

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 鹼金屬凡得瓦爾錯合物之研究 (II)

Study of the van der Waals Complexes of the Alkali Metal Atoms (II)

計畫編號：NSC 87-2113-M-002-013

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：蘇志明 台灣大學化學系

### 一、中文摘要

在自製的流動反應器，我們製備了鈉原子和乙二醇所形成的錯合物，並研究其光游離行為。經由光游離效率光譜，我們決定了這些錯合物的游離能。經由分子軌域計算，我們也探討這類錯合物的游離能以及鍵能和分子構形之間的關聯關係。

此次實驗結果是：鈉/甲醇錯合物的實驗游離能為  $4.30 \pm 0.02$  eV；環狀構型的鈉/乙二醇錯合物實驗游離能為  $3.95 \pm 0.02$  eV，而具共軛分子內氫鍵構型的鈉/乙二醇的實驗游離能為  $4.32 \pm 0.01$  eV。鈉/甲醇錯合物的實驗鍵能為 0.28 eV。在此研究中，我們強調鈉鍵和分子內氫鍵的交互作用關係，以及它們如何影響游離能和鍵能。我們並且詳細的比較鈉錯合物和鉀錯合物彼此之間的異同。

關鍵詞：凡得瓦爾錯合物，鹼金屬原子，游離能，鍵解能。

### 英文摘要

The molecular complexes of the sodium atoms with methanol and 1,2-ethanediol were generated in a flow reactor and studied with photoionization mass spectrometry. The photoionization efficiency spectra of these complexes were measured and the ionization

threshold energies were determined by the method of the Watanabe plots. The conformation-dependent bond dissociation energies and ionization energies of these complexes were also calculated by *ab initio* molecular orbital methods. The photoionization threshold energies of the sodium/methanol complex was determined to be  $4.30 \pm 0.02$  eV, a value in good agreement with the *ab initio* prediction. Guided by the theoretical results, the experimental photoionization threshold energy of the cyclic conformers of the sodium / 1,2-ethanediol complex was determined to be  $3.95 \pm 0.02$  eV and that of the conformers with the concerted intramolecular H-bond was determined to be  $4.32 \pm 0.01$  eV. The bond dissociation energy of the sodium / methanol complex was determined to be 0.28 eV. The interplay of the sodium complexation bonding and the intramolecular hydrogen bonding and its effects on both the bonding energies and the ionization energies of the conformers were discussed. The conformation-dependent physical properties of the corresponding cationic states of these complexes were also reported. Comparisons of the physical and chemical properties between the sodium and potassium complexes were emphasized in

this study.

Key words: van der Waals Complexes, Alkali Metal Atoms, Ionization Energies, Bond Dissociation Energies.

## 二、計畫緣由及目的

在過去十年裡，鹼金屬和路易士鹼形成的凡得瓦爾錯合物，一直是物理化學家有興趣探討的系統。這一系列錯化合物可以以最簡單的形式，例如： $\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的簡單錯合物方式，也可以以非常複雜的形式，例如： $\text{Na} \cdot (\text{NH}_3)$  或  $\text{Na} \cdot \text{Crown ether}$  等電子溶離態方式存在。簡單的體系，例如： $\text{Na} \cdot (\text{NH}_3)$  或  $\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，無論是理論或實驗上，我們已有一定程度的瞭解。較複雜的形式，例如  $\text{Na}$  溶於液氨的體系，實驗上的基本瞭解，及其在有機化學及無機化學的應用，亦已廣為人知。但其微觀理論的瞭解，仍然是不完整的。因為它牽涉了溶離電子 (solvated electron) 的狀態。而溶離電子的行為，受溶劑分子的結構、電子組態、分子個數影響相當大。電子本身的行為已經較原子、分子更能描述，和各種性質的溶劑分子的作用更形複雜。我們知道，瞭解電子轉移的過程，一直是凝相化學反應裡最重要的課題之一，而本計劃探討鹼金屬錯合物的物理和化學性質，是希望能對鹼金屬較「自由」的價電子，在各種環境下的行為，能有進一步的瞭解。最終的目的還是希望能多瞭解在介質的仲介下，電子轉移的現象。

過去幾年的工作使我們對一些凡得瓦爾錯合物，像  $\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K} \cdot \text{NH}_3$  和一些超鍵結化合物，像  $\text{K}_2\text{OH}$ 、 $\text{K}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{K}_3\text{OH}$ 、 $\text{K}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{K}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  等錯合物的結構和光游離行為，已取得一些初步的瞭

解。對產生這些凡得瓦爾錯合物的過程也有些掌握。同時我們對簡單的凡得瓦爾分子的游離過程，也有進一步的理論探討，過去兩年，我們主要的工作是探討各種多官能基的路易士鹼分子對鈉和鉀錯合物的物理性質的影響。

## 三、結果與討論

承續過去三年來的進展，這一年主要是進一步釐清了分子構型和游離能以及鍵能之間的緊密關係，這一年更進一步瞭解鈉和鉀兩個系統之間的相同和相異之處。並經由分子軌域計算，加以說明。

整體來看，我們對簡單的路易士鹼和鹼金屬的瞭解已漸完備。比較複雜的路易士鹼分子，像酮類和醯胺類分子，則就不是那麼清楚了。主要是這類錯化合物離子對的電子組態能量和普通錯化合物態的能量相當接近，所以兩種不同的電子態開始有機會互相競爭。其化學性和物理性也開始多樣化。這一方向的理論計算和實驗都較麻煩。不過也將是未來探討的方向。相關的研究成果表列如下：

- (1) Yeh, T.-S.; Su, T.-M. "Conformational Analysis of the Sodium / 12-Crown-4 Complex: Photoionization and *ab Initio* Molecular Orbital Studies" *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6017-6024.
- (2) Chang, Y.-P.; Su, T.-M.; Li, T.-W.; Chao, I. "Intramolecular Hydrogen Bonding, Gauche Interactions, and Thermodynamic Functions of 1,2-Ethanediamine, 1,2-Ethandiol, and 2-Aminoethanol: A Global Conformational Analysis" *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6107-6117.

#### 四、計畫成果自評

整個實驗進展，大致依照原先計劃，順利完成。不過願意修習物理化學方向的學生人數越來越少，人力狀況將是一大隱憂。