

白金一シアン化物 PtCN のマイクロ波分光

(静岡大理) 岡林恵美, 岡林利明, 谷本光敏

【序論】遷移金属化合物はその d 電子により典型元素化合物には見られない特異な性質を示し、さまざまな分野で必要不可欠な機能性材料として利用されている。例えば、半導体電極やエレクトロニクスデバイス、自動車排ガス処理における有害ガス (CO, NO_x etc.) の除去触媒などがその代表例としてあげられる。特に触媒としての利用価値は高く、有機工業化学において遷移金属触媒は石炭、天然ガス等石油代替資源から種々の化学原料を合成するのに不可欠なものである。中でも工業規模でシアン化水素 HCN を合成する Andrussov 法をはじめとして、触媒金属表面における CN 結合形成反応は、有機工業化学の中心となる反応のひとつであり、近年金属表面上の CN 結合の振舞いに対する理論計算による研究が盛んに行われている¹。しかしながら、この反応の最も基本的なユニットである金属一シアン化物 MCN に関する研究はあまり報告されておらず、実験的な情報がほとんど得られていない。触媒反応機構を正確に理解する上で、反応のゼロ次モデルを与える MCN の物理化学的性質を明らかにすることは非常に重要である。本研究では触媒として最も代表的な金属の一つである白金の一シアン化物 PtCN をスパッタリング反応により生成し、その回転遷移を観測することで分子構造等に関する知見を得たので報告する。

【実験】実験には通常の光源変調型マイクロ波分光器を用いた。セル内の陰極上にスパッタリングターゲットとなる Pt 板を置き、そこへ Ar/CH₃CN 混合ガスを流しながら放電してスパッタリング反応を起こすことで PtCN を生成した。PtCN の ¹³C, ¹⁵N 同位体種の観測には、同位体濃縮した CH₃¹³CN, CH₃C¹⁵N を用いた。最適生成条件は Ar 4mTorr, CH₃CN 1mTorr, セル温度 -120 °C であった。

【結果】PtCN の電子基底状態は ²Π_{3/2} または ²Δ_{5/2} であると予想されるが、これまでに PtCN の研究は理論・実験とも報告されておらず分子構造に関する情報が全く無い。そこで PtCN の回転定数を PtCO の B₀ = 3320 MHz に近いと仮定し、238-245 GHz の範囲で検出を試みた。その結果、244 GHz 付近で Pt の同位体存在率 (¹⁹⁴Pt 33%, ¹⁹⁵Pt 34%, ¹⁹⁶Pt 25%) に強度比が対応する 3 本の吸収線群を検出した。これを PtCN J = 37.5-36.5 遷移と仮定し J = 36.5-35.5 遷移を探したところ、予想どおりの位置にスペクトル線を観測することができた。

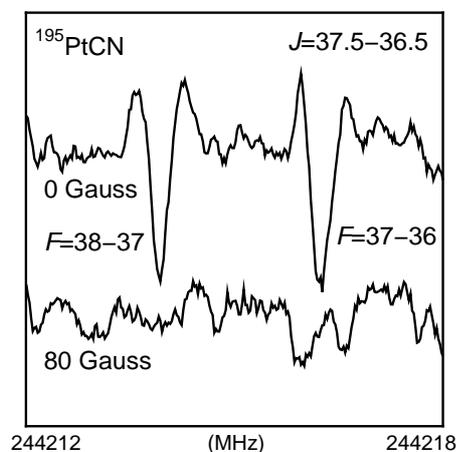


図 1: ¹⁹⁵PtCN J=37.5-36.5 回転遷移

本研究では電子状態決定のための情報を与える Λ 型二重項分裂は観測されなかったが、 $^{195}\text{PtCN}$ の回転遷移には ^{195}Pt 核の核スピン $I=1/2$ による超微細分裂が観測された。図 1 に $^{195}\text{PtCN}$ $J = 37.5-36.5$ 回転遷移を示す。

【考察】

分子構造：得られた遷移周波数を各同位体種ごとに Hund's case(c) のハミルトニアンで最小二乗法解析し、回転定数から分子構造を決定した。関連する分子の結合距離とともに表 1 に示す。PtCN の $r_m^{(2)}$ (PtC) は 1.900 \AA となり、PtCO、PtC に

表 1: PtCN および関連分子の結合距離 (\AA)

Molecule		$r(\text{PtC})$	$r(\text{CN})$
PtCN	r_0	1.90108 (18)	1.16081 (28)
	$r_m^{(2)}$	1.900042(37)	1.160717(22)
PtCO ²	$r_m^{(2)}$	1.76039	
PtC ³	r_e	1.682	

比べ $0.15 - 0.2 \text{ \AA}$ ほど長い。このことから PtCO では Pt の d 電子が CO の π^* 空軌道へ流れる π 逆供与結合により PtC 結合の多重結合性が大きくなるのに対し、PtCN では逆供与結合性の寄与は小さく多重結合性は低いことが示唆される。また回転定数 B_0 と遠心力ひずみ定数 D_0 から PtCN の ν_3 (PtC str.) 振動数を見積もると 506 cm^{-1} となり、PtCO の 600 cm^{-1} よりも 100 cm^{-1} ほど小さい。これは先に述べた PtCN の逆供与結合性の低下により、PtC 結合が伸縮しやすくなっていることで説明できる。

軌道の 5d 性：超微細定数 h_Ω から PtCN の不對電子軌道への 5d(Pt) 電子軌道の寄与 $C_{5d}\cdot P(\text{Pt})$ を見積もった (表 2)。PtCN の電子基底状態を $^2\Delta_{5/2}$ と仮定すると $C_{5d}\cdot P(\text{Pt}) = 1307 \text{ MHz}$ となり、Pt 原子の超微細定数 1475 MHz とかなり近い値が得られる。この結果は $^2\Delta$ 電子状態の電子配置は $\sigma^2\pi^4\delta^3$ で、不對電子が Pt 原子上の δ 軌道に存在するという事実と矛盾しない。しかし電子基底状態を $^2\Pi_{3/2}$ と仮定すると、 $C_{5d}\cdot P(\text{Pt}) = 3956 \text{ MHz}$ となり Pt 原子の値の 3 倍近く大きくなる。このことから PtCN の電子基底状態は $^2\Delta_{5/2}$ である可能性が高いと考えられ、これは Λ 型二重項分裂が観測されないことを定性的に支持する。またこの仮定のもとでの不對電子軌道への 5d(Pt) 軌道の寄与は約 90% と見積もられる。

表 2: Pt 5d 電子の PtCN 分子軌道への寄与

	PtCN		PtCl ⁴	Pt ⁵
	$^2\Delta_{5/2}?$	$^2\Pi_{3/2}?$	$^2\Pi_{3/2}$	
Config.	$\sigma^2\pi^4\delta^3$	$\sigma^2\pi^3\delta^4$	$\sigma^2\pi^3\delta^4$	
h_Ω (MHz)	2230	4521	625	
$C_{5d}\cdot P(\text{Pt})$ (MHz)	1307	3956	545	1475

¹ For example: P. Crawford and P. Hu, *JCP*, **126**, 194706 (2007), ² C. J. Evans and M. C. L. Gerry, *JPC A*, **105**, 9659 (2001), ³ T. C. Steimle et al., *JCP*, **103**, 1767 (1995), ⁴ 蔵原卓 他, 第 7 回分子分光研究会 2007, ⁵ J. R. Morton et al., *J. Magn. Reson.*, **30**, 577(1978).