

赤外光解離分光によるCu⁺(NH₃)_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

Coordination and solvation structures of the Cu⁺(NH₃)_n ions with $n = 3-8$ are studied by infrared photodissociation spectroscopy in the NH-stretch region with the aid of density functional theory calculations. Hydrogen bonding between NH₃ molecules is absent for $n = 3$, indicating that all NH₃ molecules are bonded directly to Cu⁺ in a tri-coordinated form. The first sign of hydrogen bonding is detected at $n = 4$ through frequency reduction and intensity enhancement of the infrared transitions, implying that at least one NH₃ molecule is placed in the second solvation shell. The spectra of $n = 4$ and 5 suggest the coexistence of multiple isomers, which have different coordination numbers (2, 3, and 4) or different types of hydrogen-bonding configurations. With increasing n , however, the di-coordinated isomer is of growing importance until becoming predominant at $n = 8$. These results signify a strong tendency of Cu⁺ to adopt the twofold linear coordination, as in the case of Cu⁺(H₂O)_n.

【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。我々は、Cu⁺(H₂O)_nの赤外分光を行い、Cu⁺はH₂Oに直接配位された多配位構造よりも、直線型2配位構造を核とした溶媒和構造を好む傾向があることを報告した [1]。また、溶媒和Mg⁺については、溶媒分子がH₂Oの場合よりもNH₃の場合において配位数が大きくなることも報告している [2]。そこで本研究では、Cu⁺(NH₃)_nに着目した[3]。NH₃がCu⁺に直接配位した構造ばかりを取り扱ってきた理論計算の妥当性を検証する。

【実験と計算】レーザー蒸発型クラスター源により Cu⁺(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、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NH伸縮振動領域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、フリーなNHの領域(3300–3500 cm⁻¹)のみに吸収帯が観測され、水素結合したNHの領域(3300 cm⁻¹以下)には明瞭な吸収帯はみられない。このことから、Cu⁺(NH₃)₃では全てのNH₃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直線型2配位構造を核として、H₂O間で水素結合を形成した(2+1)型が支配的なCu⁺(H₂O)₃とは異なる。結合エネルギーの測定からs-d混成による直線型Cu⁺(NH₃)₂の安定性が示されているにもかかわらず、(2+1)型が観測されないのは、NH₃とH₂Oの性質の違いに起因すると考えられ

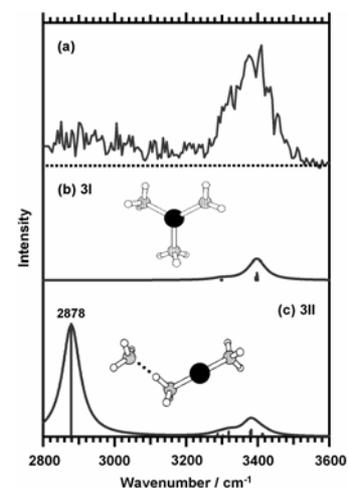


図1. Cu⁺(NH₃)₃の光解離スペクトル及びDFT計算による振動スペクトル

る。

金属イオン-溶媒分子間の相互作用を比べると、 $\text{Cu}^+\text{-NH}_3$ 間の結合エネルギー(237kJmol^{-1})は $\text{Cu}^+\text{-H}_2\text{O}$ 間の結合エネルギー(161kJmol^{-1})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。次に溶媒分子間の相互作用の大きさを推定する。 $\text{NH}_4^+\text{-NH}_3$ の結合エネルギー

(113kJmol^{-1})は $\text{H}_3\text{O}^+\text{-H}_2\text{O}$ の結合エネルギー(132kJmol^{-1})よりも小さい。ゆえに、 NH_3 の方が H_2O よりも溶媒分子間の相互作用が小さいことが考えられる。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配位構造を比較すると、 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ の NH_3 3分子は等方的に配置され、 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、直線型2配位構造が保存されている。つまり $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ においては、s-d混成による安定化よりも直接配位による安定化が優先され、溶媒分子間の反発が最も小さな等方的な配位構造をとっている。溶媒和構造は、溶媒分子間の相互作用と、金属イオン-溶媒間の相互作用の相対的な大きさに敏感に依存するので、 $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ は $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ とは異なる3配位構造をとるものと考えられる。

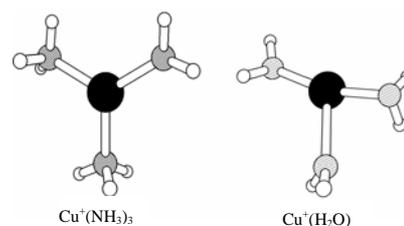


図2. $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_3$ と $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ の3配位構造

図3に $n = 3\text{-}8$ の光解離スペクトルとDFT計算から得られた2配位構造の振動スペクトルを示す。 $n \geq 4$ の光解離スペクトルには水素結合したNHの領域に明らかな吸収帯が観測されている。その中で、 $n = 8$ の光解離スペクトルのパターンは、他のサイズに比べ非常に単純である。このことから、 $n = 8$ では対称性の高い構造のみが存在していることが示唆される。2配位構造を核とした構造を仮定すると、 NH_3 6分子で第2溶媒和圏が満たされる。その構造についての振動スペクトルは、光解離スペクトルと極めてよく一致する。このことから $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_8$ では直線型2配位構造が支配的であると結論した。

一方で $n = 4, 5$ において観測された吸収帯は2配位構造のみでは説明できない。つまり3配位以上の多配位構造の異性体の存在が示唆される。しかしながら、さらに大きなサイズである $n = 6, 7$ のスペクトルは、 $n = 7$ の 3300cm^{-1} 付近の弱いバンドを除くと、計算された振動スペクトルと概ね一致している。これらの結果をまとめると、 $n = 4$ の光解離スペクトルで始めて観測された2配位構造を核とした構造は、溶媒分子の数が増えていくにつれ、その重要性を増していき、 $n = 8$ に至って支配的な溶媒和構造となることが明らかとなった。

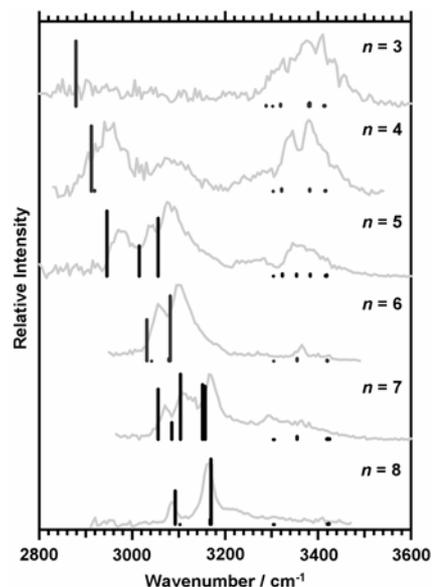


図3. $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_{3-8}$ の光解離スペクトル及び2配位構造の振動スペクトル

【参考文献】

- [1] T. Iino *et al.* Chem. Phys. Lett., 2006, **427**, 24 ; J. Chem. Phys., in press.
- [2] K. Ohashi *et al.* Chem. Phys. Lett., 2004, **393**, 264.
- [3] K. Inoue *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys., submitted.