

シアン化銀 AgCN のマイクロ波分光

静岡大機器分析セ*・静岡大理 岡林利明*・岡林恵美・谷本光敏

【序】 遷移金属化合物は遷移金属の持つ d 電子の影響により複雑な電子構造を持ち、その性質については分光学的にも興味を持たれている。一般に、遷移金属を含む分子種の多くは高い融点を持つため、高分解能分光による観測には通常高温炉が必要となる。しかし、スパッタリング反応を用いると、少量の金属試料で低温において容易に遷移金属活性種を気相中に生成することが可能である。当研究室では、これまでにこの手法を用いて様々な遷移金属活性種を生成し、それらの分光学的性質を明らかにしてきた。

最近、当研究室では遷移金属にカルボニル基やシアノ基のような有機物が配位した活性種に注目して研究を行っている。その理由は、これらの活性種が有機物と遷移金属との化学現象を理論的に取り扱う際における、最も単純なモデルの 1 つと考えられるからである。このうち、遷移金属カルボニルについては、最近になって我々を含めた幾つかのグループにより、高分解能分光を用いた精力的な研究が行われている。しかし、遷移金属シアン化物、特に 4d-, 5d-遷移金属シアン化物については、これまでに気相中での研究はほとんど行われていない。

そこで、本研究では 4d-遷移金属シアン化物のなかで、もっとも単純な電子状態である $1\Sigma^+$ 基底状態をとるシアン化銀 AgCN に注目して実験を行った。よく知られているように、貨幣金属 (Cu, Ag, Au) のなかで、銀だけが“正常な”な振る舞いをすると考えられている。これは、銅ではその節を持たないコンパクトな 3d-オービタルが強い電子反発をもたらすこと、また金では非常に大きな相対論効果とその性質に大きな影響を与えること、によるものである。そこで、本研究では AgCN の性質を分光学的に決定し、既に報告のある CuCN [1], AuCN [2] と比較して、“正常な”貨幣金属の有機物との反応などを理解することを目的とした。

【実験】 測定には通常的光源周波数変調型のマイクロ波分光器を用いた。温度を -120°C 程度に保ったセル内の陰極上に銀板を置き、そこに Ar 4mTorr と CH_3CN 1mTorr を流しながら放電電流 200mA で直流グロー放電を行い、スパッタリング反応により AgCN を生成した。AgCN の分光学的情報はほとんど知られていないため、ab initio 計算による結合距離 [3] と、類似分子 CuCN [1], AuCN [2] の分子定数を参考にして遷移周波数を予想した。それを元に、AgCN のスペクトルを 300GHz 付近で探したところ、約 7GHz おきに繰り返し現れる 2 組の回転遷移群を比較的容易に検出した。それら 2 組の吸収強度が銀の天然同位体存在比 ($^{107}\text{Ag} : ^{109}\text{Ag} \approx 1 : 1$) にほぼ等しく、また回転定数がほぼ ab initio

計算 [3] のものと一致することから、これらを AgCN の振動基底状態のスペクトルと帰属した。さらに、その周りを詳しく調べたところ、高周波数側に l 型二重項により 2 本に分裂した ν_2 変角振動励起状態の遷移を、また低周波数側に ν_3 Ag-C 伸縮振動励起状態の遷移を検出した。さらに、 $\text{CH}_3^{13}\text{CN}$ 、 CH_3^{15}N を用いて Ag^{13}CN と Ag^{15}N の振動基底状態の測定を行い、分子構造の決定を行った。

【解析】 今回測定した AuCN の回転スペクトルのパターンは、ab initio 計算 [3] による予想通り、典型的な $^1\Sigma^+$ 直線分子のパターンを示した。そこで、通常の直線分子のエネルギー式を用いて、各振動状態ごとに独立に最小二乗法解析を行った。求めた基底状態の回転定数と遠心力歪定数から $\nu_3(\text{Ag-C})$ 伸縮振動数を見積もると 396 cm^{-1} ほどとなった。これは報告されている ab initio 計算値 397 cm^{-1} [3] と非常によく一致する。また、CuCN ($\approx 478\text{ cm}^{-1}$) [1] と AuCN ($\approx 484\text{ cm}^{-1}$) [2] に比べてかなり小さい。同様に、 ν_2 励起状態の l 型二重項定数から ν_2 変角振動数を見積もると 240 cm^{-1} ほどとなり、これも ab initio 計算値 224 cm^{-1} [3] とよく一致するが、また CuCN ($\approx 270\text{ cm}^{-1}$) [1] および AuCN ($\approx 320\text{ cm}^{-1}$) [2] の値に比べ若干小さい。このことは、AgCN が CuCN や AuCN に比べ金属-炭素間の結合が弱いことを示している。3d, 4d, 5d-遷移金属間に見られるこのような傾向は、MCN (M=Cu,Ag,Au) と等電子構造をもつ MCO (M=Ni,Pd,Pt) でも報告されている [5,6]。

一方、等電子分子 PdCO の Pd-C 伸縮振動 ($\nu_3 \approx 474\text{ cm}^{-1}$ [4]) と比較すると、AgCN の Ag-C 伸縮振動 ($\nu_3 \approx 240\text{ cm}^{-1}$) の値はずっと小さい。この違いの原因として、PdCO では π -backdonation によって Pd-C 結合が多重結合性を帯びているのに対して、Ag-C 結合ではその寄与が小さくほぼ単結合に近くなっており、両分子の金属-炭素間の結合の強さに大きな違いがあることが考えられる。また、MCN (M=Cu,Ag,Au) においては $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合距離はほとんど変化しないが、MCO (M=Ni,Pd,Pt) では金属の種類によって $\text{C}\equiv\text{O}$ 結合距離が 0.01 \AA 以上も変化する [5]。これはカルボニル種では π -backdonation の度合いが相手の金属の種類により大きく変化するのに対して、シアン化物ではその影響が少ないためと解釈できる。

- [1] D. B. Grotjahn, M. A. Brewster, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5895 (2002)
- [2] 湖東文, 岡林利明, 岡林恵美, 石田俊正, 谷本光敏, 分子分光研究会 2005
- [3] O. Dietz, V. M. Rayón, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **42**, 4977 (2003)
- [4] N. R. Walker, J. K-H. Hui, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem.* **106**, 5803 (2002)
- [5] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **126**, 1028 (2004)
- [6] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 150 (2004)