

# 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<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>、東北大院理<sup>4</sup>)

○井口佳哉<sup>1, 2</sup>、大下慶次郎<sup>2, 3</sup>、美齊津文典<sup>4</sup>、  
永田敬<sup>1</sup>、西信之<sup>2</sup>

# 金属イオンの水和クラスタ

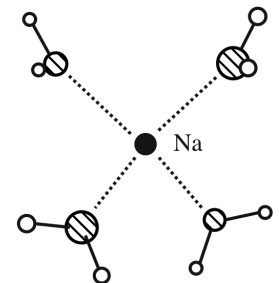
- ◆ 金属錯体内の分子間相互作用の研究。
- ◆ 質量分析、衝突誘起解離、電子スペクトル、MO計算など研究例多数。
  - 結合エネルギー、マジックナンバー、溶媒和構造、クラスタ内反応など。
- ◆ 電子構造と水和構造との関係に注目。



## ◆ Na<sup>+</sup>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).



# [Mg·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> 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).

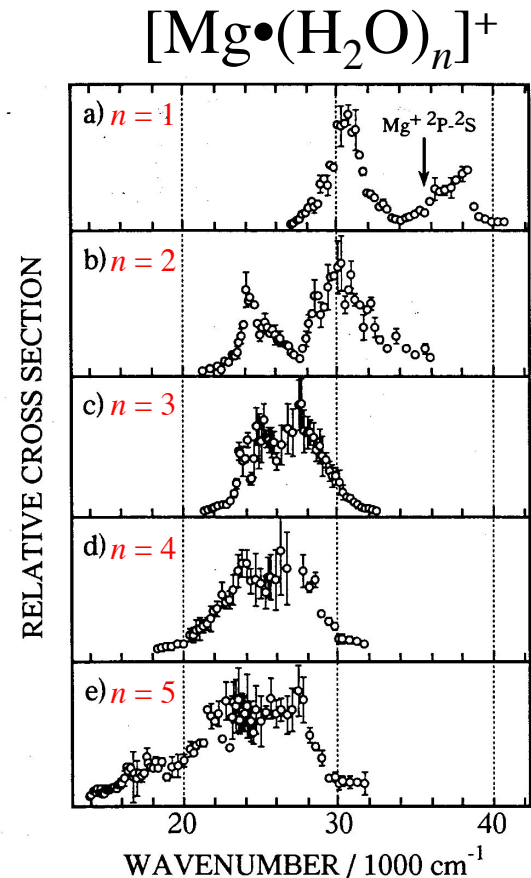


FIG. 10. Photodissociation spectra of  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  with  $n=1$  (a) to 5 (e). These are obtained by taking into account the total yield of the fragment ions. The intensities of the spectra are normalized at their peak positions.

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<sup>+</sup>、Al<sup>+</sup>の水和クラスター

- [Mg•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>、[Al•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>
- [Mg•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>•Ar]<sup>+</sup>、[Al•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>•Ar]<sup>+</sup>

内部エネルギーの低下 → スペクトルの単純化。

[Mg•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>、[Al•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>の振動構造にあまり影響しない。

## ◆ 赤外光解離分光法

- OH伸縮振動領域

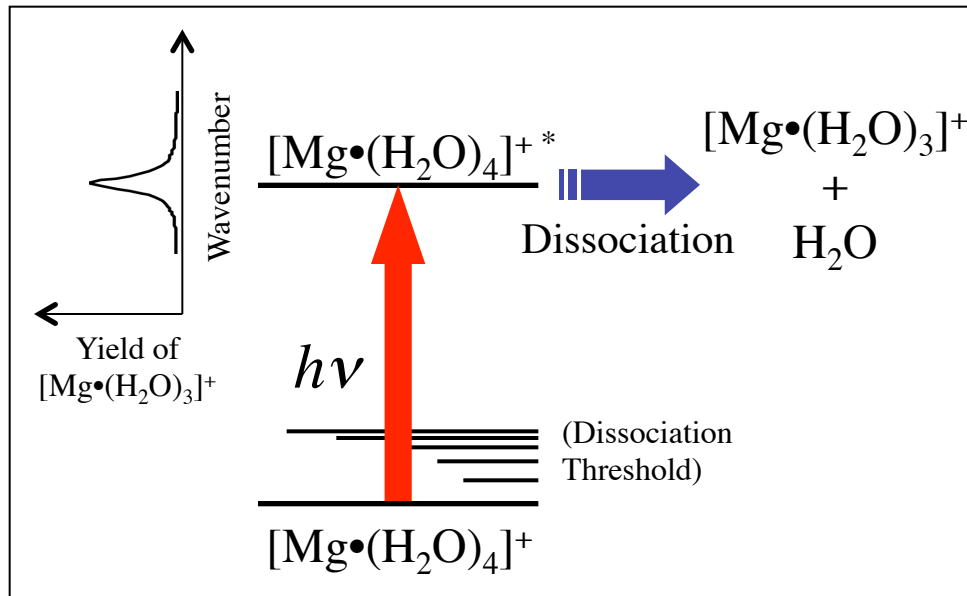
→ 水和形態、クラスター構造を鋭敏に反映。

赤外スペクトルと  
同等の情報を与える

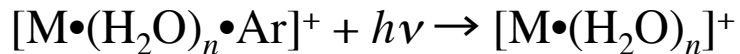
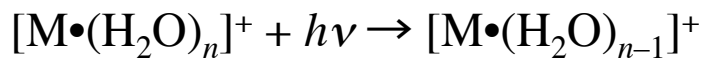
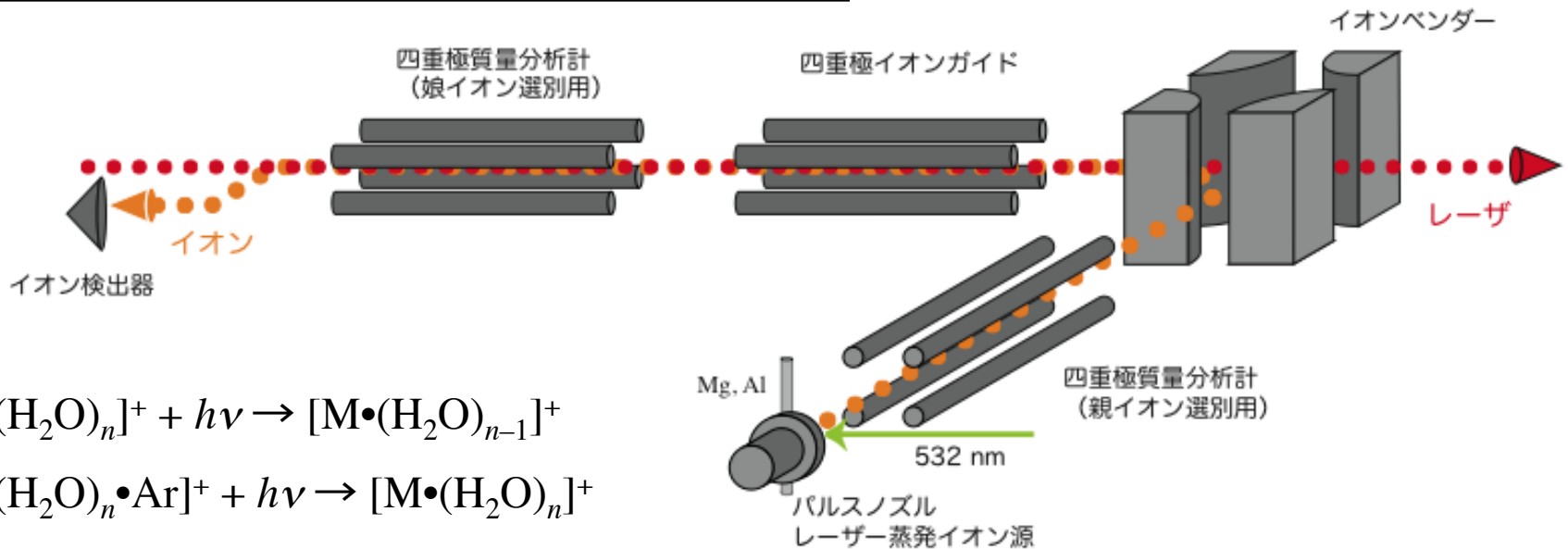
## ◆ 密度汎関数法

- 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。

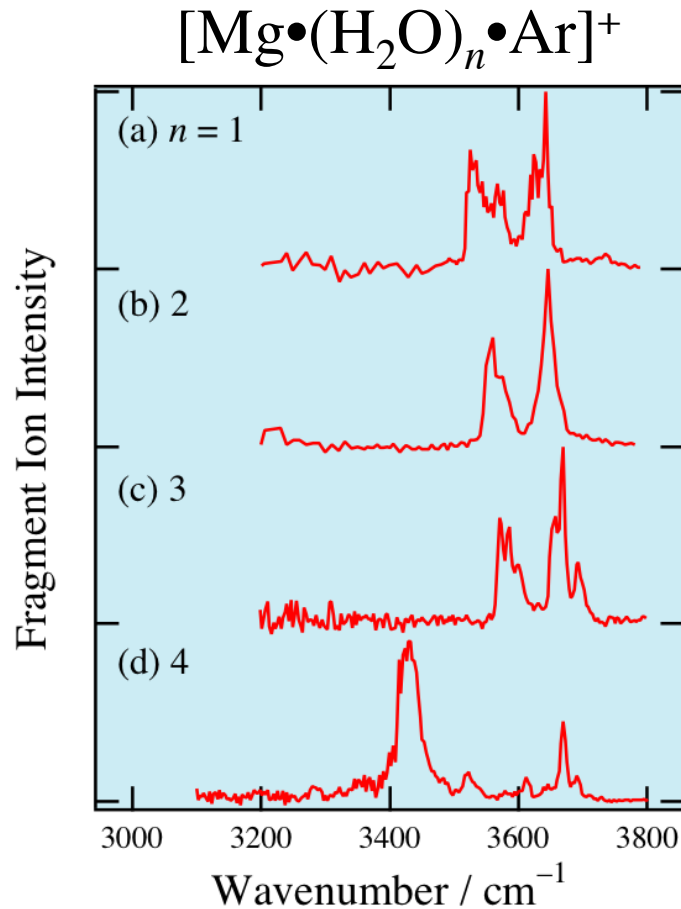
# 赤外光解離分光法



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。



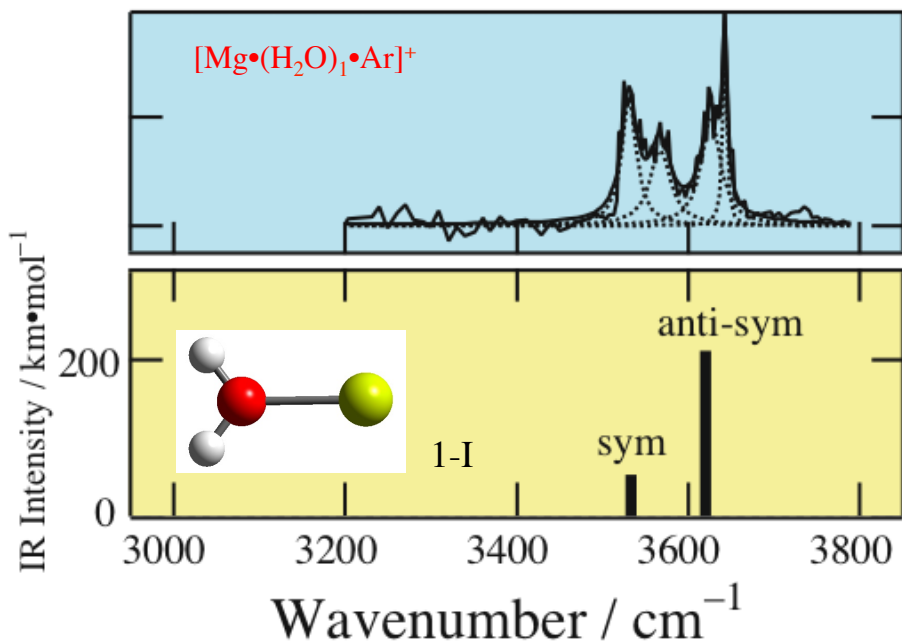
# [Mg•(H<sub>2</sub>O)<sub>1-4</sub>•Ar]<sup>+</sup> 赤外スペクトル



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



# $[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_1]^+$

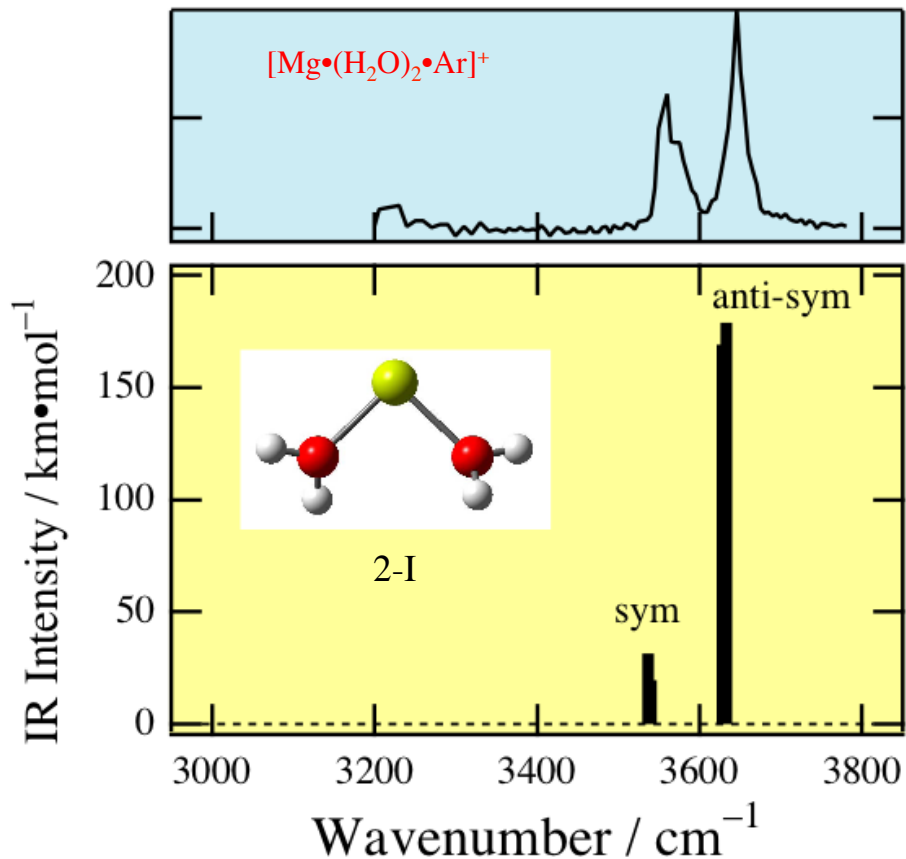


- ◆ 2つの吸収帯を観測。
  - 異性体1-Iで説明可。Mg +  $\cdots\text{OH}_2$ 結合を形成。

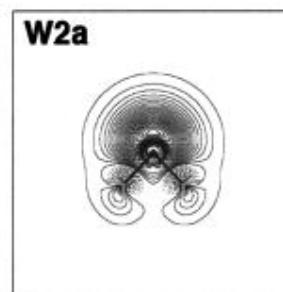




# [Mg•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>



- ◆ 2つのバンドを観測。  
3500 cm<sup>-1</sup>以下に吸収なし。
  - H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>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。Mg<sup>+</sup>•••OH<sub>2</sub>結合を2つ形成。
- ◆ 水分子はMg<sup>+</sup>の(3s)<sup>1</sup>電子を避け、偏った位置に溶媒和。

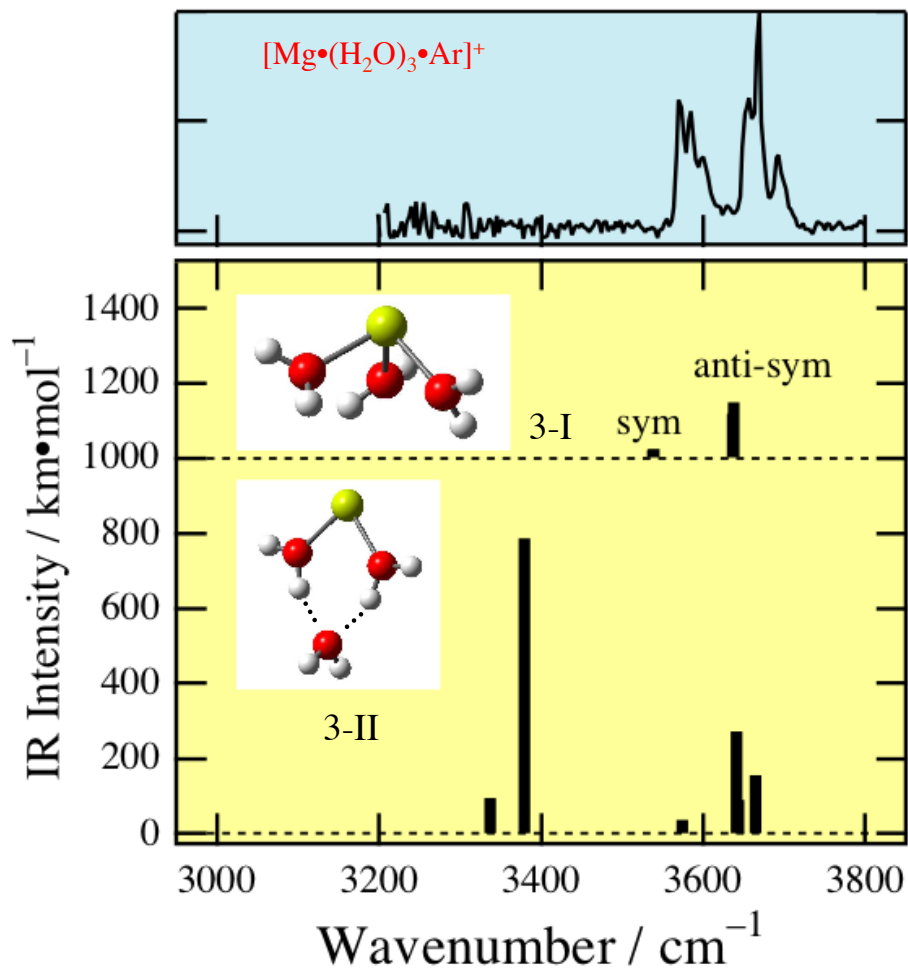


[Mg•(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

SOMO contour map

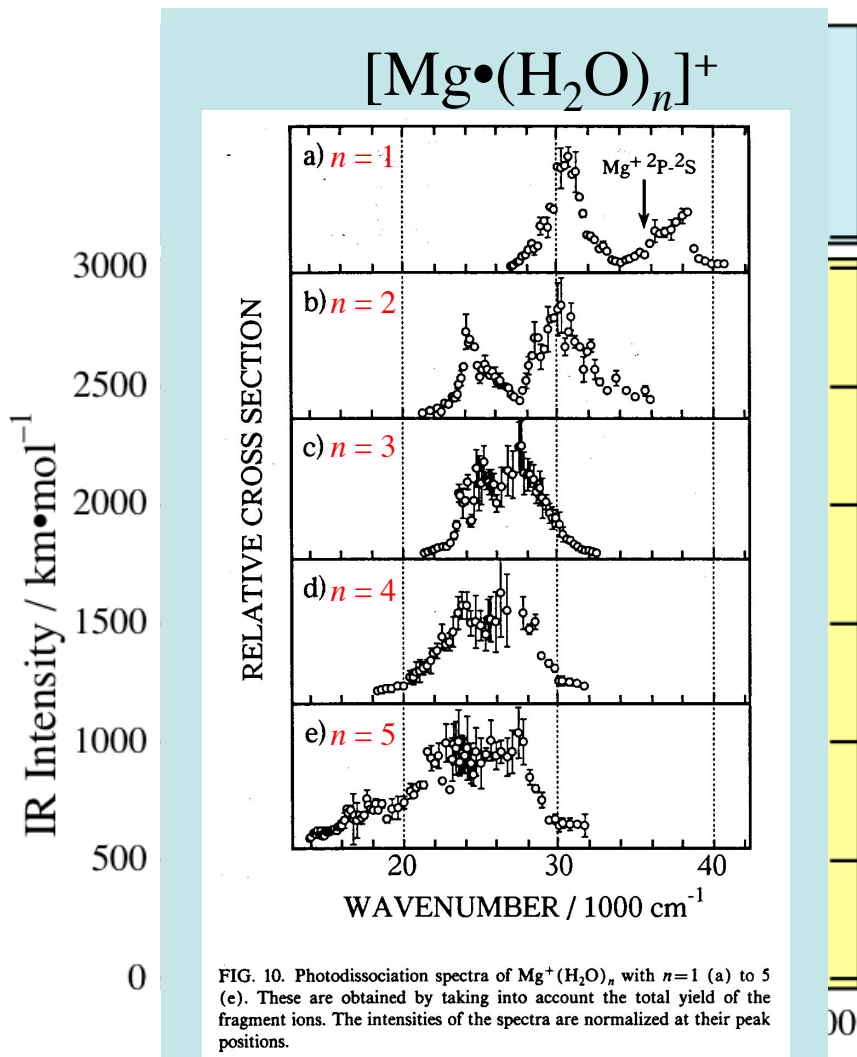
Daigoku and Hashimoto, J.  
Chem. Phys. **121**, 3569  
(2004).

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



- ◆ 2つの吸収帯を観測。  
3500  $\text{cm}^{-1}$ 以下に吸収なし。
  - クラスタ内に水素結合なし。水は $\text{Mg}^+$ と直接結合。  
異性体3-Iが実測スペクトルを再現。
- ◆  $\text{Mg}^+$ 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).

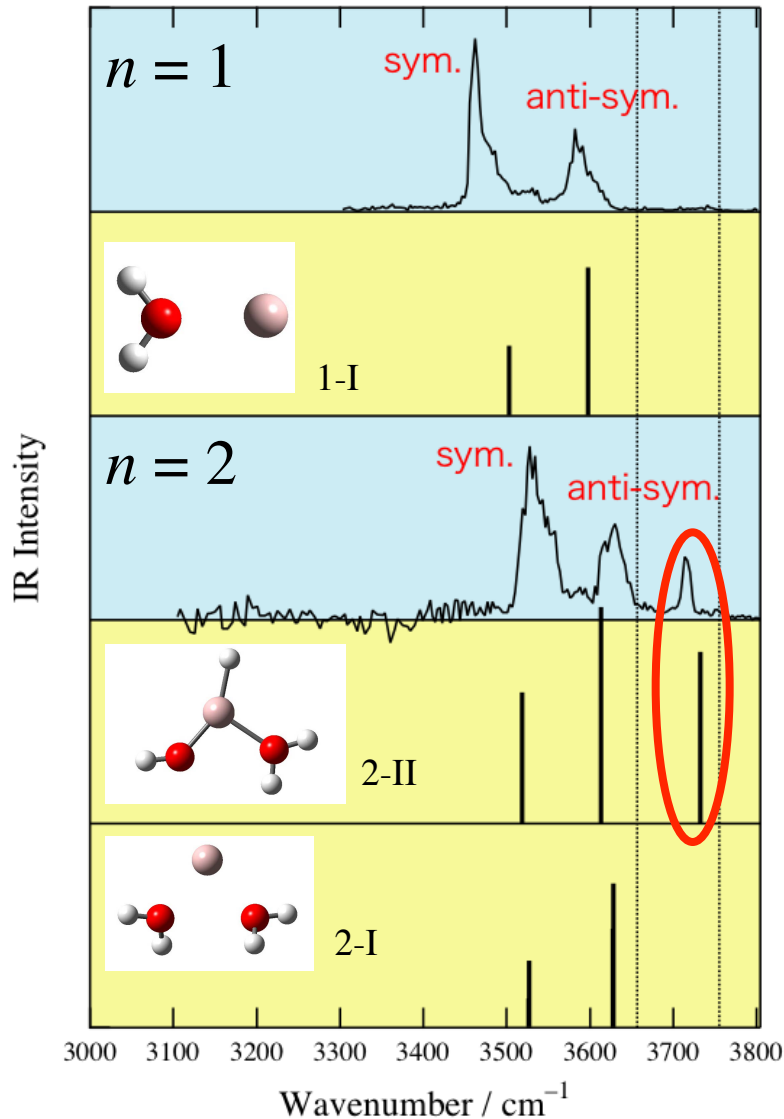
◆  $3500\text{ cm}^{-1}$ 以下に強い吸収を観測。

- 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。

◆  $\text{Mg}^+$ と $\text{H}_2\text{O}$  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



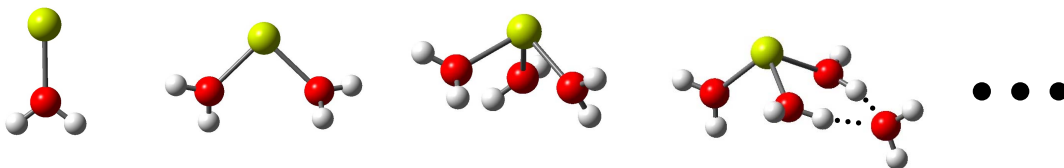
- ◆  $n = 1$ で2本のバンドを観測。
  - 対称、反対称伸縮振動と帰属。
  - 異性体1-Iの様な $\text{Al}^+ \cdots \text{OH}_2$ 結合を形成。
- ◆  $n = 2$ では高波数側に3本目のバンドを観測。
  - 異性体2-IIの様な構造によりこのバンドを説明可。
- ◆  $\text{Al}^+$ が $\text{H}_2\text{O}$ のOH間に入り $[\text{H}-\text{Al}-\text{OH}]^+$ イオンを形成。



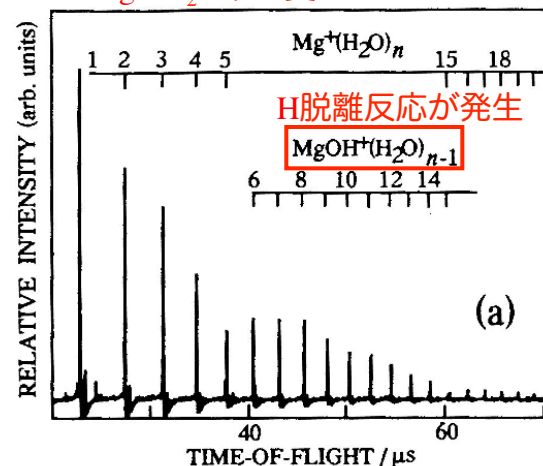
# 電子構造とクラスター内反応

## ◆ $Mg^+$ ( $3s^1$ )

- 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



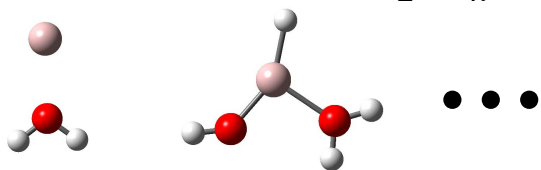
Misaizu, Sanekata, Fuke, J. Chem. Phys. **100**, 1161 (1994).

## ◆ $Al^+$ ( $3s^2$ )

- $3s^2$ 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。



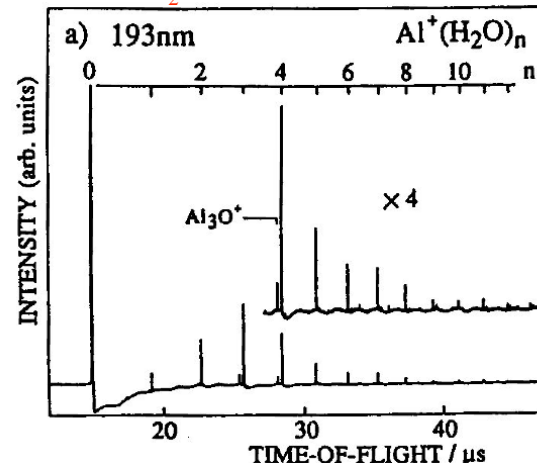
- $[H-Al-OH]^+$ イオンへと水和水和が起きるために、見かけ上  $[Al \cdot (H_2O)_n]^+$  が存在。



\*  $E(3p^1) - E(3s^1) = 4.64$  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

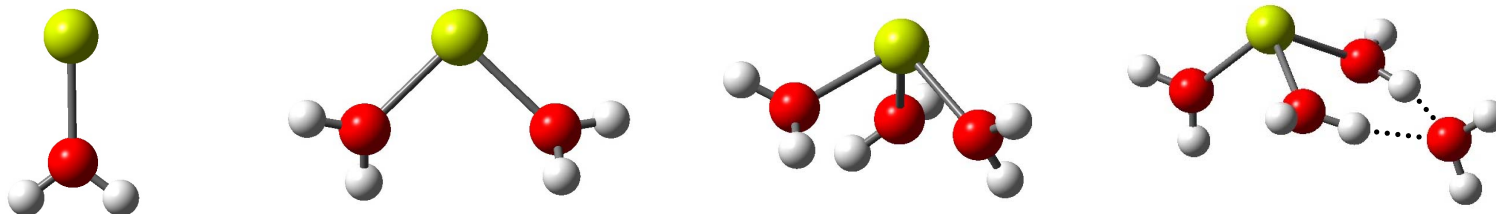


Misaizu, Tsukamoto, Sanekata, Fuke, Z. Phys. D, **26**, s177 (1993).

# まとめ

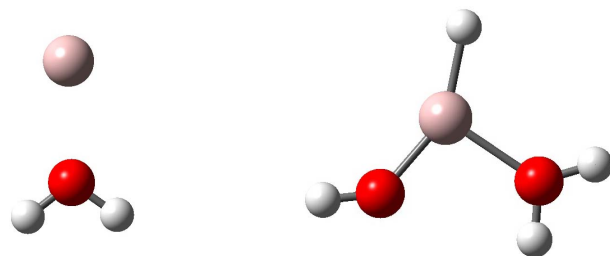
## ◆ $[\text{Mg} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$

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



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

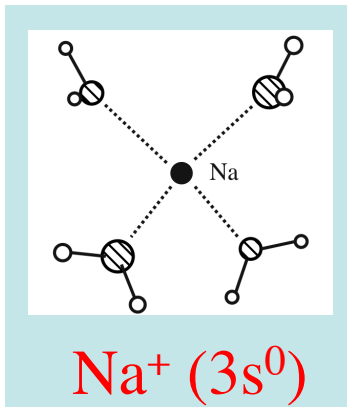
$n = 2$ で金属が水に挿入されたイオンを形成する。



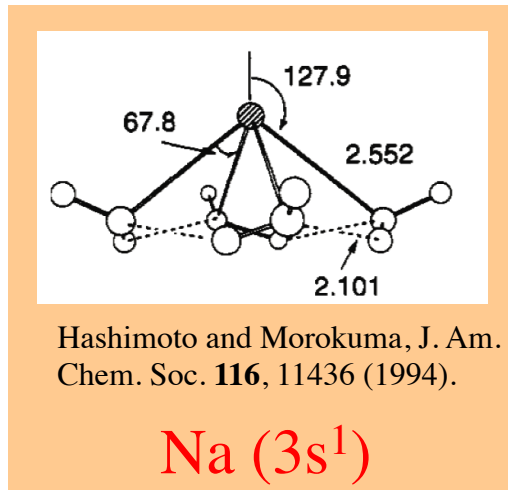
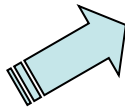
$3s$ 電子を2個保持したまま水2分子を配位させることは出来ず。

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

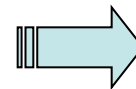
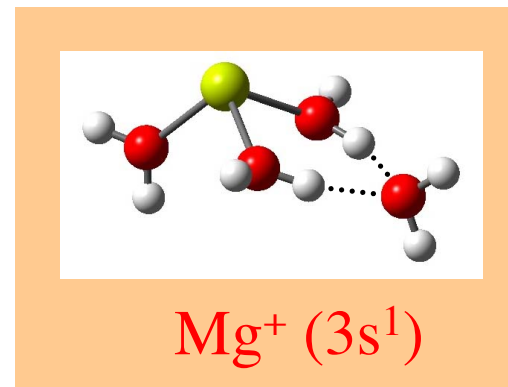
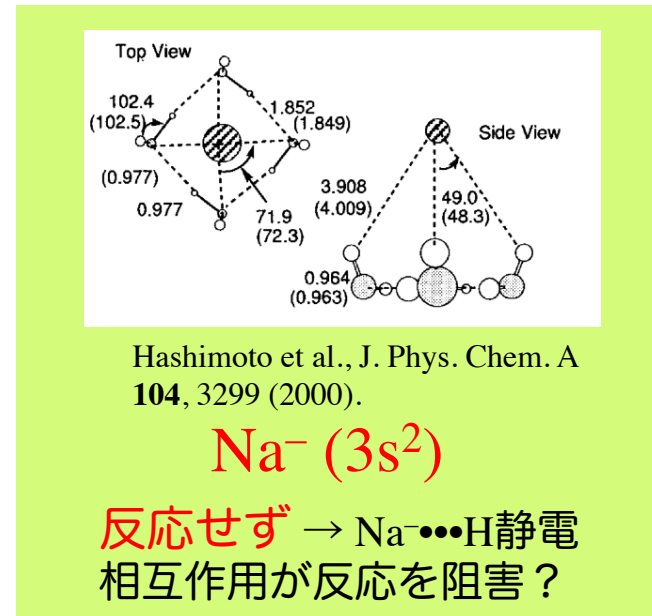
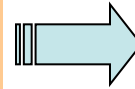
# 電荷とクラスター内反応



等方的溶媒和



sp混成による  
偏った溶媒和



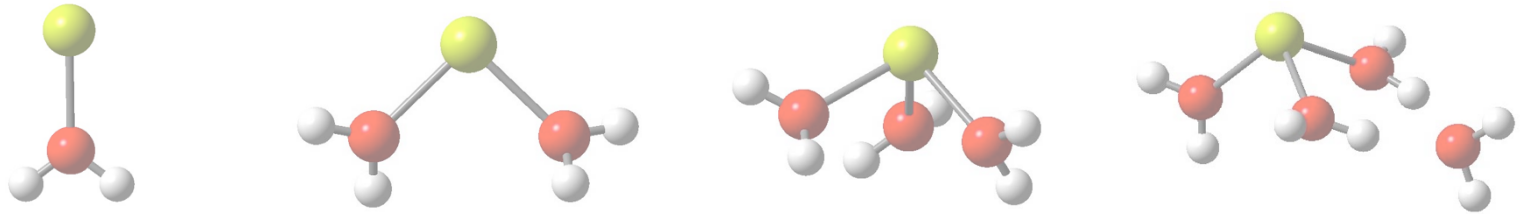
電子構造と電荷両方がクラスター構造に影響を及ぼしている



# まとめ

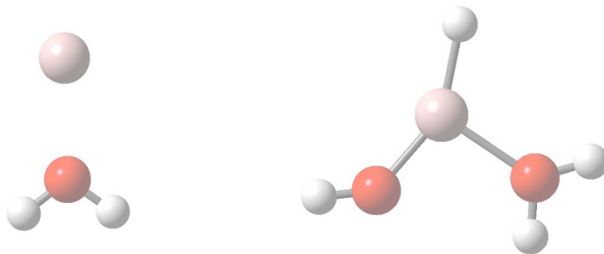
## ◆ $[\text{Mg} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$

3分子で第一溶媒和圏を形成。 $n = 4$ では $\text{Mg}^+$ 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。