

3P014

マイクロ波分光を用いた Pd を含む短寿命分子種の研究

(静岡大理) 喜瀬 勇太・岡林恵美・岡林利明

【序】遷移金属を含む分子種はその d 電子の影響により、他の典型元素のみからなる分子種には見られない様々な特異な性質を示す。このうち、特に触媒としての性質は利用価値が高く、例えば Ni, Pd, Pt が属する 10 族金属は、有機工業化学において石油代替資源から種々の化学原料を合成する際の触媒、燃料電池触媒、自動車排気ガス浄化用の三元触媒などとして広く利用されている。この様な触媒表面での反応を理解するための一つの手段として、一金属一配位子からなる $M-X$ 分子の分光学的研究がある。それらの中でも金属一ハロゲン化物 $MX(X=F, Cl, Br, I)$ や金属一水素化物 MH は、金属-非金属間が最も単純な結合である 単結合により構成されている点で興味深い。また金属とシアノ基からなる $M-CN$ も、やはり主として 単結合から構成されている化学種であり、有機物と金属との間の結合を理解するために重要であると考えられている。

我々は以前より、10 族金属の一ハロゲン化物/一シアン化物に注目して研究を行っており、これまでにニッケル化合物 $NiX(X=F, Cl, Br, I)$ [1-4] や白金化合物 $PtX(X=F, Cl, CN)$ [5-7] をマイクロ波分光法を用いて検出し、それらの物理化学的性質を明らかにしてきた。さらに最近、Pt と並んで重要な触媒金属である Pd を含む活性種についても、一シアン化パラジウム $PdCN$ [8] および一フッ化パラジウム PdF [9] について、そのマイクロ波スペクトルを初めて報告した。本研究では、これら二つの Pd 化合物について追加実験を行い、さらに詳しい知見を得たので報告する。

【実験】実験には光源変調型マイクロ波分光器を用いた。その詳細は過去に述べたとおりである [8,9]。PdCN 分子は、約 -120 K に冷却したセル内の電極上に設置した Pd 板から、微量の CH_3CN と 2 mTorr の Ar との混合ガスの直流グロー放電によるスパッタリング反応を用いて生成した。詳しい分子構造を得るために、出発物質として $CH_3^{13}CN$ と $CH_3^{15}N$ を使って $Pd^{13}CN$ と $Pd^{15}N$ のスペクトルも観測した。PdF 分子は、液体窒素温度に冷却したセル内の電極上に設置した Pd 板から、微量の CF_4 と 2 mTorr の Ar との混合ガスの直流グロー放電によるスパッタリング反応を用いて生成した。観測した振動基底状態のスペクトルが十分に強かったため、同位体存在量の多い ^{106}PdF (存在量 27%) と ^{108}PdF (存在量 26%) について第一および第二振動励起状態のスペクトルを観測することができた。

【結果】

PdCN 昨年報告した解析 [8] では、スピン回転相互作用定数 B_0 が正であると仮定して解析を行ったが、電子励起状態との相互作用を考慮したところ B_0 は負になることがわかったため、改めて Hund's case(b) ハミルトニアンを使って解析を行った。最小二乗法により決定した 9 つの同位体種の基底状態における回転定数 B_0 を用いて $r_0, r_s, r_I, r_m^{(1)}, r_m^{(2)}$ 分子構造を決定した。以前報告した Pd 同位体種のみから決定した r_0 構造では、C-N 間距離が 1.174 Å と一般的な金属シアン化物の値より 0.01 Å 以上長い値が得られていた [8] が、 ^{13}C 種・ ^{15}N 種を含めて解析したところ、いずれの分子構造でも C-N 間距離として 1.16 Å という妥当な値が得られた。これは、遷移金属シアン化物の場合、その重心が金属原子の近傍に位置するため、重心から十分離れた N の同位体置換を行わな

いと正しいC-N間距離が得られないことがある、というわれわれの見解[10]を支持している。

また、 ^{105}Pd 原子核に起因する超微細構造について予備的な解析をおこなったところ、フェルミ接触定数 b_F と核四極子結合定数 eQq のみでその分裂パターンをほぼ再現可能であることがわかった。これは不対電子軌道が主にPdの5s軌道からなっており、4d軌道の寄与が小さくsd混成があまり起きていないことを意味している。実際の分裂パターンの一例を図1に示す。

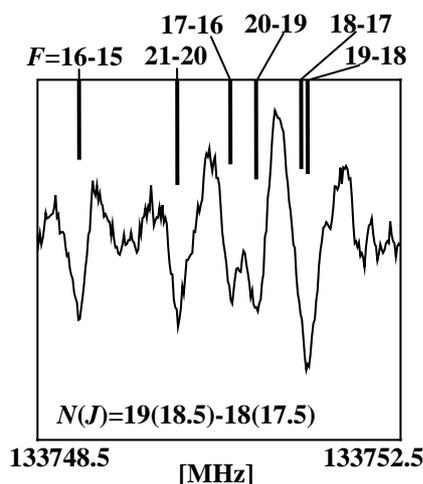


図1: $^{105}\text{PdCN}$ の超微細構造分裂パターン

PdF 春の分子分光研究会で報告した段階では振動基底状態のみの観測であったが、さらに詳しい実験をおこなったところ、同位体存在量の大きい ^{106}PdF (存在量27%)と ^{108}PdF (存在量26%)について、 ≈ 58 MHzに対応する周波数で振動励起状態($\nu=1, 2$)の吸収線を検出した。一例として、観測された ^{106}PdF の振動基底状態および励起状態の回転スペクトルを図2に示す。これら3つの振動状態の回転定数から、平衡核間距離を $r_e(\text{Pd}-\text{F})=1.923$ Åと決定した。また、Morseポテンシャルを仮定して解析すると、Pd-F結合の解離エネルギーは約3.1 eVと見積もられた。現在、 ^{105}Pd 原子核に起因する超微細構造について解析を行っているが、そのパターンはPdCNのものとはかなり異なっており、いまだ帰属にいたっていない。これは、PdCNとPdFでの結合様式の違いに起因するものと考えられる。

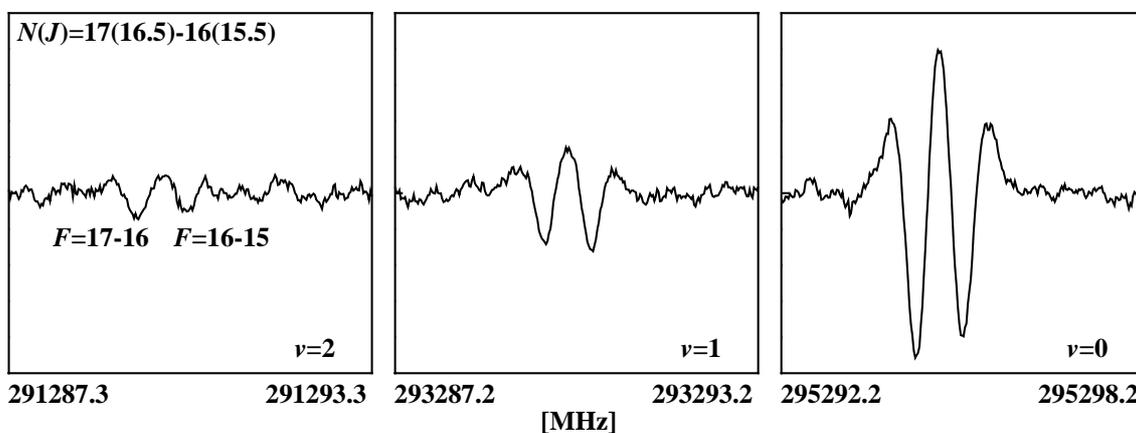


図2: ^{106}PdF の各振動状態における回転スペクトル

- [1] M. Tanimoto, T. Sakamaki, T. Okabayashi, *J. Mol. Spectrosc.*, **207**, 66 (2001).
- [2] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *Astrophys. J.* **551**, L199 (2001).
- [3] E. Yamazaki, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *J. Chem. Phys.*, **121**, 162 (2004).
- [4] T. Miyazawa, E. Y. Okabayashi, F. Koto, M. Tanimoto, T. Okabayashi, *J. Chem. Phys.*, **124**, 224321 (2006).
- [5] 岡林利明, 蔵原卓, 岡林恵美, 谷本光敏, 分子分光研究会 (2009).
- [6] 蔵原卓, 岡林利明, 谷本光敏, 分子分光研究会 (2007).
- [7] E. Y. Okabayashi, T. Okabayashi, T. Furuya, M. Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **492**, 25 (2010).
- [8] 喜瀬勇太, 岡林恵美, 岡林利明, 分子分光研究会 (2009).
- [9] 喜瀬勇太, 岡林恵美, 岡林利明, 分子分光研究会 (2010).
- [10] T. Okabayashi, E. Y. Okabayashi, F. Koto, T. Ishida, M. Tanimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **131**, 11712 (2010).