

Fe⁺(H₂O)_nの構造異性体分布に対するエントロピー効果

(九大院理¹, 分子研²) ○大橋 和彦¹, 山本 郡¹, 佐々木 潤¹, 十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

Entropy effects on isomer distributions of Fe⁺(H₂O)_n

(Kyushu Univ¹, IMS²) ○K. Ohashi¹, G. Yamamoto¹, J. Sasaki¹, K. Judai², N. Nishi², H. Sekiya¹

【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。Fe⁺(H₂O)_n ($n = 3-8$)の赤外光解離スペクトルは、既に本討論会において報告した [1]。しかし、分光実験で観測された主要なバンドが 2 配位構造に帰属できるのに対して、理論計算ではそれらが最安定構造にならないという矛盾があり、実験結果の満足いく解釈には至っていなかった。最近、我々は V⁺(H₂O)₄ の赤外スペクトルの N₂ 分子付加による変化を、溶媒和イオンの温度に基づいて説明することを試みた [2]。今回は同様の手法で Fe⁺(H₂O)_n の構造異性体分布に対するエントロピー効果を検討し、赤外スペクトルの最終的な帰属を行った。

【計算】密度汎関数(B3LYP)法およびMP2法を使用した。Fe 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。各異性体について調和振動数からゼロ点補正(ZPC)エネルギーと分配関数を求め、熱力学量を算出した。

【結果と考察】Fe⁺(H₂O)_n ($n = 3-8$)の OH 伸縮振動領域の赤外光解離スペクトルを図 1 に示す [1]。 $n = 3$ および 4 のスペクトルの 2880 および 2950 cm⁻¹ を中心とするバンドは、2 配位構造の水素結合 OH に帰属できる。 $n = 5$ は 2970 cm⁻¹ に加えて 3170 cm⁻¹ にもバンドを示すが、 $n = 6$ では 3210 cm⁻¹ のみになる。 $n \geq 7$ になると再び 3000 cm⁻¹ 以下にバンドが出現する。これに類似したスペクトル変化は Cu⁺(H₂O)_n にも見られ、2 配位構造に帰属されている [3]。したがって、Fe⁺(H₂O)_n についても、主な構造は 2 配位であると予測した [1]。それに対して、理論計算による $n = 6-8$ の最安定構造は 4 配位であった。

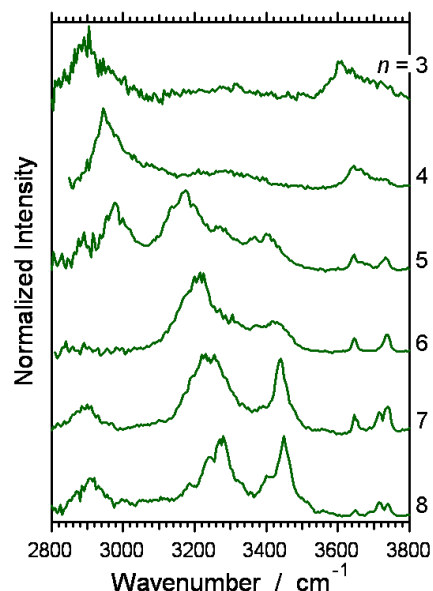


図 1. Fe⁺(H₂O)_n の赤外スペクトル

以下では $n = 8$ に焦点を絞る。図 2b は、配位数が異なる異性体の代表的なものについて、B3LYP レベルで最適化した構造である。ラベル($n_1+n_2+\dots$)中の n_1 が配位数を示す。各異性体に対して予測される赤外スペクトルと実測スペクトルを図 2a で比較する。実測スペクトル(最上段)の水素結合 OH 領域には、2910, 3280, 3450 cm⁻¹ を中心とする 3 本のバンドが観測され、2925, 3277, 3441 cm⁻¹ に遷移を有する(2+4+2)構造が主であることがうかがえる。図 2c に理論計算により得られた各異性体のエネルギーを、(4+4)に対する相対値として示す。 ΔE_c は ZPC 前、 ΔE_0 は ZPC 後の値である。B3LYP 計算によると、ZPC 前は(4+4)が最安定であり、(2+4+2)は 18 kJ/mol だけエネルギーが高い。ZPC によりその差は小さくなるが、依然として 7 kJ/mol はある。図 2b を見ると、(4+4)構造中の第 2 溶媒和を占める水分子は、それぞれ 2 本の水素結合の受容体となっており、運動の束縛が大きい。これらと比較して、(2+4+2)において 1 本の水素結合で保持された水分子は、束縛がゆるいと予想される。

これを検証するために、各異性体の自由エネルギーを求めた。B3LYP 計算データに基づいた結果を図 2d に示す。縦軸は(4+4)を基準とした相対値 ΔG である。前述のように、0 K では(4+4)が最安定であり、(2+4+2)および(3+5)はそれぞれ 7 および 15 kJ/mol 上に位置する。ところが、温度の上昇に伴って、まず 90 K 付近で(4+4)と(2+4+2)が入れ替わり、(2+4+2)が最安定となる。さらに(4+4)と(3+5)も入れ替わり、230 K 以上では(4+4)が最も上になる。分光実験条件下の $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_8$ がもつ内部エネルギーを温度に換算すると、250~300 K になると推定される。したがって、赤外スペクトルが(2+4+2)に対応する事は図 2d により矛盾なく説明できる。250~300 K における(2+4+2), (3+5), (4+4)の存在比は、 ΔG から $1 : 10^{-4} : 10^{-5}$ と見積もられる。以前、 3450 cm^{-1} に観測されたバンドを 2 配位以外の異性体に帰属することを検討した [4]。確かに、(3+5)の $3351\text{--}3563 \text{ cm}^{-1}$ 領域にある遷移群は 3450 cm^{-1} のバンドに対応しているので、赤外スペクトルからは(3+5)の共存を否定できない。しかし、 ΔG から判断すると(3+5)の存在は無視できるといえる。一方、MP2 計算の結果は、ZPC のみで(2+4+2)が最安定となる点が B3LYP 計算と異なるが、 ΔG の温度依存性は図 2d とほぼ同じ傾向を示す。

$\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 6\text{--}8$) に関して、エンタルピー的に有利な 4 配位構造に対して、2 配位構造はエントロピー的に有利であることが確かめられた。極低温に冷却されているわけではないクラスターイオンにおいては、エントロピー駆動の構造異性体の存在比が大きくなるはずである。したがって、赤外スペクトルの水素結合 OH 領域に観測されたバンドを、全て 2 配位構造に帰属した。

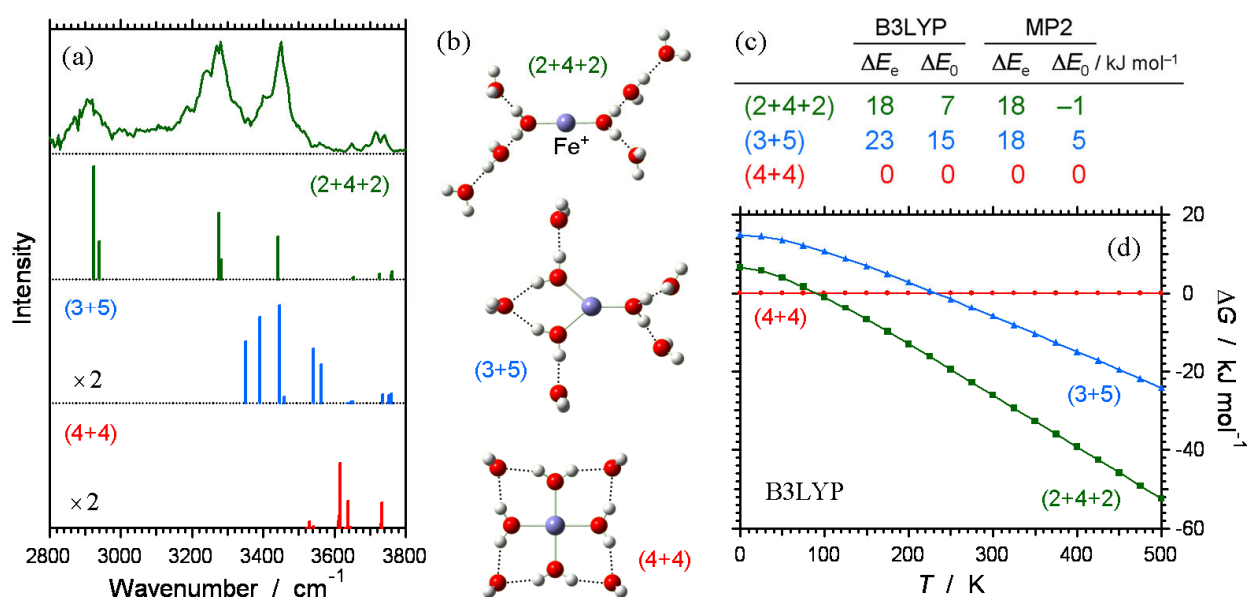


図 2. (a) $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_8$ の赤外光解離スペクトルと 3 種類の構造異性体(2+4+2), (3+5), (4+4)の理論赤外スペクトル. (b) B3LYP 計算による各異性体の最適化構造. (c) B3LYP および MP2 計算による各異性体の(4+4)に対する相対エネルギー. (d) B3LYP 計算に基づいた $T = 0\text{--}500 \text{ K}$ における各異性体の自由エネルギー. 縦軸は(4+4)を基準とした相対値.

【参考文献】

- [1] 佐々木ら, 第 2 回分子科学討論会 (2008) 3B12.
- [2] 大橋ら, 第 29 回化学反応討論会 (2013) 2P23.
- [3] T. Iino *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 194302 (2007).
- [4] K. Ohashi *et al.*, ISSPIC XVI (2012) A30.