

ホルムアミド溶液中の Co^{2+} の溶媒和構造

(九大院・理) ○引石 宜孝、大橋 和彦、関谷 博

Solvation structures of Co^{2+} in formamide solutions

(Kyushu Univ.)○Nobutaka Hikiishi, Kazuhiko Ohashi, Hiroshi Sekiya

[序] 金属塩の多くは溶媒に溶解した時イオンに解離する。正負イオン間のクーロン力に打ち勝って解離できるのは、イオンと溶媒の相互作用、すなわち、溶媒和によりクーロン引力が弱められることによる。遷移金属イオンでは、溶媒和イオンを金属イオンに溶媒分子が配位し

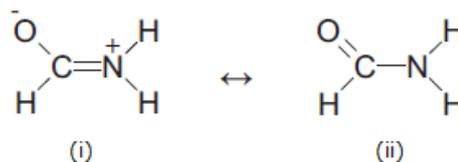


図 1. FA の共鳴構造

た溶媒和錯体とみなすことができる。錯形成反応の多くは、配位溶媒分子とバルクの配位子分子の間の置換反応としてとらえることができることから、錯形成反応の速度や錯体の安定度を理解するために金属イオンの溶媒和構造に関する知見を得ることは重要である。

本研究で溶媒として用いたホルムアミド(FA)はペプチド鎖を含む最小の分子であり、ペプチド結合は生体内での反応を理解するうえで重要である。FA は図 1 に示すように共鳴構造により表され、気相中では(ii)構造に、液体中では(i)構造に偏っている。本研究では FA 溶媒中における Co^{2+} イオンの溶媒和構造の解明を目的とした。

[実験] $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に FA を加え 0.1M 溶液とし、紫外可視吸収スペクトルを測定した。また $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に FA を加え、それぞれ 1.0M, 2.0M, 3.0M 溶液とし、それらの赤外スペクトルを測定した。スペクトルの帰属を行うため密度汎関数理論(DFT)による計算を行った。汎関数は B3LYP を用い、基底関数は金属に関して 6-311+G(2df)を、その他の原子に関して 6-31+G(d)をそれぞれ用いた。溶媒効果は PCM 法により取り入れた。

[結果、考察] 可視吸収スペクトルには、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ をはじめとする八面体型六配位錯体に特徴的な 500 nm 付近にのみバンドが観測された。したがって Co^{2+} に対する FA の配位数は 6 であると考えられる。赤外スペクトルの測定結果を図 2 に示す。純粋 FA の CN 伸縮振動(ν_{CN})は 1307 cm^{-1} 付近に現れるが、このバンドは Co^{2+} 濃度上昇に伴って高波数シフトすることが確認できる。3.0M の結果について

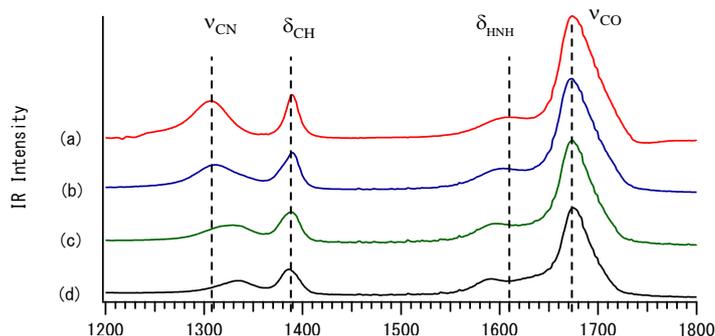


図 2. (a) 純粋 FA, (b) 1.0M, (c) 2.0M, (d) 3.0M 溶液の赤外スペクトル

この領域を拡大し、重なり合ったバンドを成分分解したものが図 3 である。新しい成分が 1333 および 1342 cm^{-1} 付近に現れていることがわかり、これらを Co^{2+} の影響を受けた ν_{CN} と帰属した。一方、純粋 FA の CO 伸縮振動(ν_{CO})は 1673 cm^{-1} 付近に現れ、濃度上昇に伴う顕著なシフトは認められない。しかし、図 4 に示したように成分分解すると、純粋 FA から約 30 cm^{-1} 低波数シフト

した 1641 cm^{-1} 付近の成分を加えないと実測スペクトルを再現できないことがわかる。この成分を Co^{2+} の影響を受けた ν_{CO} と帰属した。以上の結果から、 Co^{2+} 存在下で FA は純粋液体中よりもさらに (i) 構造に偏っているといえ、 Co^{2+} は FA の O 原子に結合していることが示唆される。

また、これらの結論からクラスターモデルを考え、 $\text{Co}^{2+}(\text{FA})_6$ の種々の異性体についての計算と実験結果を比較した。なお、純粋 FA に対応するモデルとして環状二量体構造と鎖状構造からなる $(\text{FA})_4$ を選んだ。

CN 伸縮領域において、図 5(a) と (b) および

(a) と (c) をそれぞれ比較するとコバルトイオン濃度上昇に伴い実験であたらしく

現れた成分と純粋 FA 由来の成分が計算において再現されていることがわかる。同様に、CO 伸縮領域においても、図 5(e) と (f) および (e) と (g) をそれぞれ比較すると実験値と計算値が概ね一致していることがわかる。また、図 5(b, f) と (c, g) の比較から、計算結果もコバルトイオン濃度上昇に伴い CN 伸縮が高波数側へシフトし、CO 伸縮が低波数側へシフトすることを示しており、実測の赤外スペクトルのシフトの傾向を再現できているといえる。

図 3. 3.0M 溶液の赤外スペクトルの ν_{CN} 領域

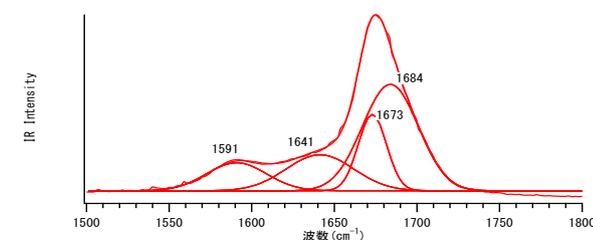


図 4. 3.0M 溶液の赤外スペクトルの ν_{CO} 領域

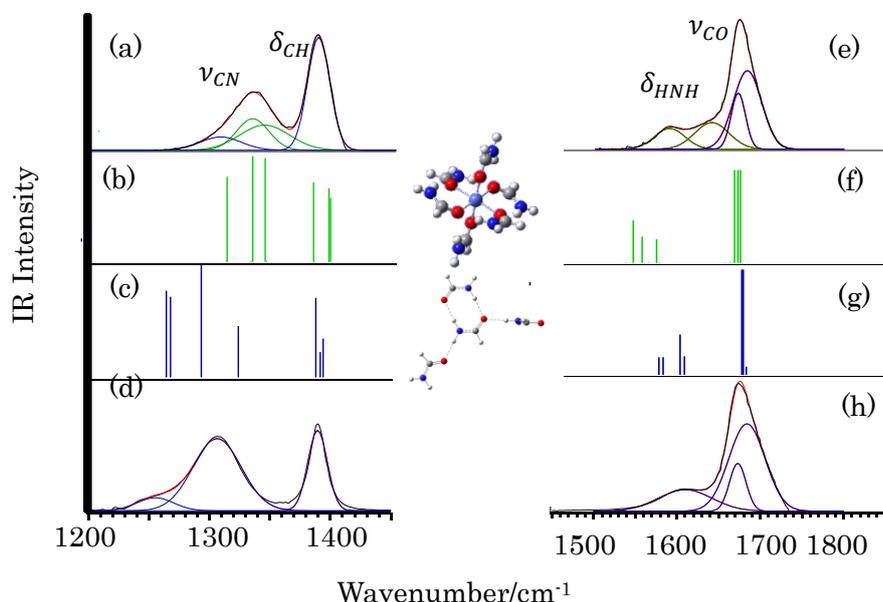


図 5. 実験結果と計算結果の比較

(a, e) 3.0M 溶液の実測スペクトル, (b, f) $\text{Co}^{2+}(\text{FA})_6$ についての計算スペクトル, (c, g) $(\text{FA})_4$ についての計算スペクトル, (d, h) 純粋 FA の実測スペクトル