

## 1B10

### 水和貴金属イオンの赤外スペクトルと配位・溶媒和構造

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

#### 【序】

溶媒和金属イオンに関する様々な研究において, その基礎となるのが溶媒和構造の決定である. 孤立気相中における遷移金属イオンに関しては, 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が行われ, その結果に基づいて溶媒和構造に関する議論がなされてきた. 貴金属イオン  $M^+$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) の水和エネルギー,  $D_n[M^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}-\text{H}_2\text{O}]$ , をみると,  $\text{Ag}^+$  では  $D_2$  は  $D_1$  よりも小さいが,  $\text{Cu}^+$  と  $\text{Au}^+$  においては  $D_1$  よりも  $D_2$  の方が大きくなるという興味深い挙動を示す. イオン-双極子間の単純な静電相互作用を考えると,  $D_2$  は  $D_1$  よりも小さくなるはずである. 本研究では,  $\text{Cu}^+$  と  $\text{Ag}^+$  の水和エネルギーの挙動の違いと水和構造との関連について調査するため, 水分子間の水素結合形成に敏感な振動分光法を用いて  $\text{Cu}^+$  [文献 1] 及び  $\text{Ag}^+$  の水和構造の解明を試みた.

#### 【実験と計算】

レーザー蒸発法と超音速ジェット法を組み合わせることにより  $M^+(\text{H}_2\text{O})_n$  及び  $M^+(\text{H}_2\text{O})_n:\text{Ar}$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) を孤立気相中に生成させた. 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, 光解離分光法により OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの測定を行った. また, 密度汎関数理論(DFT)に基づく理論計算を行い, 安定構造と振動数を求めた.

#### 【結果と考察】

$\text{Cu}^+$  または  $\text{Ag}^+$  と水分子の間の結合は, 主にイオン-双極子間の静電相互作用によるものである.  $\text{Cu}^+$  の水和エネルギーの特異的な挙動は,  $\text{Cu}^+$  の s 軌道と d 軌道の混成を考慮することで説明される[2, 3]. 図 1 に  $\text{Cu}^+$  と  $\text{Ag}^+$  単体の d 軌道, 及び  $M^+(\text{H}_2\text{O})_2$  の安定構造とその HOMO を示す.  $\text{Cu}^+$  の 3d 軌道は, 酸素の孤立電子対との交換反発を避けるために 4s 軌道と混成し, 結合軸に沿った軌道の広がりが  $\text{Cu}^+$  単体のときよりも小さくなっている. すなわち,  $\text{Cu}^+$  の軌道が s-d 混成することで,  $\text{Cu}^+$  と水分子間の静電相互作用が強まる.

s-d 混成の度合いは  $n=1$  よりも  $n=2$  の方が大きく, 静電相互作用がより強くなる. したがって,  $\text{Cu}^+$  は s-d 混成の恩恵を受けることで  $D_1$  よりも  $D_2$  の方が大きくなる. その結果として,  $\text{Cu}^+$  の直線型 2 配位構造は極めて安定となる. 一方,  $\text{Ag}^+$  は  $\text{Cu}^+$  と比べて s-d 混成の度合いが小さいので, 交換反発の大きな減少は期待できない.

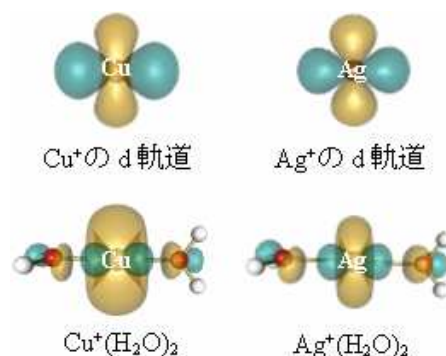


図 1.  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  単体の d 軌道, 及び  $M^+(\text{H}_2\text{O})_2$  の安定構造とその HOMO.

図2に、 $M^+(H_2O)_3$ の赤外スペクトル及びDFT計算により得られた安定構造とその振動スペクトルを示す。 $Cu^+(H_2O)_3$ のスペクトル(図2a)には、水素結合していない(フリー)OH基に由来する $3600\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ の領域のバンドに加え、水素結合したOH基に由来するバンドが $3600\text{ cm}^{-1}$ よりも低波数領域に観測される。したがって、直線型2配位構造が核となり、3分子目の水が水素結合を形成した3II(図2d)の存在がうかがえる。しかしながら、フリーOH由来のバンドに対する水素結合OH由来のバンドの強度は、DFT計算から予測される3IIの振動スペクトル(図2d)ほどは強くない。この強度比は、3I(図2c)も共存し、フリーOH由来のバンドの強度に寄与していると考えないと説明できない。したがって、 $Cu^+(H_2O)_3$ のスペクトルからは、3I、3IIの両構造の存在が示唆される。 $Ag^+(H_2O)_3$ のスペクトル(図2a')では、水素結合OH由来のバンドがはるかに強く観測されるため、2配位の3II'(図2d')、あるいは3III'(図2e')が主として存在することが示唆される。

$Cu^+(H_2O)_3 \cdot Ar$ のスペクトル(図2b)には、 $2980\text{ cm}^{-1}$ に水素結合OH由来の強いピークが観測され、3IIが支配的に存在していることがわかる。一方、 $Ag^+(H_2O)_3 \cdot Ar$ のスペクトル(図2b')では、内部エネルギーの低下に伴って、低波数領域の水素結合OH由来のバンドが消失し、フリーOH由来のバンドのみが観測される。この結果は、 $Cu^+(H_2O)_3$ では2配位の3IIが最安定であるのに対して、 $Ag^+(H_2O)_3$ では3配位の3I'が最安定であることを示している。どちらが最安定構造になるかは $M^+$ のs-d混成の度合いで決まると考えられる。s-d混成の強い $Cu^+$ では、直線型2配位構造が極めて安定であり、それを核とした3IIが最安定となる。一方、s-d混成の弱い $Ag^+(H_2O)_3$ においては、直線型2配位構造を核とする3II'の優位性がなくなり、3配位の3I'が最安定になる。

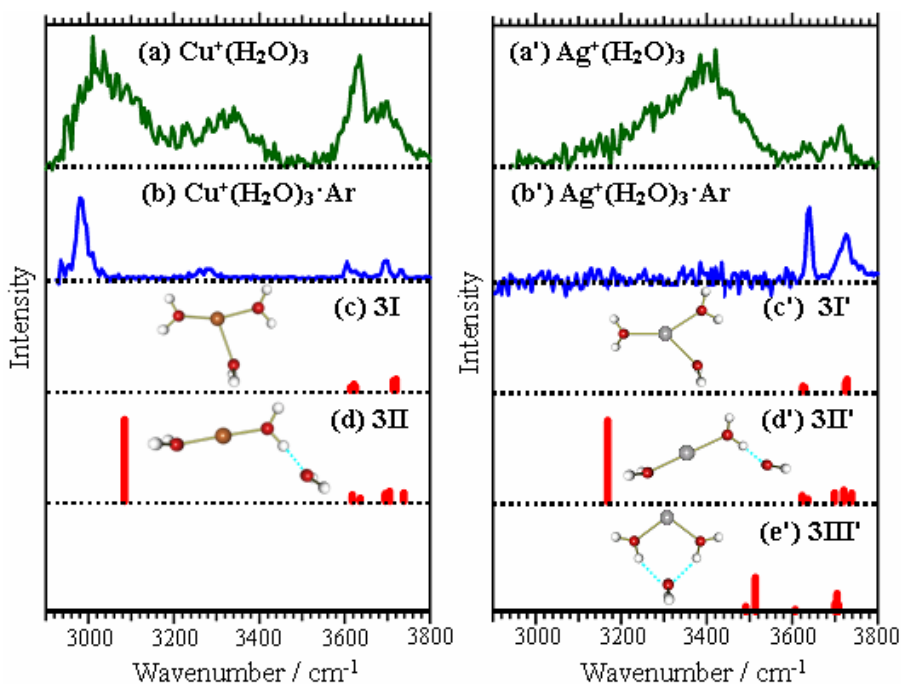


図2.  $M^+(H_2O)_3$ の赤外スペクトル及びDFT計算により得られた安定構造と振動スペクトル。

## 【文献】

1. T. Iino *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* in press.
2. M. Rosi and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.*, 90, 7264 (1989).
3. H. M. Lee *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 123, 074328 (2005).