

Co<sup>+</sup>イオンの水和初期過程における配位不飽和

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

**【序論】**金属イオン周囲の溶媒和構造を決定することはイオン-溶媒分子および溶媒分子間相互作用を理解する上で重要である. 遷移金属イオンの配位構造を決定する要因として, Beyer らは中心金属イオンの電子配置に着目した「軌道配向」モデルを提唱している[1]. このモデルによると, <sup>3</sup>F(3d<sup>8</sup>)基底状態のCo<sup>+</sup>イオンには正八面体型の6配位構造を形成するための6つの配位サイトが存在することになる. 密度汎関数理論(DFT)計算によると, Co<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>の3配位構造はモデルが予想するとおりT字型であり, Co<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>の安定構造として4分子めの水も直接配位した4配位構造が得られる. ところが, Co<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の赤外スペクトルの測定にもとづいて, Co<sup>+</sup>イオンの配位数が3であり, 配位の余地を残したT字型構造を核として水和が進行することを, 昨年の本討論会で報告した[2]. 今回はCo<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>のポテンシャルエネルギー曲面(PES)にもとづいて, 3配位構造が優先的に生成するメカニズムについて議論する[3].

**【計算】**赤外スペクトルを予測するためのB3LYP/6-311+G(2df)計算(昨年報告)に加えて, MP2/6-311+G(2df)レベルの計算を行った. また, B3LYP/6-311+G(2df)レベルでCo<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>のPESを計算した.

**【結果と考察】**MP2/6-311+G(2df)計算により得られたCo<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>の安定構造を図1に示す. 結合距離および結合角に多少の違いがあるものの, 昨年報告したDFT計算の結果と同様に平面四角形型の(4+0)構造(図1a), T字型の3配位構造に対して, 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<sub>s</sub>)および(3+1<sub>t</sub>)構造(図1bおよびc), 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<sub>b</sub>)構造(図1d)が得られた. 最安定構造は(3+1<sub>b</sub>)構造であり, それに対する(3+1<sub>t</sub>)構造および(3+1<sub>s</sub>)構造の相対エネルギーはそれぞれ10.3および16.4 kJ mol<sup>-1</sup>であった. 一方, (3+1<sub>b</sub>)構造と(4+0)構造のエネルギー差は僅か0.3 kJ mol<sup>-1</sup>であった. このため, 異性体間のエネルギー差から(3+1)構造が優先的に生成することを説明することはできない.

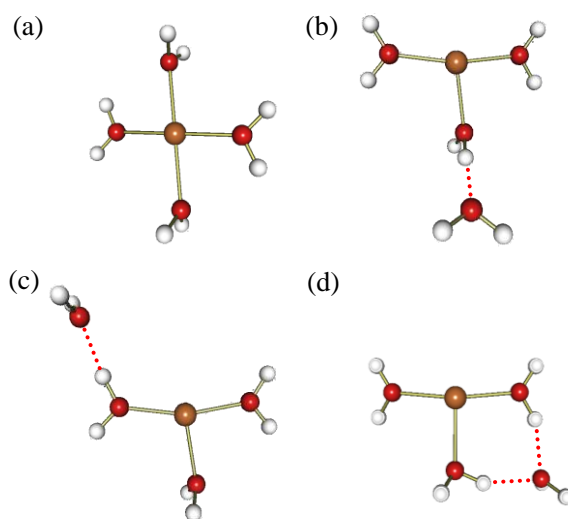


図1. MP2計算によるCo<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>の安定構造

レーザー蒸発/超音速ジェット法を用いたイオン源では, Co<sup>+</sup>に対して段階的にH<sub>2</sub>Oが付加することでCo<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>が生成する. 従って, Co<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>はCo<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oの会合反応によって生成す

る。異性体間の生成比を決定する要因を調査するために、この系の PES の計算を行った。DFT 計算により得られた  $R$  と  $\theta$  に関する 2 次元の PES を図 2a に示す。他の構造パラメータは(4+0)構造の値に固定して計算を行った。 $(R, \theta) = (\approx 2.24 \text{ \AA}, \approx 100^\circ)$  の極小は(4+0)構造である。 $(\approx 4.5 \text{ \AA}, \approx 25^\circ)$  および  $(\approx 4.1 \text{ \AA}, \approx 135^\circ)$  における極小は(3+1<sub>t</sub>)構造に対応する。 $\text{H}_2\text{O}$  が  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  に  $\theta \approx 90^\circ$  から近づいた場合にのみ、ポテンシャルエネルギーは  $R$  が減少するにつれて(4+0)極小へと単調に減少することがわかる。 $\theta$  の初期値が  $90^\circ$  からずれている場合、トラジェクトリーは(3+1<sub>t</sub>)構造に対応するポテンシャル極小へと方向を転換する。(3+1<sub>t</sub>)極小と(4+0)極小の間にはエネルギー障壁が存在するため、トラジェクトリーの大部分は(3+1<sub>t</sub>)極小に束縛されると考えられる。このエネルギー障壁の大きさをより正確に見積もるために、DFT 計算による制限付き構造最適化を行った。図 2b にポテンシャルエネルギー曲線を示す。 $R = 2.20 \text{ \AA}$  は(4+0)構造であり、 $R = 4.06 \text{ \AA}$  は(3+1<sub>t</sub>)構造である。ポテンシャルエネルギー曲線は  $R = 2.90 \text{ \AA}$  において極大を示すことがわかる。これより、(3+1<sub>t</sub>)構造から(4+0)構造への異性化障壁は  $10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  と見積もられる。また、図 2a には示されていないが、 $180^\circ < \theta < 360^\circ$  におけるトラジェクトリーは(3+1<sub>s</sub>)および(3+1<sub>b</sub>)構造へと到達すると考えられる。このように、4 分子め以降の  $\text{H}_2\text{O}$  が  $\text{Co}^+$  に直接配位しにくい理由を、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$  系の PES のトポロジーにもとづいて説明することができた。

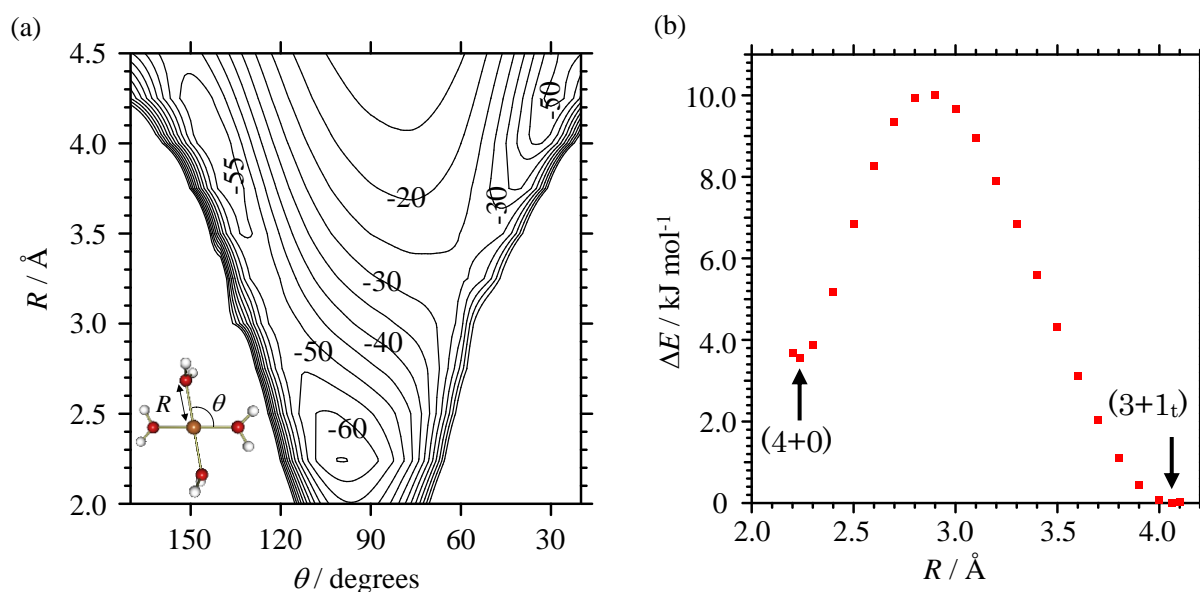


図 2. (a) DFT 計算による  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$  の PES.  $R$  と  $\theta$  の定義は図中に示す。数値は  $R = \infty$  に対する相対エネルギー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )。 (b)  $R$  を  $2.20 \text{ \AA}$  から  $4.10 \text{ \AA}$  まで  $0.10 \text{ \AA}$  刻みで変化させて制限付き構造最適化により求めた  $R$  に対するポテンシャルエネルギー曲線。

#### 【参考文献】

- [1] M. Beyer *et al.*, Chem. Phys. Lett. **280**, 459 (1997).
- [2] 古川ら, 第 4 回分子科学討論会, 3A06 (2010).
- [3] K. Furukawa *et al.*, Chem. Phys. Lett., **495**, 8(2010).