

X線 / 紫外可視吸収分光の熱力学モデル解析による  
塩酸水溶液中コバルト塩化物錯体の分布と構造の決定と  
第一原理計算による検証

打越雅仁<sup>a\*</sup>, 篠田弘造<sup>b</sup>, 松本高利<sup>a</sup>

Distribution and Structures of Cobaltous Aqua and Chloro  
Complexes Determined Through Thermodynamic Model Analysis and  
Validated by *ab-initio* Calculation

Masahito UCHIKOSHI<sup>a\*</sup>, Kozo SHINODA<sup>b</sup>  
and Takatoshi MATSUMOTO<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University  
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8677, Japan

<sup>b</sup> International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University  
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8677, Japan

(Received 31 December 2021, Revised 20 January 2022, Accepted 24 January 2022)

Fitting thermodynamic models to ultraviolet-visible absorption spectra yielded the distribution of the cobaltous aqua and chloro complexes and their molar attenuation coefficients. The X-ray absorption near edge structures and the extended X-ray absorption fine structures spectra of the individual species were assessed dividing a series of spectra by the distribution obtained through the fitting analysis. Then, the structure analysis was conducted using the decomposed EXAFS spectra of the individual species. However, the most possible complex structure for each species could not be fixed. The most possible structures were determined by comparing the single point energies between the observed structures and the optimum structures calculated using *ab-initio* technique. It was confirmed that there were three complexes of  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ , and  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  and their stability constants were determined. The analysis procedure conducted in the present work consisted of ultraviolet-visible/X-ray absorption spectra, fitting analysis of thermodynamic models, and *ab-initio* calculation. The distribution and the structures of the cobaltous aqua and chloro complexes were determined with the benefit of the mutual compensation for the disadvantages of the other analyses.

**[Keywords]** Cobaltous chloro complex, UV-vis absorption spectrum, X-ray absorption fine structure, Structure analysis, Thermodynamic model fitting analysis, Factor analysis, *Ab-initio* calculation

a 東北大学多元物質科学研究所 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 〒980-8577 \*連絡著者: masahito.uchikoshi.b5@tohoku.ac.jp  
b 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 〒980-8577

紫外可視吸収分光スペクトルを熱力学モデルに基づくフィッティング解析を行うことで、 $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体の安定度定数、 $\text{HCl}$  水溶液中における分布と錯体個別のモル吸光係数を求めた。得られた分布を X 線吸収分光に適用して錯体個別の XANES および EXAFS スペクトルを算出し、 $\text{HCl}$  水溶液中の  $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体の構造解析を実施した。EXAFS スペクトル解析ではそれぞれの錯体に対して複数の構造モデルを仮定して解析を行ったが、構造を確定するには至らなかった。そこで、第一原理計算により求められる最適化構造と実験結果から得られる構造を比較検討し、計算値と実験値の相対エネルギー差から、最も確度が高い構造を決定した。その結果、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ 、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  の 3 錯体の存在を確認した。本研究で検討した解析方法は、紫外線可視光 / X 線吸収分光、熱力学モデルによるフィッティング解析、第一原理計算を組み合わせた解析法である。それぞれの解析法の短所を補う長所を組み合わせることで、 $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体の分布および構造を決定することができた。

[キーワード] コバルト塩化物錯体, 紫外線可視吸収分光, X 線吸収分光, 構造解析, 熱力学モデルフィッティング, 成分分析, 第一原理計算

## 1. 緒言

X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) は、目的元素の特性吸収端近傍のエネルギー領域での X 線の吸収スペクトルを測定し、吸収原子の化学状態を反映する X 線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near edge structure, XANES) と、散乱原子周囲の環境構造を反映する広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) を含む X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) を利用する構造解析手法である<sup>1)</sup>。一方、紫外可視吸収分光法 (UV-vis absorption spectroscopy, UV-vis) は、200 nm から 800 nm の波長領域の光吸収を測定する。この波長領域における吸収は、主に分子や錯体等の電子遷移を反映する<sup>2)</sup>。すなわち、XANES と UV-vis スペクトルは分子や錯体固有の構造に応じて変化する電子軌道のエネルギー準位を反映し、EXAFS スペクトルは中心原子に配位する配位子の配位数と距離に依存する。分子や錯体の構造を調べる上で、XAFS と UV-vis スペクトルは

極めて有用な測定技術である。

ハロゲン化物水溶液 (例として、塩酸水溶液) 中では、金属イオンは金属ハロゲン化物錯体を形成する。ハロゲンの配位数や生成錯体のハロゲン濃度依存性などは、金属元素とその酸化状態によって異なる。結果として、錯陰イオン、錯陽イオン、中性イオンの分布が金属元素独自の状態を示すため、イオン交換による分離精製に都合が良く、原子力発電所の排水処理<sup>3)</sup>や金属の高純度化<sup>4,5)</sup>に応用されてきた。しかしながら、イオン交換反応の詳細は不明な点が多く、酸性水溶液中でのイオン交換体と水相への分配比のみが従来論じられてきた<sup>3,6)</sup>。イオン交換反応を効率良く制御する上で、水相中でのイオンの状態を正確に知る必要がある<sup>7)</sup>。

塩酸水溶液中では複数の金属塩化物錯体が同時に存在する。そのため、個々の錯体に由来するスペクトルを個別に得ることは不可能であり、錯体分布および構造の解析が困難である。光および X 線の吸収スペクトルは線型性の特性を持ち、一連のスペクトルを錯体個別のスペクトルと分布に分解することが可能である<sup>8,9)</sup>。

実際に測定される水溶液の吸収スペクトルは、複数の錯体から成るスペクトルの和であり、得られたスペクトルから直接構造解析を行っても正しい結果は得られない。例えば、 $\text{Cu}^{\text{II}}$  塩化物錯体において、軸方向と赤道方向に異なる距離でClが1つずつ配位するという妥当性に欠ける構造の報告があった<sup>10)</sup>。金属塩化物錯体には $\text{H}_2\text{O}$ とClの2種類の配位子が配位することを利用して、各配位子の中心原子からの距離を一定と仮定し、配位数を推定する方法も提案された<sup>11)</sup>。しかし、中心原子から配位子までの距離は錯体によって異なるため、適切な解析結果を得ることはできなかった。すなわち、構造解析を正しく行うためには、錯体個々のスペクトルが必要不可欠である。

本研究では、UV-vis スペクトルの熱力学モデル解析により錯体分布を求め、XAFS に応用して錯体個別のEXAFS、XANES スペクトルを得て構造解析をする。著者らは、この方針に沿って錯体分布および構造解析法の開発を進めてきた<sup>9, 12-15)</sup>が、測定データから錯体分布に関する情報を抽出しきれておらず、手法としては不十分であった。錯体分布解析に用いる熱力学モデルは、金属塩化物錯体生成反応である。錯体分布解析は、成分数やClの配位数などは不明な状態から解析を始めなければならない。従来の熱力学モデルは、配位子の配位数は連続する自然数で構成され、最大の配位数はそれまでの報告を参照に決定する方針が主だった。解析にあたっては、従来報告などによる先入観を排除し、適切な基準による判断を導入して確度が高い熱力学モデルを採択する手法を検討する。さらに、第一原理計算<sup>16, 17)</sup>による構造の検証を実施し、求めた構造と分布の検証を行った。

解析対象に工業的に重要な $\text{Co}^{\text{II}}$ の塩酸水溶

液中の塩化物錯体を選択する。 $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体分布と構造についてはすでに複数の報告があり<sup>13, 15, 18-22)</sup>、従来報告との差異や解析法について考察する。

## 2. 解析原理

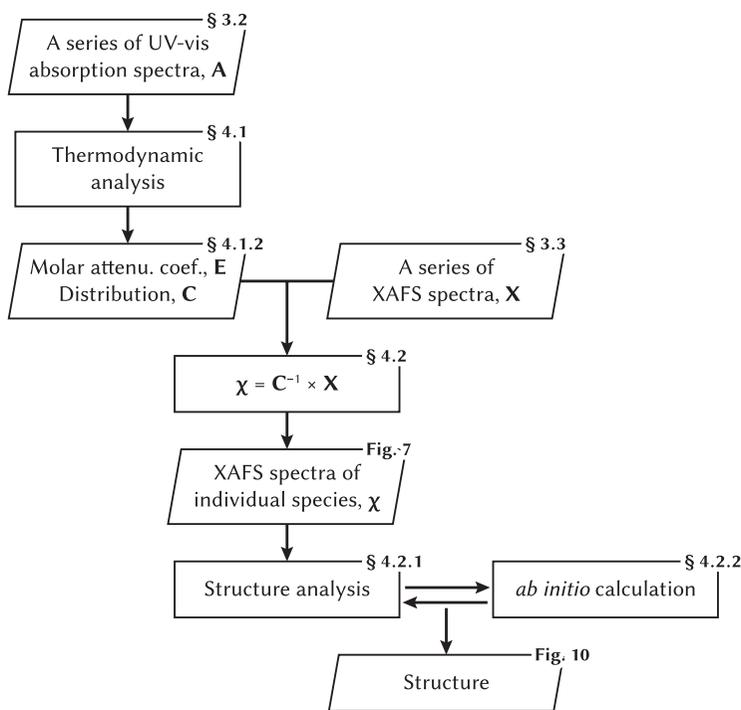
式(1)に示す Lambert-Beer の法則によれば、吸光度  $a$  は吸収物質のモル吸光係数  $\varepsilon$  とモル濃度  $c$  の積に光路長  $l$  をかけたものであり、複数の  $N$  個の成分を仮定すると、行列積(式(2))として表現できる。

$$a = \varepsilon cl, \quad (1)$$

$$\frac{\mathbf{A}}{l} = \mathbf{A}' = \mathbf{C}^{\text{tr}} \times \mathbf{E} = \sum_{i=1}^N c_i \varepsilon_i. \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{A}$ 、 $\mathbf{C}$ 、 $\mathbf{E}$  は、それぞれ  $a$ 、 $c$ 、 $\varepsilon$  の行列表現であり、“tr”は転置行列を示す。解析を簡便にするために、 $a$  を  $l$  で割った  $\varepsilon c$  の行列表現  $\mathbf{A}'$  を解析に用いる。Lambert-Beer の法則は、吸収スペクトルに共通する法則である。式(2)における  $\mathbf{C}$  を求めることができれば、他の吸収スペクトルに応用できる。本研究では、UV-vis スペクトルの熱力学モデル解析で  $\mathbf{C}$  を求め、XANES、EXAFS スペクトルに応用する。

本研究で検討した解析方法を Fig.1 に示す。この解析は逆問題を解くことに相当し、候補となるモデルが複数存在する。従来の報告や先入観による推定を基に判断することは、誤った結論を導く原因となる。解の一意性を確保するために、各処理において統計的指標を導入する。また、各解析方法が持つ長所と短所を相互に補完して判断することも、解の一意性の確保につながる。以上の判断基準を考察し、本解析方法の有用性を評価する。



**Fig.1** The flowchart of the analysis conducted in the present study. The signs at the upper right corner of the boxes indicate the related sections or figures.

## 2.1 UV-vis の熱力学モデル解析

Co<sup>II</sup> 塩化物錯体の生成反応式を次のように仮定した。



$$\beta_n = \frac{a_{[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_n]^{2-n}}}{a_{[\text{Co}^{\text{II}}]^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^n}, \quad (4)$$

$\beta_n$  は生成反応の平衡定数,  $n$  は Cl の配位数,  $a$  は各イオンの活量を示す。式 (3) と式 (4) を基にした Co<sup>II</sup> 塩化物錯体の分布  $C_{\beta_n}$  の具体的な計算方法は、既報に詳述してある<sup>9, 12, 13</sup>。

熱力学モデルのパラメーター,  $\beta_n$  を次のように最適化する。仮定した  $\beta_n$  を用いて  $C_{\beta_n}$  を求め、式 (5a) から (5c) に従い、 $R$ -factor によって  $\beta_n$  の妥当性を判定する。

$$\mathbf{E}_{\beta_n} = \mathbf{C}_{\beta_n}^{\text{tr}}{}^{-1} \times \mathbf{A}', \quad (5a)$$

$$\mathbf{A}'_{\beta_n} = \mathbf{C}_{\beta_n}^{\text{tr}} \times \mathbf{E}_{\beta_n}, \quad (5b)$$

$$R\text{-factor} = \sum (\mathbf{A}' - \mathbf{A}'_{\beta_n})^2. \quad (5c)$$

添字の  $\beta_n$  は,  $\mathbf{E}_{\beta_n}$ ,  $\mathbf{A}'_{\beta_n}$  が仮定した平衡定数を基に計算した行列であることを示す。最後の式は、各要素の差の 2 乗の総和を示しており、 $R$ -factor が小さいほど、仮定した熱力学モデルと  $\beta_n$  が確からしいことを示す。ただし、 $\mathbf{A}'$  と  $\mathbf{A}'_{\beta_n}$  は等価ではないことに注意しなければならない。 $\mathbf{C}_{\beta_n}$  が不適切な場合、式 (5a) では計算の過程で生じる歪みのために正しいモル吸光係数が得られず、その結果  $\mathbf{A}'_{\beta_n}$  は、元の  $\mathbf{A}'$  からずれが生じる。

最適化を行う準備として、Co<sup>II</sup> 塩化物錯体の

成分数を決めておかなければならない。従来は、経験則から導かれた指標を用いていたが<sup>23,24)</sup>、判断基準が曖昧であった。そこで、第一導関数テスト<sup>9)</sup>と呼ばれる指標が提案された。本研究では、主成分とそれ以外の成分の境界をより明確に可視化するために、 $A'$ の特異値分解で得られる各成分のベクトルの平滑さの総和を成分数の関数としてプロットして、傾きが急激に変化する状況を観察した。

## 2.2 錯体個別の XAFS スペクトル

最適化した熱力学定数  $\beta_n$  を用いて、XAFS スペクトル測定試料中の  $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体の分布  $C_{\text{XAFS}}$  を求め、式 (2) により錯体個別の XANES, EXAFS スペクトルを求める。前節の熱力学モデルフィッティング解析では、Cl の配位数しか決定できない。しかし、 $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体では  $\text{H}_2\text{O}$  が配位する場合も予想される。そこで、複数の  $\text{H}_2\text{O}$  配位を仮定したモデルについて、FEFF によるフィッティング解析<sup>25)</sup>を実施する。

解析には、Ifefit 1.2.12<sup>25)</sup> が付属する Demeter 0.9.26<sup>26)</sup> を使用した。構造モデルの配位数を固定し、パラメーターの一つである中心原子と配位子との距離の変位が初期値から  $\pm 0.1 \text{ \AA}$  以内に収まるようにフィッティング解析する。主に  $R$  因子により構造モデルの適切性を判断する。 $R$  因子が 0.05 以上の場合、不適切なモデルである<sup>27)</sup>。副次的に吸収端、Debye-Waller 因子が推奨値から外れた場合も適切でない構造モデルと判断する。吸収端の推奨値は構造モデルからの変動が  $\pm 10 \text{ keV}$  以内、Debye-Waller 因子は、0.002 より大きく 0.03 未満が推奨値である<sup>27)</sup>。適切な構造モデルが確認できない場合、基となる熱力学モデルが不適切であると判断する。

## 2.3 第一原理計算による

### $\text{Co}^{\text{II}}$ 塩化物錯体構造の検証

EXAFS は、中心原子と配位子の距離に敏感で、その配置には鈍感である。構造異性体をモデルとする場合、全てのモデルを適切とする解析結果が得られることがある。例えば、Cl 配位数が 2、 $\text{H}_2\text{O}$  配位数が 2 の錯体の場合、平面菱形である  $\text{trans-}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ 、平面台形である  $\text{cis-}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ 、四面体構造である  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  などが考えられる。EXAFS を用いる構造解析では、これらをいずれも適切とする解析結果が得られるため、構造モデルの却下が困難である。そこで、各モデルについて第一原理計算による構造最適化を実施し、観測された構造と計算による構造との相対エネルギー差から、モデルの可否を判断する。

第一原理計算は、Gaussian 16 Rev. C.01<sup>17)</sup> を使用した。基底関数は aug-cc-pVDZ を用い、電子相関は非制限 Møller-Plesset 2 次摂動法 (UMP2) を用いて、仮定したモデルについて中心原子と配位子の距離の関数としてエネルギーを求めた。

## 3. 吸収スペクトルの準備

### 3.1 試料水溶液

UV-vis と XAFS 測定は、使用するスペクトルの波長領域が異なるため、試料溶液中の  $\text{Co}^{\text{II}}$  濃度を各々の方法に最適化する必要がある。UV-vis 測定試料中の  $\text{Co}^{\text{II}}$  濃度は、数種類の濃度の水溶液を測定して最適濃度を決定した。XAFS 測定試料については、SPring-8 で配布しているソフトウェア XAFS\_sample.exe<sup>28)</sup> により、最適な濃度と光路長を算出した。以上の結果に従い、Table 1 に示すように試料を作製した。使用した光路長もあわせて示す。

**Table 1** The compositions of the sample solutions.

UV-vis absorption*			X-ray absorption†		
Total Cl /mol·dm <sup>-3</sup>	Total Co <sup>II</sup> /mmol·dm <sup>-3</sup>	Path length, <i>l</i> <sub>UV-vis</sub> /mm	Total Cl /mol·dm <sup>-3</sup>	Total Co <sup>II</sup> /mmol·dm <sup>-3</sup>	Path length, <i>l</i> <sub>XAFS</sub> /mm
0.102	51.0	50	1.0	500	1
0.575	51.4	50	2.0	500	1
1.07	50.6	50	3.0	500	1
1.55	50.8	50	4.0	500	1
2.03	50.8	50	5.0	500	1
2.51	50.6	50	6.0	500	1
3.00	50.5	50	7.0	500	1
3.55	50.3	50	8.0	500	1
3.99	50.6	50	8.4	200	1
4.45	50.5	50	9.4	200	1
4.90	50.4	50	10.4	200	1
5.41	50.9	50	11.4	200	1
5.87	50.7	50			
6.41	50.7	20, 50			
6.89	50.8	10, 50			
7.39	51.3	5, 50			
7.84	50.8	2, 50			
8.38	51.0	2, 50			
8.84	50.8	1, 50			
9.25	50.5	1, 50			
9.76	50.6	1, 50			
10.2	50.6	1, 50			
10.6	50.4	1, 50			

\* The Cl concentration were assessed as the sum of Cl from HCl and CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. The concentrations of HCl were analyzed using neutralization and those of Co<sup>II</sup> were determined by chelate titration.

† The concentrations of Cl and Cu were determined by their charges.

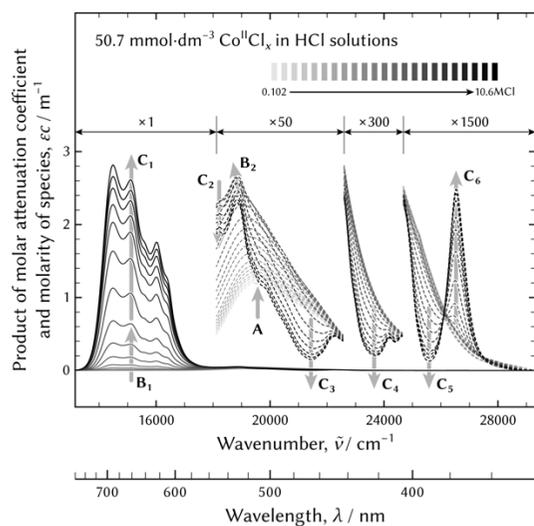
### 3.2 紫外可視吸収スペクトル

UV-vis スペクトルは日本分光株式会社製紫外可視近赤外分光光度計 V-770 を用いて測定した。測定に際してはベースライン補正とダーク補正を行い、340 nm から 760 nm の波長範囲を分解能 1 nm で最低 5 回繰り返し測定し、平均を求めた。解析には波長から波数に変換したスペクトルを使用した。340 nm から 760 nm に対応する波数範囲は 13 160 cm<sup>-1</sup> から 29 320 cm<sup>-1</sup> で、分解能を 40 cm<sup>-1</sup> とし、変換時に 3 次スプラインによる内挿を行った。全 Cl 濃度が約 6

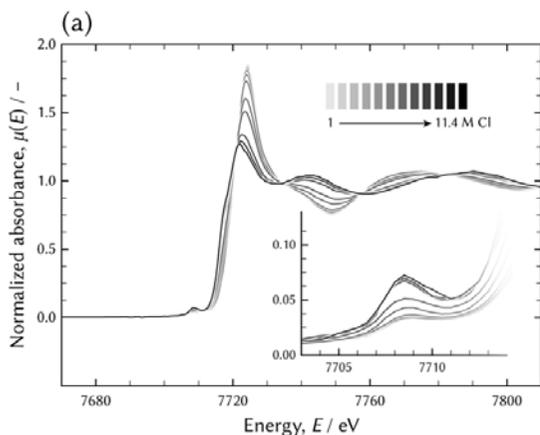
mol·dm<sup>-3</sup> 以上の試料においては、UV-vis スペクトルが約 17 000 cm<sup>-1</sup> を境にして、吸収強度が大きく異なる。そのため、各波長(波数)領域において最適な光路長を用いて測定を行い、不連続点なく滑らかに接続した。

得られた UV-vis スペクトルを Fig.2 に示す。Cl 濃度が希薄である時は、A で示される吸収が特徴的である。Cl 濃度が高くなるにつれ B<sub>1</sub> 近辺一帯の吸収が観測される。同時に B<sub>2</sub> で示される吸収が強くなり、あたかも吸収 A が吸収 B<sub>2</sub> にシフトするかのよう印象を受ける。実際

には吸収 **A** を持つ錯体成分が減少し、吸収 **B<sub>2</sub>** を持つ錯体成分が増加していると考えられる。この領域で水溶液は透明度の高い薄紅色を呈色する。全 Cl 濃度が約  $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以上になると、



**Fig.2** UV-vis absorption spectra of cobaltous aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions. The ordinate shows the product of molar attenuation coefficients and molarities of cobaltous species. The capital alphabets represent changes in spectral characteristics as the increase in the HCl molarities.



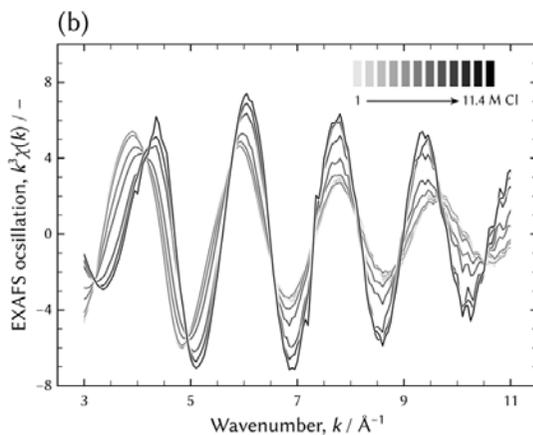
**C<sub>1</sub>** から **C<sub>6</sub>** の吸収が生じる。特に **C<sub>1</sub>** は  $\text{Co}^{\text{II}}$  化合物を特徴づける吸収であり、鮮やかなコバルトブルーを呈色する。以上の観測結果から、定性的に 3 種類の  $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体の存在が示唆される。

### 3.3 X線吸収スペクトル

Co の K 吸収端の XAFS スペクトルは、SPring-8 のビームライン BL14B2 で測定した。直径 20 mm の円を切り抜いた厚さ 1 mm の硬質塩化ビニル製の板に、窓材として厚さ 25  $\mu\text{m}$  のポリイミド膜を両面に貼り、試料セルを作製した。試料セルの厚さは光路長に相当する。入射 X 線は Si(111) を利用した二結晶分光器により単色化される。測定は透過法で行い、入射 X 線、透過 X 線測定イオンチェンバー内は、それぞれ 100%  $\text{N}_2$  と 50%  $\text{N}_2/\text{Ar}$  に調整した。

Fig.3 に得られた XANES (a) および EXAFS スペクトル (b) を示す。XANES および EXAFS スペクトルの双方に等吸収点と思われる点が観察される。配位子として考えられるのは Cl,  $\text{H}_2\text{O}$  の 2 つであるため、当初 2 成分系の関数として

**Fig.3** X-ray absorption spectra of cobaltous aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions. The XANES spectra (a) and the EXAFS spectra (b).



解析を試みた。この2成分系を前提とする解析は失敗した。その原因は、観察されるスペクトルは存在する錯体のスペクトルの線型結合したものであり、ClとH<sub>2</sub>Oの配位数や中心原子Co<sup>II</sup>からの距離は錯体ごとに異なるためと考えられる。金属塩化物錯体のX線吸収スペクトル解析において、このような擬等吸収点が時折観察されるが<sup>14, 15)</sup>、注意が必要である。

#### 4. 解析結果および考察

##### 4.1 Co<sup>II</sup> 塩化物錯体分布

熱力学モデルをUV-vis スペクトルにフィッティング解析することでCo<sup>II</sup> 塩化物錯体分布を求める。Fig.2に示したように、波数領域によって吸収の大きさが著しく異なる。測定したままのスペクトルを解析すると、特徴的な変化を示す吸収の小さい領域のスペクトルが最適化に反映されない。そこで、UV-vis スペクトルを4つの領域に分け、各々の最適化への寄与が同程度になるように調整し、解析に使用した。解析に使用したUV-vis スペクトルをFig.2に破線で示す。18 000 cm<sup>-1</sup>以上の領域では、元の吸収強度は小さすぎて変化が確認できない。

##### 4.1.1 錯体数の決定

最初にCo<sup>II</sup> 塩化物錯体の数を決定する。3.2節での定性的解析により3種類のCo<sup>II</sup> 塩化物錯体の存在が推定される。ここでは、より認識性の高い指標である第一導関数テストを用いた<sup>9)</sup>。UV-vis スペクトルの行列表現A'の特異値分解により得たユニタリ行列の一つの列ベクトルの各要素の差分商の総和を取り、成分数の関数としてプロットしたものがFig.4である。成分数3で傾きが明確に変わり、塩酸水溶液中のCo<sup>II</sup> 塩化物錯体は3種類であることが確認で

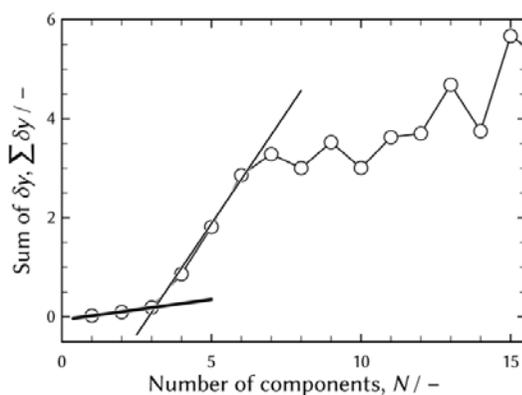


Fig.4 The sum of the difference quotients of each element in the column vectors in one of the Unitary matrices obtained by the singular value decomposition of A' defined by Eq. (2) as a function of the component number.

きた。

##### 4.1.2 熱力学パラメーターの最適化

希薄なCl濃度でもCo<sup>II</sup>は水溶液中に溶けて存在するため、Cl配位数0である水和イオンが存在すると思われる。さらに、前述のように水溶液は薄紅色である。塩の解離度が高い硫酸浴中のCo<sup>II</sup>錯体も同様の薄紅色を呈色する<sup>29)</sup>ことから水和イオンの存在は確実と考えてよい。他方、従来の研究では、濃厚なCl濃度においてCl配位数4である錯体が確認されており、Cl配位数4である錯体の存在は確実であると判断してよい<sup>13, 15, 18-22)</sup>。これより、0と4の間のCl配位数が未確定であり、次の3つのCl配位数の組み合わせが候補となる。

$$(014), (024), \text{ and } (034). \quad (6)$$

ここで(n<sub>1</sub> n<sub>2</sub> n<sub>3</sub>)はCl配位数がn<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>である錯体から構成される熱力学モデルを表す。例えば、(024)はCl配置が、0, 2, 4の錯

体, すなわち  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ ,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^0$ ,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_x]^{2-}$  の組み合わせからなる熱力学モデルである. ここでは  $\text{H}_2\text{O}$  の配置数  $x$  については考慮しない.

2.1 節に述べた方法を用いて, 3つの組み合わせについて, それぞれ  $R$ -factor を最小化する熱力学パラメーター  $\beta_n$  を求めた. 最小化された  $R$ -factor を次に示す.

$$\begin{aligned} R\text{-factor of (014)} &= 9.68 \times 10^6 \\ R\text{-factor of (024)} &= 7.51 \times 10^6 \\ R\text{-factor of (034)} &= 76.6 \times 10^6 \end{aligned} \quad (7)$$

以上の結果から, 最適な Cl 配位数の組み合わせは (024) であることが判明した. Table 2 に Cl 配位数 (024) の最適化された熱力学パラメーターと従来報告値をあわせて示す.

Table 2 に示すように, 従来の報告では一部を除いて Cl 配位数の組み合わせを (01234) とする報告が多い. Cl 配位数が 2, 3 である  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^0$  と  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_x]^-$  の 2つの錯体の分布が他の錯体に比較して小さくなっている報告<sup>18, 19)</sup>がある. これは, 実質 3種類の錯体が支配的である傾向を示し, 本論文で示した錯体種が 3つであるとの見解に近い. また, 錯体安定度定数の 1つ  $\beta_4$  も本研究の結果に近い. Skibsted ら<sup>20)</sup>は, Cl 配位数が 0, 1, 4 である  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_x]^0$ ,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  の存在を報告しているが, 錯体安定度定数は他の報告とは全く異なる. Skibsted らは  $\text{HClO}_4$  を添加してイオン強度を一定にしたために, Cl 濃度が希薄でも Cl 活量が大きくなり,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  が生成したことに起因する. Debye-Hückel モデルによれば, 各溶質成分の活量係数は正のイオン強度依存性を示す<sup>30)</sup>. その結果, 濃度が希薄でも活量は大きくなる傾向を示す. Liu らの

報告<sup>22)</sup>では, 本報告とは異なり複数の成分が混在した状態の EXAFS, XANES スペクトルを解析しており, 信頼性の高い結果とは言い難い. 著者の以前の報告では, Cl 配位数の組み合わせを (014) としている. これは,  $13\,400\text{ cm}^{-1}$  から  $17\,600\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{Co}^{\text{II}}$  化合物に特徴的な吸収が全て  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  に帰属するという見解に従った結果である. しかし, 後述する Fig.6 を用いた考察でこの見解は否定され, (014) モデルは適切ではないことが判明した.

Table 2 に示した熱力学パラメーターから得られた  $\text{HCl}$  水溶液中の  $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体分布と各錯体のモル吸光係数を Fig.5 に示す. Fig.5 では, 各錯体の化学式において  $\text{H}_2\text{O}$  配位子の配位数も明示した.  $\text{H}_2\text{O}$  配位子の配位数は 4.2 節に記述する.

Fig.5 (a) に示すように, Cl 濃度が約  $4\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  までは  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  が支配的で, 試料水溶液でも透明な薄紅色しか観察されない.  $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  付近では,  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  の割合が 5 割程度になり, 水溶液は紫色を呈色する.  $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  以上の領域では,  $13\,500\text{ cm}^{-1}$  から  $17\,000\text{ cm}^{-1}$  の吸収が支配的となり, 濃い青色となる.

$13\,500\text{ cm}^{-1}$  から  $17\,000\text{ cm}^{-1}$  の吸収は  $\text{Co}^{\text{II}}$  化合物を特徴づける吸収であり, 従来は  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  の吸収と考えられていた<sup>13, 15)</sup>. この波数範囲において最大吸収強度で規格化した吸収スペクトルを Fig.6 (a) に示す.  $13\,500\text{ cm}^{-1}$  から  $17\,000\text{ cm}^{-1}$  の波数範囲の吸収が  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  のみによるのであれば, スペクトル形状は同一とならなければならない. しかし, 最大吸収より高波数側では, Cl 濃度が濃くなるにつれて吸収強度が低下しており, 複数のスペクトルの重ね合わせであることが示唆される. 従来は, 特定の数種類の波数における吸収強度の Cl 濃度

**Table 2** Logarithm of the cumulative formation constants of cobaltous chloro complexes defined by Eq. (4).

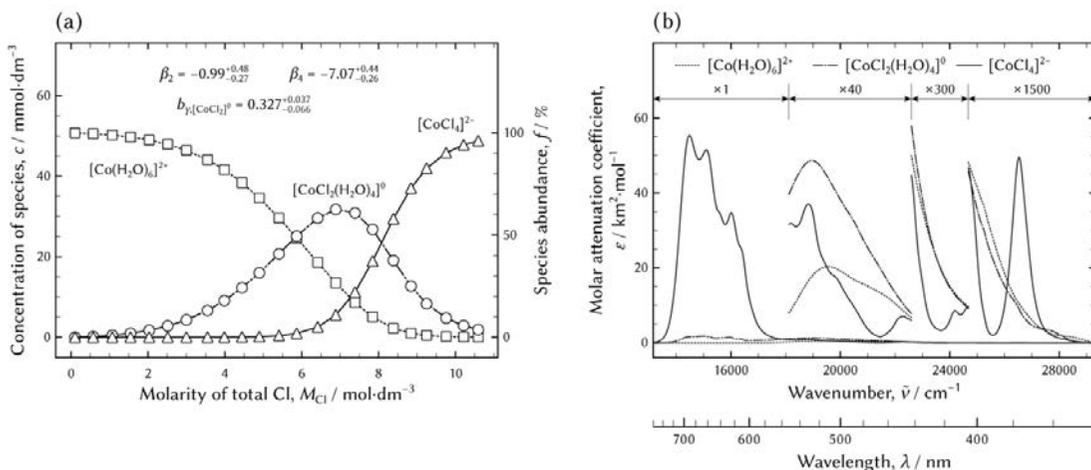
	Method*	Temp. / K	$\log_{10} \beta_1$	$\log_{10} \beta_2$	$\log_{10} \beta_3$	$\log_{10} \beta_4$
Present study	UV-vis	298	—	-0.99 (+0.48/-0.27) <sup>¶</sup> §	—	-7.07 (+0.44/-0.26) <sup>‡</sup>
Zeltmann et al. <sup>15)</sup>	NMR	300	-0.77 (+0.13/0.19) <sup>¶</sup>	-3.54 (+0.09/-0.12) <sup>‡</sup>	-6.05 (+0.11/-0.15) <sup>‡</sup>	-8.10 (+0.08/-0.09) <sup>‡</sup>
Bjerrum et al. <sup>16)</sup>	UV-vis	298	-1.05 ( $\pm 0.38$ ) <sup>¶</sup>	-3.74 ( $\pm 0.90$ ) <sup>¶</sup>	-5.28 ( $\pm 0.89$ ) <sup>¶</sup>	-6.62 ( $\pm 0.24$ ) <sup>‡</sup>
Skibsted et al. <sup>17)</sup>	UV-vis	298	1.34 ( $\pm 0.11$ ) <sup>¶</sup>	—	—	2.57 ( $\pm 0.09$ )
Pan and Susak <sup>18)</sup>	UV-vis	298	0.60 <sup>¶</sup>	0.02 <sup>¶</sup>	-1.70 <sup>¶</sup>	-4.51 <sup>‡</sup>
Liu et al. <sup>19)</sup>	XAS	298	0.53 <sup>¶</sup>	0.02 <sup>¶</sup>	—	-3.20 <sup>‡</sup>
Uchikoshi <sup>13)</sup>	UV-vis <sup>‡</sup>	298	-0.861 (+0.188/-0.155) <sup>¶</sup>	—	—	-7.40 (+0.40/-0.28) <sup>‡</sup>

\* Methods; NMR is nuclear magnetic resonance, UV-vis is ultraviolet-visible absorption spectroscopy, and XAS is X-ray absorption spectroscopy.

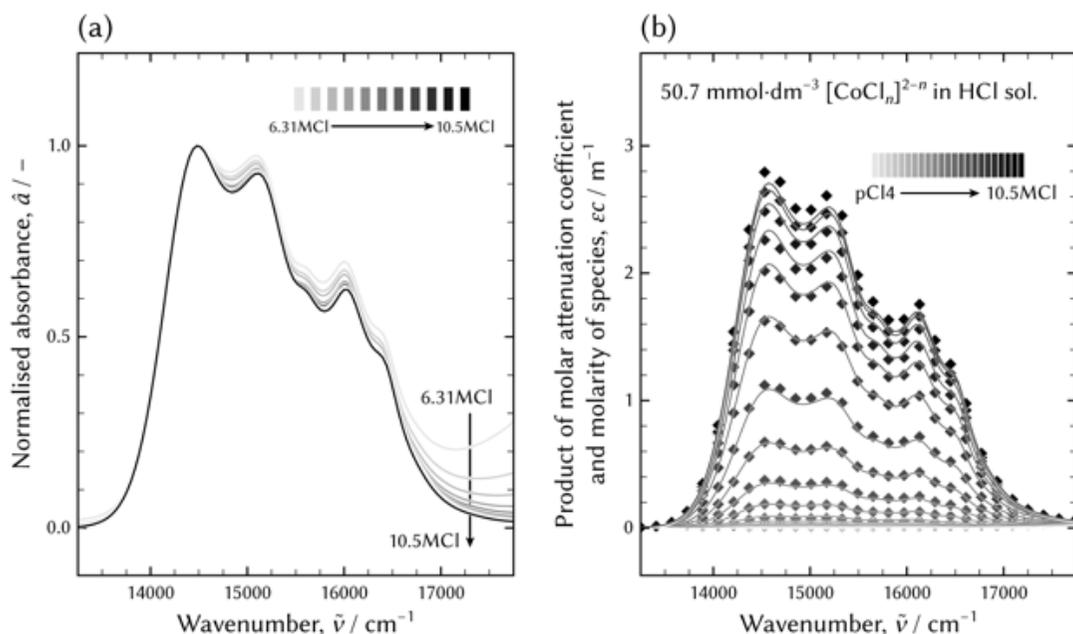
‡ The thermodynamic parameters were fitted to the distribution obtained through multivariate curve resolution-alternative least squares, MCR-ALS.<sup>13, 28, 29)</sup>

§ The Sechenow coefficient in the present study,  $b_{\nu, [\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2]^0} = 0.327 (+0.037/0.066)$ .

¶ Assumed configurations of  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_m(\text{H}_2\text{O})_{6-m}]^{2-m}$ ; <sup>¶</sup> octahedron, <sup>‡</sup> tetrahedron.



**Fig.5** The distribution of the cobaltous aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions (a) and the molar attenuation coefficients of the individual species (b). These are obtained based on the method described in Section 2.1. using the optimized thermodynamic parameters listed in Table 2. The coordination numbers of H<sub>2</sub>O would be determined in Section 4.2.



**Fig.6** The absorption spectra of the cobaltous aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions in the range 13 250 cm<sup>-1</sup> to 17 750 cm<sup>-1</sup>. The normalized absorption (a), where the maximum intensities in absorption spectra were normalized to a unity. The comparison in absorption between the optimized spectra using the (024) model (solid lines) and the original spectra (diamond symbols) (b).

依存性しか考慮しておらず、依存性に大きな差異が認められなかった。そのため、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  のみの吸収であるとの見解が示されていた<sup>13)</sup>。Fig.5 (b) に示される  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  のモル吸光係数では、この領域での吸収は観測されない。一方、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  では吸収が認められる。これより、 $13\,400\text{ cm}^{-1}$  から  $17\,600\text{ cm}^{-1}$  の波数範囲における吸収は、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  と  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  によるものであると考えられる。

Fig.6 (b) に (024) モデルから得られる UV-vis と元のスペクトルとの比較を示す。元のスペクトルは (024) モデルにより良く再現されており、この範囲の吸収は  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  だけではなく、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  による吸収も寄与していることが確認できた。

## 4.2 $\text{Co}^{\text{II}}$ 塩化物錯体構造解析

Table 1 に示すように、UV-vis 測定試料と XAFS 測定試料では、 $\text{Co}^{\text{II}}$  と Cl の濃度が異なる。式 (2) を用いて、錯体個別の XAFS スペクトル  $\chi$  を求めるためには、XAFS 測定試料の  $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体分布  $\mathbf{C}_{\text{XAFS}}$  をあらかじめ求めておく必要がある。 $\mathbf{C}_{\text{XAFS}}$  は、Table 2 に示した錯体安定度定数を用いて、2.1 節冒頭の方法で求めることができる<sup>14, 15)</sup>。

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \mathbf{C}_{\text{XAFS}}^{\text{tr}} \times \chi, \\ \therefore \chi &= \mathbf{C}_{\text{XAFS}}^{\text{tr}}{}^{-1} \times \mathbf{X}, \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 $\mathbf{X}$  は  $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体の一連の XAFS スペクトルである。XAFS スペクトルは規格化されているため、錯体分布  $\mathbf{C}_{\text{XAFS}}$  もモル分率として表現する。Fig.7 に、XAFS 測定試料の  $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体分布  $\mathbf{C}_{\text{XAFS}}$  (a) と、Fig.3 に示される XANES, EXAFS スペクトルを式 (8) にしたがって  $\mathbf{C}_{\text{XAFS}}^{\text{tr}}$  で除して得られる錯体個別の XANES

(b), EXAFS スペクトル (c) を示す。

一般にホワイトライン強度が強い XANES スペクトルを持つ構造は配位子の配位数が大きく、プレッジピークが強い場合は配位数が小さい<sup>31)</sup>。Fig.7 (b) に示された錯体個別の XANES スペクトルでは、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$  と  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^0$  のホワイトライン強度が強く、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_x]^{2-}$  のプレッジピーク強度が強いため、前者の構造における配位子の配位数は大きく、後者のそれは小さいと考えられる<sup>31)</sup>。

本節では、錯体個別の EXAFS スペクトルを用いて、各錯体の構造を実験的に決定し、第一原理計算による検証を実施する。

### 4.2.1 $\text{Co}^{\text{II}}$ 塩化物錯体個別の

#### EXAFS スペクトル解析

Table 3 に FEFF を用いた EXAFS スペクトル解析結果を、4.2.2 節での第一原理計算による構造最適化の結果とあわせて示す。4.1 節での解析では、Cl 配位数しか決定することができず、 $\text{H}_2\text{O}$  の配位数と構造は不明であった。各 Cl 配位数について可能性のある錯体構造を列挙し、その全てについて EXAFS スペクトル解析を実施した。EXAFS スペクトル解析におけるフィッティングパラメーター、XANES スペクトルおよび第一原理計算結果との比較から、Table 3 において太字で示した化学式と構造が、最も適切なものであると判断した。

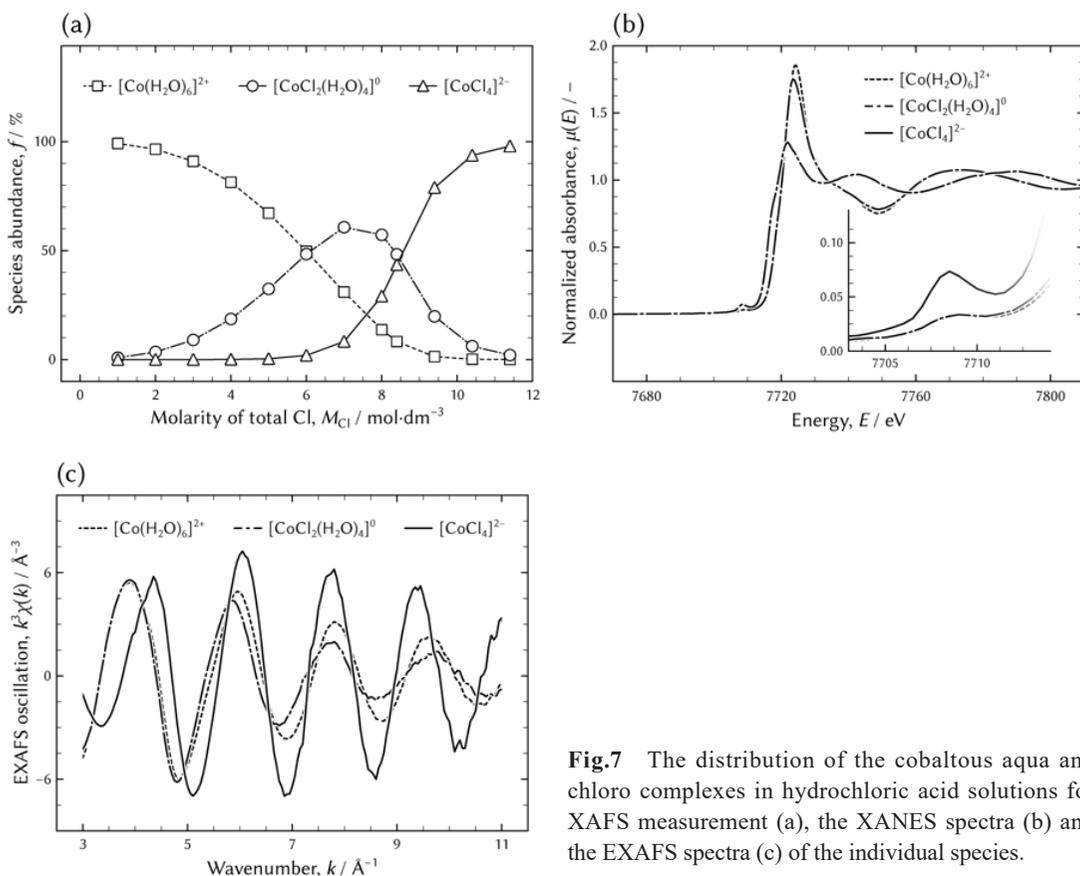
Cl 配位数 0 の錯体では、 $\text{H}_2\text{O}$  配位数が、6, 5, 4 の構造モデルで EXAFS スペクトルを再現しており、いずれかが実際の構造である可能性が示された。Fig.7 (b) に示す XANES スペクトルのホワイトライン強度が強いことから、配位数の大きい  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  である可能性が最も高い<sup>31)</sup>。 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  は軸方向に配位する

**Table 3** The results of FEFF fitting to resultant EXAFS spectra of the individual cobaltous aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions.

Cl coord. number	Assumed model		FEFF fitting result					ab-initio calc.		Comparison Relative error in R / %	Relative energy, $\delta E$ / kcal·mol <sup>-1</sup>	
	Chemical formula*	Geometric configuration*	Point group	R-factor, R <sup>†</sup> / -	Path	Coord. number	$\Delta E$ / eV	Shell distance, R <sub>EXAFS</sub> / Å	Debye-Waller factor, $\sigma^2$ / Å <sup>2</sup>			Distance, R <sub>ab-initio</sub> / Å
0	<b>[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup></b>	<b>octahedron</b>	O <sub>h</sub>	0.0306	Co-O	6	-1.76±0.90	2.077±0.007	0.0091±0.0005	2.07	0.4	0.01
	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	trigonal bipyramid	D <sub>3h</sub>	0.0122	Co-O	5	-1.45±0.63	2.077±0.004	0.0070±0.0003	2.01	3.3	2.71
	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	planar square	D <sub>4h</sub>	0.0291	Co-O	4	-1.09±0.94	2.077±0.006	0.0050±0.0004	1.86	12	23.2
2	<b>[CoCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>0</sup></b>	<b>distorted octahedron</b>	D <sub>4h</sub>	0.0110	Co-O	4	-2.83±1.49	2.078±0.009	0.0084±0.0006	2.06	0.9	7.59
	[CoCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	trigonal bipyramid	D <sub>3h</sub>	0.0122	Co-O	3	-0.93±4.91	2.070±0.010	0.0053±0.0016	2.01	3.0	4.03
		<i>trans</i> -[CoCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	planar rhombus	D <sub>2h</sub>	0.0315	Co-O	2	-1.77±8.54	2.053±0.016	0.0021±0.0021	1.97	4.2
4	<i>cis</i> -[CoCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	planar trapezoid	C <sub>2v</sub>	0.0357	Co-O	2	-1.84±6.65	2.059±0.017	0.0022±0.0014	2.00	2.9	8.36
		distorted tetrahedron	C <sub>2v</sub>	0.0312	Co-O	2	-5.72±9.05	2.359±0.040	0.0105±0.0037	2.17	8.7	14.7
	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	<b>tetrahedron</b>	T <sub>d</sub>	0.0482	Co-O	4	-0.48±0.86	2.273±0.005	0.0063±0.0003	2.32	-2.0	0.83

\* Chemical formulae and geometric configurations in bold face are the most possible structures among the examined models.

† Recommended parameter ranges; R ≤ 0.05, |ΔE| ≤ 10, and 0.002 < σ<sup>2</sup> < 0.03.‡ Tetrahedral [Co<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> is dominant due to the estimation of probabilities of planar square and tetrahedron using the Boltzmann distribution.



**Fig.7** The distribution of the cobaltous aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions for XAFS measurement (a), the XANES spectra (b) and the EXAFS spectra (c) of the individual species.

H<sub>2</sub>O と赤道方向に配位する H<sub>2</sub>O の距離が異なる歪んだ八面体構造を取ることが予想された<sup>32)</sup>。この予想に基づいて EXAFS スペクトル解析を行った結果、軸方向と赤道方向に配位する H<sub>2</sub>O の距離は等しくなり、正八面体構造であると判断した。後述する第一原理計算による構造最適化の結果でも [Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> が最も適切な錯体であった。Liu ら<sup>22)</sup> も [Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> が正八面体構造であると報告している。Fig.5 (a), Fig 7 (a) から分かるように、Cl 濃度希薄領域では [Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> が支配的であるため、この領域で測定された吸収スペクトルは主に [Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> を反映していると考えてよい。よって、[Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> に限って Liu らの報

告<sup>22)</sup> は信頼できる。遷移金属元素は、水溶液中で H<sub>2</sub>O 分子 6 個に配位される八面体構造をとる傾向が強いとされており<sup>32)</sup>、Co<sup>II</sup> でも同様の傾向が確認できた。

Cl 配位数 2 では、H<sub>2</sub>O 配位数 4, 3, 2 の錯体モデルを仮定した。Cl, H<sub>2</sub>O 配位数が各々 2 の場合は、さらに 3 つの構造異性体を仮定した。解析の結果、フィッティングパラメーターはいずれも推奨値の範囲内であった。ただし、H<sub>2</sub>O 配位数が多く、対称性が低いほど、第一原理計算で最適化した構造およびエネルギーからずれる傾向が観察された。解析の成否の目安である R 因子は八面体構造である [Co<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>0</sup> が最も小さく、XANES スペクトルのホワイトライ

ン強度も強いいため、Cl 配位数 2 である錯体の構造は配位数の大きい八面体構造であると判断した<sup>31)</sup>。解析構造と計算による最適化構造の相対エネルギー差は  $7.59 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  と比較的大きかったが、 $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  以内に収まっているため、第一原理計算でも XAFS スペクトルによる構造解析は合理的な結果であることが確認できた。第一原理計算では、相対エネルギー差が  $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  以内であれば、構造は一致していると考えて良い。

Cl 配位数 4 では、3 つのモデルを仮定した。R 因子は、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  が最も小さかったが、第一原理計算との比較ではエネルギーのずれが最も大きく、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  の XANES スペクトルのプレエッジピークが強く配位数の小さい構造であるとの推定<sup>31)</sup> から、 $\text{H}_2\text{O}$  配位のない構造が適切と考えられる。さらに、ボルツマン分布による  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  の正四面体構造 ( $T_d$ ) と平面四角形 ( $D_{4h}$ ) の存在確率の比は  $0.9999999999999999 : 0.000000000001$  と見積もられ、正四面体構造 ( $T_d$ ) が最も安定であることを確認した。

Table 3 で各 Cl 配位数の錯体の中で最も適切であると判断した FEFF による EXAFS スペクトル解析結果を Fig.8 に示す。フィッティングされたモデルにより、観測されたスペクトルがよく再現されていることが分かる。

EXAFS スペクトルを用いる構造解析では、Table 3 に示すように、配位子の配置と  $\text{H}_2\text{O}$  配位数が異なる構造でも、適切な構造モデルであると判断可能な例が多い。一方、同じ Cl 配位数であれば、中心原子と配位子間の距離は  $\pm 0.07 \text{ \AA}$  の範囲内で一致しており、Debye-Waller 因子も想定される範囲内に収まっている。Fig.8 によれば、全体のスペクトルへの 1

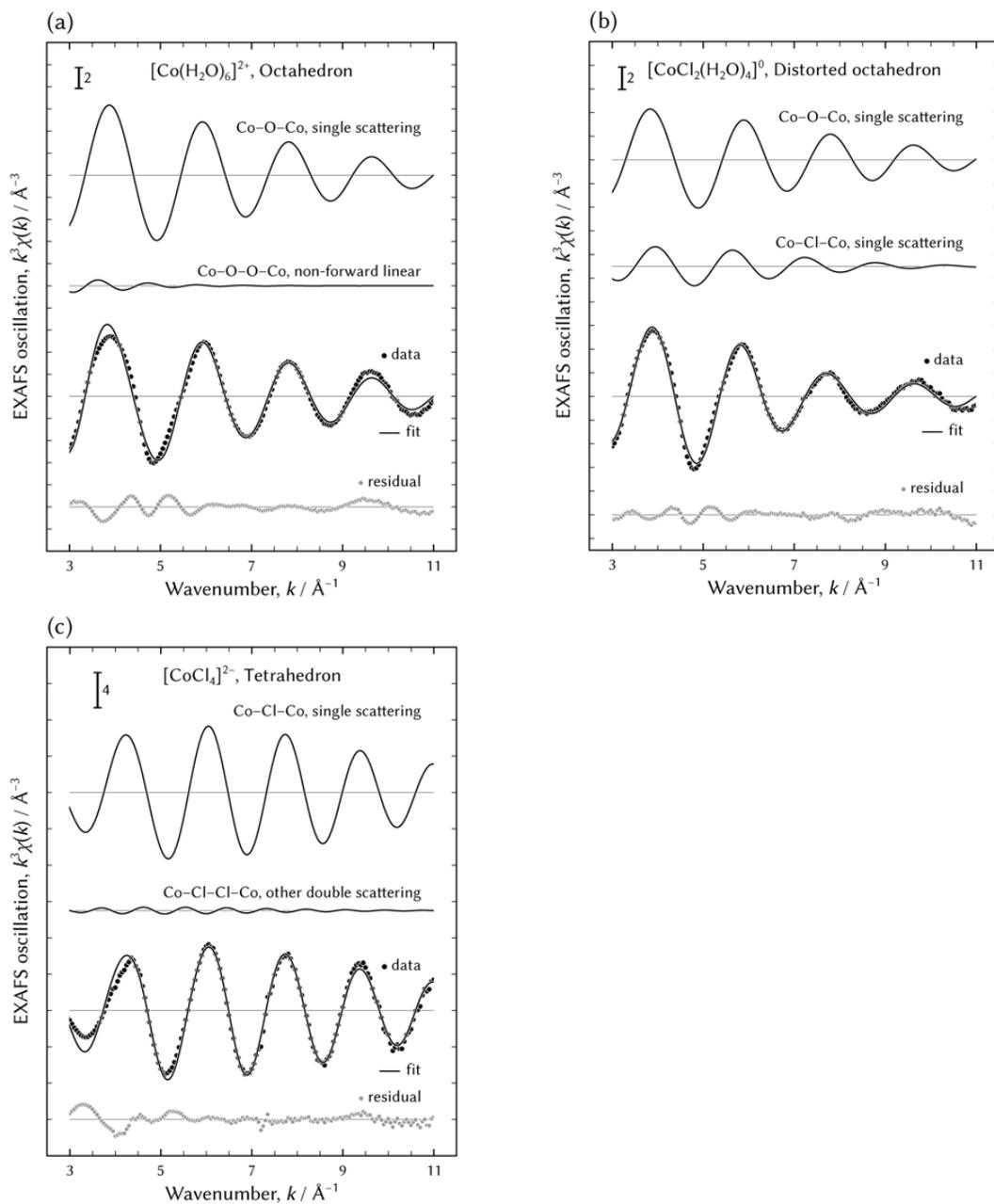
回散乱の寄与が大きく、ほぼ 1 回散乱のスペクトルだけでフィッティングが行われていると言つてよい。このことが、EXAFS スペクトル解析が距離に敏感で、配位子の配置や配位数に鈍感である理由であると考えられる。従つて、 $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体の構造を EXAFS スペクトル解析だけで決定するのは難しく、別の判断基準を導入する必要がある。Table 3 に第一原理計算の結果を示すように、本研究では、次節の第一原理計算から得た最適構造と EXAFS スペクトル解析で得た構造を比較し、さらに XANES スペクトルを考慮することで、より適切な錯体構造を決定した。

#### 4.2.2 第一原理計算による

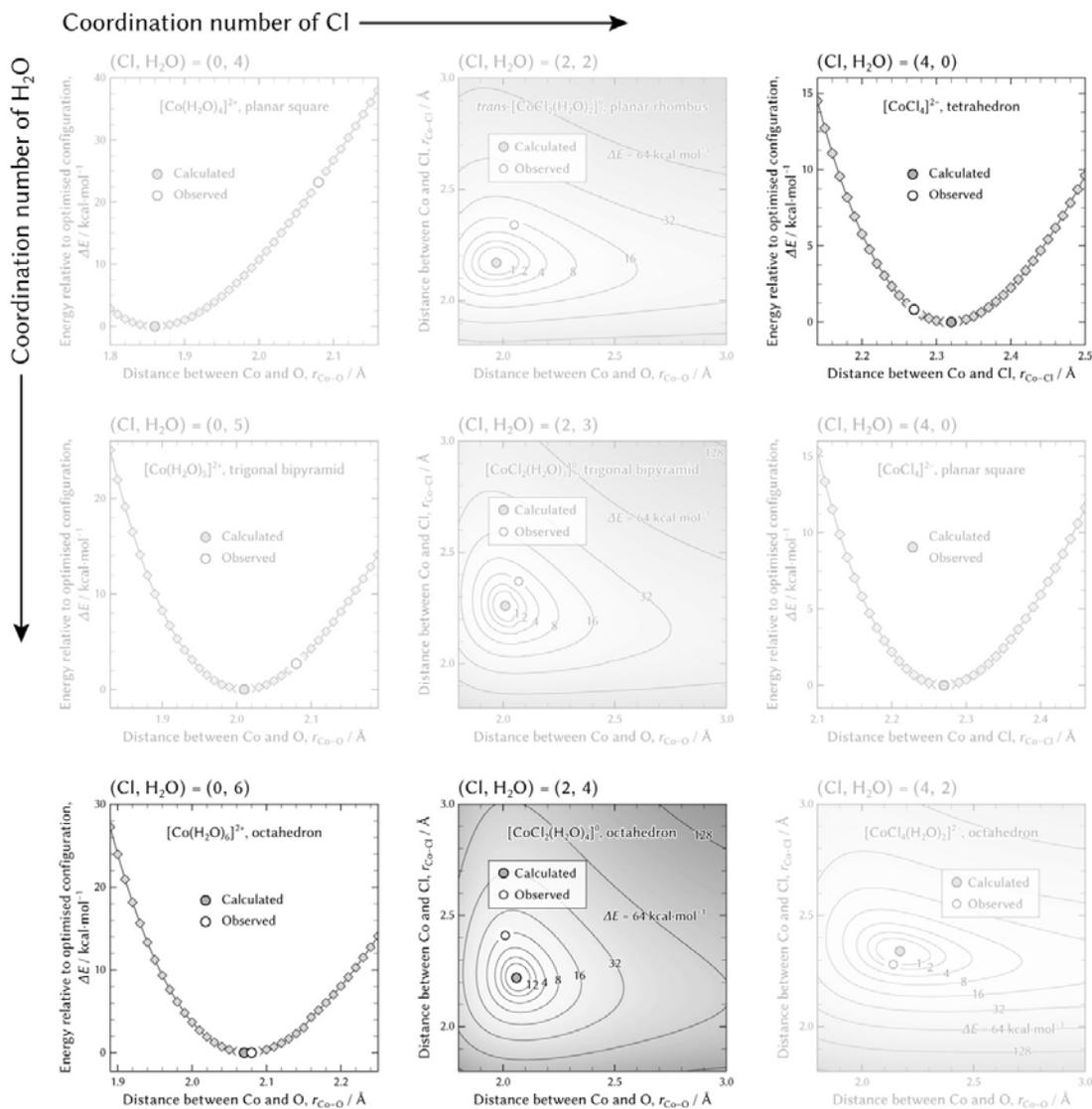
##### $\text{Co}^{\text{II}}$ 塩化物錯体構造最適化

Fig.9 に、EXAFS スペクトル解析より得た錯体構造と第一原理計算より得た最適化構造との相対エネルギー差を  $\text{Co}^{\text{II}}$  と配位子 Cl と  $\text{H}_2\text{O}$  との距離の関数として表現するエネルギー曲線、エネルギー等高線図を示す。図中、 $(0-n)$ 、 $(2-n)$ 、 $(4-n)$  は、それぞれ Cl 配位数 0, 2, 4,  $n$  は  $\text{H}_2\text{O}$  配位数に対応する。 $n$  が大きい場合、対称性が高い構造を仮定している。最適化構造と観測構造における中心原子  $\text{Co}^{\text{II}}$  と配位子 Cl と  $\text{H}_2\text{O}$  との距離の比較および相対エネルギー差は、Table 3 に示してある。

第一原理計算では、最適化構造に対する観測構造の相対エネルギー差が  $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  以内であれば一致していると考えられる。Cl あるいは  $\text{H}_2\text{O}$  がいずれか 1 つだけ配位している場合、観測値との許容誤差はおよそ  $\pm 0.2 \text{ \AA}$  である。両方が配位している場合は、 $\text{H}_2\text{O}$  との距離方向に等高線が延びて、単独配位よりもさらに長く  $0.4 \text{ \AA}$  程度まで観測値との誤差が許容される。



**Fig.8** Results of fitting the theoretical models to the EXAFS spectra of the individual species of  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (a),  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  (b), and  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  (c). Contributing paths are also displayed with the raw and the fitted EXAFS spectra and the residuals.



**Fig.9** The energy curves and the energy surface maps of the cobaltous aqua and chloro complexes;  $i$  and  $j$  of  $(i, j)$  indicate the coordination numbers of Cl and H<sub>2</sub>O, respectively. The plots of the determined geometric configurations, that is  $(\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}) = (0, 6)$ ,  $(2, 4)$ , and  $(4, 0)$  are bright and the others are dimmed.

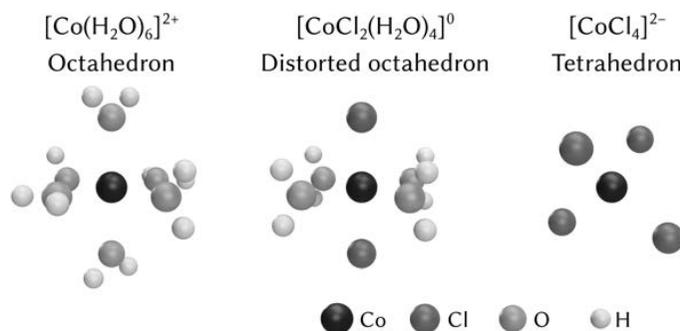


Fig.10 The structures of the cobaltous aqua and chloro complexes.

Fig.9 と Table 3 から、適切と判断した錯体構造の計算値と観測値との差は、正八面体構造である  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と正四面体構造である  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  では  $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  以下、八面体構造である  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  では  $7.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  であり、第一原理計算および実験により決定した構造は良い一致を示した。

これまでの解析で決定した  $\text{Co}^{\text{II}}$  塩化物錯体の構造を Fig.10 に示す。Cl 配位数 2 の錯体構造は、 $\text{H}_2\text{O}$  配位数 2 の歪んだ四面体構造との報告<sup>22)</sup> もあった。しかし、本研究では  $\text{H}_2\text{O}$  配位数が 4 であり Cl 方向に伸びている八面体構造である  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$  と決定した。Cl 配位数が 0 と 4 の錯体は、報告されている構造<sup>15)</sup> である八面体構造を持つ  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  と正四面体構造である  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  であると判断した。本研究では確認されなかったが、これまで Cl 配位数が 1 である錯体の存在が報告されていた<sup>15)</sup>。これは、 $\text{Co}^{\text{II}}$  化合物に特徴的な  $14\,000 \text{ cm}^{-1}$  から  $17\,000 \text{ cm}^{-1}$  における吸収が  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  のみによる吸収であると仮定した結論であった。4.1.2 節の Fig.6 の考察から、この仮定は誤りであることが判明した。従来の報告や先入観による判断が誤った結論を導いた例証である。Cl 配位数

の組み合わせは (024) であることが確認され、最終的に Fig.10 に示す錯体構造が得られた。

#### 4.3 解析方法の検証

Fig.1 に示した手続きに従って解析を進め、Fig.5 に示した錯体分布と錯体個別のモル吸光係数、Fig.10 に示した錯体構造を決定した。

4.1.1 節では、錯体数を決定するために第一導関数テスト<sup>9)</sup> を指標に用いた。錯体分布研究が始まった当初は、イオン交換や電気分解などの結果から、最大 Cl 配位数を推定し、配位数は 1 ずつ増加するという仮定により錯体数が決められていたが<sup>33)</sup>、錯体分布研究に成分分析の手法が導入されて錯体数を統計的に推定可能となった。主成分分析による解析方法<sup>23,24)</sup> では、特異値分解で得られる特異値の変化をはじめとする多くの指標により、元の行列、本研究では  $\mathbf{A}'$  を再現するために必要な成分と不必要な成分を区別していた。しかし、判断基準が曖昧で、錯体数は観測者の主観に左右され、それまでの報告に基づき解析を行う例もあった。本研究で用いた第一導関数テストは、経験的指標ではあるものの、Fig.4 で明らかのように境界がはっきりしており、従来の指標よりも有用な

判断基準である。

さらに、複数の Cl 配位数の組み合わせから最適なものを選択するという課題があった。錯体数が 5 で最小最大の配位数を 0 と 6 と仮定した場合は、Cl 配位数の組み合わせは最大で 21 個になる。しかしながら、前述の最大 Cl 配位数の推定方法と Cl 配位数は 1 ずつ増加するという仮定に従って Cl 配位数の組み合わせを検討すると、ただ 1 組の配位数の組み合わせのみを考慮すればよく、他の組み合わせを検討しない。つまり、検討しない中に正しい配位数の組み合わせが存在する場合もあり、誤った結論を導く可能性が高くなる。

Co<sup>II</sup> 塩化物錯体の場合、Cl 濃厚溶液中で Cl 配位数が 4 であることは、これまでの報告から確実であった<sup>19, 21, 22)</sup>。また、Co<sup>II</sup> は Cl 希薄溶液に溶解し、水溶液の色を検討することで、最小の Cl 配位数を 0 と決めることができたため、(014), (024), (034) からなる 3 組の Cl 配位数の組み合わせを検討した。その中で最も高い精度で元の A' を再現する組み合わせを選択し、Co<sup>II</sup> 塩化物錯体分布を得た。

4.2 節で、Co<sup>II</sup> 塩化物錯体分布を用いて錯体個別の XANES, EXAFS スペクトルを求め、構造解析を行った。構造解析では、存在しない錯体の解析に失敗すると考えていたが、本研究での (024) モデルでは失敗する例は少なかった。FEFF を用いる EXAFS スペクトル解析は、存在する錯体の構造異性体でも適切であると判断可能な場合があるため、熱力学モデルや構造の可否の判定に使用することは控えるべきである。

最後に 4.2.2 節において、第一原理計算により最適化した構造と、UV-vis/XAFS スペクトル解析で得た構造と比較検討した。第一原理計算は構造に敏感である。Cl 配位数 0 の錯体の内、

相対エネルギー差が 1 kcal·mol<sup>-1</sup> 以内のものが 1 つ確認できた。Cl 配位数 2 の錯体では、最小の相対エネルギー差は 7.6 kcal·mol<sup>-1</sup> であった。Fig.7 (a) が示すように、Cl 配位数 2 の錯体のモル分率は他の 2 つに比べて小さいため、得られた XAFS 信号でも Cl 配位数 2 の錯体の成分は少ない。そのため、最小の相対エネルギー差が Cl 配位数 0, 4 の錯体に比較して大きかった可能性がある。分布を意図的に変えることは困難であるため、これが本解析法の限界である。Cl 配位数 4 の場合は、平面四角形と正四面体構造の相対エネルギー差が 1 kcal·mol<sup>-1</sup> 以内であったが、ボルツマン分布を利用した存在率の見積もりより正四面体構造が支配的であるとの結論を得ることができた。

以上の解析手法により、Co<sup>II</sup> 塩化物錯体構造を決定することに成功した。構造の決定に成功することは、熱力学モデルの検証と等価であり、その妥当性を担保する。

4.1 節で UV-vis に対して適用した方法を、直接 XANES スペクトルと EXAFS スペクトルへの適用も検討した。しかしながら、XANES スペクトルも EXAFS スペクトルも、Fig.7 に示すように、[Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> と [Co<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>0</sup> の形状が良く似ており、解析の第一段階である錯体数の決定すら困難であった。UV-vis スペクトルでは、各錯体のモル吸光係数は Fig.5 に示すようにそれぞれ特徴を有しているため、熱力学モデル解析には有利である。各スペクトルの特徴を見極めて、解析手法の取捨選択と順番を決めることが肝要である。

本研究で採用した方法でも構造を決定できない場合は、さらに第一原理計算による電子の励起を考慮にいたした解析による検証を検討すべきである。第一原理計算の一つの計算方法である

SAC-CI法やEOMCC法は、再現性のよいUV-visスペクトルの計算の実績がある<sup>34)</sup>。緒言でも記述したようにUV-visとXANESは、電子励起を反映する構造敏感な特性であり、より確実な検証が可能だと考えられる。また、XANESスペクトルの第一原理計算による再現には、UV-visスペクトルの再現と同様に大変難しい。本研究で得られた錯体個別のXANESスペクトルは、標準スペクトルとして使用可能であり、今後の計算科学の発展に寄与するものと期待される。

## 5. 結 言

本研究において、HCl水溶液中に溶解したCo<sup>II</sup>塩化物錯体のUV-visスペクトルとXAFSスペクトルを測定し、熱力学モデル解析とEXAFSスペクトルのFEFFによる構造解析を駆使して、Co<sup>II</sup>塩化物錯体の分布と化学式を決定した。実験で決定した化学式に対して、異なるH<sub>2</sub>O配位数を持ち、異性体を含む構造モデルを仮定し、第一原理計算により構造を最適化し、実験で求めた構造と相対エネルギー差を比較して構造を決定し、分布の妥当性を担保した。

その結果、正八面体構造である[Co<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>、Cl配位方向に伸びた八面体構造である[Co<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>0</sup>、正四面体構造である[Co<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>の存在が確認でき、各錯体の安定度定数を決定した。

本研究で検討した解析手法は、無機酸、有機酸を問わず、配位子濃度に依存して配位数が変化する錯体分布解析に応用可能である。錯体の関与する化学反応では、これまで観察からの推測により考察を行う場合が多かったが、錯体分布を明らかにすることにより、より定量的な議論が可能となり、様々な改善につながると期待

できる。

従来から、XAFSスペクトル解析は構造解析として非常に有用な方法とされ、数多くの課題を解決してきた。XAFSスペクトル解析にUV-vis熱力学モデル解析と第一原理計算解析を組み合わせることで、解析対象物質の範囲を大幅に拡大することができた。本手法が、材料科学分野の発展に貢献するものと考えている。

## 謝 辞

本研究における放射光実験は、公益財団法人高輝度光科学研究センター採択課題(課題番号:2008A1941)としてSPring-8のBL14B2で実施しました。

## 参考文献

- 1) 宇田川康夫, 石井忠男, 前田裕宣, 野村昌治, 田路和幸, 水嶋生智, 出口博隆, 大柳宏之, 小堤和彦: "X線吸収微細構造—XAFSの測定と解析", (1993), (学会出版センター)。
- 2) 出口祥啓: 日本燃焼学会誌, **61**, 126 (2019)。
- 3) K. A. Kraus, F. Nelson: *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva*, Volume 7, 113 (1955)。
- 4) M. Isshiki, K. Mimura, M. Uchikoshi: *Thin Solid Films*, **519**, 8451 (2011)。
- 5) M. Uchikoshi, H. Shibuya, T. Kékesi, K. Mimura, M. Isshiki: *Metall. Mater. Trans. B*, **40B**, 615 (2009)。
- 6) T. Kékesi, K. Mimura, M. Isshiki: *Hydrometallurgy*, **63**, 1 (2002)。
- 7) I. Billard, L. Švecová: *J. Solution Chem.*, **47**, 1291 (2018)。
- 8) J. Brugger: *Comput. Geosci.*, **33**, 248 (2007)。
- 9) M. Uchikoshi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 1928 (2019)。
- 10) P. D'Angelo, E. Bottari, M. R. Festa, H. F. Nolting, N. V. Pavel: *J. Chem. Phys.*, **107**, 2807 (1997)。
- 11) M. Uchikoshi, K. Shinoda: *Proc. MMIJ Annual Meeting* (2016), Vol.3, No.1, [1711]。

- 12) M. Uchikoshi: *J. Solution Chem.*, **46**, 704 (2017).
- 13) M. Uchikoshi: *J. Solution Chem.*, **47**, 2021 (2018).
- 14) M. Uchikoshi, K. Shinoda: *Struct. Chem.*, **30**, 61 (2019).
- 15) M. Uchikoshi, K. Shinoda: *Struct. Chem.*, **30**, 945 (2019).
- 16) J. B. Foresman, Æ. Frisch: “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, (2015), (Wallingford, CT).
- 17) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox: Gaussian 16 Revision C.01, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- 18) A. H. Zeltmann, N. A. Matwiyoff, L. O. Morgan: *J. Phys. Chem.*, **72**, 121 (1968).
- 19) J. Bjerrum, A. S. Halonin, L. H. Skibsted, A. F. Andresen, J. T. Southern, K. Edlund, M. Eliassen, C. Herskind, T. Laursen, P. M. Pedersen: *Acta Chem. Scand.*, **29**, 326 (1975).
- 20) L. H. Skibsted, J. Bjerrum, A. F. Andresen, Y. Andersson, S. Rundqvist, L. Fernholt, G. Gundersen, C. J. Nielsen, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin: *Acta Chem. Scand.*, **32**, 429 (1978).
- 21) P. Pan, N. J. Susak: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 327 (1989).
- 22) W. Liu, S. J. Borg, D. Testemale, B. Etschmann, J.-L. Hazemann, J. Brugger: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 1227 (2011).
- 23) E. R. Malinowski: “Factor Analysis in Chemistry”, 3rd ed, (2002), (John Wiley & Sons).
- 24) P. Gemperline: “PRACTICAL GUIDE to CHEMOMETRICS”, (2006), (CRC Press).
- 25) M. Newville: *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 322 (2001).
- 26) B. Ravel, M. Newville: *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537 (2005).
- 27) S. Calvin: “XAFS for Everyone”, (2013), (CRC Press).
- 28) XAFS 試料調製ガイドプログラム. URL: <https://support.spring8.or.jp/xafs.html>
- 29) S. Shirayama, T. Uda: *Mater. Trans.*, **56**, 340 (2015).
- 30) H. C. Helgeson, D. H. Kirkham: *Am. J. Sci.*, **274**, 1199 (1974).
- 31) A. Gaur, W. Klysubun, N. Nitin Nair, B. D. Shrivastava, J. Prasad, K. Srivastava: *J. Mol. Struct.*, **1118**, 212 (2016).
- 32) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人: “配位子場理論とその応用”, (1969), (裳華房).
- 33) “Stability constants of metal-ion complexes Section I: Inorganic Ligands”, compiled by Lars Gunnar Sillen, 2nd Ed., (1966), (Burlington House).
- 34) M. Ehara, P. Piecuch, J. J. Lutz, J. R. Gour: *Chem. Phys.*, **399**, 94 (2012).