

3P007

遷移金属-ニトロシルの赤外ダイオードレーザー分光

○大槻光彦¹、S. Civis²、中島基¹、副島武夫¹、池田誠規¹、原田賢介¹、田中桂一¹
九大院理¹、ヘイロフスキー物理化学研究所²

○M. Ohtsuki¹、S. Civis²、M. Nakashima¹、T. Soejima¹、S. Ikeda¹、K. Harada¹、K. Tanaka¹
Kyushu University¹、J- Heylovsky Institute²

【序論】

遷移金属は触媒として用いられ、また生体内においてはさまざまな配位子が結合した化合物として存在し、ヘモグロビンや様々な酵素反応の活性中心としての役割を果たしている。また一酸化窒素(NO)は生体内ではアルギニンと酸素から生合成され、ミトコンドリア内部やその他の器官において神経伝達物質としての一翼を担っている。遷移金属と一酸化窒素が生体内において化合したとき、どのような構造をとるのかということは、生体内における反応の重要なヒントとなると考えられ、分光学はもとより生化学の観点からも興味を持たれる。

COおよびNOと遷移金属(Co,Feなど)との1対1錯体は、固相中および気相中で観測されている。Andrewsら^[1]は遷移金属のLaser-ablationとArおよびNe-matrix単離法を組み合わせて、FeNOおよびCoNOのNO伸縮振動を観測している。この実験では、FeNOのNO伸縮振動はNe-matrix中では 1766.0 cm^{-1} 、Ar-matrix中では 1748.9 cm^{-1} に観測されている。またDFT計算より、電子基底状態を ${}^2\Delta_i$ と推定している。CoNOのNO伸縮振動は、Ne-matrix中では 1794.2 cm^{-1} 、Ar-matrix中では 1761.0 cm^{-1} に観測されている。またDFT計算より電子基底状態を ${}^1\Sigma$ と推定している。

これらの1:1錯体の気相中における観測も行われている。池田は^[2]Co(CO)₃(NO)とFe(CO)₂(NO)₂を光解離前駆体として、Ar-Fエキシマーレーザーを用いた光解離法によりCoNOおよびFeNOを生成し、NO伸縮振動をダイオードレーザー分光によって観測した。CoNO分子は観測が $1775\text{ cm}^{-1}\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の領域で行われ、NO伸縮振動の基本音および ν_2 、 ν_3 、 $2\nu_2$ 振動励起状態からのホットバンドが帰属されている。CoNO分子の基底状態および振動励起状態のミリ波スペクトルと同時解析を行いNO伸縮振動の基本音の振動数および回転定数を $1796.22352(27)\text{ cm}^{-1}$ 、 $4669.7578(33)\text{ MHz}$ と決定した。

FeNO分子は観測が $1750\text{ cm}^{-1}\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ の領域で行われ、FeNO分子のNO伸縮振動の基本音及び ν_2 振動励起状態からのホットバンドが帰属されている。FeNO分子の電子基底状態は ${}^2\Delta_i$ であるので、基底状態は $\Omega = 3/2$ と $\Omega = 5/2$ に分裂しており、それぞれについて ν_1 基本音の振動数と回転定数を、 $\Omega = 3/2$ では $1767.26093(38)\text{ cm}^{-1}$ 、 $4610.17754(93)\text{ MHz}$ 、 $\Omega = 5/2$ では 1758.5237 cm^{-1} 、 $4605.9948(26)\text{ MHz}$ と報告している。

【実験・考察】

Co(CO)₃(NO)の光解離生成物である Co(CO)(NO)の観測を試みた。Co(CO)(NO)は Andrews ら^[3]によって Ar-matrix 中で観測が行われており、1767.9cm⁻¹にNO伸縮振動のスペクトルが検出された。またDFT計算の結果から分子構造及び電子状態を¹A'と推定している。Co(CO)(NO)を観測するために、エキシマーレーザーのエネルギーと解離エネルギーの関係について検討した。Ar-F、Kr-F、Xe-Fの3種類のエキシマーレーザーの波

長からそれぞれ6.4eV、5.0eV、3.5eVと見積もられ、またNOおよびCOとCo原子の結合エネルギーはそれぞれ1.42±1.0eV(Co-CO)、1.89±1.0eV(Co-NO)と見積もられている。これらのことより、Ar-Fでは光解離がCoNOまで進行するので適していないことが分かった。またKr-FとXe-Fの2つを用いる場合、Co(CO)(NO)も十分に生成する可能性があるということが分かった。そこで実験では、よりエネルギーの低いKr-FやXe-Fを用いたエキシマーレーザー光解離を用いることにした。まずKr-Fエキシマーレーザーを用いた場合にはCoNOのスペクトルが検出された。観測されたスペクトルをFig-1に示す。この観測により v_1 の基本音のP(32)を新しく帰属した。またXe-Fエキシマーレーザーまでエネルギーを落として観測を行った結果、CoNOのシグナルは検出できなかった。これはCo(CO)₃(NO)をCoNOまで光解離させるエネルギーが十分ではないということの意味しており、最初の予想とほぼ一致した。しかしCo(CO)(NO)のスペクトルと思われるシグナルが非常に弱かったため、Co(CO)(NO)のシグナルを帰属するにはできなかった。次にFeNOの v_3 および $2v_2$ ホットバンドの観測を行った。FeNOの検出にはAr-Fエキシマーレーザーによる光解離が適している。観測されたスペクトルをFig-2に示す。強度が非常に強いシグナルは、 v_1 バンドと帰属された。他の未帰属のシグナルについても帰属を検討中である。

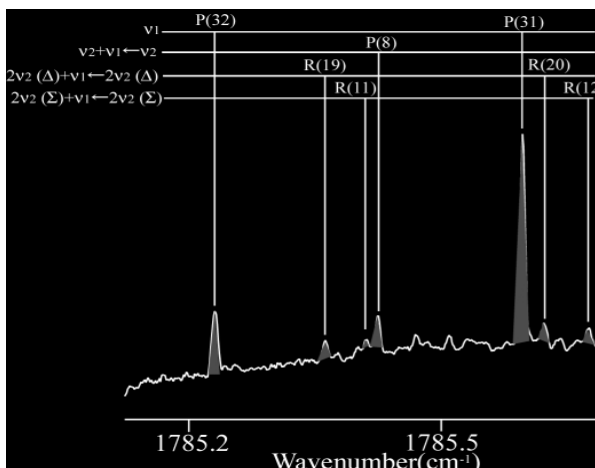


Fig-1. 観測されたCoNOの赤外スペクトル^[2]

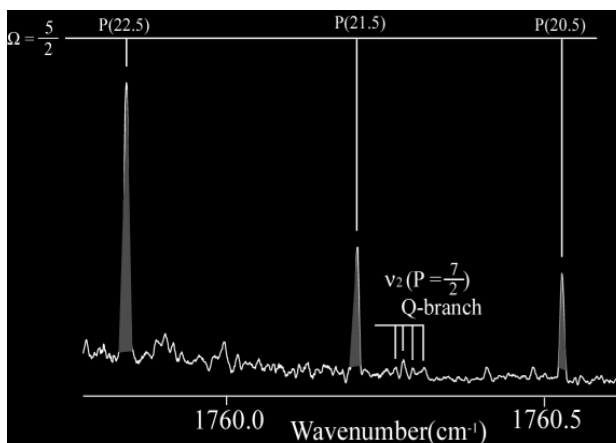


Fig-2. 観測されたFeNOの赤外スペクトル^[2]

[1] M. Zhou, and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3915, (2000)

[2] S. Ikeda, 博士論文

[3] X. Wang, and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4403, (2001)