

溶媒和金属イオンの構造異性体分布に及ぼす温度の影響

(九大院理¹・分子研²) 大橋 和彦¹, 佐々木 潤¹, 今村 俊貴¹, 十代 健²,
西 信之², 関谷 博¹

【はじめに】我々は、気相中に生成した溶媒和金属イオンの赤外分光を行うことにより、金属イオンの配位および溶媒和構造を解明する研究を進めている。その過程において、クラスターの内部エネルギー（温度）により、赤外スペクトルが大きく変化する例をいくつか見出した。今回は、それらの結果を総括し、クラスターの温度が構造異性体分布に及ぼす影響について議論する。

【実験と計算】レーザー蒸発型クラスター源により、溶媒和金属イオン $M^+(S)_n$ ($M = \text{Mg}, \text{Ag}$ など, $S = \text{水}, \text{メタノール}, \text{アンモニア}$ など) を生成した。また、内部エネルギーを変化させるために Ar を付加した $M^+(S)_n \cdot \text{Ar}$ を生成した。イオンビームガイド型質量選別光解離分光装置および赤外光パラメトリック発振システムを用いて、OH あるいは NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。更に、密度汎関数理論 (DFT) にもとづいて、構造最適化と赤外スペクトルの計算を行った。

【結果と考察】 **1. $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_3$ [1]** 全てのアンモニア分子が直接 Mg^+ に配位した(3+0)型構造とその理論赤外スペクトルを図1cに示す。アンモニア分子の ν_1 および ν_3 モードに起因する遷移が、 3257 および 3369 cm^{-1} 付近に予測されている。Ar が付加していない $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_3$ のスペクトル (a) には、半値幅が 100 cm^{-1} 以上のバンドが 3265 および 3360 cm^{-1} 付近に観測される。一方、Ar を付加した $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Ar}$ のスペクトル (b) では、吸収極大の位置はほとんど変化しないまま、各バンドの半値幅が 15 cm^{-1} 程度まで減少する。Ar を付加していない場合は、内部エネルギーが大きな、いわゆるホットなイオンが多数を占めるのに対して、Ar を付加した場合は、内部エネルギーが極端に小さいイオンのみが生き残って観測にかかるため、バンド幅が劇的に減少する。これは、Ar 付加による温度の低下に応じたスペクトル変化の典型的な例である。

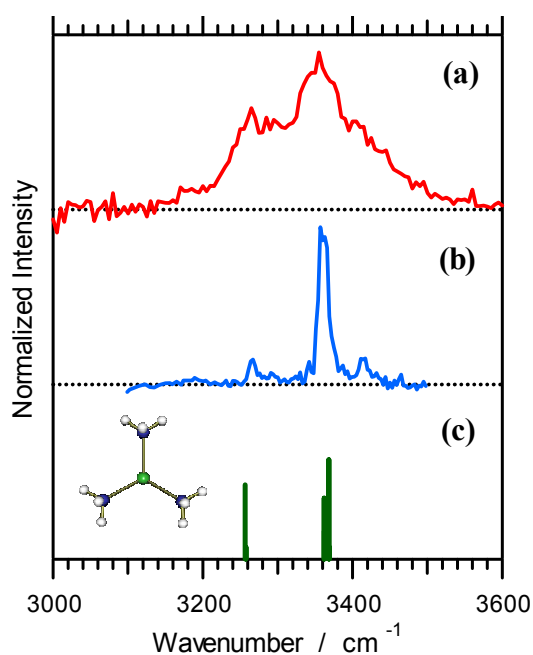


図1. $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_3$ の赤外スペクトル

2. $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$ [2] Ar が付加していないホットな $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$ のスペクトルを図2aに示す。 3600 cm^{-1} 付近のフリーな OH によるバンドに加えて、水素結合した OH に起因するブロードなバンドが $3000\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ に観測される。 3400 cm^{-1} 付近に肩が存在することから、水素結合 OH によるバンドは2成分からなるとみられる。4番目のメタノールが水素結合により第2溶媒和圏にまわった(3+1)型構造として、2種類の異性体 **2c** および **2d** が DFT 計算により得られた。**2c** では、4番目のメタノールが第1溶媒和圏の1分子と水素結合を形成しているのに対して、**2d** では、第1溶媒和圏の2分子を橋

架けしている。理論スペクトルをみると、**2c** における直線型の水素結合をした OH による遷移が 3198 cm^{-1} であるのに対して、**2d** における屈曲型の水素結合をした OH による遷移は 3405 および 3447 cm^{-1} に予測されている。したがって、ホットな $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$ のスペクトルの 3200 および 3400 cm^{-1} 付近の成分は、それぞれ、**2c** および **2d** に帰属することができる。次に、Ar 付加体のスペクトル (b) を測定したところ、低波数側の成分が消失し、 3380 cm^{-1} に極大をもつ高波数側の成分のみが観測された。一般に、低温においてはエネルギー(エンタルピー)的に有利な構造が観測される。したがって、 $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$ の最安定構造は **2d** ということになる。**2d** では、第2溶媒和圏の分子が2本の水素結合により固定されているため、運動の自由度が束縛されている。それと比較して、水素結合が1本のみ**2c**では、第2溶媒和圏の分子の運動の自由度が大きく、エントロピー的に有利である。このため、温度の上昇とともに**2c**の占有数が増大したと考えられる。 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ も同様の挙動を示す [3]。

3. $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ [4] ホットな $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ のスペクトルを図3aに示す。 $3600\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ にみられるフリーなOHによるバンドに加えて、水素結合したOHによるバンドが 3600 cm^{-1} 以下の領域に出現している。このことから、3番目の水分子が水素結合により第2溶媒和圏にまわった(2+1)型の**3d**の占有数が多いことが分かる。ところが、Ar付加体のスペクトル(b)においては、水素結合したOHによるバンドは完全に消失し、直接配位した水分子の ν_1 および ν_3 モードに起因するバンドのみが残存している。これは、 $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ の最安定構造が(3+0)型の**3c**であることを示している。3番目の水分子が直接配位するよりも、第2溶媒和圏にまわる方が運動の自由度の束縛が小さく、エントロピー的に有利であると考えられる。

- [1] Ohashi *et al.*, Chem. Phys. Lett. **393**, 264 (2004).
 [2] Machinaga *et al.*, Chem. Phys. Lett. **391**, 85 (2004).
 [3] Inokuchi *et al.*, J. Phys. Chem. A **108**, 5034 (2004).
 [4] Iino *et al.*, Eur. Phys. J. D **43**, 37 (2007).

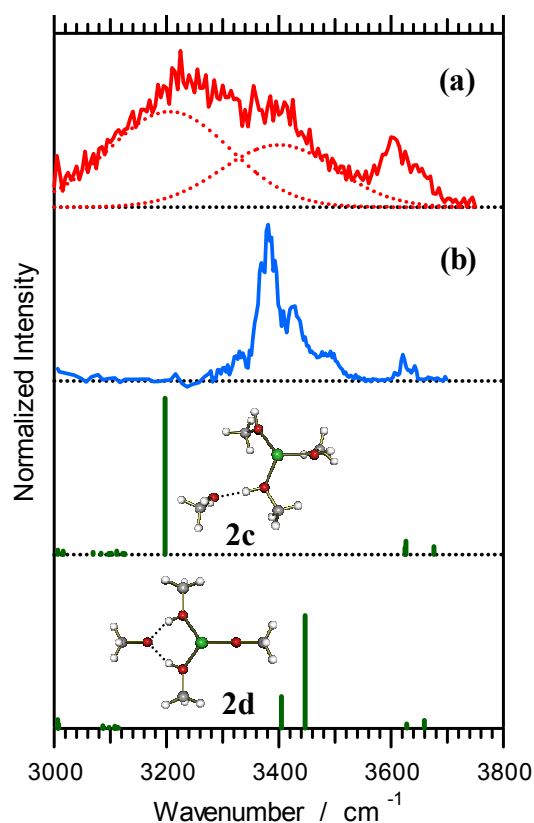


図2. $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$ の赤外スペクトル

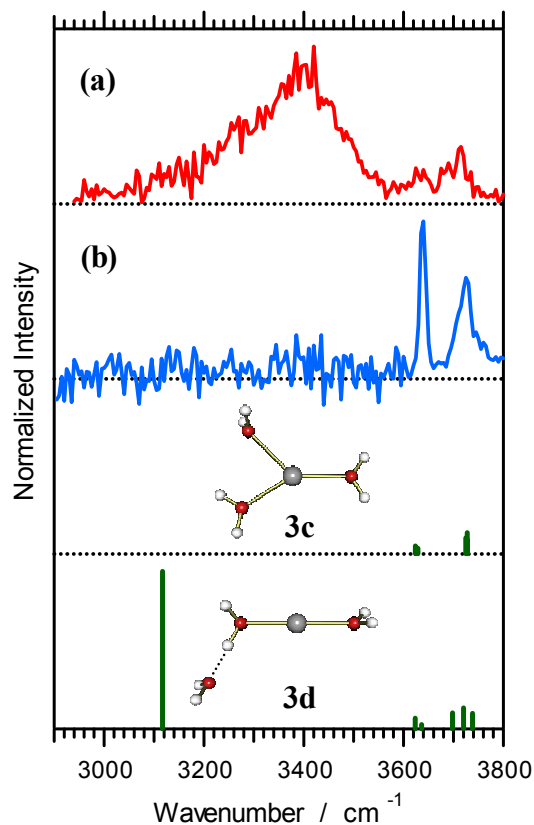


図3. $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ の赤外スペクトル