

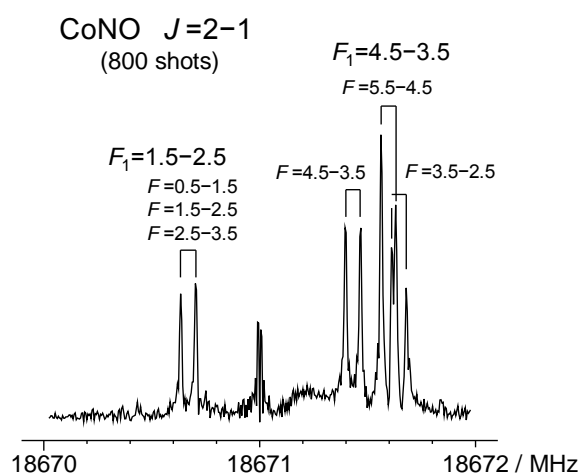
コバルトモノニトロシル CoNO・コバルトモノカルボニル CoCO の フーリエ変換マイクロ波分光

(静岡大理¹・東大院総合²・神奈川大理³) ○岡林利明¹・松本達史¹・小山貴裕²・谷本光敏³

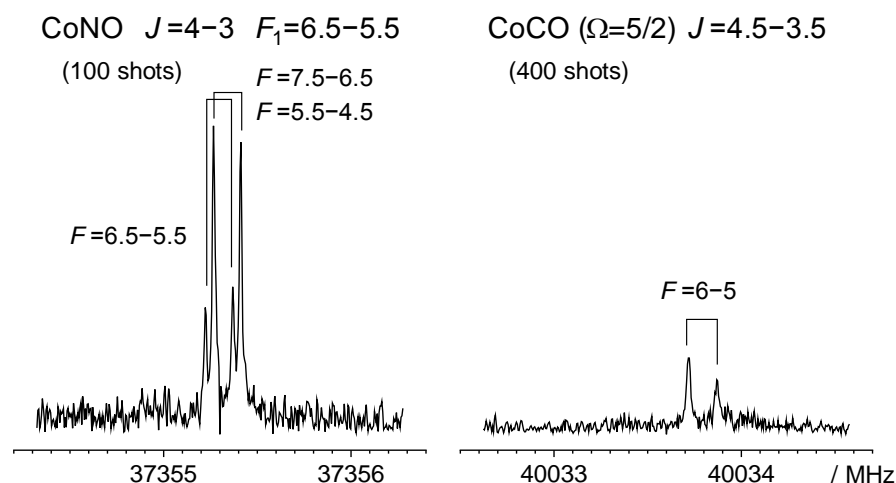
【序】遷移金属モノニトロシル MNO およびモノカルボニル MCO は遷移金属 M にニトロシル基 NO およびカルボニル基 CO が一つ配位した分子種である。これらのうち、MCO は金属-配位子間の σ 供与- π 逆供与結合が最も顕著に現れる例として、以前より多くの理論計算のベンチマーク分子となってきた。一方、MNO では上記の効果はやや下がると考えられており、MCO との金属原子上の電子密度などの比較は遷移金属配位子間結合の理解という点で大変興味深い。しかし、これらの化学種は反応性が非常に高く、高分解能分光法による報告は MCO (M=Fe, Co, Ni, Pd, Pt) および MNO (M=Fe, Co) のみしか得られていない。これらのうち、CoNO および CoCO については、田中らのグループがエキシマーレーザーを用いてトリカルボニルニトロシルコバルト $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ の光解離により生成させ、ミリ波分光と赤外ダイオードレーザー分光による詳しい研究を報告している[1,2]。彼らはコバルト核に起因する超微細構造も観測し、コバルト核の核四極子相互作用定数 $eQq(\text{Co})$ 、核スピン-回転相互作用定数 $c_I(\text{Co})$ を決定した。しかし、CoNO で見られるはずの窒素核に起因する超微細分裂の観測には至っていない。本研究では、より高い分解能を持つパルス放電ノズル型フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光器を用いて CoNO および CoCO の観測を行い、得られた窒素核の核四極子定数 $eQq(\text{N})$ から Co-N 結合に関するさらなる知見を得た。

【実験】実験には、静岡大学の FTMW 分光器を用いた。まず、分光器の感度の高い低周波数領域に遷移を持つ CoNO の観測を行った。CoNO は Ar で希釈した $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ の放電分解により生成した。文献[1]の分子定数をもとに、18 GHz 帯に現れる $J=2-1$ 遷移について、その予想周波数付近で 2 MHz 幅ごとに 100 shots ずつ積算しながらラインを探したところ、約 60 MHz の範囲にわたり多くのスペクトル線が観測された。精密測定はスペクトルの強度に応じて積算回数を 400~1200 shots まで増やして S/N 比を改善しながら行った。

得られたスペクトルの一例を図 1 に示す。さらに、28 ($J=3-2$)、37 ($J=4-3$)、46 ($J=5-4$) GHz 帯でも測定を行い、計 65 本のスペクトル線を観測した。最適生成条件は、試料濃度 0.1%、背圧 0.8 atm、放電電圧 1300 V であった。得られた遷移周波数は、既報のミリ波領域のデータ[1]と同時に最小二乗法解析を行った。



続いて、同様の実験条件で CoCO の観測を試みた。CoCO の基底状態は $^2\Delta_{5/2}$ であるので、我々の分光器で観測できるのは $J=3.5-2.5$ (31 GHz 帯) および $J=3.5-2.5$ (40 GHz 帯) のみである。そこで、装置の取り扱いがしやすい 40 GHz 帯で観測



を行ったところ、文献[2]の分子定数からの予想周波数の近くで、CoNO の 15% 程度の強度の CoCO のスペクトル線を観測した(図 2)。CoCO では CoNO と違って超微細成分間の強度差が大きく、数本の低エネルギー準位間遷移のみを観測することができた。出発物質としてオクタカルボニルジコバルト $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いることで生成の改善を試みたが、固体試料(m.p. 52°C)である $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ をうまく系内に導けず、強度は最大でも $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を使った場合の 40% 程度にとどまった。最終的に、31 GHz 帯で 2 本、40 GHz 帯で 3 本のスペクトル線を観測した。

【結果】本研究により、金属モノニトロシルの $eQq(\text{N})$ の値を -0.61 MHz と初めて決定した。この値は NO や $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ より明らかに(絶対値で)小さく、NNO に比較的近い。これは、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ では NO が元の分子の性質をかなり残したまま結合を形成しているが、CoNO では π 逆供与による Co-N 間の多重結合性が強くなり、NNO に似てくるためと考えられる。一方、XNO のよ

Species	$eQq(\text{N})$	Ref.
CoNO	$-0.6079(50)$	本研究
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$	$-1.59(10)$	[3]
NO	$-1.8581(3)$	[4]
NNO	$-0.26758(38)$	[5]
HNO	$0.36(56)$	[6]
CINO	$0.9812(11)$	[7]

うな非直線閉殻ニトロシルでは $eQq_{\text{ad}}(\text{N})$ は正の値をとることが知られており、CoNO 中の NO とは全く異なっている。遷移金属ニトロシルの中には非直線構造をとるものも知られており、今後それらとの比較に興味を持たれる。

本研究では、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ の放電分解による CoNO の生成は、CoCO の生成にくらべ数倍程度優勢であることが分かった。統計的に考えれば CoCO の方が 3 倍程度出来やすいはずであり、超音速ジェット中で衝突が少ないことを考えると、本実験条件下では CO が NO よりも脱離しやすいと考えられる。実際、質量分析法を用いた研究から、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ の Co-N と Co-C 結合エネルギーは、それぞれ 1.89 および 1.42 eV と報告されており[8]、我々の実験結果と矛盾しない。

- [1] A. Sakamoto, M. Hayashi, K. Harada, T. Tanaka, K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **129**, 134303 (2008) 他。
 [2] K. Ikeda, T. Hikida, T. Tanaka, K. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **247**, 167 (2008) 他。
 [3] S. G. Kukolich, M. A. Roehrig, S. T. Haubrich, *J. Chem. Phys.*, **94**, 191 (1991); *ibid.* **94**, 6338 (1991).
 [4] A. H. Saleck, G. Winnewisser, K. M. T. Yamada, *Mol. Phys.*, **76**, 1443 (1992).
 [5] J. M. L. J. Reinartz, W. L. Meerts, A. Dymanus, *Chem. Phys.*, **31**, 19 (1978).
 [6] S. Saito, K. Takagi, *J. Mol. Spectrosc.*, **47**, 99 (1973).
 [7] B. Gatehouse, H. S. P. Müller, N. Heineking, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** 3347 (1995).
 [8] J. Opitz, *Int. J. Mass Spectrom.* **225**, 115 (2003).