

(九大院理)○中島基、池田誠規、田中桂一、田中武彦

【序】遷移金属に一酸化炭素が配位した金属カルボニルは、一酸化炭素を用いる有機合成反応の触媒として使用されるため、反応中間体として注目される。それらの分子構造及び電子状態を知ることは反応性等の物性の研究に重要である。理論計算によると Co(CO)₂ ラジカルは、電子基底状態が ²A₁ で、対称性が C_{2v} (∠CCoC = 171.9°, ∠CoCO = 178.9°) であると報告されており¹⁾、擬似直線分子であると考えられる。

これまでに室温における光解離セルを用いた赤外ダイオードレーザー分光により、 ν_3 バンド及びそのホットバンドを観測したが、スペクトル線が混んでいて帰属が確定できなかった。そこで今回は超音速ジェットセルを用いて極低温に冷却し、スペクトルの単純化を目指した。

【実験】今回は多重反射光学系を組み込んだジェットセルを用いた。親分子 Co(CO)₃NO を 0.5~1.0% 添加した Ar ガスをパルスノズルより押し圧約 7~9 atm、繰り返し周波数 50 Hz で真空槽内に噴き出した。この超音速自由噴流に KrF (248 nm) エキシマーレーザーを出力 70-100 mJ で照射し、光解離反応によって Co(CO)₂ ラジカルを生成した。赤外ダイオードレーザーを Perry 型多重反射光学系で 10 往復させた後、InSb 検出器によって生成したラジカルの過渡吸収を検出し、時間分解積算を行った。

【結果】1953~1957 cm⁻¹ の範囲で測定した結果、 ν_3 バンドの *Q*-branch 及び *P*、*R*-branch が観測された。*Q*-branch を図 1 に、*R*-branch を図 2 示す。回転定数 *B* の約 4 倍の間隔で現れるスペクトルが 2 組観測された。この 2 組は (*J*-1/2) が偶数、奇数のシリーズであり、それぞれ *e-e* パリティ間、*f-f* パリティ間の遷移にあたる。これは 2 つの等価な ¹²C 及び ¹⁶O 核のスピンのゼロであり Bose-Einstein 統計に従うためである。このことからラジカルは縮重した電子状態をもつと考えられる。また、*A*-type doubling によるエネルギー準位の分裂幅が小さく、*R*-branch が *J* = 2.5 から観測されたことから電子基底状態が Δ 状態であることが分かった。また、² Δ 状態のスピンの副準位は $\Omega = 5/2$ または $\Omega = 3/2$ であるが、今回観測されたのは $\Omega = 5/2$ からの ν_3 基本音である。ちなみに、 $\Omega = 3/2$ 準位のほうが $\Omega = 5/2$ 準位よりも $|2A| \approx 1000$ cm⁻¹ だけ高いエネルギーを持つ。室温下の実験で得られたスペクトルを含めて帰属したスペクトルを最小自乗解析し分子定数を決定した(表 1)。 ν_3 基本音に加えて、OCCoCO 骨格変角振動 ($\nu_7 \approx 100$ cm⁻¹) の励起状態からのホットバンド $\nu_3 + \nu_7 \leftarrow \nu_7$ 、 $\nu_3 + 2\nu_7 \leftarrow 2\nu_7$ が帰属された。 ν_7 は縮重した振動であり、これらのバンドはそれぞれ 2 本組、3 本組として観測された。この分裂は振電相互作用によるもので、 ν_7 (*l* = ±1) 状態の *P* = 7/2、3/2 の 2 つの副準位及び $2\nu_7$ (*l* = 0, ±2) 状態の *P* = 9/2、5/2、1/2 の 3 つの副準位に対応している。ただし、*P* = $\Omega + l$ である。 $\nu_3 + \nu_7 \leftarrow \nu_7$

および $\nu_3 + 2\nu_7 \leftarrow 2\nu_7$ バンドの解析により分子定数を得た。以上の結果は $\text{Co}(\text{CO})_2$ ラジカルが直線の平均構造をもつ分子であることを示しており、平衡構造が折れ曲がり型であることを示す直接的な証拠は得られていない。 $\text{Co}(\text{CO})_2$ ラジカルが直線か擬似直線分子かを確定するには ν_7 および $2\nu_7$ の振動数を測定し、ポテンシャルの形状を知る必要がある。

図1には $\text{Co}(\text{CO})_2$ とは別のシリーズが観測された。これは $\text{Co}(\text{CO})\text{NO}$ であると考えられ、現在、測定を進めている。

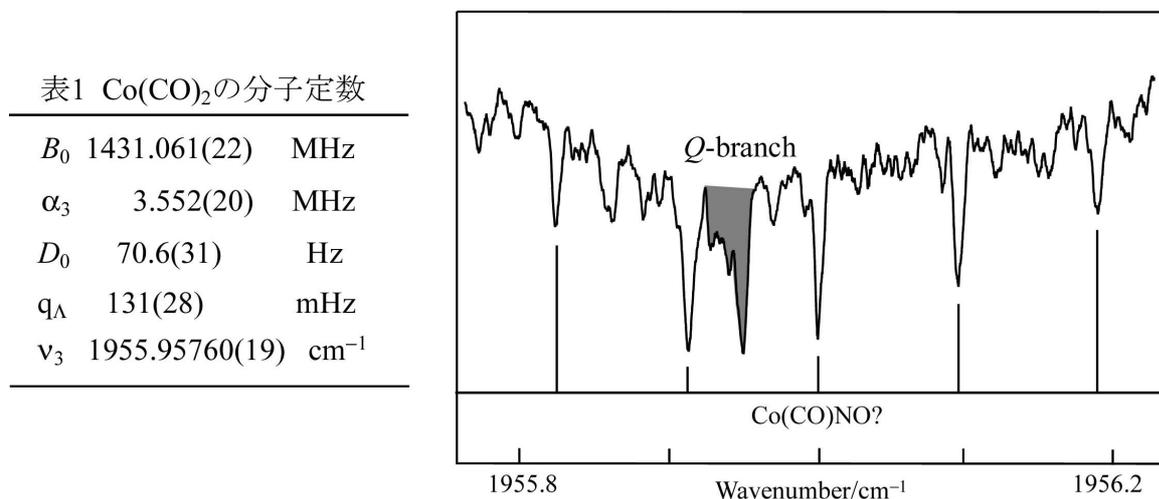


図1 $\text{Co}(\text{CO})_2$ ラジカル の Q -branch

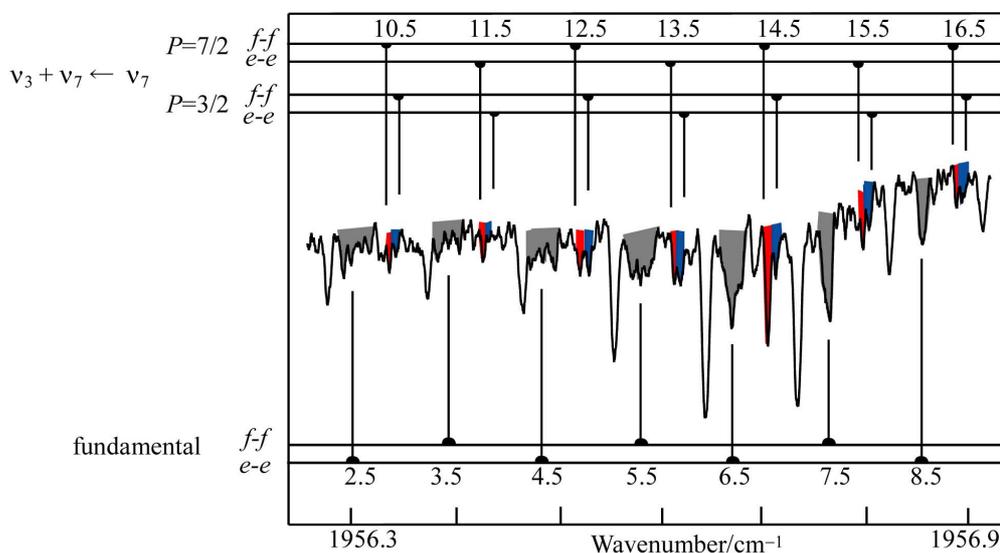


図2 $\text{Co}(\text{CO})_2$ ラジカル の R -branch

1) M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 102, 10250 (1998)