

2P014

## 気相バナジウムイオンの水和およびアンモニア溶媒和

(九大院理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) 大橋 和彦<sup>1</sup>, 古閑 信宏<sup>1</sup>, 佐々木 潤<sup>1</sup>, 十代 健<sup>2</sup>, 西 信之<sup>2</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

### Hydration and ammonia-solvation of the gas-phase V<sup>+</sup> ion

(Kyushu Univ<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>) Kazuhiko Ohashi<sup>1</sup>, N. Koga<sup>1</sup>, J. Sasaki<sup>1</sup>, K. Judai<sup>2</sup>, N. Nishi<sup>2</sup>, H. Sekiya<sup>1</sup>

**【はじめに】**我々は、気相中に生成した溶媒和金属イオンの赤外分光を行うことにより、金属イオンの配位・溶媒和構造を解明する研究を進めている。これまでに、V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> [1] および V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> [2] について報告した。V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>では6配位構造より4配位構造の方が安定であり、分光実験でも4配位構造が観測された。一方、V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>では4配位構造より6配位構造の方が安定であるのにもかかわらず、分光実験において4配位構造が観測された。この原因を明らかにするために、今回はこれらの溶媒和イオンについて熱力学関数を計算し、エントロピーの効果を検討した。

**【計算】**B3LYPを用いた密度汎関数理論(DFT)法およびMP2法を使用した。V原子に6-311+G(2df), その他の原子に6-31+G(d)基底関数を用いた。V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> および V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> について、ゼロ点補正(ZPC)エネルギーおよび調和振動数から分配関数を求め、熱力学量を算出した。

**【結果と考察】**V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>の実測赤外スペクトルおよび3種類の構造異性体(4+2)B, (4+2)L, (6+0)の理論赤外スペクトルを図(a)に示す。いずれの理論スペクトルも実測スペクトルと矛盾しない。ところが、(6+0)は(4+2)Bより45 kJ/mol (w/o ZPC)も不安定なため存在しても痕跡量であると考え、実測スペクトルには(4+2)Bと(4+2)Lが観測されていると結論した [1]。V<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>についての結果を図(b)に示す。この場合も、全ての理論スペクトルが実測スペクトルと矛盾しない。しかし、実測スペクトルが3350 cm<sup>-1</sup>付近に吸収を示すのに対して、(6+0)のスペクトルには対応する遷移が存在しない。したがって、3350 cm<sup>-1</sup>付近の吸収は(6+0)以外の構造に起因することになり、(4+2)Bと(4+2)Lが主として観測されていると結論した。ところが、DFT計算によるとV<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>の最安定構造は(6+0)であり、(4+2)Bと(4+2)Lは10 kJ/mol (w/o ZPC)前後不安定であった。それにもかかわらず、分光実験で(4+2)が観測されたのは、エントロピーの効果であると解釈した [2]。

この解釈の妥当性を検討するために、各異性体のGibbs自由エネルギーを計算した。T = 0-500 Kにおける結果を図(c), (d)に示す。縦軸は(6+0)を基準としたΔGである。図(c)に示したV<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>については、180 K付近で(4+2)Bと(4+2)Lが入れ替わるものの、全温度範囲において(4+2)Bあるいは(4+2)Lが最安定である。したがって、赤外分光実験で観測されたのはやはり(6+0)ではなく(4+2)と考えるのが妥当といえる。一方、図(d)に示したV<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>であるが、前述のように、0 Kにおいては(6+0)が最安定であり、(4+2)Bおよび(4+2)Lはそれぞれ14および16 kJ/mol高エネルギーに位置する。ところが、温度の上昇にともなって(4+2)の相対(自由)エネルギーは低下していくことがわかる。(6+0)においてV<sup>+</sup>に直接配位するNH<sub>3</sub>分子と比較して、(4+2)の第2溶媒和圏を占めるNH<sub>3</sub>分子は、束縛がゆるく運動の自由度が大きいと予想される。各異性体について分子間振動の振動数をみると、(6+0)が31, 36, 53, 55, 63, …, (4+2)Bが12, 12, 25, 30, 43, …, (4+2)Lが4, 10, 18, 27, 37, …であり、確かに(4+2)の振動数が相対的に低い。そのため、まず220 K付近で(6+0)と(4+2)Lが入れ替わり、(4+2)Lが最安定となる。さらに310 K付近で(6+0)と(4+2)Bも入れ替わり、310 K以上では(6+0)が最

も不安定となる。例えば 400 K における(4+2)B および(6+0)の自由エネルギーは、(4+2)L よりもそれぞれ 10 および 15 kJ/mol 高い。ところで、本実験条件下で生成した  $V^+(NH_3)_6$  がもつ内部エネルギーは、温度に換算して 300~400 K と推定される。その場合、(4+2)L に対する(6+0)の割合は 0.09~0.01 と見積もられ、(6+0)が主たる構造ではないという実験結果とつじつまが合う。

以上のように、構造異性体分布に対するエントロピーの効果は大きく、第2 溶媒和圏を形成する異性体が温度上昇にともなって優勢になっていくことが、理論計算により確認できた。

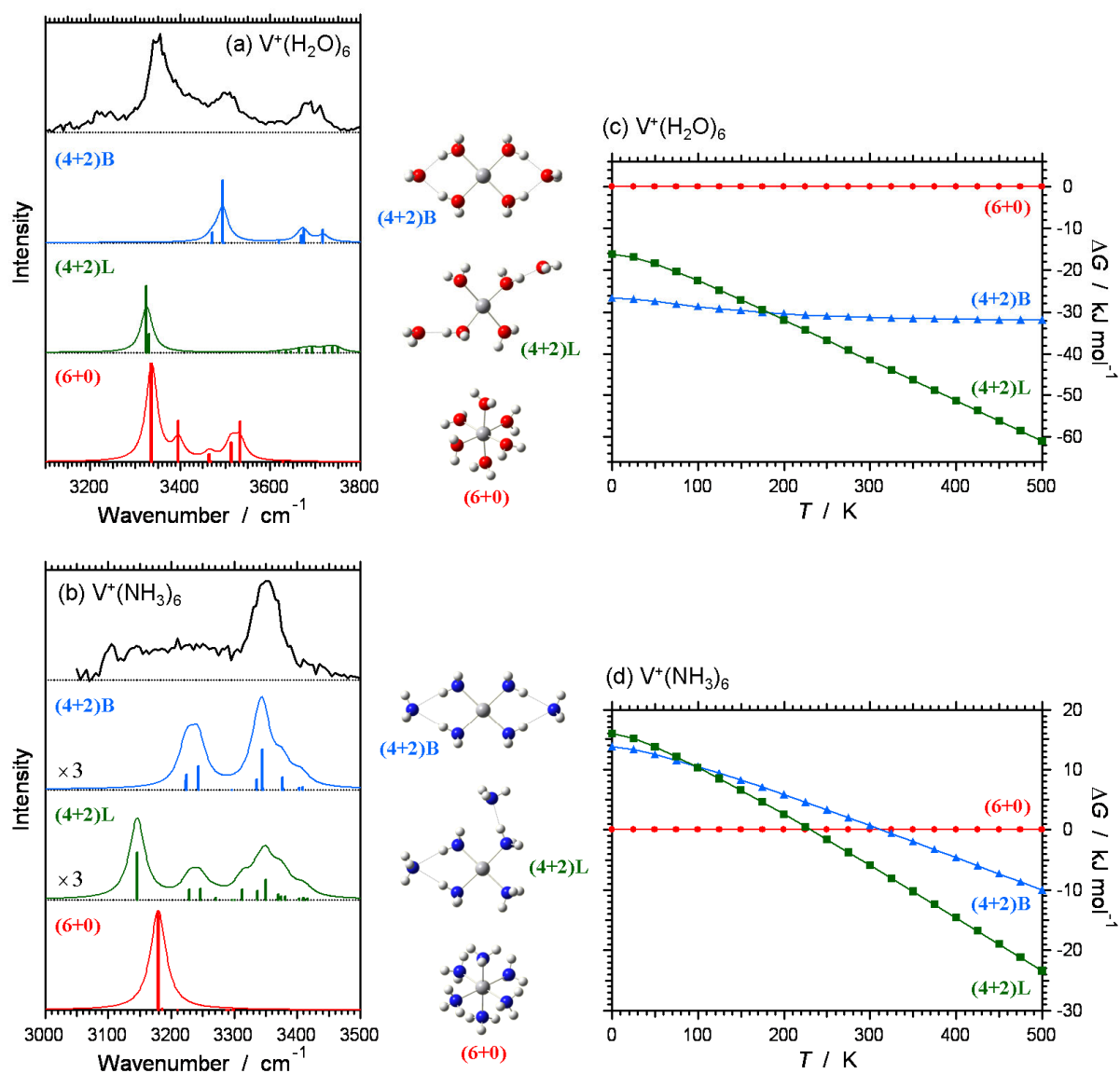


図. (a)  $V^+(H_2O)_6$  および (b)  $V^+(NH_3)_6$  の赤外光解離スペクトルと 3 種類の構造異性体(4+2)B, (4+2)L, (6+0)の理論赤外スペクトル. (c)  $V^+(H_2O)_6$  および (d)  $V^+(NH_3)_6$  の 3 種類の異性体の  $T=0-500$  K における Gibbs 自由エネルギー. 縦軸は(6+0)を基準とした相対値.

#### 【参考文献】

- [1] J. Sasaki, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **474**, 36 (2009).
- [2] N. Koga, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 1 (2012).