

赤外光解離分光による $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ の溶媒和構造

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

【序論】

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などが行われ, その溶媒和構造が議論されてきた. 水和銅イオンの結合エネルギー, $D_n[\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}-\text{H}_2\text{O}]$, をみると, D_1 よりも D_2 の方が大きく, D_3 になると大幅に減少する. これは, 溶媒分子との交換反応を避けるために, Cu^+ の3d軌道が4s軌道と混成することにより説明される. この傾向は溶媒分子を H_2O から NH_3 に換えた場合でも同様である. 我々は, $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外分光を行い, 水3分子が Cu^+ に直接配位した(3+0)型よりも, 3分子目が第二溶媒和圏にまわった(2+1)型構造の方が安定であること, さらに, 水分子数を4に増やしても二配位構造が安定であることを示した [1]. また, 溶媒和 Mg^+ については, 溶媒分子が H_2O の場合よりも NH_3 のほうが配位数が大きくなることを報告している [2]. 本研究では NH_3 に溶媒和された場合の Cu^+ イオンの溶媒和構造を調査し, $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と比較した.

【実験と計算】

レーザー蒸発型クラスター源により $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ 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, これらの溶媒和イオンの光解離スペクトルを測定した. また, 密度汎関数理論 (DFT) にもとづいて, 構造最適化と振動スペクトルの計算を行った.

【結果と考察】

図1に $n = 3$ の光解離スペクトル及びDFT計算の結果を示す. 光解離スペクトルには, フリーのNH伸縮振動領域($3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$)のみにバンドが観測され, 水素結合したNHの伸縮振動領域(3300 cm^{-1} 以下)には明瞭なバンドはみられない. このことから, $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ では全ての NH_3 が Cu^+ に直接配位した(3+0)型の3Iが支配的であることがわかった. この結果は, s-d混成により安定化した二配位直線型構造を核として, 水分子間で水素結合を形成した(2+1)型構造が支配的な $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ とは異なる. s-d混成による直線型 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_2$ の安定性にもかかわらず, (2+1)型構造が優勢にならないのは, NH_3 と H_2O の性質の違いに起因すると考えられる. Cu^+-NH_3 間の結合エネルギー($56 \pm 3.6\text{ kcal/mol}$)は $\text{Cu}^+-\text{H}_2\text{O}$ 間の結合エネルギー($35 \pm 3\text{ kcal/mol}$)よりも大きい. つまり NH_3 が直接 Cu^+ に配位したときの安定化は, H_2O の場合よりも大きい. 一方, NH_3 二量体の結合エネルギー($13.2 \pm 0.3\text{ kJ/mol}$)は, H_2O 二量体の結合エネルギー($20.9 \pm 0.4\text{ kJ/mol}$)より小さいので, 溶媒分子間の水素結合形成による安定化は,

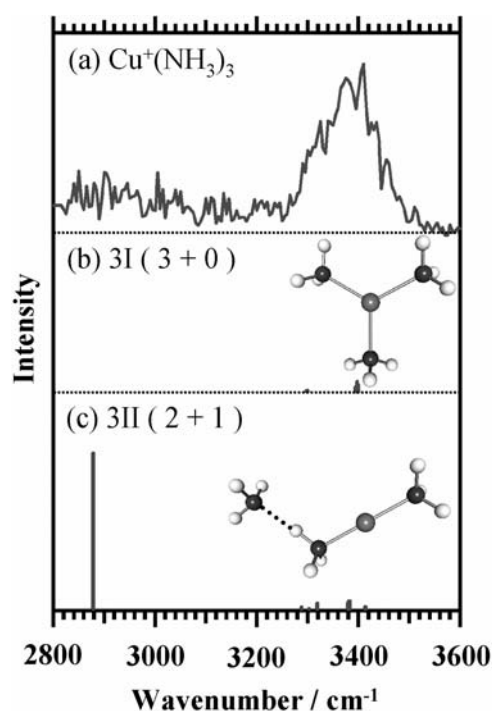


図1. $n = 3$ の光解離スペクトル及びDFT計算による振動スペクトル

$\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ の方が $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ よりも小さいと考えられる。また、図2に示した $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ と $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ の(3+0)型構造を比較すると、 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ の NH_3 3分子が等方的に配置され、 Cu-N 結合長もほぼ等しいのに対して、 $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ では、二配位直線型構造が保存されている。 NH_3 の孤立電子対の数は H_2O よりも少ないので、

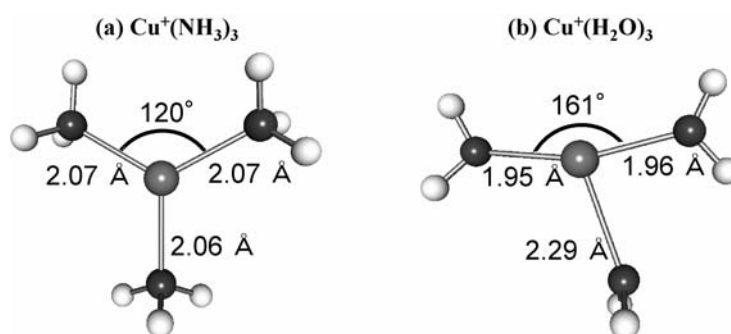


図2. DFT計算により得られた Cu^+NH_3 及び $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ の(3+0)型構造

NH_3 と Cu^+ との交換反発は H_2O の場合に比べ小さく、3分子目の NH_3 は H_2O よりも Cu^+ に接近できる。 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ は、s-d混成による安定化を犠牲にしても溶媒分子間の反発を小さくするために等方的な配位構造をとっている。溶媒分子間の水素結合形成による安定化と、直接配位によるイオン-溶媒間の相互作用による安定化が競合した結果、 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ では、 $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ とは異なり、三配位型構造が優勢になったと考えられる。

図3に示した $n = 4$ の光解離スペクトルには、水素結合したNHの伸縮振動領域に2本のバンド(3100及び2950 cm^{-1})が観測されている。DFT計算の結果と比較することにより、3100 cm^{-1} のバンドを(3+1)型構造の4IIに、2950 cm^{-1} のバンドを(2+2)型構造の4IIIに帰属した。光解離スペクトルにおいて、フリーのNHによるバンドの強度は、水素結合したNHによるバンドの強度と同程度である。このような強度比は、4Iが共存していると考えなければ説明できない。つまり本実験条件下では、(4+0)、(3+1)及び $n = 3$ ではほとんど観測されなかった二配位の(2+2)構造が異性体として共存していることがわかった。

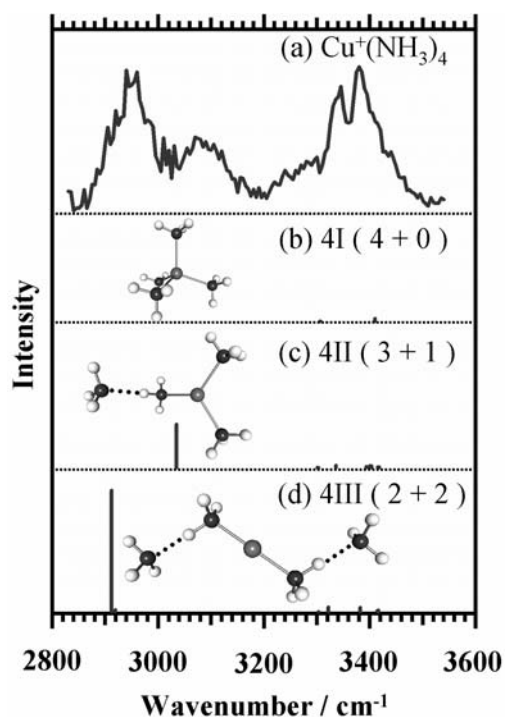


図3. $n = 4$ の光解離スペクトル及びDFT計算による振動スペクトル

$\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ において、溶媒分子が少ないときには、 $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ にはみられない三配位構造や四配位構造が観測されるが、溶媒分子数が多くなると二配位構造を核とした異性体が支配的になっていくことが、 $n > 4$ のスペクトルの解析からわかった。以上の結果から、 n が小さい時に例外はあるものの、溶媒分子が NH_3 になっても Cu^+ のs-d混成により安定化した二配位直線型構造は極めて安定であり、溶媒和の核となることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] T.Iino *et al.* Chem. Phys. Lett. in press.
- [2] K.Ohashi *et al.* Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 264.