

2P012

貨幣金属モノアセチリド(AgCCH, AuCCH)のマイクロ波分光

(静岡大理¹・東京理科大理²・上智大理工³) 久保田裕文¹・岡林利明¹・荒木光典²・久世信彦³

Microwave spectroscopy of coinage metal monoacetylides (AgCCH, AuCCH)

(Shizuoka Univ.¹, Tokyo Univ. of Science², Sophia Univ.³)

Hirofumi Kubota¹, Toshiaki Okabayashi¹, Mitsunori Araki², Nobuhiko Kuze³

【序】金属アセチリドとは、アセチレン結合を含む塩類似炭化物(MCCM, MCCH, MCCR, etc)の総称である。これらは、ホモカップリングやクロスカップリング反応における反応剤や中間体として知られており、例えば銅アセチリドは末端アセチレンと塩化銅からジアセチレンを生成する Glaser 反応や銅アセチリドとハロゲン化アリアルから二置換アルキンを生成する Castro-Stephens カップリングにおいて重要な役割を果たしていると考えられている。金属アセチリドの中で最も簡単な構造を持つものが、金属モノアセチリド MCCH である。一般に MCCH の多くは不安定であり実験的な検出は難しいが、貨幣金属(Cu, Ag, Au)の場合は1価の結合を作る際に閉殻構造をとるため安定性が高く、比較的容易に検出できる可能性がある。2010年に、Sun ら[1]はFTMW 分光法およびミリ波分光法を用いて CuCCH を検出し、その詳しい性質を明らかにした。しかし、AgCCH と AuCCH については実験的にも理論的にもほとんど知られていない。最近、我々はFTMW 分光法およびミリ波分光法を用いて AgCCH と AuCCH を初めて検出し、本年度の分子分光研究会[2]にて報告した。今回、新たにミリ波領域において AgCCH と AuCCH の回転遷移を観測し分子定数を改善した。また、重水素化物 AgCCD, AuCCD についてもFTMW スペクトルを観測した。本講演では先の研究結果と合わせて発表する。

【実験・結果】FTMW 分光法における AgCCH および AuCCH の生成には、パルス放電支援型レーザーアブレーション装置を用いた。両分子は、Nd:YAG レーザーの2倍波(532 nm, 50 mJ/pulse)の照射により気化させた金属原子を、パルス放電プラズマ中で C₂H₂(0.1% in Ar)と反応させることで生成した。金属源としては、AgCCH の生成には銀棒を、AuCCH の生成にはアクリル棒の表面に金箔を貼ったものを用いた。重水素化物の測定には、C₂H₂の代わりに、重水とカルシウムカーバイドの反応により合成した C₂D₂を用いて実験を行った。得られた AuCCH のスペクトル線には、金原子核(I=3/2)に起因する核四極子相互作用による超微細構造が見られた。また、AgCCD および AuCCD のスペクトルには重水素原子核(I=1)に起因する小さな超微細構造も観測された。最終的に 6~38GHz の範囲で ¹⁰⁷AgCCH, ¹⁰⁹AgCCH, および AuCCH のスペクトル線をそれぞれ 6 本、6 本、14 本観測した。AgCCD, AuCCD についても、現在同じ周波数帯で測定を進めている。

また、ミリ波分光法における AgCCH および AuCCH の生成にはスパッタリング法を用い

た。液体窒素で約 -130°C に冷却させたセル内の陰極上に銀板または金板を乗せ、微量の C_2H_2 と Ar 2 mTorr の直流グロー放電により両分子を生成した。実際に観測された AgCCH のスペクトルを図 1 に示す。この領域では、金原子核に起因する超微細構造は観測されなかった。最終的に 133~307 GHz の範囲で $^{107}\text{AgCCH}$, $^{109}\text{AgCCH}$, および AuCCH のスペクトル線をそれぞれ 17 本、17 本、13 本観測した。

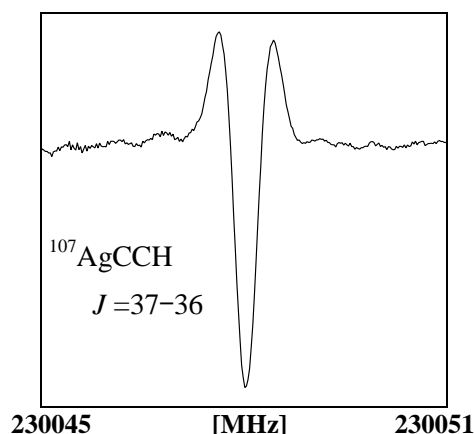


図 1: $^{107}\text{AgCCH}$ の回転スペクトル

【解析・考察】得られた遷移周波数を通常の直線分子のエネルギー式を用いて最小自乗法解析し、分子定数を決定した。現段階では同位体置換種の測定が終わっていないために、他の金属アセチリドの結合距離を適宜引用することで、回転定数から表 1 の r_0 構造を得た。また、二原子分子近似 $(4B_0^3/D_0)^{1/2}$ を用いて M-C 伸縮振動数 ω_3 をおおまかに見積もると AgCCH は 420 cm^{-1} 、 AuCCH は 500 cm^{-1} となった。これらを類似分子 AgCN , AuCN [2]の値と比べると、 ω_3 はどちらも 20 cm^{-1} ほど大きく、M-C 結合距離は $0.01\sim 0.03\text{ \AA}$ ほど短い。これは MCCH の方が MCN よりわずかに M-C 結合がわずかに強いことを意味する。また、 AuCCH の $eQq(\text{Au})$ は AuI [5]と近い値となり、 CuCCH [1]の $eQq(\text{Cu})$ が CuCl [6]の値とほぼ等しいことと対照的であった。現在、より精密な構造決定を行うために重水素化物の観測を行っており、当日はそれを合わせて発表する。

表 1: 類似分子との結合長の比較

	AgCCH	AuCCH	CuCCH	AgCN	AuCN	CuCN
$r_0(\text{M-C})\text{ \AA}$	2.007	1.902	1.818	2.033	1.913	1.832
$r_0(\text{C}\equiv\text{C})\text{ \AA}$	1.225	1.212(fix)	1.212			
$r_0(\text{C-H})\text{ \AA}$	1.058(fix)	1.058(fix)	1.058			
Ref.	This work	This work	[1]	[3]	[3]	[4]

[1] M. Sun, D. T. Halfen, J. Min, B. Harris, D. J. Clouthier, L. M. Ziurys, J. Chem. Phys., **133**, 174301 (2010).

[2] 久保田裕文, 岡林利明, 荒木光典, 久世信彦, 分子分光研究会 (2012).

[3] T. Okabayashi, E. Y. Okabayashi, F. Koto, T. Ishida, M. Tanimoto, J. Am. Chem. Soc., **131**, 11712 (2009).

[4] D. B. Grotjahn, M. A. Brewster, L. M. Ziurys, J. Am. Chem. Soc., **124**, 5859 (2002).

[5] T. Okabayashi, E. Y. Okabayashi, M. Tanimoto, T. Furuya, S. Saito, Chem. Phys. Lett., **422**, 58 (2006).

[6] R. J. Low, T. D. Varberg, J. P. Connelly, A. R. Auty, B. J. Howard, J. M. Brown, J. Mol. Spectrosc., **161**, 499 (1993).