

Co⁺イオンの水和初期過程における配位不飽和

(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】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, ³F(3d⁸)基底状態のCo⁺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⁺(H₂O)₃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⁺(H₂O)₄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⁺(H₂O)_nの赤外スペクトルの測定にもとづいて, Co⁺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⁺(H₂O)₄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⁺(H₂O)₄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⁺(H₂O)₄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_s)および(3+1_t)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_b)構造(図1d)が得られた. 最安定構造は(3+1_b)構造であり, それに対する(3+1_t)構造および(3+1_s)構造の相対エネルギーはそれぞれ10.3および16.4 kJ mol⁻¹であった. 一方, (3+1_b)構造と(4+0)構造のエネルギー差は僅か0.3 kJ mol⁻¹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.

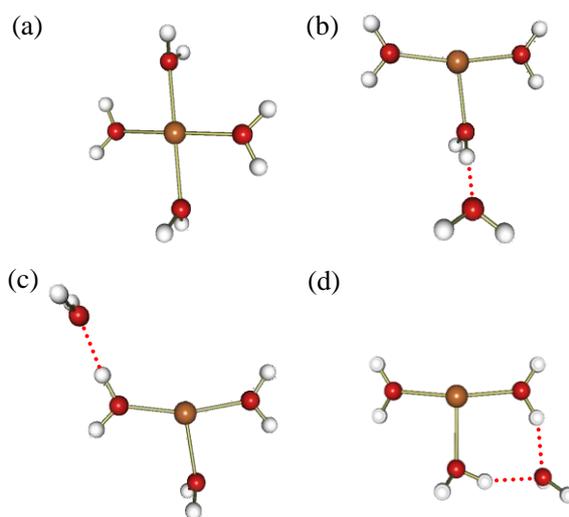


図1. MP2計算によるCo⁺(H₂O)₄の安定構造

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⁺に対して段階的にH₂Oが付加することでCo⁺(H₂O)_nが生成する. 従って, Co⁺(H₂O)₄はCo⁺(H₂O)₃とH₂O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 θ 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_t)構造に対応する。 H_2O 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。 θ の初期値が 90° からずれている場合、トラジェクトリーは(3+1_t)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_t)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_t)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_t)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_t)構造から(4+0)構造への異性化障壁は 10.0 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_s)および(3+1_b)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 H_2O が 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。

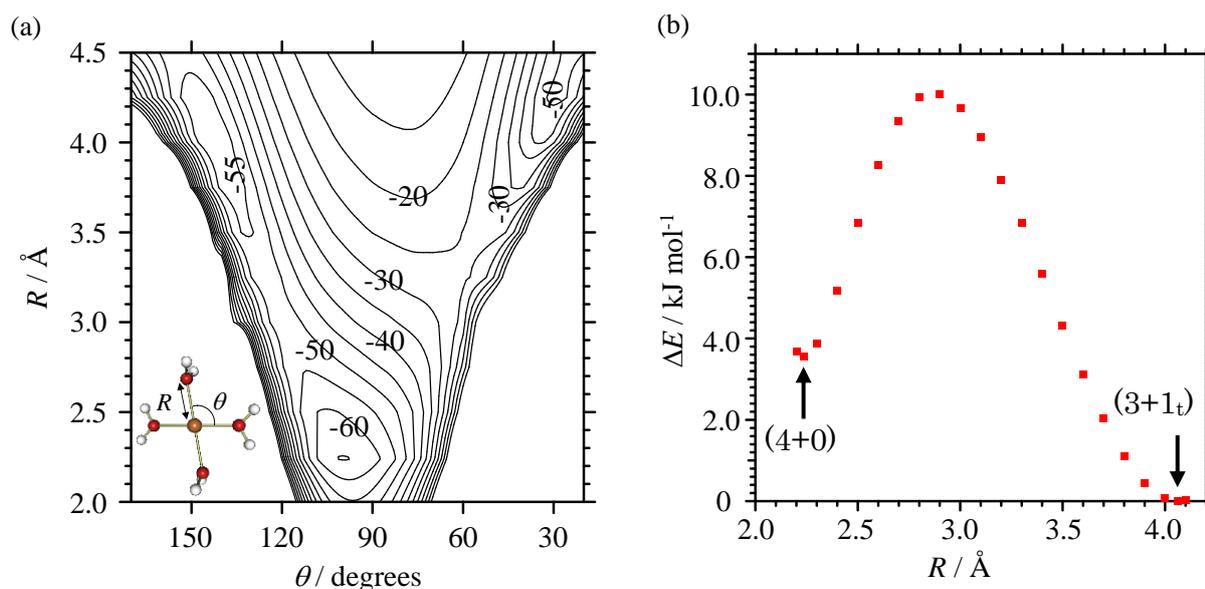


図 2. (a) DFT 計算による $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$ の PES. R と θ の定義は図中に示す。数値は $R = \infty$ に対する相対エネルギー (kJ mol^{-1})。 (b) R を 2.20 \AA から 4.10 \AA まで 0.10 \AA 刻みで変化させて制限付き構造最適化により求めた R に対するポテンシャルエネルギー曲線。

【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).