2B08 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]

【はじめに】金属イオンの水和錯体において、中心の金属イオン種によりその配位数や水和構造が異なることは良く知られた事実であり、これには金属イオンの電子構造が大きく影響している。今、同じ周期に属するナトリウム、マグネシウム、アルミニウムの一価イオン（Na^+、Mg^+、Al^+）に注目する。気相においてNa^+の第一溶媒和圏の水和数は４と言われており[1]、Na^+に対して対称的に溶媒和（正四面体型）した構造を取る[2]。これは、Na^+の$3s^0$という閉殻構造を反映しているためと考えられる。一方Mg^+については、電子スペクトルにおける吸収帯シフトの傾向から、水３個により第一溶媒和圏が閉じる事が示唆されている[3]。これは、Mg^+の$3s^1$電子を避けるように３個の水分子の酸素がMg^+に溶媒和した結果であると考えられており、分子軌道計算からもその構造が検討されている[4]。また、$3s^2$電子配置を持つAl^+についても、その光解離実験より水３分子まで直接Al^+に溶媒和できると考えられている[5]。これらの系についてはこれ以外にも実験、理論両面から多くの研究例があるが、実験によりその溶媒和数以上の情報（溶媒和構造の詳細など）を明らかにした研究例はこれまでほとんどなかった。そこで本研究では、クラスターの溶媒和構造を鋭敏に反映する赤外光解離分光法をマグネシウム－水（$[Mg•(H_2O)_n]^+$）およびアルミニウム－水（$[Al•(H_2O)_m]^+$）クラスターイオンに適用して赤外スペクトルを測定し、これを密度汎関数法による複数の異性体の理論赤外スペクトルと比較する事により、中心金属とその水和構造との関係を明らかにする事を目的とした[6,7]。実験においては、これらのクラスターイオン以外に、アルゴンが１原子配位したイオン（$[Mg•(H_2O)_n•Ar]^+$、$[Al•(H_2O)_m•Ar]^+$）についても測定を行った。アルゴンは、それが付着しているクラスターイオン自身の振動構造にはほとんど影響を与えないため、アルゴン付加体のスペクトルを、付加していないイオンのものとみなすことが可能である。また、アルゴンの結合エネルギーが水に比べて小さいことによる、クラスターイオンの内部温度の低下と、光解離効率の向上が期待される。

【実験】クラスターイオンの光解離スペクトルは、タンデム型質量分析装置を用いて測定した[6]。マグネシウムおよびアルミニウムイオンはレーザー蒸発イオン源（532 nm、5 mJ/pulse）を用いて得た。水とアルゴンの混合ガスにより金属イオンをピックアップし水和金属イオンを得た。第一の四重極質量分析計により選別した親イオンを四重極イオンガイドへ導入し、ここでOPOレーザーからの赤外光を照射する。赤外吸収に伴い解離生成する娘イオンを第二の四重極質量分析計により分離・検出しながら、レーザーの波長をスキャン（3000–3800 cm^{-1}）する。娘イオンの収量を、レーザーの波長に対してプロットすることにより、親イオンの光解離スペクトルを得た。構造最適化及び振動数計算は、GAUSSIAN 98を用いB3LYP/6-31+G*レベルで行った。

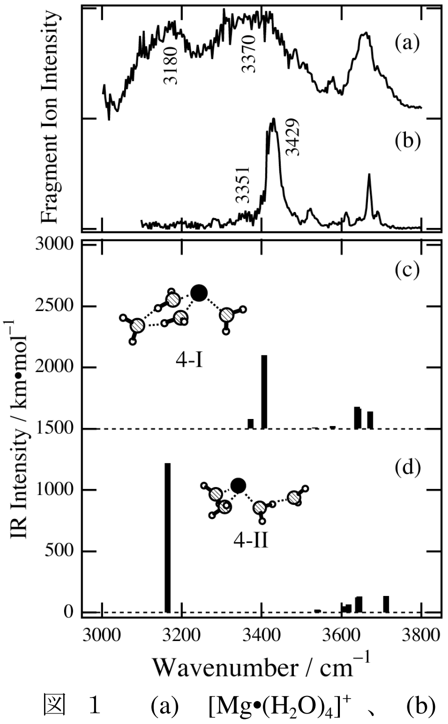

図 1 (a) $[Mg•(H_2O)_4]^+$、(b) $[Mg•(H_2O)_4•Ar]^+$の赤外光解離スペクトル。(c) 異性体 4-I、(d) 異性体 4-II の理論スペクトル。

【マグネシウム－水クラスターイオン】$[Mg•(H_2O)_n]^+$ (n = 1–4)について光解離スペクトルを測定したところ、n = 3までは水のフリーのOH基の対称伸縮、反対称伸縮振動

と帰属される２本のバンドを観測した。このことより、n = 3まではMg$^+$に水分子が酸素原子を配位させて直接結合していることが明らかとなった。図１にn = 4の光解離スペクトルおよび２種類の異性体の構造とその理論スペクトルを示す。上の光解離スペクトルは[Mg•$(H_2O)_4$]$^+$、下は[Mg•$(H_2O)_4$•Ar]$^+$である。n = 4で初めて水素結合したOH基の伸縮振動と考えられるバンドが3000–3500 cm^{-1}に出現し、これはn = 3で第一溶媒和圏が閉じるという以前の研究結果と一致する。[Mg•$(H_2O)_4$•Ar]$^+$では、3429、3351 cm^{-1}にバンドが観測されているが、理論スペクトルとの比較から、このクラスター中の[Mg•$(H_2O)_4$]$^+$の構造は、異性体4-Iの様に水３分子で第一溶媒和圏を形成し、かつ水３分子とMg$^+$で環状構造を形成したものであると考えられる。一方、[Mg•$(H_2O)_4$]$^+$では、3180、3370 cm^{-1}に非常にブロードなバンドを観測した。やはり理論スペクトルとの比較から、3180 cm^{-1}のバンドを異性体4-IIの、3370 cm^{-1}のバンドを異性体4-Iの水素結合したOH基の伸縮振動と帰属することができる。つまり、[Mg•$(H_2O)_4$]$^+$では異性体4-Iと4-IIが混在しているということになる。より内部温度が低いと考えられる[Mg•$(H_2O)_4$•Ar]$^+$において異性体4-Iのみが観測されていることから、[Mg•$(H_2O)_4$]$^+$の最安定構造は異性体4-Iであると考えられる。

【アルミニウムー水クラスターイオン】一方、中心金属がアルミニウムになった場合、小さいサイズからそのスペクトルはマグネシウムと異なる傾向を示す。図２は[Al•$(H_2O)_{1,2}$•Ar]$^+$の赤外光解離スペクトルと[Al•$(H_2O)_{1,2}$]$^+$について計算によって得られた安定構造およびその理論スペクトルである。[Al•$(H_2O)_1$]$^+$では、[Mg•$(H_2O)_1$]$^+$と同様フリーのOH基の伸縮振動、反対称伸縮振動と帰属される２本のバンドが見られる。しかしm = 2では、マグネシウムの場合と異なり３本のバンドが観測された。[Al•$(H_2O)_2$]$^+$の構造最適化では、Al$^+$に水分子が直接溶媒和した異性体2-Iに加えて、水分子のOH結合の間にAl$^+$が挿入して[HO–Al–H]$^+$イオンコアを形成した異性体2-IIが存在し、こちらが最安定構造になっている。この構造は、以前の分子軌道計算の研究でもその存在が示唆されている[8]。それらのスペクトルを比較すると、異性体2-IIでは、水のフリーOH基の対称伸縮、反対称伸縮振動に加えて、[HO–Al–H]$^+$イオンコアのフリーOH基の伸縮振動が3733 cm^{-1}に存在する。このスペクトルが実験で得られた[Al•$(H_2O)_2$]$^+$の赤外光解離スペクトルと類似していることより、[Al•$(H_2O)_2$]$^+$では単純にAl$^+$に水が溶媒和しているだけでなく、異性体2-IIのような金属挿入反応により生成した異性体も存在することが明らかとなった。

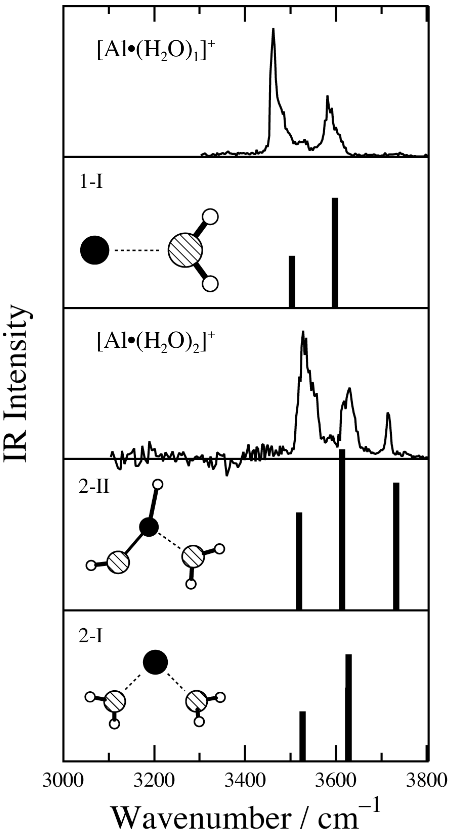

図２ [Al•$(H_2O)_{1,2}$•Ar]$^+$の赤外光解離スペクトルと、異性体 1-I、2-I、2-II の構造および理論スペクトル。

[1] G. N. Patwari, J. M. Lisy, J. Chem. Phys. 118 (2003) 8555.
[2] B. Hartke, A. Charvat, M. Reich, B. Abel, J. Chem. Phys. 116 (2002) 3588.
[3] F. Misaizu, M. Sanekata, K. Fuke, S. Iwata, J. Chem. Phys. 100 (1994) 1161.
[4] H. Watanabe, S. Iwata, K. Hashimoto, F. Misaizu, K. Fuke, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 755.
[5] F. Misaizu, K. Tsukamoto, M. Sanekata, K. Fuke, Z. Phys. D 26 (1993) S177.
[6] Y. Inokuchi, K. Ohshimo, F. Misaizu, N. Nishi, Chem. Phys. Lett. 390 (2004) 140.
[7] Y. Inokuchi, K. Ohshimo, F. Misaizu, N. Nishi, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 5034.
[8] H. Watanabe, S. Iwata, J. Phys. Chem. 100 (1996) 3377.