

2P014

## エントロピー駆動による $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の異性体スイッチング

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

### Entropy-driven isomer switching in $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$

(Kyushu Univ<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>) ○K. Ohashi<sup>1</sup>, K. Furukawa<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。 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 4-6$ ) の赤外光解離スペクトルは既に報告した [1]. その際、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  のスペクトルが  $\text{N}_2$  分子の付加により顕著に変化することを見出し、溶媒和イオンの温度変化に応じた異性体分布の変化がその原因であると解釈した. 今回は、この解釈の妥当性を検証するため、溶媒和イオンの各異性体について熱力学関数を計算し、エントロピーの影響について調査した.

**【計算】**密度汎関数(B3LYP)法およびMP2法を使用した. Co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.  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  および  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の各異性体について、調和振動数からゼロ点補正エネルギーを求め、剛体回転子-調和振動子近似のもとに分子分配関数を求めた. その結果より自由エネルギーを温度の関数として計算した.

**【結果と考察】**図 1c および 1d は、それぞれ  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  および  $\text{N}_2$  分子が付加した  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の赤外光解離スペクトルである. 結合エネルギーの値から、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  の有効温度を約 400 K と推定した.  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の有効温度はそれより低くなっている. 図 1a, 1b および 1e は、水 3 分子が  $\text{Co}^+$  に直接配位し 1 分子が第 2 水和圏を占める(3+1)型の異性体 3 種類の構造と赤外スペクトルを、B3LYP レベルで計算した結果である. (3+1<sub>o</sub>)は、第 2 水和圏の水分子が第 1 水和圏の 2 分子を水素結合により架橋した閉環構造である. 一方、(3+1<sub>i</sub>)および(3+1<sub>s</sub>)は、(3+1<sub>o</sub>)の 2 本の水素結合の片方が切断されて環が開いた構造である.  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の光解離スペクトルには、3430, 3520, 3620, 3700  $\text{cm}^{-1}$  に 4 本のピークが観測され、3413, 3519, 3628, 3714  $\text{cm}^{-1}$  に遷移を示す(3+1<sub>o</sub>)の存在比が大きいことがうかがえる. 一方、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  のスペクトルでは、(3+1<sub>o</sub>)に特徴的な 4 本のピークは消失し、それよりも低波数の領域に、3150 および 3310  $\text{cm}^{-1}$  を中心としたブロードな吸収帯が出現している. 前者は(3+1<sub>o</sub>)の 3200  $\text{cm}^{-1}$  の遷移、後者は(3+1<sub>s</sub>)の 3333  $\text{cm}^{-1}$  の遷移に対応しており、有効温度が高くなると(3+1<sub>o</sub>)にかわって(3+1<sub>i</sub>)および(3+1<sub>s</sub>)の存在比が増大することがわかる.

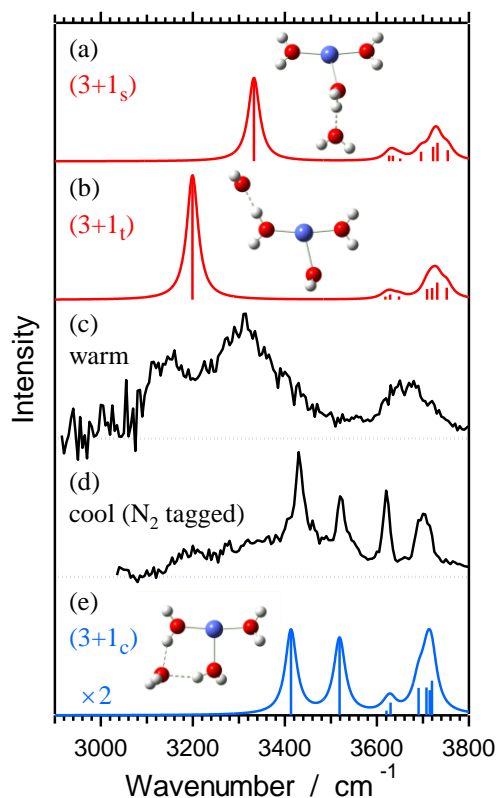


図 1. (c)  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ , (d)  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の赤外光解離スペクトル. (a, b, e) B3LYP 計算による 3 種類の(3+1)型異性体の最適化構造と赤外スペクトル.

B3LYP 計算によると,  $(3+1_c)$  が最安定であり,  $(3+1_o)$  および  $(3+1_s)$  はそれぞれ 2 および 9 kJ/mol 高エネルギーとなる. それに対して MP2 計算によると,  $(3+1_o)$  が最安定であり,  $(3+1_i)$  および  $(3+1_s)$  はそれぞれ 6 および 10 kJ/mol 高エネルギーとなる.  $(3+1_o)$  の第 2 水和圏を占める水分子は 2 本の水素結合の受容体となっており, その運動は束縛されている. これと比較して,  $(3+1_i)$  および  $(3+1_s)$  において 1 本の水素結合で保持された水分子は, 運動の束縛がゆるいと予想される. このことを検証するために, 各異性体の自由エネルギーを求めた. B3LYP 計算にもとづいた結果を図 2a に示す. 縦軸は  $(3+1_o)$  を基準とした相対値  $\Delta G$  である. 前述のように, 0 K では  $(3+1_o)$  および  $(3+1_c)$  が安定である. ところが, 温度の上昇にともなって開環構造である  $(3+1_i)$  および  $(3+1_s)$  の自由エネルギーが相対的に低下し, 230 K 以上では開環構造の  $(3+1_o)$  が最も高エネルギーとなる.  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  の有効温度である 400 K における  $(3+1_i)$ ,  $(3+1_s)$ ,  $(3+1_o)$  の存在比は,  $\Delta G$  の値から 1 : 0.3 : 0.02 と見積もられ,  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  の赤外スペクトルを都合よく説明できる. ところが,  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の有効温度と推定される 200–300 K においても  $(3+1_o)$  が最安定であり,  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の赤外スペクトルに主として  $(3+1_o)$  が観測されていることを説明できない. そこで,  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の各異性体についても自由エネルギーを算出した. B3LYP 計算にもとづいた結果を図 2b に示す. 縦軸は  $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$  を基準とした相対値  $\Delta G$  である. 図 2a とは異なり, 0–300 K において  $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$  が最安定となり, 赤外スペクトルからの予測と一致する. 200–300 K における  $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$ ,  $(3+1_i) \cdot \text{N}_2$ ,  $(3+1_s) \cdot \text{N}_2$  の存在比を  $\Delta G$  の値から見積もると 1 : 0.2–0.9 : 0.04–0.3 となり,  $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$  に加えて  $(3+1_i) \cdot \text{N}_2$  および  $(3+1_s) \cdot \text{N}_2$  も共存すると予想される. たしかに,  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  のスペクトルには 3100–3600  $\text{cm}^{-1}$  にブロードな吸収がみられ,  $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$  あるいは  $(3+1_s) \cdot \text{N}_2$  が共存することを示唆している. MP2 計算にもとづいた結果はここには示していないが,  $\Delta G$  の温度依存性は図 2a および 2b とほぼ同じ傾向であった.

低温条件下では, エンタルピー的に有利な閉環構造  $(3+1_o)$  が優先的に観測される. 一方, 開環構造である  $(3+1_i)$  および  $(3+1_s)$  は 1 本の水素結合で保持された水分子を有し, そのエントロピーへの寄与は大きい. このため, 温度の上昇にともなって, エンタルピー的に有利な  $(3+1_o)$  からエントロピー的に有利な  $(3+1_i)$  および  $(3+1_s)$  への異性体スイッチングが起こる.

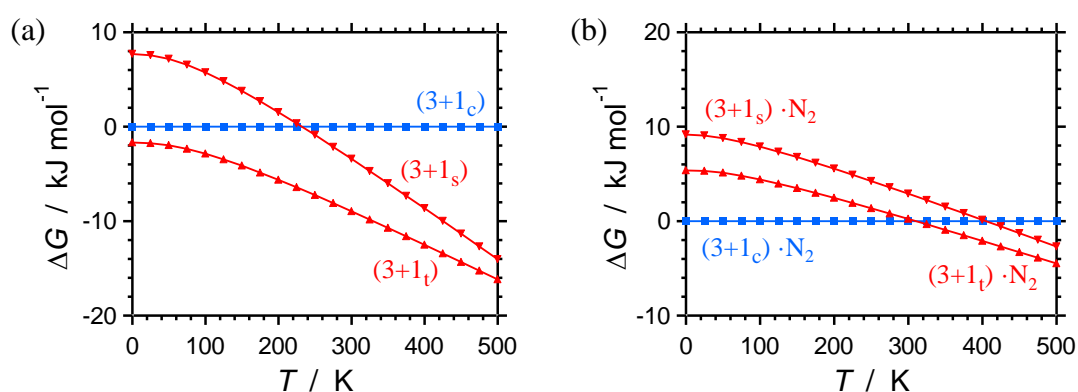


図 2. B3LYP 計算にもとづいた  $T = 0\text{--}500$  K における (a)  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$  および (b)  $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{N}_2$  の 3 種類の  $(3+1)$  型異性体の自由エネルギー. 縦軸は  $(3+1_o)$  あるいは  $(3+1_o) \cdot \text{N}_2$  を基準とした相対値.

#### 【参考文献】

- [1] K. Furukawa, K. Ohashi *et al.*, Chem. Phys. Lett. **508**, 202 (2011).