

紫外光励起した遷移金属ニトロシル錯体の配位結合解離経路の分岐

広大院理

○中田裕之, 長森啓悟, 山崎勝義, 高口博志

**Branching of Coordination Bonds Cleavage in
Transition-Metal Nitrosyl Complex Excited by Ultraviolet Light**○Hiroyuki Nakata, Keigo Nagamori, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Photodissociation of $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ has been investigated by REMPI spectroscopy and ion-imaging of NO and CO photofragments under supersonic jet condition. NO and CO photofragments were generated in the $X^2\Pi_{\Omega=1/2,3/2}$ ($v=0, 1; J$) and $X^1\Sigma^+$ ($v=0, 1; J$) states, respectively. A scattering image of the NO ($v=0, J=39.5$) fragment showed bimodal distribution: translationally higher energy (E_t^{High}) component with an anisotropic angular distribution and E_t^{Low} component with a nearly isotropic distribution. The angular anisotropy was ascribed to rotational alignment of the NO fragment, indicating torque via Co-N-O bent geometry in semi-classical picture. A translational distribution of the CO ($v=0, J=36$) fragment displayed a qualitatively same shape with E_t^{Low} distribution of NO. The coincidence indicates that NO with E_t^{Low} and CO are released through an indirect mechanism involving relaxation processes.

【序】

遷移金属錯体 (Transition-metal complex, TMC) は中心金属由来のエネルギー的に接近した複数の電子状態をもつため、光励起後、超高速 (10 fs <) の内部転換や項間交差を引き起こす[1]。一般に配位結合解離エネルギー (100 - 200 kJ/mol) は有機分子の共有結合解離エネルギー (200 - 500 kJ/mol) の半分以下であるため[2]、紫外・可視光励起により電子ダイナミクスを経て多様な配位子が解離しうる。配位子の光解離反応は、TMC の配位子置換や触媒サイクルの開始反応に広く用いられており、解離経路の解明は反応の収率や選択性にかかわる重要な課題である。

遷移金属ニトロシル錯体中の NO 配位子は液相中の多くの反応において解離せず、支持配位子としてはたらくことが経験的に知られている[2]。一方で、気相研究では NO の解離[3]、固相研究では連結異性化[4]が報告されており、解離過程の観点から NO 配位子の性質を理解する必要がある。本研究では、NO とは対照的に光脱離が容易な CO 配位子を含むニトロシル錯体 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を対象とし、支持配位子 NO と光脱離配位子 CO の解離機構の解明・比較を目的とした。

【方法 (実験)】

0.25%に He 希釈した $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を用いて超音速分子線を発生させた。~225 nm 及

び~230 nm のナノ秒パルスレーザー光を分子線に照射して $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を励起し、同一パルスを用いた共鳴多光子イオン化 (REMPI) 法により解離生成した NO と CO フラグメントを状態選択的にイオン化検出した。特定の回転線にレーザー波長を固定し、Velocity Mapping 条件に設定した電極電場により NO^+ , CO^+ イオンを MCP 位置検出器へ衝突させ、蛍光面のイオンヒットの様子を 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。得られた 2 次元射影像に逆 Abel 変換を用いて 3 次元断層像へ変換することで、散乱角度・速度分布を得た。

【結果・考察】

NO Channel

[1+1] REMPI スペクトルより、NO フラグメントは $X^2\Pi_{\Omega=1/2,3/2}$ ($v=0, 1$) 状態の $J \sim 50.5$ 付近まで分布していることがわかった。複数の回転線で散乱分布画像を観測したところ、並進エネルギーの高い成分 (E_t^{High}) と低い成分 (E_t^{Low}) の二成分分布を示した。 E_t^{High} 成分は 4 次の Legendre 多項式 $P_4(\cos\theta)$ 依存性をもつ異方的な角度分布を示し、 E_t^{Low} 成分は等方的な角度分布を示した。 $P_4(\cos\theta)$ 異方性は解離した NO の回転整列で説明でき、NO の反跳速度ベクトル \mathbf{v} と角運動量ベクトル \mathbf{j} の方向相関を表す bipolar moment は、 \mathbf{v} と \mathbf{j} が垂直なフリスビー型の解離を表す、 -0.5 に近い負の値となった。これらの E_t^{High} 成分についての結果は、屈曲 Co-N-O 構造を経由した電子励起状態ポテンシャルエネルギー曲面からの解離を示している。 E_t^{Low} 成分は観測した振動・回転状態に依存せず、等方的な角度分布をもつことから、緩和過程を経由した非直接的な解離機構で生成している。

CO Channel

[2+1] REMPI スペクトルより、CO フラグメントは $X^1\Sigma^+$ ($v=0, 1$) 状態に生成していることがわかった。回転状態は $J=80$ 付近まで分布しており、最大で有効エネルギーの約 40% が CO の回転に分配されていた。CO ($v=0, J=36$) フラグメントの E_t 分布は、定性的には NO の E_t^{Low} 分布に一致しており、NO と同様に緩和過程を経由した機構で解離が進行していることが示唆された。しかし、角度分布の異方性 ($\beta=0.5$) や高回転励起は、CO と NO の解離機構の違いを反映していると考えられる。

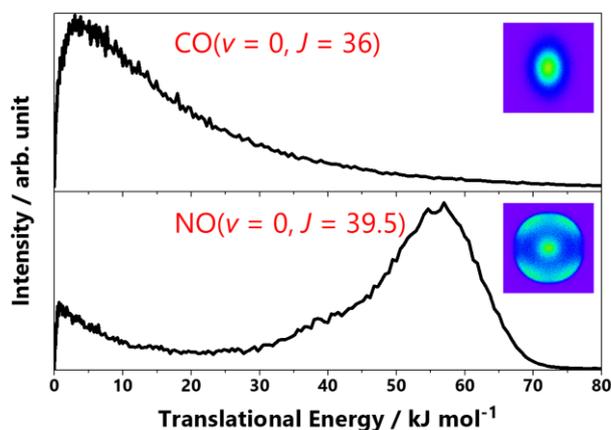


Fig. Scattering images and translational energy distributions of NO and CO photofragments.

【参考文献】

- [1] M. Chergui, *Acc. Chem. Res.* **48**, 801 (2015).
- [2] J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry* (University Science Books, Sausalito, Calif., 2010).
- [3] H. Nakata, K. Nagamori, K. Yamasaki, H. Kohguchi, *Chem. Phys. Lett.* **707**, 150 (2018).
- [4] G. Gallé, M. Nicoul, T. Woike, D. Schaniel, E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **552**, 64 (2012).