

## Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> の赤外光解離分光

### ～気相中における Ag<sup>+</sup> の配位・溶媒和構造～

(九大院理<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) ○古川 一輝<sup>1</sup>, 大橋 和彦<sup>1</sup>, 佐々木 潤<sup>1</sup>, 今村 俊貴<sup>1</sup>,  
十代 健<sup>2</sup>, 西 信之<sup>2</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

**【序論】** 金属イオンのまわりの配位・溶媒和構造は、中心金属および溶媒分子の種類に応じて様々に変化する。孤立気相中における溶媒和金属イオンでは、溶媒分子数ごとに質量選別することができるため、その溶媒和構造や金属イオンと溶媒分子間の微視的な相互作用を段階的に調査することが可能である。当研究室では Cu<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> が 2 配位構造[1], V<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> が 4 配位構造[2]であることを明らかにした。これらの配位数は、それぞれの金属イオンに特徴的なものである。一方、Ag<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> が 4 配位構造[3]であるのに対し、Ag<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> は 2～3 配位構造[1]をとり、溶媒分子によって配位数が変化するという興味深い挙動を示す。本研究では、Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> に注目した。この系では、配位数が異なる異性体間のエネルギー差がほとんどゼロであることが報告されている[4].

**【実験と計算】** 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 Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> および Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>・(N<sub>2</sub>)<sub>m</sub> を孤立気相中に生成した。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た光解離分光法により、赤外スペクトルを測定した。また、密度汎関数理論(DFT)法を用いて、Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> および Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub>・(N<sub>2</sub>)<sub>m</sub> の安定構造とその赤外スペクトルを計算した。

**【結果と考察】** 図 1 に、Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> (n = 3 – 5) の赤外光解離スペクトルを示す。3600–3750 cm<sup>-1</sup> 領域の吸収は水素結合に関与していないフリーな OH、また、3600 cm<sup>-1</sup> 以下の領域の吸収は水素結合した OH の伸縮振動に帰属できる。n = 3 では 3200 cm<sup>-1</sup> 付近に極大をもつ吸収がみられ、水素結合を有する構造が存在していることがわかる。しかしながら、吸収強度の解析を行ったところ、水素結合構造の割合は 15% 程度にすぎず、大部分は直接配位型の (3+0) 構造であることがわかった。n = 4 から 5 になるにつれて水素結合 OH による吸収が極端に強くなっている。これは、4 分子目以降の CH<sub>3</sub>OH が水素結合を形成して第 2 溶媒和圏にまわった (3+1) 構造が優勢になったことを示している。これらのことから考えて、Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> における Ag<sup>+</sup> の配位数は 3 である可能性が高い。

最安定構造における配位数を確認するために N<sub>2</sub> 分子

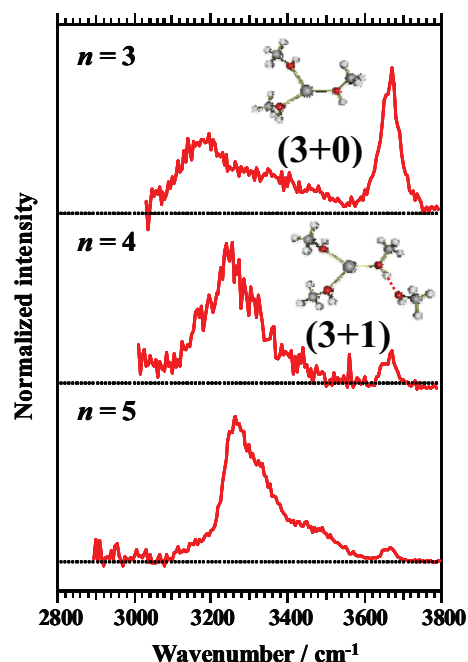


図 1. Ag<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>n</sub> (n = 3 – 5) の赤外光解離スペクトル

を付加して内部エネルギーを低下させた  $\text{Ag}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n \cdot (\text{N}_2)_m$  ( $n = 1-3, m = 1, 2$ ) について測定を行った。図 2 に  $\text{Ag}^+(\text{CH}_3\text{OH})_1 \cdot (\text{N}_2)_2$  の光解離スペクトル、並びに 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。図 2b は全ての溶媒分子が直接  $\text{Ag}^+$  に配位した (3+0) 構造、図 2c は、一方の  $\text{N}_2$  分子が  $\text{CH}_3\text{OH}$  に水素結合した (2+1) 構造である。(3+0) 構造のフリー-OH による遷移が  $3685 \text{ cm}^{-1}$  に位置するのに対して、(2+1) 構造の水素結合 OH による遷移は  $86 \text{ cm}^{-1}$  レッドシフトした  $3599 \text{ cm}^{-1}$  に予測される。図 2a の実測スペクトルの  $3660 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、(3+0) 構造の  $3685 \text{ cm}^{-1}$  遷移に帰属される。(2+1) 構造の  $3599 \text{ cm}^{-1}$  遷移に対応するバンドが観測されないことから、(3+0) 構造が支配的であるといえる。図 3 に  $\text{Ag}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{2,3} \cdot \text{N}_2$  のスペクトルを示す。 $n = 2$  のスペクトルには  $3605$  および  $3670 \text{ cm}^{-1}$  に、 $n = 3$  のスペクトルには  $3610$  および  $3670 \text{ cm}^{-1}$  にバンドが観測されている。いずれの場合も、高波数側のバンドはフリー-OH による遷移、低波数側のバンドは  $\text{N}_2$  分子が水素結合した OH による遷移に帰属される。 $n = 2$  おいて水素結合 OH による吸収がみられることは、2 配位構造が存在していることを意味する。しかし、吸収強度の解析を行ったところ、2 配位構造の割合は 30% 程度であった。一方、 $n = 3$  では全ての溶媒分子が  $\text{Ag}^+$  に直接配位した 4 配位構造も安定であるが、その割合は 30% 程度であると推定された。つまり、 $n = 2$  および 3 のいずれの場合も図に示したような 3 配位型構造の割合が約 70% であり、大部分が 3 配位であることがわかった。以上のことから、 $\text{Ag}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$  における  $\text{Ag}^+$  の配位数は 3 であると結論した。

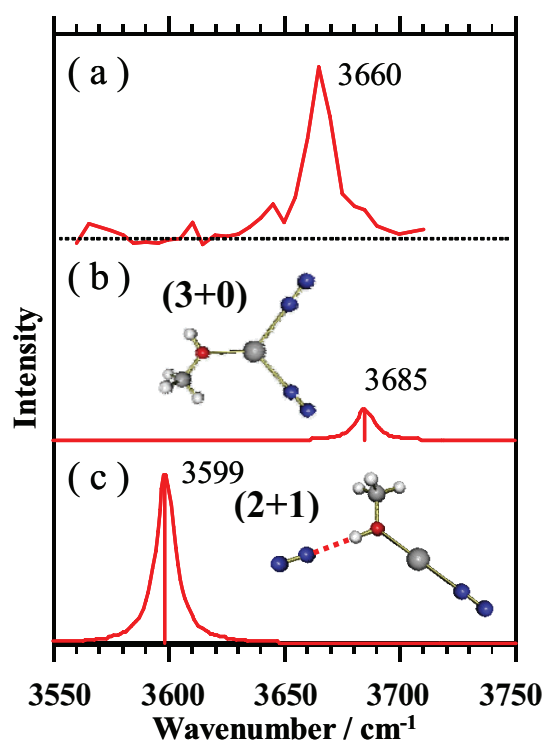


図 2.  $\text{Ag}^+(\text{CH}_3\text{OH})_1 \cdot (\text{N}_2)_2$  の赤外スペクトル および DFT 計算による安定構造

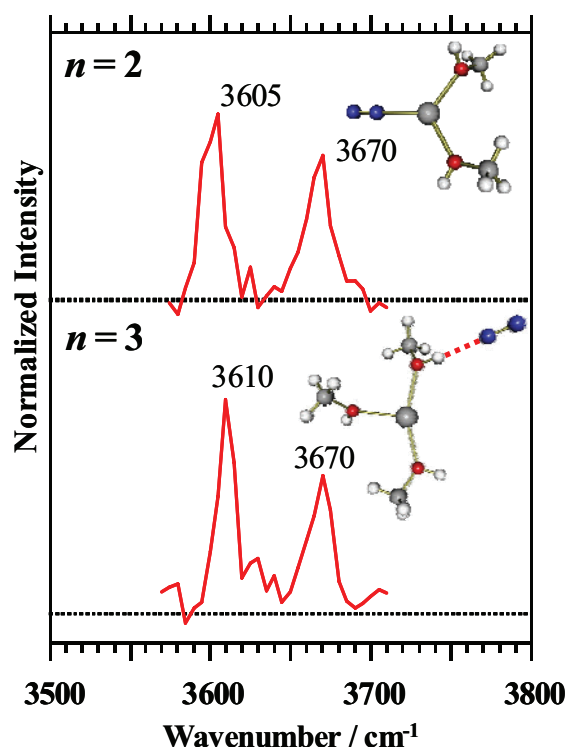


図 3.  $\text{Ag}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{2,3} \cdot \text{N}_2$  の赤外スペクトル および DFT 計算による安定構造

【参考文献】 [ 1 ] T. Iino *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 194302. [ 2 ] J. Sasaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **474** (2009) 36. [ 3 ] K. Inoue *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 3052. [4] H. Koizumi *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 2829.