

2P039

気相中における $Mg^+(NH_3)_n$ の溶媒和構造(九大院理¹・分子研²) 宗豊¹・寺原一崇¹・大橋和彦¹井口佳哉²・西信之²・関谷博¹

【序】孤立気相中において金属イオンに溶媒を段階的に配位させた溶媒和金属イオンクラスターの溶媒和構造についての研究は、イオン-溶媒および溶媒-溶媒相互作用に関する情報を提供し、溶液中の溶媒和現象を理解する上で重要である。これまでに、溶媒和 Mg^+ クラスターの溶媒和構造が、中心金属の電子遷移の観測に基づいて予測されている。すなわち、 $Mg^+(H_2O)_n$ の電子スペクトルにおいて、 $^2P - ^2S$ 遷移は $n=1$ から $n=3$ へと低エネルギーへシフトするが、 $n=3$ から $n=4$ ではほとんどシフトが見られないことから、 Mg^+ に直接結合する水分子数が3以下であると考えられている。これに対して、 $Mg^+(NH_3)_n$ では $n=3$ から $n=4$ においてもスペクトルが大きく変化するため、アンモニア4分子が直接 Mg^+ に結合した構造が存在することが示唆されている^{1,2)}。本研究では水素結合の形成に敏感な NH_3 分子の NH 伸縮振動をプローブすることによって $Mg^+(NH_3)_n$ の溶媒和構造を解明することを目的とした。

【実験】レーザー蒸発法と超音速分子線法を組み合わせることにより $Mg^+(NH_3)_n$ およびそのAr付加体を生成した。タンデム型の四重極質量分析装置と赤外OPOレーザーを用いて、質量選別したクラスターの赤外スペクトルを光解離法により測定した。また、密度汎関数理論(DFT, B3LYP/6-31+G*)に基づいてクラスターの安定構造と赤外スペクトルの計算を行った。

【結果・考察】 $Mg^+(NH_3)_3$ 、 $Mg^+(NH_3)_4$ および $Mg^+(NH_3)_5$ の赤外光解離スペクトルを理論計算の結果とともにそれぞれ図1~3に示す。まず $Mg^+(NH_3)_3$ について、3II構造では、水素結合のH供与体側の NH 伸縮振動が、 3000cm^{-1} 以下にレッドシフトし大きな強度を示している。しかし、光解離スペクトル中にはこの領域にバンドが観測されなため、3II構造は生成していない。これに対して、すべての NH がフリーである3I構造のスペクトルは実測をよく再現する。このことから $Mg^+(NH_3)_3$ ではアンモニア3分子が直接 Mg^+ に結合することが確かめられた。

次に $Mg^+(NH_3)_4$ について、3IIと同様の理由により一本の水素結合を有する構造4IIIの存在は否定される。また水素結合を2本有する構造4IVの強度分布はAr付加体のスペクトルと一致しない。そこで4Iあるいは4II構造を考えないと 3200cm^{-1} 付近

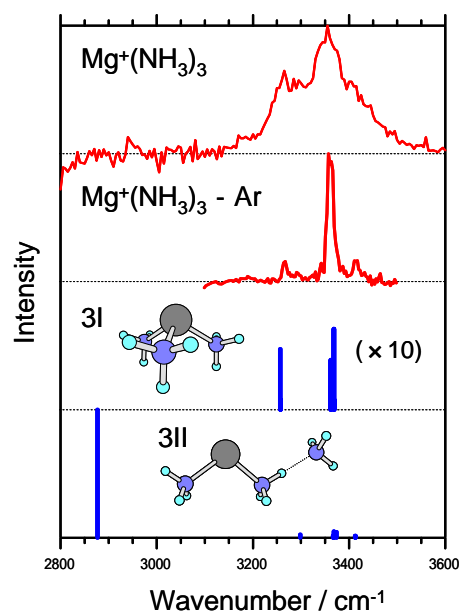


図1. $Mg^+(NH_3)_3$ 、 $Mg^+(NH_3)_3 - Ar$ の赤外光解離スペクトルおよびDFT計算による安定構造と赤外スペクトル

に強いバンドを示す実測のスペクトルを説明できない。つまりMg⁺にアンモニア 4 分子が直接結合できるということになる。

Mg⁺(NH₃)₅については、図 3 には示していないが、5 分子目のアンモニアが 4III や 4IV の第一溶媒和圏の一分子と水素結合した構造は、3II と同様の理由により存在しない。また 5V の強度分布は実測スペクトルと一致しない。したがって 3 配位構造の存在が否定される。電子スペクトルからは n=5~7 について 4I を核にもつ構造が示唆されているが²⁾、それに該当する構造の 5II、および 4II を核にもつ 5III は、強度は低いながらも 3000cm⁻¹以下に遷移を示すため、これらが存在することも考えにくい。このため電子スペクトルの解釈は再検討する必要がある。以上のことから 5I (5 配位) や 5IV (4 配位) 構造が実験結果を説明できることがわかるが、これらは配位数が異なるにもかかわらずスペクトルが類似しているために区別するのは困難である。また、最近の理論計算により、n = 5 で 1 中心イオン対状態が形成されることが報告されている³⁾。このような電子状態の変化と赤外スペクトルの関係についても明らかにしてゆきたい。

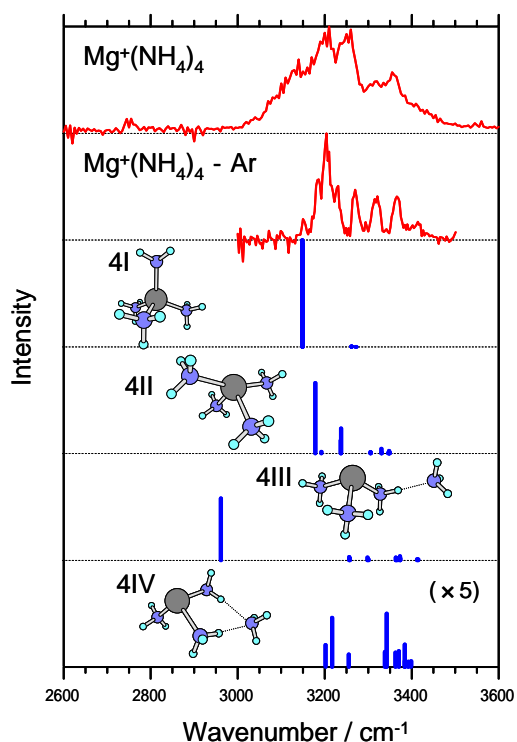


図 2. Mg⁺(NH₃)₄, Mg⁺(NH₃)₄ - Ar の赤外光解離スペクトルおよび DFT 計算による安定構造と赤外スペクトル

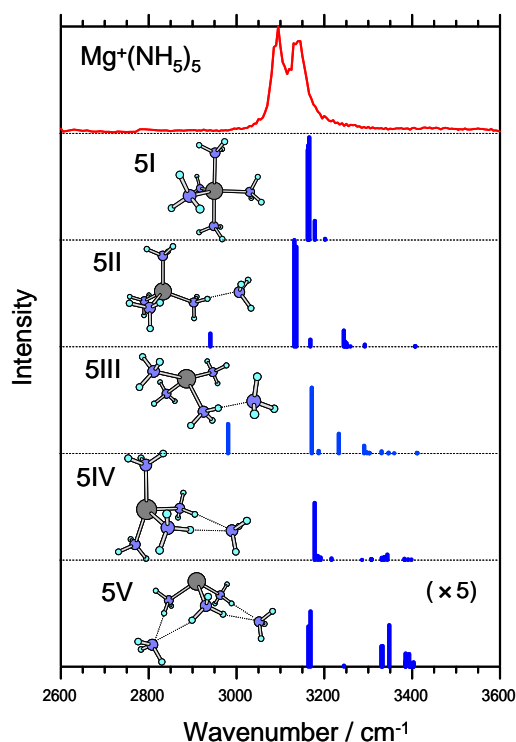


図 3. Mg⁺(NH₃)₅ の赤外光解離スペクトルおよび DFT 計算による安定構造と赤外スペクトル

- 1) S. Yoshida, K. Daigoku, N. Okai, A. Takahata, A. Sabu, K. Hashimoto, K. Fuke, J. Chem. Phys. 117(2002) 8657.
- 2) J. M. Farrar, Int. Rev. Phys. Chem. 22(2003) 593.
- 3) K. Daigoku, K. Hashimoto, J. Chem. Phys. in press.