

$V^+(H_2O)_n$ の赤外光解離分光 —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, 古川 一輝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・溶媒和構造を解明する研究を進めている。昨年の本討論会において、 $V^+(H_2O)_n$ の赤外スペクトルを報告し、中心金属の電子配置と溶媒和イオンの配位構造との関係について検討した [1]。今回、内部エネルギーを低下させるために窒素分子を付加した $V^+(H_2O)_n \cdot N_2$ について測定を行ったところ、 $n = 3$ および 4 において $V^+(H_2O)_n$ とは大幅に異なる赤外スペクトルが得られた。クラスターの内部エネルギー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、赤外光解離スペクトルを測定した。クラスターイオンの内部エネルギーを低下させたい場合、通常はアルゴン原子を付加する。ところが、 $V^+(H_2O)_n \cdot Ar$ と $H^+(H_2O)_{n+5}$ の質量が一致するため、今回は窒素分子を付加した $V^+(H_2O)_n \cdot N_2$ ($n = 1-4$) について測定を行った。また、密度汎関数理論 (DFT) にもとづいて、 $V^+(H_2O)_n$ および $V^+(H_2O)_n \cdot N_2$ の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】 $V^+(H_2O)_1 \cdot N_2$ ($n = 1$) については、赤外励起による解離が観測されなかった。これは、 $V^+ \cdots N_2$ 間の結合エネルギーが赤外光子エネルギーよりも大きいためである。図1に、 $V^+(H_2O)_n \cdot N_2$ ($n = 2-4$) についての OH 伸縮振動領域のスペクトルを示す。いずれの場合も、水分子の対称 (ν_1) および逆対称 (ν_3) 伸縮振動由来のバンドが観測されている。 ν_1 / ν_3 バンドのピーク波数は、 $3614/3688 \text{ cm}^{-1}$ ($n = 2$), $3617/3693 \text{ cm}^{-1}$ ($n = 3$), $3620/3694 \text{ cm}^{-1}$ ($n = 4$) である。溶媒分子数の増加にともない、ピーク波数が徐々に孤立水分子の値 ($3657/3756 \text{ cm}^{-1}$) に近づいていくことがわかる。ところで、衝突誘起解離法により決定された段階的結合エネルギーには、 $n = 2$ と 3 の間に大きなギャップがみられることから [2], その前後で、金属-溶媒分子間の相互作用が大きく変化すると予想されている。ところが、今回測定した ν_1 / ν_3 バンドのピーク波数には、それに対応するようなギャップは現れなかった。 $V^+ \cdots O$ 間距離の計算値なども合わせて再検討する必要がある。

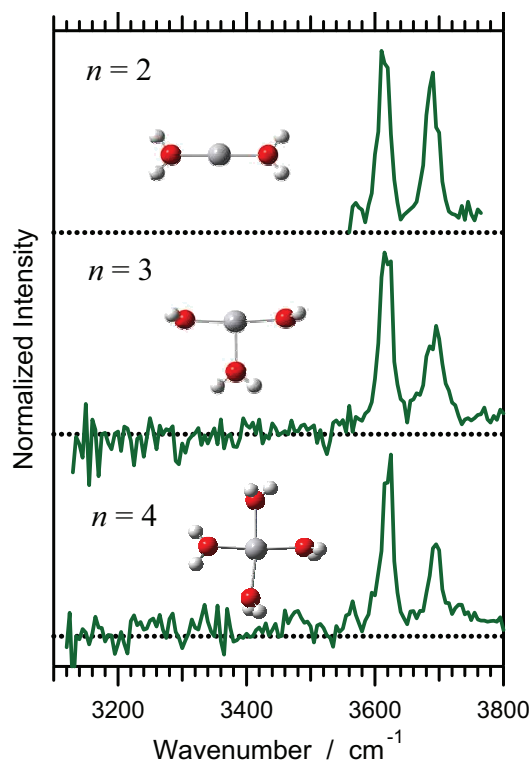


図1. $V^+(H_2O)_n \cdot N_2$ の赤外光解離スペクトルとDFT計算による $V^+(H_2O)_n$ の最安定構造

DFT 計算により得られた $V^+(H_2O)_n$ ($n = 2-4$) の最安定構造は、それぞれ、直線型、T字型、四角形型の直接配位構造であった。図1の N_2 を付加した条件下でのスペクトルにおいて、 3600 cm^{-1} 以下の領域に水素結合した OH に起因する吸収がみられないことから、溶媒分子間に水素結合を有する構造異性体は共存しておらず、図中に示したような直接配位構造のみが生成していることがわかる。溶媒分子がこのような立体配置をとる理由は、中心金属イオンのd電子配置にもとづいて以下のように説明される [3]。 V^+ の基底状態は 5D ($3d^4$) であるので、空のd軌道が1つ存在する。 d_{z^2} 軌道が空であれば、z 軸近傍の2箇所電子密度の低い領域ができるため、z 軸方向から水分子が接近したときにd電子との交換反発が小さくなる。したがって、直線型の2配位構造が予想される。しかし、 $n = 3$ および 4 においても直接配位構造のみが観測されたことから、 d_{z^2} 軌道ではなく $d_{x^2-y^2}$ 軌道が空であると考えるべきである。この場合は、x および y 軸近傍の4箇所電子密度の低い領域ができることになり、x および y 軸方向から水4分子が配位した平面4配位構造が形成される。このように、中心金属イオンのd電子密度分布の異方性にもとづいて配位構造を説明することが可能である。

図2に、異なるクラスター生成条件下で測定した $V^+(H_2O)_4$ のスペクトルを示す。図2a は、比較的ホットなクラスターが生成する条件下での結果である。 $3600-3800\text{ cm}^{-1}$ 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 による強いバンドが 3600 cm^{-1} 以下の領域に現れている。このことから、4番目の水分子が水素結合により第2溶媒和圈にまわった(3+1)型構造の占有数が大きいことが分かる。ところが、衝突冷却の効率を良くした条件下でのスペクトル(図2b)においては、水素結合した OH によるバンドの強度が劇的に減少する。さらに、図1で示したように N_2 付加体のスペクトル(図2c)では、水素結合 OH によるバンドは完全に消失し、直接配位型の(4+0)構造のみとなる。一般に、低温においては、エネルギー(エンタルピー)的に有利な構造が優先的に観測される。したがって、 $V^+(H_2O)_4$ の最安定構造は(4+0)型ということになり、DFT 計算の結果が裏付けられる。一方、4番目の水分子が直接配位するよりも、第2溶媒和圈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予想される。このため、ホットな条件下において(3+1)型構造の占有数が増大すると考えられる。

【参考文献】

- [1] 佐々木ら, 第2回分子科学討論会, 3B12 (2008).
- [2] N.F. Dalleska *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3519 (1994).
- [3] J. Sasaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **474**, 36 (2009).

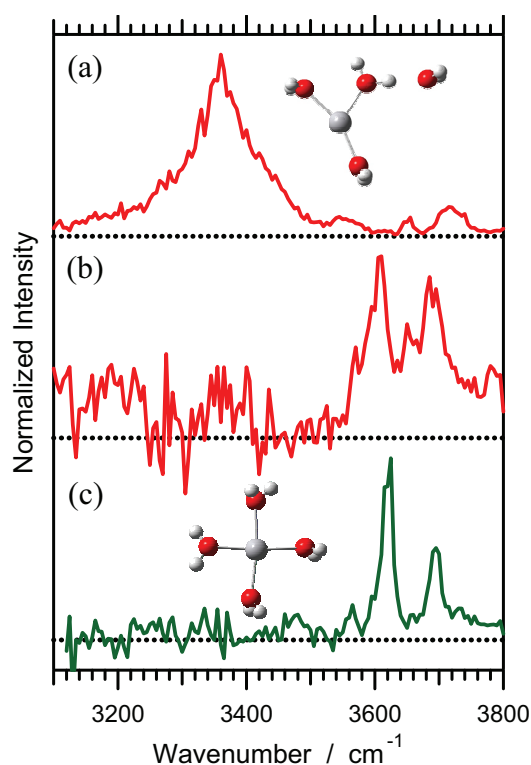


図2. $V^+(H_2O)_4$ の赤外光解離スペクトル。
(a) N_2 が付加していないホットなイオン。
 3360 cm^{-1} の強いバンドは(3+1)型構造に
帰属される。(b) N_2 無しではあるが、衝突
冷却の効率を良くした場合。(c) N_2 付加
により内部エネルギーが低下したイオン。
(4+0)構造のみが観測されている。