(3+1)A構造の振動スペクトルも実測のスペクトルと良い一致を示している。 N_2 を付加した低温条件下のクラスターイオンにおいては、エネルギー(エンタルピー)的に有利な構造が観測される。したがって、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の最安定構造は(3+1)A構造ということになり、DFT計算の計算結果が裏付けられる。

$\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \geq 4$)については、 N_2 なしでスペクトルを測定することができた。図 3 に $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の赤外光解離スペクトルとDFT計算による(3+1)Aとは異なる3配位構造およびその振動スペクトルを示す。 N_2 を付加していない場合、内部エネルギーが大きいホットな条件下におけるスペクトルが観測される。 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ のスペクトルとは異なり、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ のスペクトルには、 3300 および 3140 cm^{-1} 付近に2つのバンドが観測される。これらのバンドは、4番目の水分子が1本の水素結合を介して第2水和圏を占める(3+1)Bおよび(3+1)C構造に帰属できる。(3+1)Bおよび(3+1)C構造は水素結合が1本のみであるため、(3+1)A構造と比較して、水分子の運動の自由度が大きく、エントロピー的に有利である。このため、ホットな条件下において(3+1)Bおよび(3+1)C構造の相対比が増大したと考えられる。

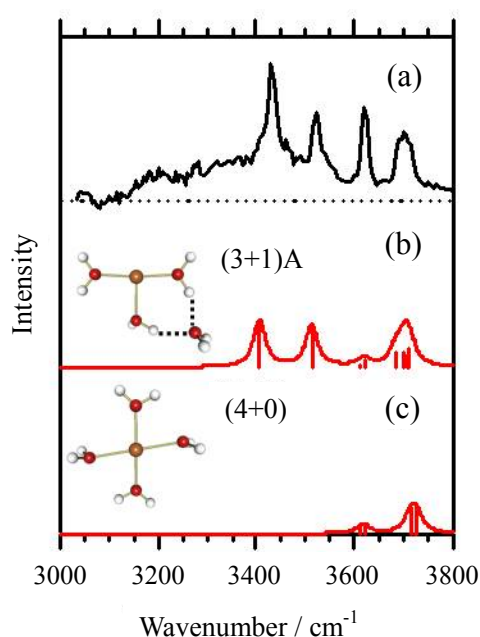


図 2. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ の赤外光解離スペクトル(a)とDFT計算により得られた $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の安定構造およびその振動スペクトル(b,c)

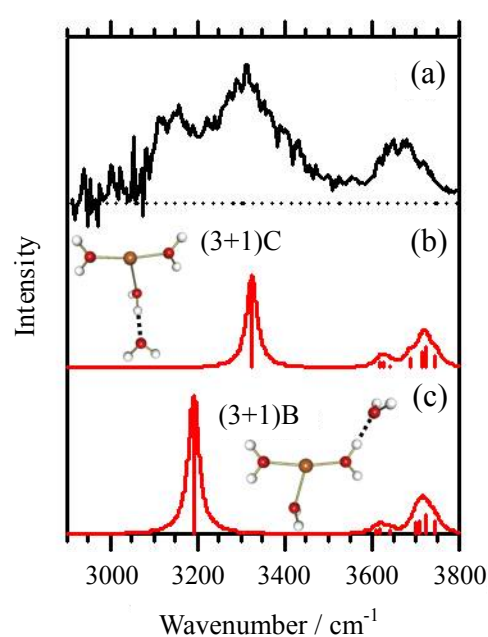


図 3. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の赤外光解離スペクトル(a)とDFT計算により得られた安定構造およびその振動スペクトル(b,c)