

赤外光解離分光法による、水和金属 イオンの溶媒和構造と金属挿入反応の研究

(東大院総合¹、分子研²、理研³、東北大院理⁴)

○井口佳哉^{1,2}、大下慶次郎^{2,3}、美齊津文典⁴、
永田敬¹、西信之²

金属イオンの水和クラスター

- ◆ 金属錯体内の分子間相互作用の研究。
- ◆ 質量分析、衝突誘起解離、電子スペクトル、MO計算など研究例多数。
 - 結合エネルギー、マジックナンバー、溶媒和構造、クラスター内反応など。

- ◆ **電子構造**と**水和構造**との関係に注目。

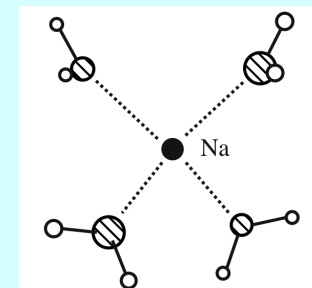


- ◆ Na^+ イオン

- 水4分子で第一溶媒和圏を形成、正四面体型。
その他の溶媒では6配位も。

→ 閉殻構造を反映。

Patwari and Lisy, J. Chem. Phys. **118**, 8555 (2003).



$[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ イオン

◆ 電子スペクトルの観測 (右図)

- $n = 3$ 以上で顕著なバンドシフトは見られず。

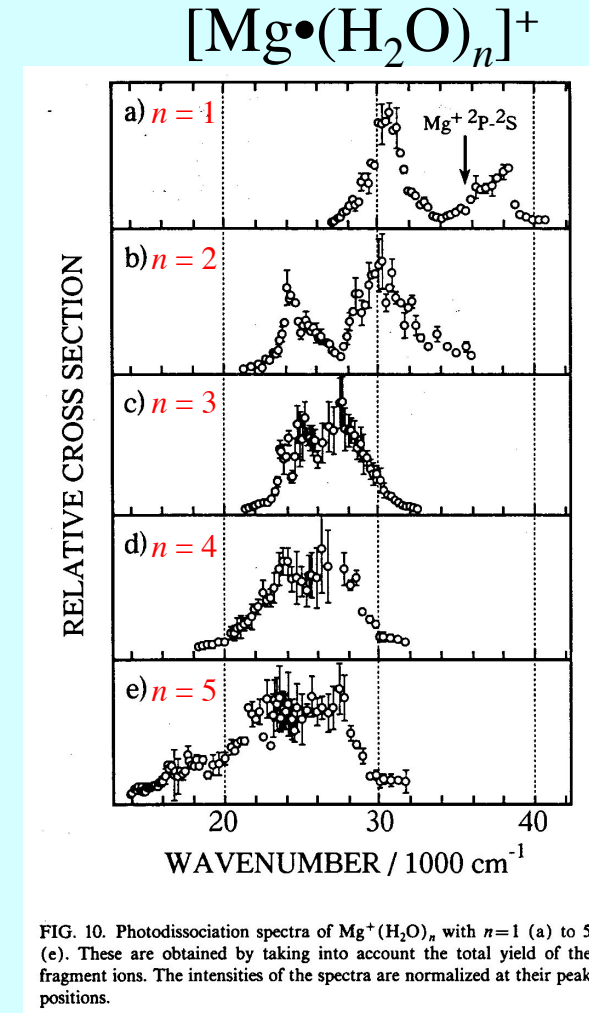
→ 水3分子で第一溶媒和圏を形成。

Misaizu, Sanekata, Fuke, J. Chem. Phys. **100**, 1161 (1994).

◆ 分子軌道計算

- 水3分子で第一溶媒和圏を形成するのが最も安定。

Watanabe, Iwata, Hashimoto, Misaizu, Fuke, J. Am. Chem. Soc. **117**, 755 (1995).



Misaizu, Sanekata, Fuke, J. Chem. Phys. **100**, 1161 (1994).

$[\text{Al}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ イオン

◆ 光解離生成物の観測

- $[\text{Al}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{n \geq 4}]^+ + h\nu (248 \text{ nm}) \rightarrow [\text{Al}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
- $[\text{Al}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ の特異的安定性。 $n = 3$ で第一溶媒和圏を形成か？

Misaizu, Tsukamoto, Sanekata, Fuke, Z. Phys. D **26**, S177 (1993).

◆ 分子軌道計算

- $n \geq 2$ で金属挿入反応による $[\text{H}-\text{Al}-\text{OH}]^+$ の生成を示唆。

Watanabe and Iwata, J. Phys. Chem. **100**, 3377 (1996).

実験的に水和構造の詳細を明らかにした例はほとんどない

本研究

◆ Mg⁺、Al⁺の水和クラスター

- [Mg•(H₂O)_n]⁺、[Al•(H₂O)_n]⁺
- [Mg•(H₂O)_n•Ar]⁺、[Al•(H₂O)_n•Ar]⁺

◆ 赤外光解離分光法

- OH伸縮振動領域

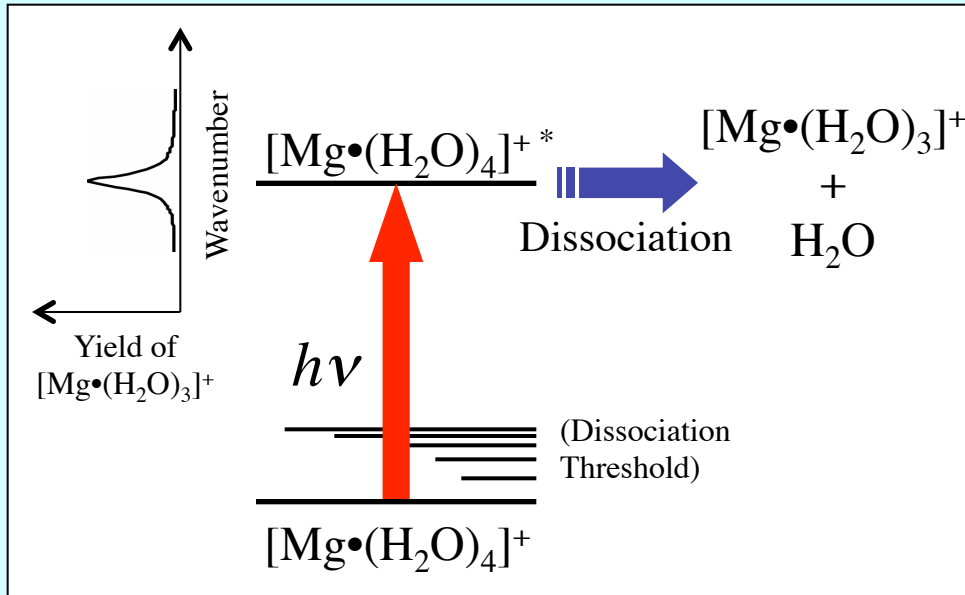
→ 水合形態、クラスター構造を鋭敏に反映。

赤外スペクトルと
同等の情報を与える

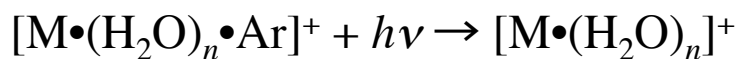
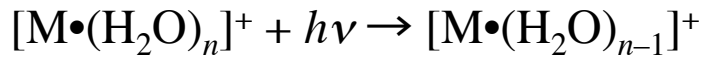
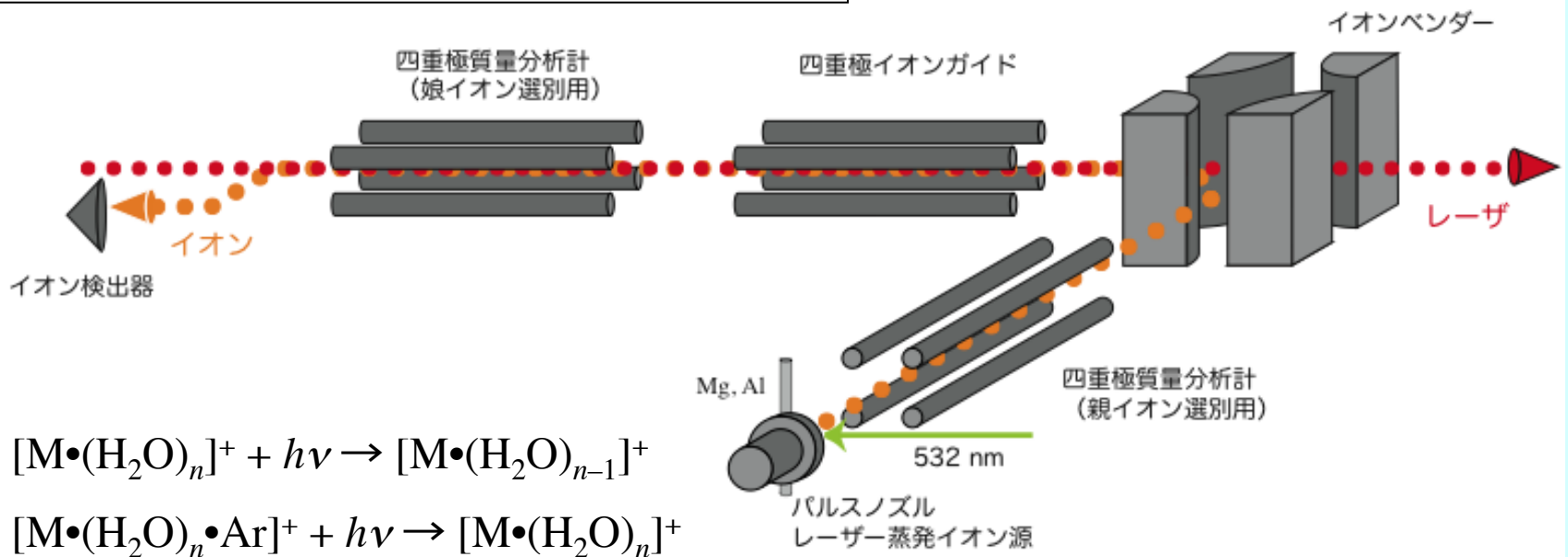
◆ 密度汎関数法

- GAUSSIAN 98、B3LYP/6-31+G*
- 構造最適化
- 振動数計算。実測スペクトルとの比較により安定構造を決定。

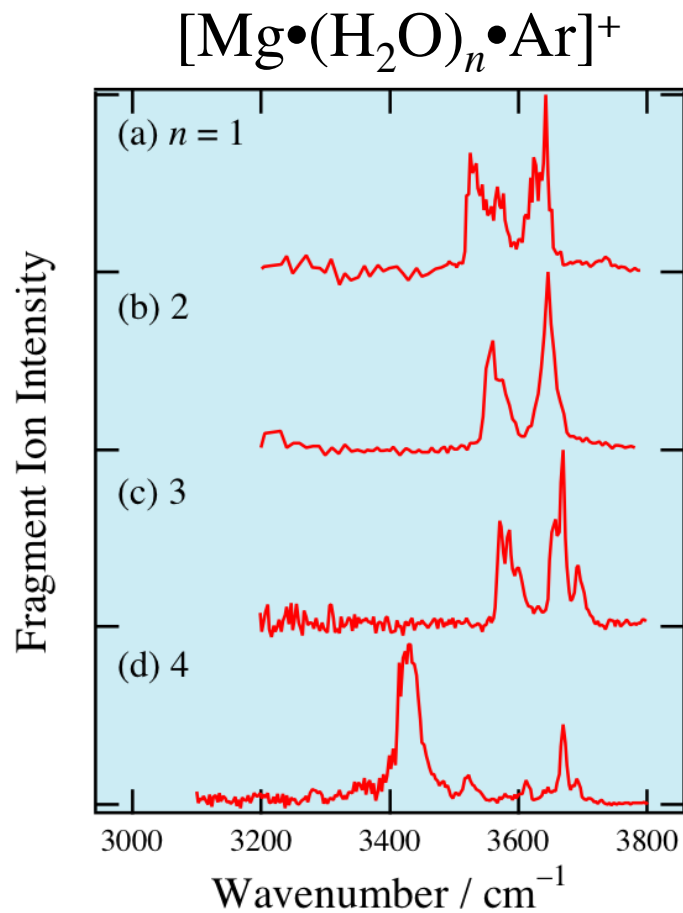
赤外光解離分光法



クラスターイオンの吸収スペクトルを、各サイズ毎に観測可能。

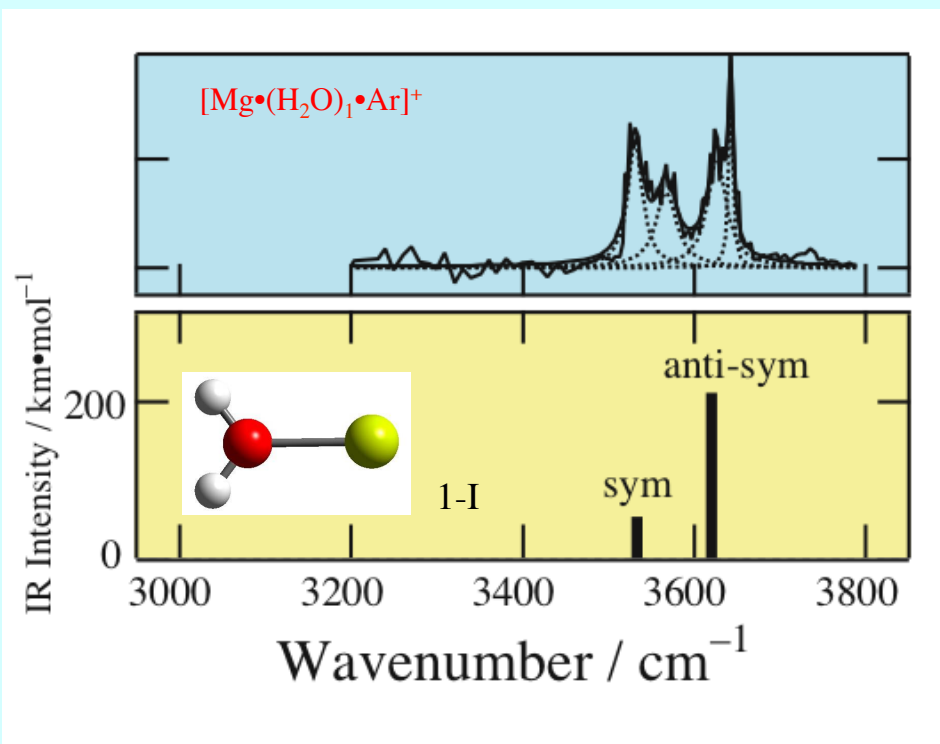
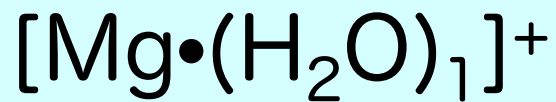


$[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1-4}\cdot\text{Ar}]^+$ 赤外スペクトル



- ◆ $n = 3$ までは 3500 cm^{-1} 以上に2本の吸収帯を観測。
- ◆ $n = 4$ は 3500 cm^{-1} 以下に強い吸収を示す。

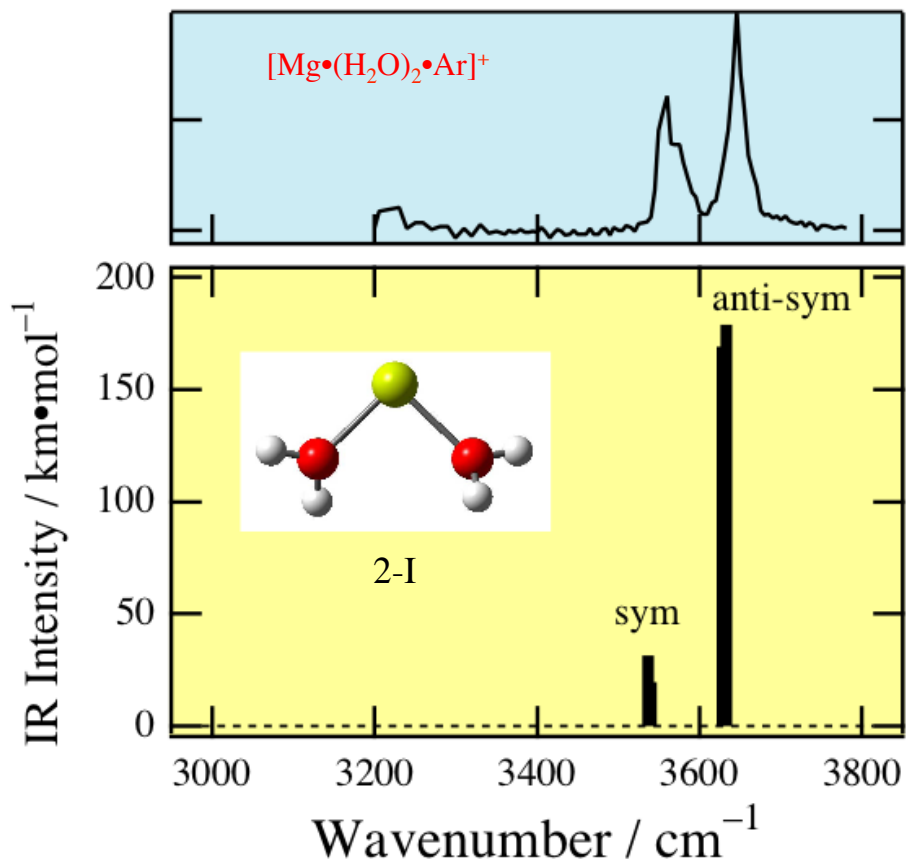




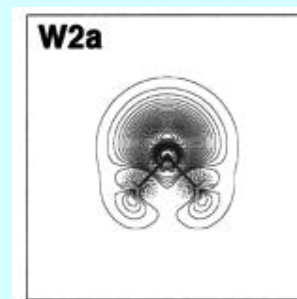
- ◆ 2つの吸収帯を観測。
 - 異性体1-Iで説明可。Mg + $\cdots \text{OH}_2$ 結合を形成。



$[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]^+$



- ◆ 2つのバンドを観測。
3500 cm^{-1} 以下に吸収なし。
 - $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 間の水素結合が存在せず。
 - 異性体2-Iでスペクトルを説明可。 $\text{Mg}^+\cdots\text{OH}_2$ 結合を2つ形成。
- ◆ 水分子は Mg^+ の(3s)¹電子を避け、偏った位置に溶媒和。

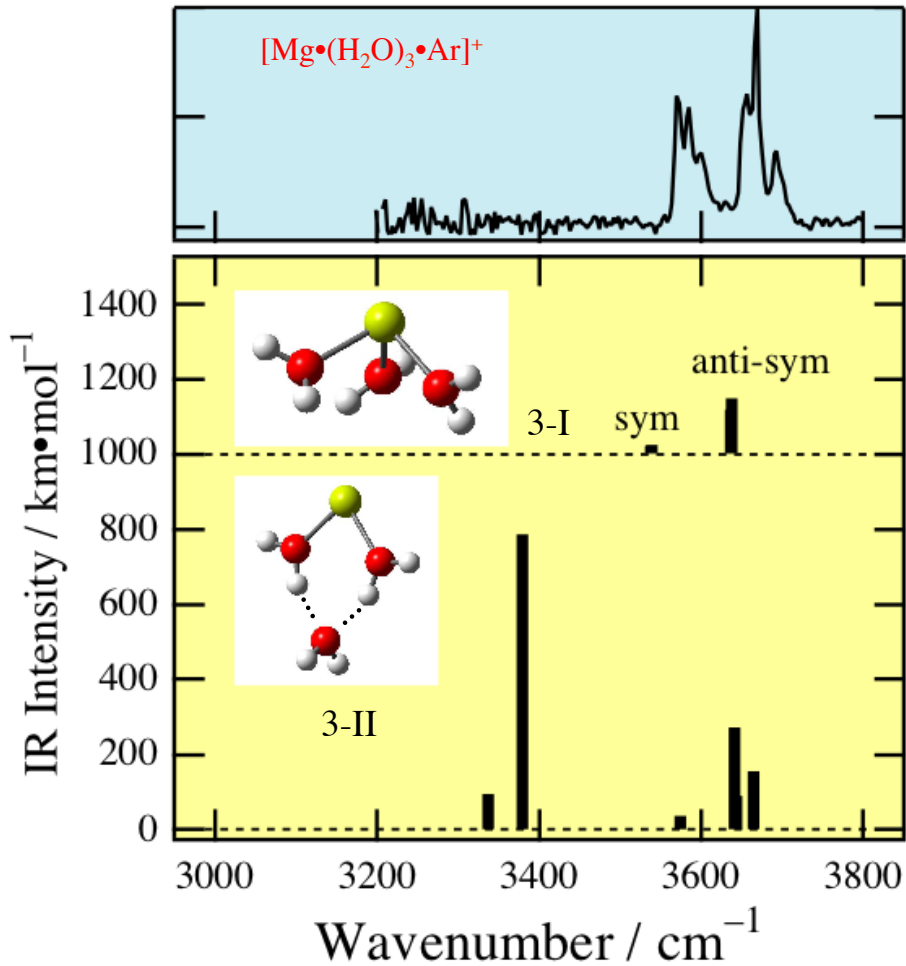


$[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

SOMO contour map

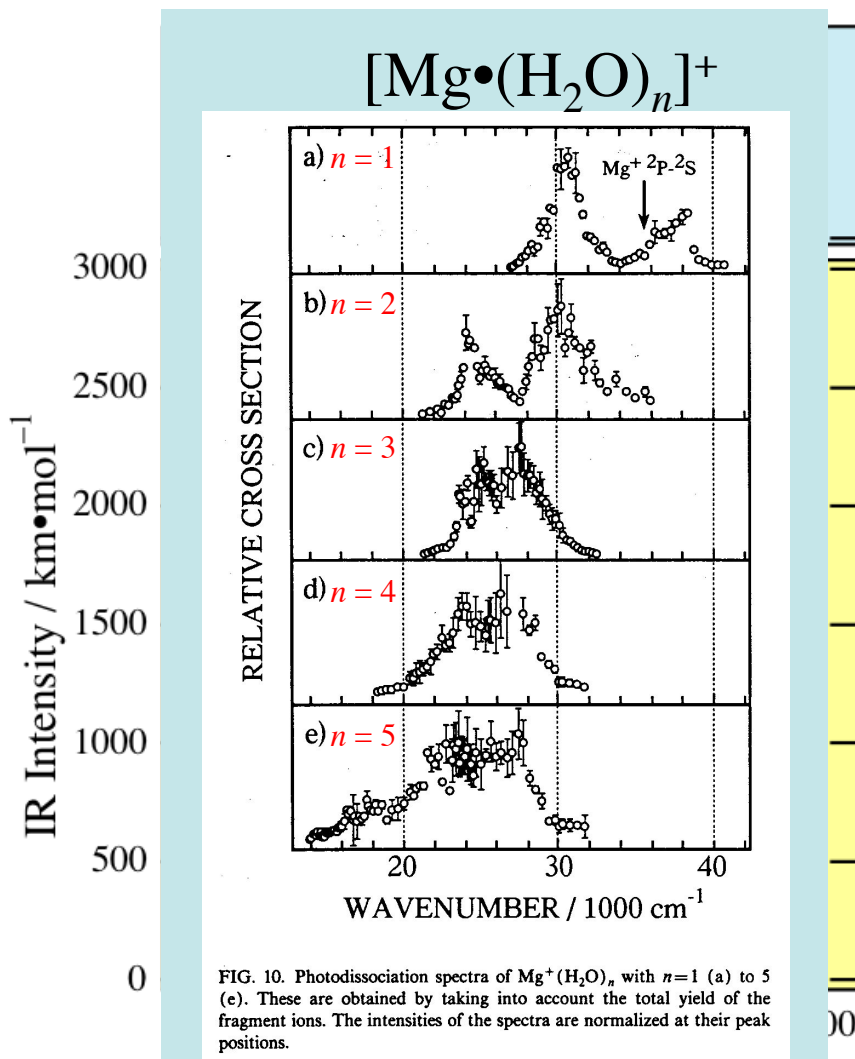
Daigoku and Hashimoto, J.
Chem. Phys. **121**, 3569
(2004).

$[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]^+$



- ◆ 2つの吸収帯を観測。
3500 cm^{-1} 以下に吸収なし。
 - クラスタ内には水素結合なし。水は Mg^+ と直接結合。
異性体3-Iが実測スペクトルを再現。
- ◆ Mg^+ イオンに対し偏った位置に水3分子が溶媒和。

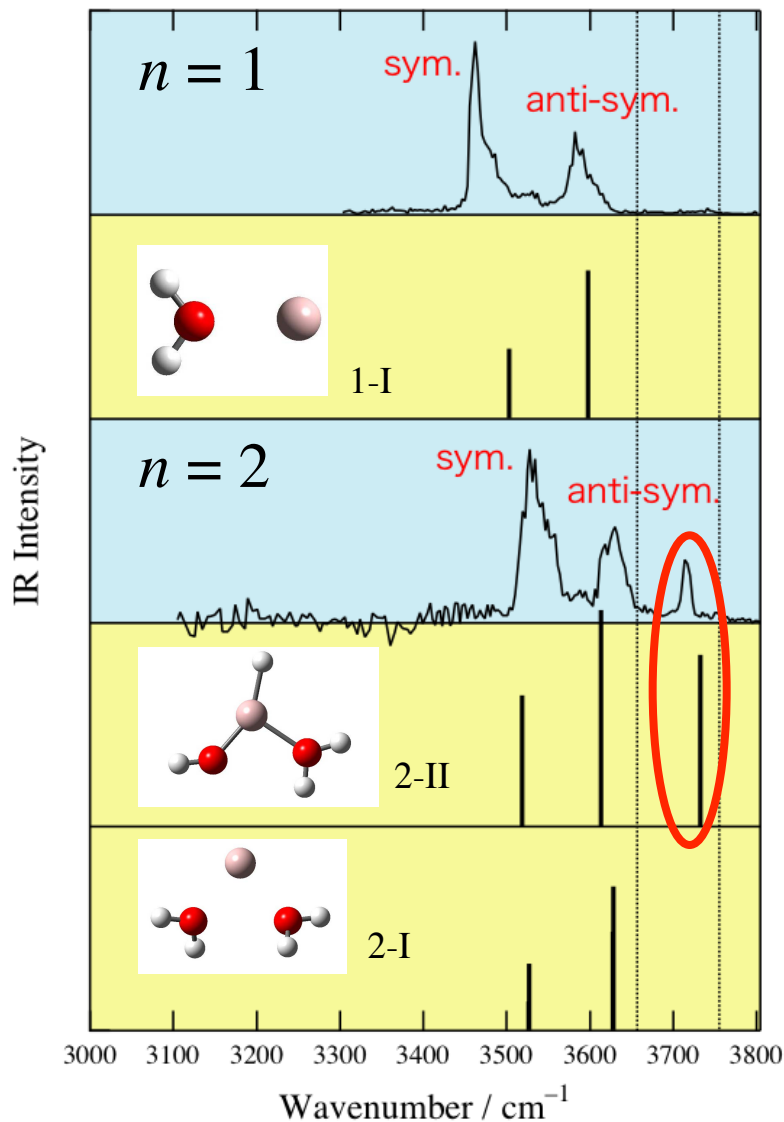
$[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_4]^+$



Misaizu, Sanekata, Fuke, J. Chem. Phys. **100**, 1161 (1994).

- ◆ 3500 cm^{-1} 以下に強い吸収を観測。
 - 水素結合したOH基の伸縮振動。 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 間の水素結合を形成。
- ◆ 実測スペクトルは異性体4-Iで説明可。
水3分子で第一溶媒和圏を形成。
- ◆ Mg^+ と H_2O 3分子で環状構造を造る。

$[\text{Al} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,2} \cdot \text{Ar}]^+$ 赤外スペクトル



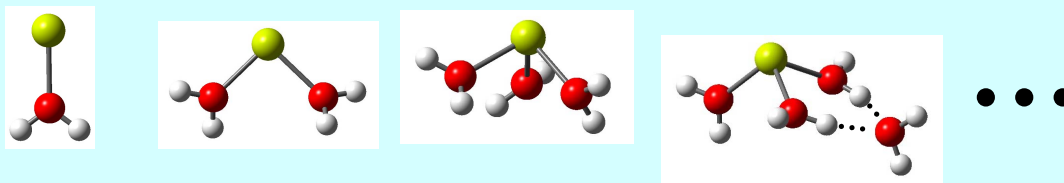
- ◆ $n=1$ で2本のバンドを観測。
 - 対称、反対称伸縮振動と帰属。
 - 異性体1-Iの様な $\text{Al}^+ \cdots \text{OH}_2$ 結合を形成
- ◆ $n=2$ では高波数側に3本目のバンドを観測。
 - 異性体2-IIの様な構造によりこのバンドを説明可。
- ◆ Al^+ が H_2O のOH間に入り $[\text{H}-\text{Al}-\text{OH}]^+$ イオンを形成。



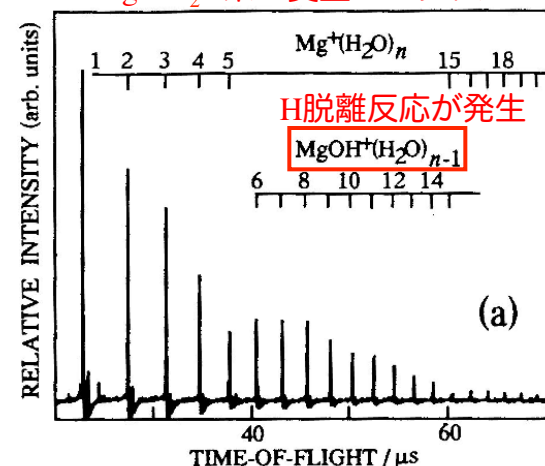
電子構造とクラスター内反応

◆ Mg^+ ($3s^1$)

- sp混成により3s電子を分極させ水和水和が進行。
- あるサイズ以上では、水素脱離反応により $[MgOH]^+$ イオンを生成させる方が安定となる。



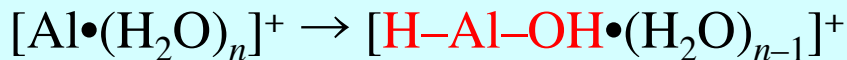
Mg^+ - H_2O 系 質量スペクトル



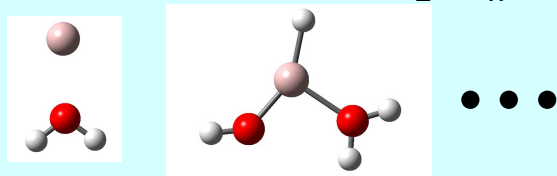
Misaizu, Sanekata, Fuke, J. Chem. Phys. **100**, 1161 (1994).

◆ Al^+ ($3s^2$)

- $3s^2$ 電子配置がsp混成を不利に*。 Al^+ は3s電子を保持できず、OH基への挿入反応が発生。

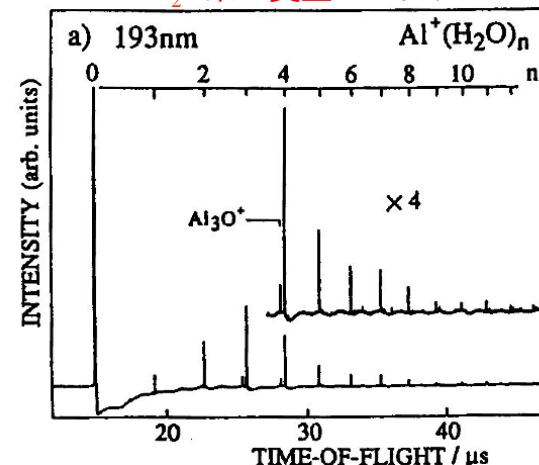


- $[H-Al-OH]^+$ イオンへと水和水和が起きるために、見かけ上 $[Al \cdot (H_2O)_n]^+$ が存在。



* $E(3p^1) - E(3s^1) = 4.64$ eV for Mg^+
 $E(3s^1 3p^1) - E(3s^2) = 7.42$ eV for Al^+

Al^+ - H_2O 系 質量スペクトル

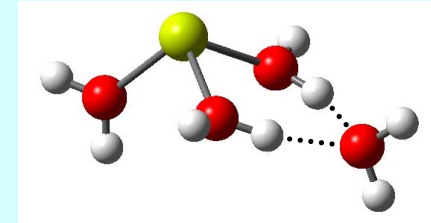
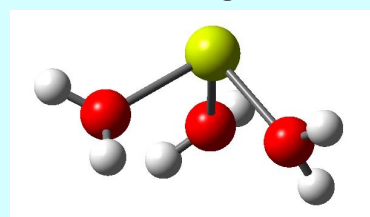
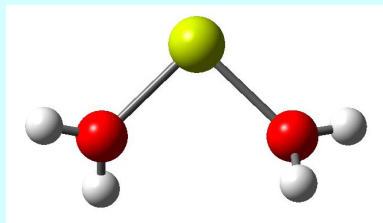
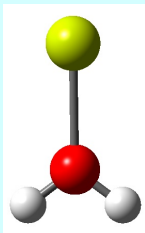


Misaizu, Tsukamoto, Sanekata, Fuke, Z. Phys. D, **26**, s177 (1993).

まとめ

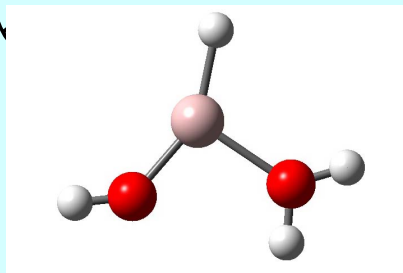
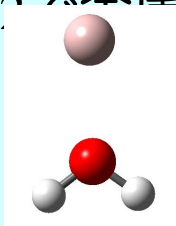
◆ $[\text{Mg} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$

3分子で第一溶媒和圏を形成。 $n = 4$ では Mg^+ と水3分子で環状構造を造る



◆ $[\text{Al} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$

$n = 2$ で金属が水

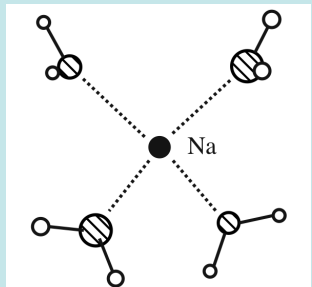


オンを形成する。

$3s$ 電子を2個保持したまま水2分子を配位させることは出来ず。

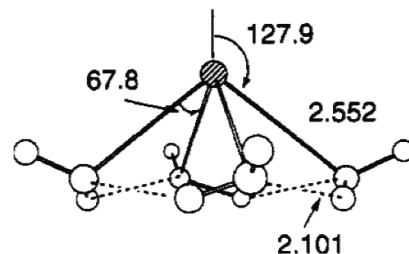
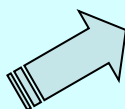
- ◆ 金属の電子構造はクラスターの構造、反応に大きく影響を与えている。

電荷とクラスター内反応



$\text{Na}^+ (3s^0)$

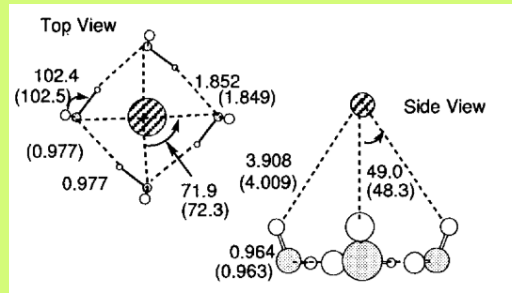
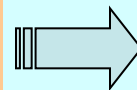
等方的溶媒和



Hashimoto and Morokuma, J. Am. Chem. Soc. **116**, 11436 (1994).

$\text{Na} (3s^1)$

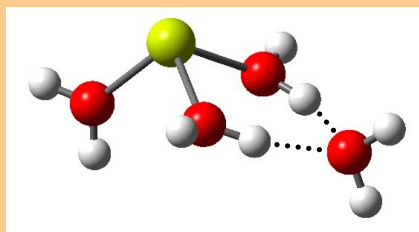
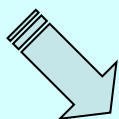
sp混成による
偏った溶媒和



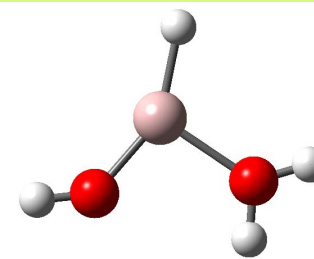
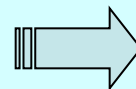
Hashimoto et al., J. Phys. Chem. A **104**, 3299 (2000).

$\text{Na}^- (3s^2)$

反応せず → $\text{Na}^- \cdots \text{H}$ 静電相互作用が反応を阻害？



$\text{Mg}^+ (3s^1)$



$\text{Al}^+ (3s^2)$

反応が発生

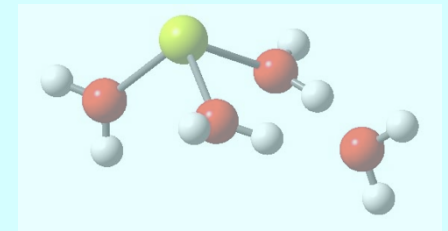
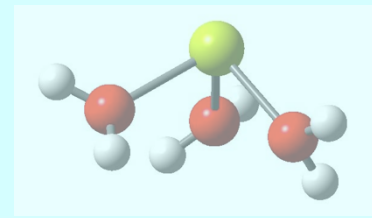
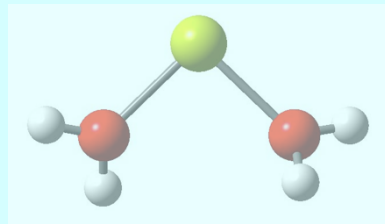
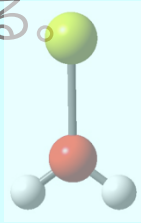
電子構造と電荷両方がクラスター構造に影響を及ぼしている



まとめ

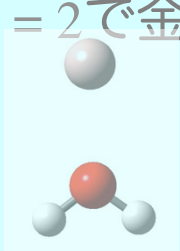
◆ $[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$

3分子で第一溶媒和圏を形成。 $n = 4$ では Mg^+ と水3分子で環状構造を造る。



◆ $[\text{Al}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$

$n = 2$ で金属が水に挿入されたイオンを形成する。



$3s$ 電子を2個保持したまま水2分子を配位させることは出来ず。

- ◆ 金属の電子構造と電荷はクラスターの構造、反応に大きく影響を与えている。