

Ag⁺(NH₃)_nの赤外分光と配位構造

(¹九大院理, ²分子研) ○井上 和哉¹, 大橋 和彦¹, 飯野 拓郎¹, 佐々木 潤¹, 十代 健²,
西 信之², 関谷 博¹

【序論】

結晶中や溶液中におけるAg⁺については様々な配位構造が観測されており, 中でもアンモニア水溶液中で, Ag⁺が極めて安定な直線型 2 配位構造を形成することはよく知られている. しかしながら, アンモニア水溶液の濃度などの実験条件を変えると 3 配位や 4 配位構造も観測されるようになる. また, 最近のEXAFS分光の結果は, 液体アンモニア中におけるCu⁺およびAg⁺の配位数が 3 であることを示している[1].

孤立気相中における貴金属イオンM⁺ (M = Cu, Ag)の溶媒和構造に関しては, 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, その結果に基づいて議論されてきた. 特に, 貴金属イオンとアンモニア分子の間の結合エネルギー, $D_n[M^+(NH_3)_{n-1}-NH_3]$, はAg⁺では $D_1 > D_2$ であるのに対して, Cu⁺では $D_1 < D_2$ であり, また, どちらの貴金属イオンについても $D_1, D_2 \gg D_3 \approx D_4$ という興味深い挙動を示す. 我々はCu⁺(NH₃)_nの赤外光解離スペクトルを解析して, 溶媒分子が少ないときには, 例外的に 3 ないし 4 配位構造が観測されるが, 溶媒分子数が増えると直線型 2 配位核をもつ構造が支配的となることを報告した(図 1)[2]. 本研究では, 同族のイオンであるAg⁺(NH₃)_nの溶媒和構造の解明を試みた.

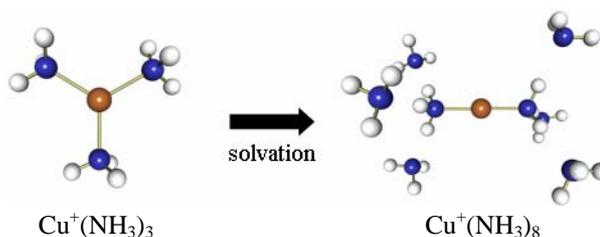


図 1. Cu⁺(NH₃)₃およびCu⁺(NH₃)₈の配位構造

【実験と計算】

レーザー蒸発型クラスター源により Ag⁺(NH₃)_n を生成した. タンデム型四重極質量分析計と光パラメトリック発振による赤外光を用いて, Ag⁺(NH₃)_nの赤外光解離スペクトルを測定した. 測定はNH伸縮振動が観測される 2900–3600cm⁻¹領域で行った. また, 密度汎関数理論 (DFT) にもとづいて, 構造最適化と赤外スペクトルの計算を行った.

【結果と考察】

Cu⁺およびAg⁺と溶媒分子との間の結合は, 主にイオン–双極子間の静電的相互作用によるものである. この結合エネルギーの特異的な挙動は, 貴金属イオンのs軌道とd軌道の混成を考慮することで説明されている. 貴金属イオンはs-d混成することで溶媒分子との交換反発を減少させ, 極めて安定な直線型 2 配位構造を形成する[3]. しかしながら, Ag⁺(NH₃)₃の赤外光解離スペクトルでは, 水素結合していないNHの領域(3300–3500 cm⁻¹)のみにバンドが観測され, 水素結合したNHの領域(3300 cm⁻¹以下)には明瞭なバンドは観測されない. このことから, Ag⁺(NH₃)₃はCu⁺(NH₃)₃と同様に, 直線型 2 配位構造ではなく, 全てのNH₃がAg⁺に直接配位した 3 配位構造をとることがわかった.

図 2 にAg⁺(NH₃)_{4,5}の赤外光解離スペクトル及びDFT計算により得られた安定構造とその赤外スペクトルを示す. Ag⁺(NH₃)₄の赤外光解離スペクトル(図 2a)にはシャープで強度の強いバンドが

3420 cm^{-1} に観測され、低波数領域には弱い吸収がみられるのみである。この結果から $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_4$ では4つの NH_3 が Ag^+ に直接配位した4I(図2b)が支配的に存在すると結論した。また、DFT計算との比較から低波数領域のバンドを3配位構造を核とした4II(図2c)に帰属した。これに対して、 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_4$ の赤外光解離スペクトルには、水素結合したNHの領域に3配位および直線型2配位構造に由来するバンドが明瞭に観測される[2]。 $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_4$ と $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_4$ の最も大きな違いは、 $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_4$ には直線型2配位構造を核とした4III(図2d)がみられない点である。

NH_3 を1分子増やした $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_5$ の赤外光解離スペクトル(図2a')においてはじめて、水素結合したNHに由来する吸収が低波数領域に明確に観測される。この結果から、 $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_5$ では4分子で第1溶媒和圏が満たされ、5番目の NH_3 は第2溶媒和圏に移行したことが示唆される。しかしながら、水素結合していないNHの領域のバンドは、水素結合したNHに匹敵する強度を示している。これは、水素結合していないNHのバンドは水素結合したNHに比べ、非常に小さくなるという5IIおよび5IIIについてのDFT計算の結果(図2c'およびd')と矛盾する。実測のバンド強度比は、水素結合をもたない5配位構造(5I)が共存していると考え無ければ説明できない。また、3100 cm^{-1} 以下の領域には明瞭なバンドが観測されないことから、直線型2配位構造を核とする5IVは生成していないと結論した。これらの結果から、 $n=5$ までの $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ においては3~5配位構造が優勢であり、その配位・溶媒和構造は、 NH_3 分子数の増加に伴い直線型2配位核をもつ構造の寄与が支配的となる $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ とは異なることが明らかとなった。

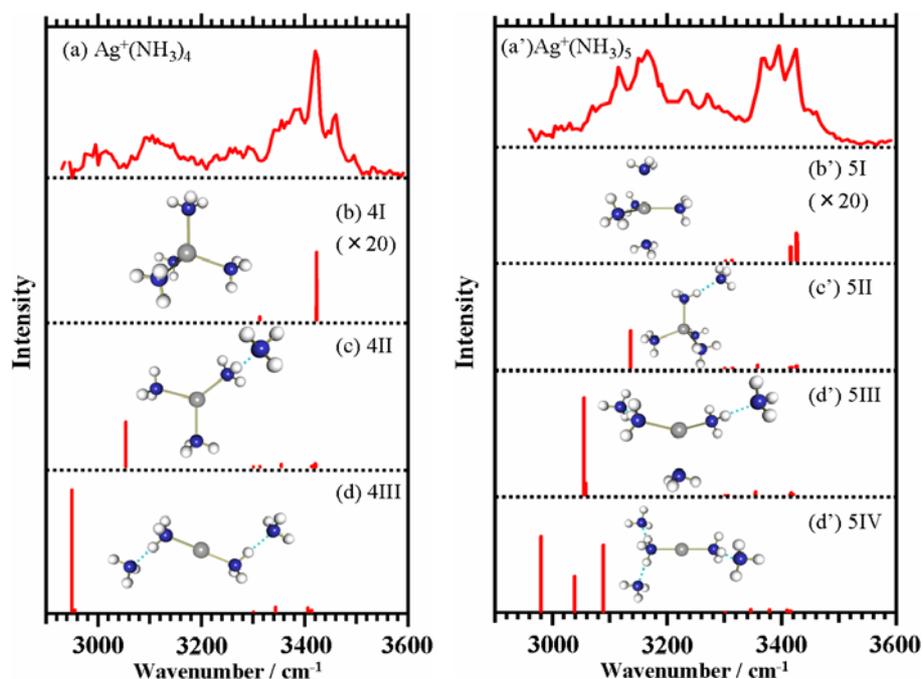


図2. $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_{4.5}$ の赤外光解離スペクトル及びDFT計算から得られた安定構造とその赤外スペクトル

【参考文献】

- [1] K. B. Nilsson *et al.* *Inorg. Chem.* 45, 6912 (2006).
- [2] K. Inoue *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2007) DOI : 10.1039/b705267g.
- [3] M. Rosi and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, 90, 7264 (1989).