

1P002

AgCN, AuCN のフーリエ変換マイクロ波分光

(静岡大院・理) 久保田裕文・中根綾・岡林利明

Fourier-transform microwave spectroscopy of AgCN and AuCN

(Shizuoka Univ.)

Hirofumi Kubota, Aya Nakane, Toshiaki Okabayashi

【序】遷移金属-配位子間の結合の性質は、配位子の種類だけでなく金属の種類によっても大きく変化する。特に σ 供与- π 逆供与結合は、金属原子の π 逆供与能力により多重結合性が大きく変化的ことから、古くから多くの研究者の興味を引き付けてきた。この変化が最も顕著に現れるのは金属モノカルボニル MCO であり、最近では高分解能分光法を用いた詳しい研究が行われている。しかし、金属シアン化物 MCN や金属モノアセチリド MCCH など、他の σ 供与- π 逆供与系については十分な研究がなされておらず、それらとの比較を通じた結合性の広範囲な理解へと至っていない。結合性の僅かな変化を捉えることのできる指標の1つとして、核四極子相互作用定数 eQq がある。この定数は原子核周りの電荷分布を反映するため、結合の極性の変化などを敏感に捉えることができる。昨年、我々は AgCCH と AuCCH の回転スペクトルを初めて検出し、その詳しい物理化学的性質を明らかにした。そこで得られた $eQq(\text{Au})$ の値をハロゲン化物および水素化物の値と比較すると(図1)、AuCCH の $eQq(\text{Au})$ は AuI の値に近いことがわかった。これは同族金属化合物である CuCCH の $eQq(\text{Cu})$ が CuCl の値に近いことと対照的である。この原因として、我々は金の大きな相対論効果が Au-CCH 間の π 逆供与に影響を与えているためではないかと推論している[1]。

そこで本研究では、MCCH と同様に π 逆供与をもつ系である AgCN と AuCN の超微細構造を観測し、上記の推論の妥当性を検討することとした。

【実験・結果】AgCN および AuCN 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)の照射により気化した金属原子を、パルス放電プラズマ中で HCN(0.1% in Ar) と反応させることで生成した。金属源としては、AgCN の生成には銀棒を、AuCN 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。観測されたスペクトルの一例を図2に示す。AgCN では窒素原子核($I_N=1$)に起因

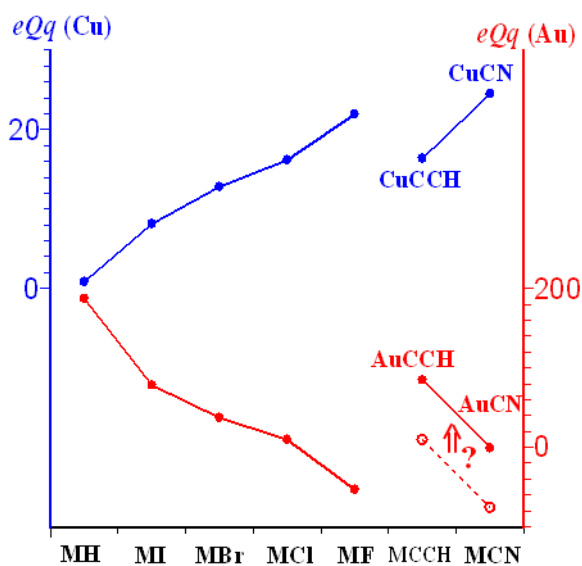


図1: 類似分子との $eQq(\text{M})$ の比較

【実験・結果】AgCN および AuCN 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)の照射により気化した金属原子を、パルス放電プラズマ中で HCN(0.1% in Ar) と反応させることで生成した。金属源としては、AgCN の生成には銀棒を、AuCN 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。観測されたスペクトルの一例を図2に示す。AgCN では窒素原子核($I_N=1$)に起因

する超微細構造が、AuCN では窒素($I_N=1$)と金($I_{Au}=3/2$)の両原子核に起因する超微細構造が観測された。最終的に 6~26 GHz の範囲で $^{107}\text{AgCN}$, $^{109}\text{AgCN}$, および AuCN のスペクトル線をそれぞれ 16 本、16 本、25 本観測した。

【解析・考察】得られた遷移周波数をミリ波分光法のデータ[2]とともに、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。得られた $eQq(\text{Au})$ の値をモノアセチリド、ハロゲン化物、および水素化物の値と比較したところ(図 1)、AuCN は AuCCH よりイオン性の高い結合をもつことが示唆された。同様の傾向は CuCN と CuCCH の間でも見られるが、両金属間で相対論効果によると思われる系統的なずれが存在した。また、類似分子 HCN および XCN(X=ハロゲン)の $eQq(\text{N})$ と結合距離 $r(\text{C}\equiv\text{N})$ の関係をプロットすると(図 3)、HCN 以外は両者の間に直線関係が見られた。これは、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合距離の増加と $|eQq|$ の増加が同じ原因で引き起こされていることを示唆しており、 π 逆供与の大小とも関連していると考えられる。

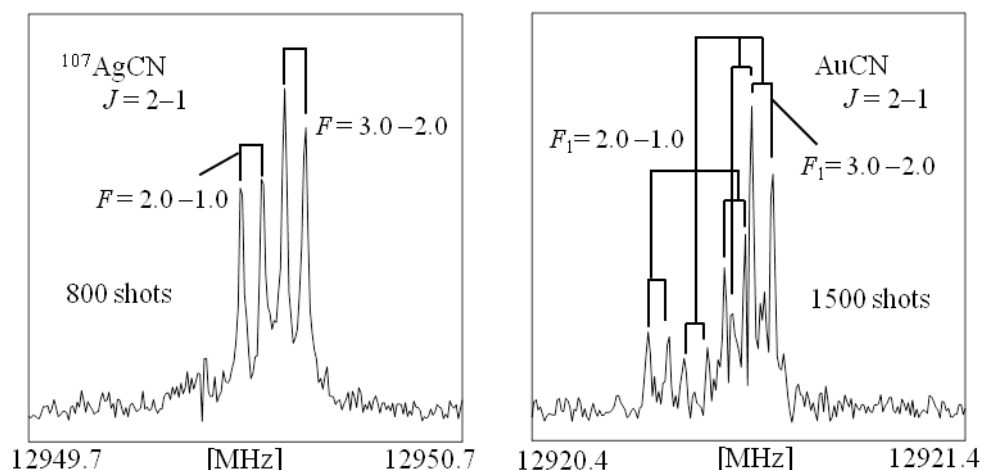


図 2: $^{107}\text{AgCN}$ および AuCN の FTMW スペクトル

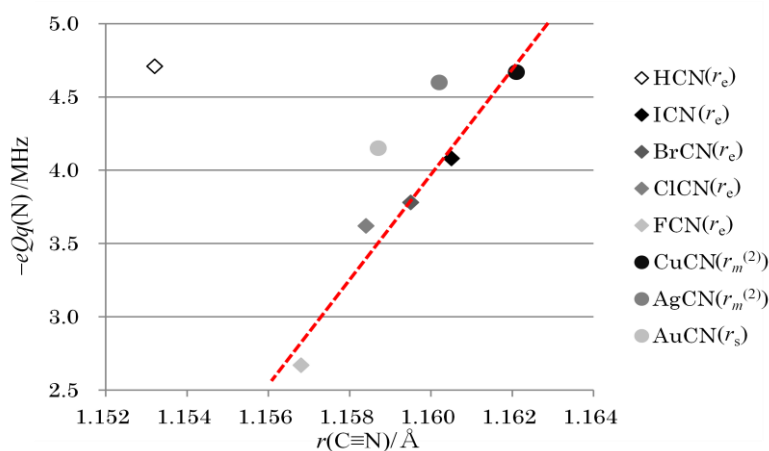


図 3: 結合距離 $r(\text{C}\equiv\text{N})$ と $eQq(\text{N})$ の関係

[1] T. Okabayashi, H. Kubota, M. Araki, and N. Kuze, Chem. Phys. Lett. **577**, 11 (2013)

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