

3P198 [Ag(CO)_n]⁺, [Au(CO)_n]⁺ (n=1,2)における炭素同位体効果

(北大院理¹, 東工大原子炉研², SUNY Stony Brook³)

小野 ゆり子¹, 藤井 靖彦², 石田 孝信³

【序】 AgCl の FSO₃H 溶液を CO 雰囲気下に置くことで溶液中には [AgCO]⁺ が生成する。この錯体を含む溶液は可逆的かつ迅速に CO を吸着及び脱着することが知られており、杜ら[1]によってこの系における同位体分離係数が実験的に得られ、同位体分離のための吸着媒体としての可能性が示唆されている。本研究においては密度汎関数法を用いて [Ag(CO)_n]⁺/CO (n=1, 2) 錯体系における炭素同位体効果の解析を行い実験値との比較を行った。実験では低温領域において AgCl・FSO₃H 溶液への CO 吸着量が増加し、同時に炭素同位体効果が大きく変わる現象が報告されているが、この現象が CO の配位数の変化に起因する事を計算より明らかにした。また同現象は [Au(CO)_n]⁺/CO (n=1, 2) 錯体系にも予想される。溶液中に [Au(CO)₂]⁺ の生成する低温領域[2]において高い炭素分離係数が期待される。

【理論】 一般に次の様に表される同位体交換反応を考える。X は重同位体、X' は軽同位体を示す。



同位体平衡定数 K は、分配関数 Q を用いて次の様に表される。

$$K = (Q_{BX} / Q_{AX}) / (Q_{BX'} / Q_{AX'}) \quad (2)$$

全ての分子内・分子外振動が調和振動であると換算分配関数比は次式で表される。(h : プランク定数, c : 光速度, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, ν_i : i 番目の基準振動の振動数, s : 対称数) [3]

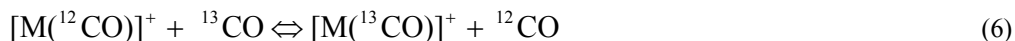
$$\frac{s}{s'} f = \prod_i \frac{u_i \exp(-u_i/2) \{1 - \exp(-u_i)\}}{u_i' \exp(-u_i'/2) \{1 - \exp(-u_i')\}} \quad (3)$$

b(u)/b(u') は Bigeleisen-Ishida の方法[4]より定義され、同位体平衡定数 K は次式で表される。

$$\ln b(u_i) = -\ln u + (u/2) + \ln(1 - e^{-u}) \quad (4)$$

$$\ln K = \ln \frac{s}{s'} f(AX / AX') - \ln \frac{s}{s'} f(BX / BX') \quad (5)$$

【結果と考察】 溶液中では以下の同位体交換反応が起こると考えられる。



各系における平衡定数は以下に定義される。

$$\ln K = \ln(s/s') f[M(^{13}\text{CO})/M(^{12}\text{CO})] - \ln(s/s') f[^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}] \quad (8)$$

$$\ln K = \ln(s/s') f[M(^{12}\text{CO})(^{13}\text{CO})/M(^{12}\text{CO})_2] - \ln(s/s') f[^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}] \quad (9)$$

また式(8)(9)に表される平衡定数は各系における分離係数(α)と定義される。[Ag(CO)_n]⁺, [Au(CO)_n]⁺, CO 分子 (n=1, 2) に対し DFT 法(B3LYP, B3PW91)を用いて構造・振動数を決定した。基底関数は C, O 原子については aug-cc-pVTZ を用い、Ag, Au には lanl2dz 有効内殻ポテンシャルを用いた。構造を Table 1 に示す。[M(CO)_n]⁺/CO(n=1, 2; M=Ag, Au)系において[M(CO)]⁺における r(MC)は[M(CO)₂]⁺における r(MC)より短くなる。得られた振動数を用いて Bigeleisen-Mayer の理論[3]より α を算出した。Table 2 に各系の炭素同位体交換反応における平衡定数、及び振動数とその b(u)/b(u')の値を示す。振動数の b(u)/b(u')の値が大きいほど、その振動数が同位体分離係数に及ぼす影響は大きい。次に[Ag(CO)]⁺/CO 系の実験 (253K - 303K) で得られた炭素同位体分離係数と計算値の相関を求め、scale factor を算出し、その値に基づき[Ag(CO)_n]⁺/CO(n=1, 2)系の計算値及び低温領域(233K)における実験による α を Fig. 1 に示す。銀カルボニル錯体の低温領域における α は n=1 の計算値よりも n=2 における計算値に近い。

低温領域では溶液中の Ag^+ イオン濃度を越えた CO 吸着量が見られる現象と重ね合わせると、低温領域では式(7)に示される同位体交換反応が起こると考えられる。同様の計算を $[\text{Au}(\text{CO})_n]^+/\text{CO}$ ($n=1, 2$)系にも試みた。金カルボニル系においても配位数により同位体分離係数の大きな変化が起こる。特に低温領域で高い炭素同位体分離係数が期待される結果が得られた。

Table 1. Calculated equilibrium bond lengths (in Å) for $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$, $[\text{Au}(\text{CO})_n]^+$ ($n=1,2$) and CO .

Species	B3LYP		BPW91	
	$r(\text{AgC})$	$r(\text{CO})$	$r(\text{AgC})$	$r(\text{CO})$
CO	—	1.126	—	1.137
$[\text{Ag}(\text{CO})]^+$	2.190	1.115	2.119	1.126
$[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$	2.140	1.115	2.092	1.126
$[\text{Au}(\text{CO})]^+$	1.945	1.116	1.901	1.130
$[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$	2.004	1.005	1.982	1.127

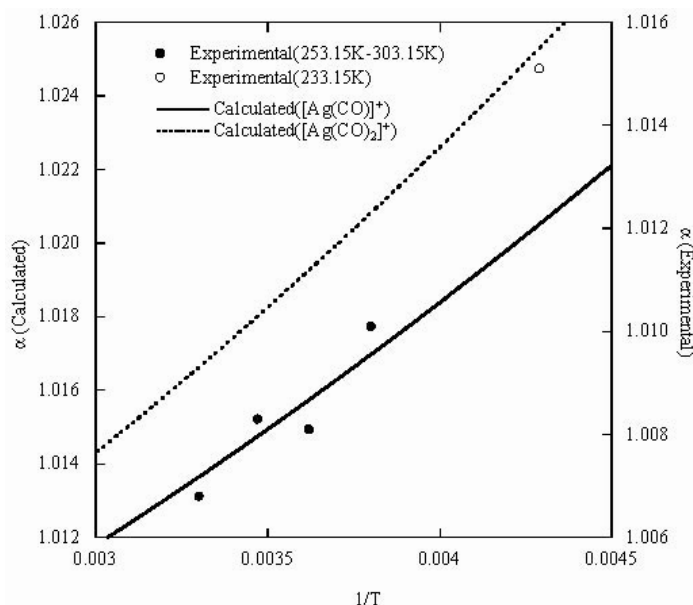


Fig. 1 Comparison of present calculation of using B3LYP (the lines) the experimental by Du et. al.[1]

Table 2. Analysis of the contributions to the RPF of $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$, $[\text{Au}(\text{CO})_n]^+$ ($n=1,2$) and CO , at 263.15K obtained B3LYP level of calculation.

Species	Vibration Type	Frequencies (cm^{-1})	$b(u)/b(u')$	RPF (263.15K)	K (263.15K)	
CO	CO str.	2158.1/2207.3	1.1185	1.1185		
		Overall				
$[\text{Ag}(\text{CO})]^+$	Linear bend($\times 2$)	213.9/220.3	1.0034	1.1376	1.017	
		Ag-C str.	239.0/242.3			1.0019
		CO str.	2255.6/2307.9			1.1278
		Overall				
$[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$	OC-Ag-CO bend($\times 2$)	46.9/ 47.0	1.0000	1.1415	1.021	
		OCaAg bend ($\times 2$)	232.9/236.8			1.0022
		CAg str.	246.1/248.3			1.0013
		OCaAg bend ($\times 2$)	267.2/270.9			1.0024
		CAg str.	291.1/292.6			1.0011
		OCaAg str.	2255.4/2303.2			1.1159
		OCaAg str.	2308.9/2313.6			1.0110
		Overall				
$[\text{Au}(\text{CO})]^+$	Linear bend($\times 2$)	305.9/315.3	1.0070	1.1519	1.030	
		Au-C str.	386.5/392.1			1.0051
		CO str	2249.2/2302.5			1.1302
		Overall				
$[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$	OC-Au-CO bend($\times 2$)	64.3/ 64.4	1.0000	1.1582	1.035	
		OCAu bend ($\times 2$)	307.4/312.5			1.0037
		CAu str	345.7/348.1			1.0020
		CAu str	387.1/390.1			1.0027
		OCAu bend ($\times 2$)	402.3/408.7			1.0060
		OCAu str.	2255.0/2295.9			1.0982
		OCAu str.	2318.4/2331.0			1.0295
		Overall				

【参考文献】

- [1] J. Du and Y. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001)5237.
- [2] Q. Xu, Y. Imamura, M. Fujiwara, and Y. Souma, *J. Org. Chem.*, **62**(1997)1594.
- [3] J. Bigeleisen and M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15**(1947)261.
- [4] T. Ishida, W. Spindel, J. Bigeleisen, *Isotope Effects in Chemical Processes*, RF Gould, Ed., *Advan. Chem. Series*, **89** (1969) 192.