

配位子の運動解析による遷移金属カルボニル錯体の光解離反応の研究

広大院理

○中田裕之, 山崎勝義, 高口博志

Photodissociation study of transition metal carbonyls
by analyzing the motion of ligands○Hiroyuki Nakata, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Photodissociation of a standard homoleptic transition metal carbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and a heteroleptic single-NO transition metal carbonyl, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ were investigated for comparison by using REMPI spectroscopy and ion imaging technique. The motion of photoeliminated ligands was analyzed to probe dynamic structural changes of photoexcited metal carbonyls resulting in ligand losses. The photofragment CO from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ showed isotropic scattering distribution, whose velocity distribution was featureless. On the other hand, photofragment NO from $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ showed characteristic scattering distribution: 1) sharp ring-like radial (velocity) distribution, 2) 4th-Legendre function type angular distribution. Rotational alignment of the NO photofragment was extracted from the angular distribution, indicating that the rotational axis of NO was perpendicular to the Co-N dissociation axis. These results suggest fast photoelimination of the NO ligand through the Co-N-O bent geometry.

【序】 遷移金属カルボニル錯体の紫外・可視領域吸収スペクトルは、中心金属原子の d 軌道の性質を帯びた軌道間の遷移 (d-d 遷移) による弱い吸収帯と、中心金属原子と配位子軌道間の遷移 (電荷移動遷移) による強い吸収帯を示す。(Fig. 1) これらの吸収帯へ分子を光励起すると、いずれの励起状態でも金属 - 配位子結合解離を起こすことが知られており、配位子の光置換反応や C-H 結合活性化反応を

起こす活性中間体の供給手段として利用されている。これらの配位子の光脱離による触媒能の発現は遷移金属錯体の光化学における最も重要なテーマであるが、解離過程における配位子の運動様式についての詳細な理解は得られてない。そこで本研究では、遷移金属カルボニル錯体の光励起直後から配位子解離に至るまでの動的構造変化を明らかにし、解離 (構造) ダイナミクス of 金属・配位子・電子状態依存性を解明するべく研究を進めている。本発表では、代表的なホモレプティック遷移金属カルボニル錯体である $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と NO 配位子をもつヘテロレプティックな $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を対象とした研究について報告する。

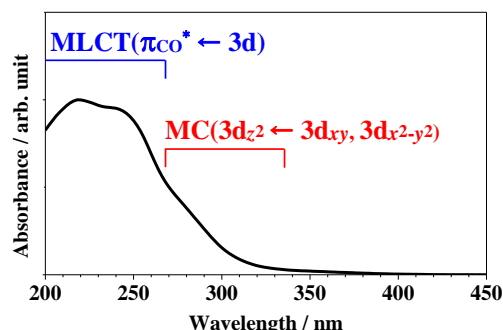


Fig. 1 UV/VIS absorption spectrum of $\text{Fe}(\text{CO})_5$.
MLCT: metal to ligand charge transfer
MC: metal centered

【実験方法】 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ （及び $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ ）の超音速分子線を発生させ、そこへ $\sim 230\text{ nm}$ ($\sim 220\text{ nm}$)のパルスレーザー光を照射した。いずれの金属錯体に対してもフラグメント分子（ CO と NO ）の検出波長領域に吸収帯をもつため、1パルス（時間幅 $\sim 10\text{ ns}$ ）で親分子の解離とフラグメントの

検出を同時に行う 1-color 実験を行った。共鳴多光子イオン化（REMPI）により、状態選択的にイオン化したフラグメントは、Velocity map imaging(VMI)条件の加速電極により前方へ加速され、飛行時間型（TOF）質量選別後、MCP 検出器に衝突する。MCP 検出器と結合した蛍光スクリーンの発光量を、レーザー波長を掃引しながら光電子増倍管で観測することで REMPI スペクトルを得た。またレーザー波長を特定のスペクトル線に固定し、イオンの衝突による蛍光スクリーン上の輝点の分布を CCD カメラで観測することで、状態選別散乱分布画像を得た。

【結果・考察】 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ から解離した CO フラグメントの散乱分布画像を Fig. 3（左）に示す。散乱分布は振動・回転依存性をもたず、測定した $v=0, 1, J=16, 21, 26, 27, 33$ のいずれの量子状態においても等方的な角度分布とブロードな速度分布を示した。数ピコ秒の間に複数の CO が逐次的に解離することが報告されていることから[1]、各解離段階で生成した CO の散乱分布が重ね合わさった結果、構造をもたない散乱分布が得られたと考えられる。一方で $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ から解離した NO フラグメントは特徴的な散乱分布画像を示した（Fig. 3（右））。リング状の速度分布は、分子内エネルギー再分配の時間スケールに比べて高速の解離過程を示している。また角度分布から NO の回転角運動量の空間分布を解析した結果、回転角運動量ベクトルは Co-N 結合解離軸に対して垂直方向に配向して放出されていることが示された。これらより、光吸収による電荷移動状態への遷移後に Co-N-O 屈曲構造を経由したのち、 NO が短時間のうちに解離する反応機構が示唆された。

【参考文献】

[1] Ph. Wernet, M. Odellius *et al.*, *J. Chem. Phys.* **146**, 211103 (2017).

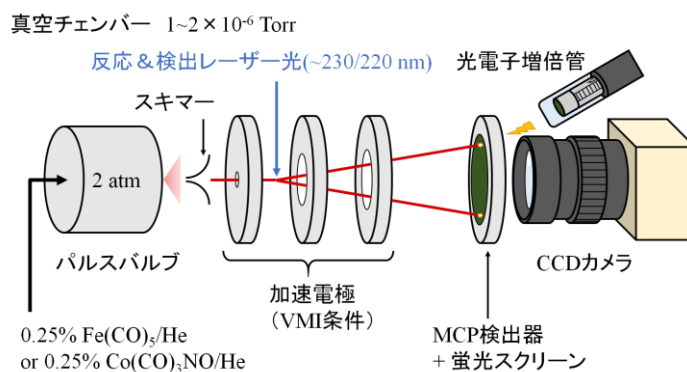


Fig. 2 Experimental apparatus.

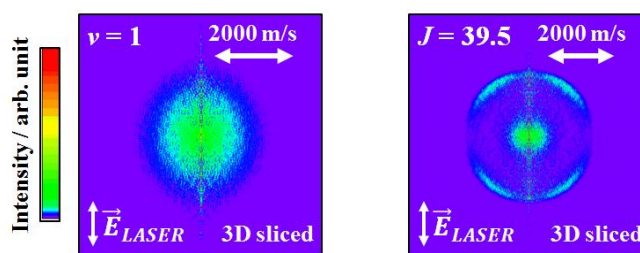


Fig. 3 Scattering images.
Left: $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+, v=1)$ photofragment
Right: $\text{NO}(\text{X}^2\Pi_{3/2}, v=0, J=39.5)$ photofragment