

(九大院理<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) ○大橋 和彦<sup>1</sup>, 井口 佳哉<sup>2,\*</sup>, 宗 豊<sup>1</sup>, 待永 広宣<sup>1</sup>,\*現所属:東大院総合 寺原 一崇<sup>1</sup>, 西 信之<sup>2</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

【はじめに】気相中における金属イオンの溶媒和構造に関しては、これまでに、質量分析における魔法数の観測、段階的な会合エネルギーの測定、中心金属の電子遷移の観測などにもとづいて議論されてきた。特に、 $Mg^+$  に関しては、 $^2P-^2S$  遷移に対する溶媒和の影響が詳細に調べられている。溶媒が水やメタノールの場合、溶媒分子数 ( $n$ ) が3までは、 $n$  の増加にともなってスペクトルが低エネルギーシフトを示すが、4番目の分子の溶媒和によるシフトはほとんどない。ところが、溶媒がアンモニアの場合は、4番目の分子が更なる低エネルギーシフトを引き起こす。この結果は、アンモニアでは、4番目の分子も直接  $Mg^+$  に配位するのに対して、水やメタノールでは、4番目の分子が  $Mg^+$  ではなく既に配位している溶媒分子に水素結合するためであると解釈されている。本研究では、溶媒分子間の水素結合形成に敏感な振動分光法により、 $Mg^+$  の溶媒和構造を直接的に解明することを試みた。その結果にもとづいて、溶媒分子の特性に応じて異なった溶媒和構造が形成される要因について考察する。

【実験と計算】レーザー蒸発クラスター源とイオンビームガイド型光解離分光装置を組み合わせ、 $Mg^+(CH_3OH)_n$  ( $n=1-4$ ) および  $Mg^+(NH_3)_n$  ( $n=3-6$ ) の赤外スペクトルを測定した。溶媒分子の解離エネルギーが赤外光子エネルギーよりも大きい場合は、ホットなイオンのみが光解離スペクトルに寄与する。そこで、内部温度が低いイオンについてのスペクトルを得るために、 $Mg^+(CH_3OH)_n-Ar$  および  $Mg^+(NH_3)_n-Ar$  についても測定を行った。また、密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G\*) により溶媒和イオンの安定構造と赤外スペクトルの計算を行った。

【結果と考察】 1.  $Mg^+(CH_3OH)_n$   $n=1, 2$  の赤外光解離スペクトルは、 $3500-3600\text{ cm}^{-1}$  の領域 (Ar 付加体ではそれぞれ  $3560$  および  $3600\text{ cm}^{-1}$ ) に吸収帯を示した。これらは、フリー OH の伸縮振動に帰属される。次に、 $n=3, 4$  のスペクトルと最安定構造を図1に示す。 $n=3$  のスペクトルには、フリー OH による吸収帯のみが  $3600\text{ cm}^{-1}$  付近に見られる。 $n=4$  では、それに加えて低波数領域にブロードで強い吸収帯が観測される。この結果から、4番目の溶媒分子は、直接  $Mg^+$  に配位するのではなく、既存の溶媒分子に水素結合していると推定される。Ar 付加体についての結果もあわせて検討したところ、 $n=4$  の最安定構造においては、溶媒3分子で第1溶媒和圏が閉じ、4番目の分子は、第1溶媒和圏を占める2分子を水素結合により架橋していることが分かった。

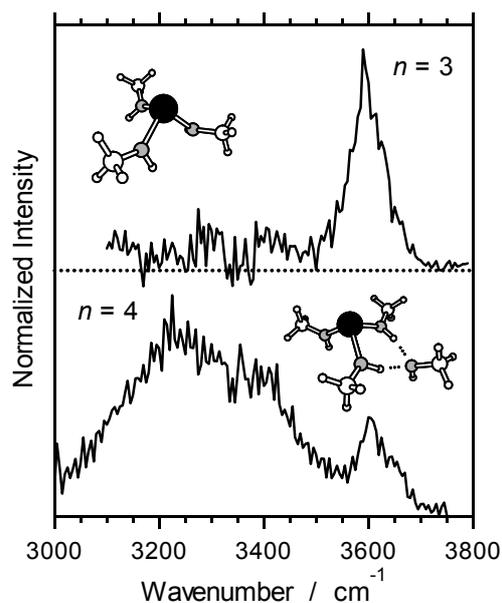


図1.  $Mg^+(CH_3OH)_n$  ( $n=3$  および  $4$ ) の赤外光解離スペクトルと最安定構造

2.  $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$   $n=3$  では、溶媒 3 分子が直接  $\text{Mg}^+$  に配位した構造が最安定であることが確認された。次に、 $n=4$  の赤外光解離スペクトルと 4 種類の異性体の構造およびそれらのスペクトルを図 2 に示す。4IV は、4 番目の溶媒分子が第 1 溶媒和圏の 2 分子を水素結合により架橋した構造であるが、意外にも、関与する NH の振動数はほとんど低下しておらず、強度も増大していない。一方、4I や 4II においては、溶媒分子どうしが水素結合していないにもかかわらず、最低波数に位置する NH 伸縮振動の強度が極端に大きくなっている。さて、もしも最安定構造において、第 1 溶媒和圏を占める最大分子数が 3 であるならば、その候補は 4III あるいは 4IV である。4III のような水素結合が形成されると、関与する NH の振動数が  $3000\text{ cm}^{-1}$  以下に低下するが、対応する吸収帯は観測されていない。また、4IV も、強度分布に関する限り、 $3200\text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収帯を示す実験結果を再現していない。一方、4I や 4II の強度分布は、実験結果と一致する。したがって、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_4$  中の溶媒 4 分子は、 $\text{Mg}^+$  に直接配位していると考えられる。更に、 $n=5$  の赤外スペクトルが、5 配位構造と矛盾しないことも確認している (2P039 参照)。

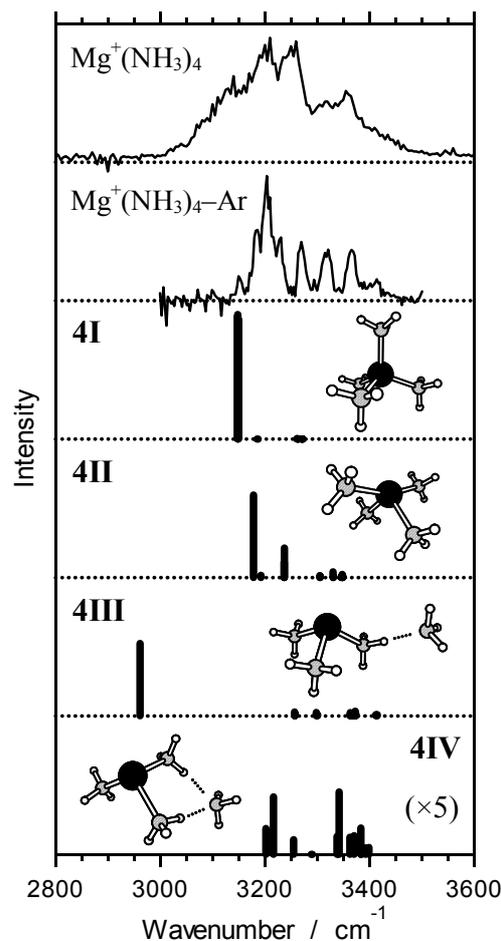


図2.  $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_4$  の赤外光解離スペクトルおよび 4 種類の異性体の構造と計算スペクトル

3. 溶媒和構造 気相中における  $\text{Mg}^+$  の溶媒和において、溶媒分子がメタノールの場合は、水の場合と同様に、第 1 溶媒和圏を占める最大分子数が 3 であるのに対して、アンモニアになると、少なくとも 4 分子が直接  $\text{Mg}^+$  に配位することが明らかとなった。水やメタノールには、水素結合による 3 次元構造や鎖状構造を形成しやすいという傾向がある。窒素原子上の非共有電子対が 1 対であるのに対して酸素原子上には 2 対存在し、これらが溶媒分子間の水素結合における水素原子受容体となる。このために、 $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$  の最安定構造において形成される 2 重受容体水素結合は、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_4$  の 4IV 構造のものよりも強いと考えられる。一方、衝突誘起解離実験により決定された結合エネルギーは、 $D_0[\text{Mg}^+-\text{CH}_3\text{OH}] = 1.23\text{ eV}$  に対して  $D_0[\text{Mg}^+-\text{NH}_3] = 1.60\text{ eV}$  であり、 $\text{Mg}^+$  との相互作用はアンモニアの方が強い。以上のように、4 番目の溶媒分子が、直接  $\text{Mg}^+$  に配位するのか、それとも、既に配位している溶媒分子と水素結合するのかは、イオン-溶媒相互作用と溶媒-溶媒相互作用の大小関係により決まる。

$\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ,  $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ , および  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の溶媒和構造を比較することにより、溶媒分子の水素結合能が高いほど、形成される第 1 溶媒和圏のサイズが小さくなると結論される。

【文献】Machinaga *et al.*, Chem. Phys. Lett. 391 (2004) 85; Ohashi *et al.*, *ibid.* 393 (2004) 264.