

## 水和貴金属イオンの赤外スペクトルと配位・溶媒和構造 II

(九大院理<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) ○大橋 和彦<sup>1</sup>, 飯野 拓郎<sup>1</sup>, 井上 和哉<sup>1</sup>, 十代 健<sup>2</sup>,  
西 信之<sup>2</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

【はじめに】溶液中における金属イオンと周囲の溶媒分子群との相互作用は、金属イオンの反応性に大きな影響を及ぼしている。このような観点から、金属イオンと溶媒分子群との結合様式を微視的レベルで解明することは、金属触媒や金属タンパクの働きを知る上で極めて重要である。気相クラスターを利用した研究としては、これまでに段階的な結合エネルギーの測定や量子化学計算などが行われている。我々は、溶媒分子間の水素結合形成に敏感な赤外分光法を用いて、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、 $M^+(H_2O)_{3,4} \cdot Ar$  ( $M = Cu, Ag$ ) の赤外スペクトルを報告し、金属による配位構造の違いについて検討した [1]。今回は、水分子数がさらに増えたときの溶媒和構造について議論する [2]。

【実験と計算】レーザー蒸発型クラスター源により  $M^+(H_2O)_n$  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、OH伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。今回は、Ar が付加していない  $Cu^+(H_2O)_n$  ( $n \leq 7$ ) および  $Ag^+(H_2O)_n$  ( $n \leq 6$ ) について測定を行った。しかしながら、 $Ag^+(H_2O)_n$  のスペクトルはブロードで構造がなく、 $n$  依存性もほとんどみられなかった。そこで、 $Cu^+(H_2O)_n$  についてのみ、密度汎関数理論計算 (B3LYP) を行って赤外スペクトルを予測し、実験結果との比較を行った。

【結果と考察】 $M^+(H_2O)_n$  ( $n = 1-7$ ) の代表的な構造を図1に示す。金属イオンと水分子の間に働くのは主として電荷-双極子相互作用であり、水分子は酸素原子部分で金属イオンに結合する (1I)。酸素原子の孤立電子対との交換反発を避けるために  $Cu^+$  の 4s 軌道と 3d $\sigma$  軌道が混成し、結合軸に沿った軌道の広がりを小さくする。その結果、2 番目の水分子は、1 番目とは逆の方向から  $Cu^+$  に結合する (2I)。段階的な結合エネルギーの測定から、この直線型2配位構造が極めて安定であることがわかっている。 $Ag^+(H_2O)_2$  が同様に直線型2配位構造をとるのも、 $Ag^+$  の 5s-4d $\sigma$  混成が原因であると考えられている。 $Cu^+(H_2O)_3$  の最安定構造は、直線型2配位核が保持されて3番目の水分子が第2水和圏にまわった 3I であるのに対して、 $Ag^+(H_2O)_3$  では、直線型2配位核が歪むことにより3番目の

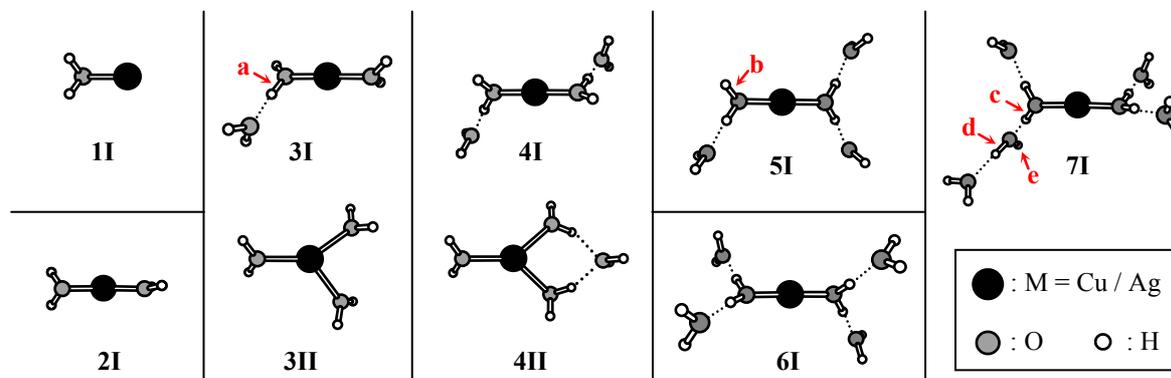


図1.  $M^+(H_2O)_n$  ( $n = 1-7$ ) の代表的な構造

水分子も金属イオンに結合した **3I** が最安定となる。Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> の最安定構造は、やはり直線型2配位核を保持した **4I** である。ところが、Ag<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> では、**3I** と同じく3配位の **4II** に加えて、 $n = 3$  ではみられなかった2配位の **4I** が異性体として共存する。

Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> ( $n = 3-7$ ) の赤外光解離スペクトルを図2に示す。 $n = 3$  の 3030 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収帯は、**3I** において第2水和圏の分子と水素結合している OH 基 (図1中の **a**) の伸縮振動に起因する。これに対応する吸収帯は  $n$  の増加にともなって高波数にシフトし、 $n = 5$  では 3090 cm<sup>-1</sup> に位置する。 $n = 3$  および 4 では最低波数の吸収帯が最大強度を示すのに対して、 $n = 5$  では 3275 cm<sup>-1</sup> の吸収帯が最も強い。一方、水素結合していないフリー OH の領域をみると、 $n = 5$  では 3645, 3690 および 3735 cm<sup>-1</sup> に吸収帯が観測される。両端の吸収帯は、水分子の対称および逆対称伸縮振動に帰属される。中央の吸収帯は、一方の OH 基のみが水素結合した水分子のフリー OH 基 (図1中の **b**, ダングリング OH 基) に起因する。 $n = 6$  になると、最低波数の吸収帯が 3305 cm<sup>-1</sup> の吸収帯と一体化してしまい、ダングリング OH 基による吸収帯も消失する。水素結合 OH の領域にみられるスペクトルの単純化は、複数の異性体が共存するのではなく単一の構造が支配的であること、さらに、その構造が(水素結合形態に関して)高い対称性をもつことを示唆している。**3I** および **4I** のように直線型2配位の **2I** が核を形成すれば、H 原子供与体の OH 基は4本存在するので、第2水和圏は4分子で閉じることになる (**6I**)。これら4分子の水は互いにほぼ等価な位置を占めるので、**6I** の対称性は高くなる。また、**6I** にダングリング OH 基が存在しない点も、実測のスペクトルと一致している。さらに水分子が増えた  $n = 7$  のスペクトルには、 $n = 6$  に類似した吸収帯に加えて 3030, 3450 および 3715 cm<sup>-1</sup> に新たな吸収帯が出現する。**6I** に結合する7番目の水分子は第3水和圏を占めることになる (**7I**)。これを保持する第2水和圏の水分子は、 $n \leq 6$  には存在しなかった単一 H 原子受容体/単一 H 原子供与体 (AD) となっている。新たに出てきた吸収帯は、この AD 水分子自身とその周辺部分 (図1中の **c, d, e**) が関与したものであると考えられる。

**2I** が核となった **3I**~**7I** について予測される赤外スペクトルを図1に合わせて示す。 $n = 3$  および 4 については、**3I** および **4I** 以外の異性体に起因すると考えられる吸収帯が現れているが、 $n = 5-7$  に関しては、**5I**~**7I** の理論スペクトルが実測スペクトルをよく再現しており、**5I**~**7I** 以外の異性体が共存する兆候はほとんどみられない。このように、気相中の Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> ( $n = 5-7$ ) における Cu<sup>+</sup> の配位数は2であり、**2I** を核として水和過程が進行することが明らかとなった。

[1] 飯野ら, 分子構造総合討論会 2006, 1B10.

[2] Iino et al., J. Chem. Phys. **126**, 194302 (2007).

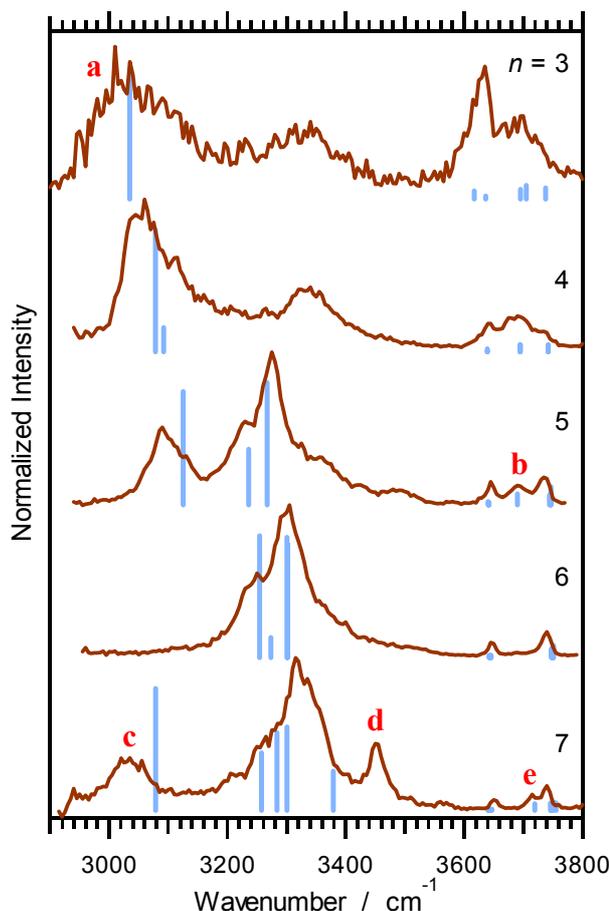


図2. Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> ( $n = 3-7$ ) の赤外スペクトル