

10 族金属モノカルボニル(NiCO, PdCO, PtCO)のマイクロ波分光

(静岡大理) ○山崎恵美、岡林利明、谷本光敏

【序論】

遷移金属化合物は典型元素化合物には見られないような物性を示し、さまざまな分野で必要不可欠な機能性材料として利用されている。特に自動車排ガスまたはゴミ処理施設における有害ガス(CO, NO_x 等)除去用触媒などへの利用はその性能が直接環境問題につながるため、触媒金属表面での反応について多くの研究が行われている。現在までに、このような触媒反応に対する知見を得るために *ab initio* 計算が行われているが、そのプロトタイプとも言うべき遷移金属モノカルボニル MCO や遷移金属モノニトロシル MNO については実験的な情報がほとんど得られていない。触媒反応機構を正確に予測するためには、金属表面における反応だけでなく他の分子との相互作用が無い状態、つまり気相において十分に正しい構造予測ができていないか実験値と比較することが重要である。本研究ではスパッタリング反応により生成した 10 族金属モノカルボニル(NiCO, PdCO, PtCO)のスペクトルをマイクロ波分光により観測し、分子定数等物理化学的性質に関する知見を得たので報告する。

【実験】

実験には通常の光源変調型マイクロ波分光器を用いた。セル内の陰極上にスパッタリングターゲットとなる遷移金属板(Ni, Pd, Pt)を置き、そこへ Ar/CO 混合ガスを流しながら放電してスパッタリング反応を起こすことで NiCO, PdCO, PtCO を生成した。最適条件は Ar:CO=4:1、全圧 5mTorr 程度であった。

【結果】

PtCO, PdCO

FTMW で報告されている分子定数¹⁾²⁾を元に PtCO および PdCO の振動基底状態における回転遷移周波数を予想し観測を行ったところ、ほぼ予想通りの位置に吸収線を観測することができた。252GHz 付近で観測した ¹⁹⁴PtCO の $\nu=0, J=38-37$ 回転遷移を Fig.1 に示す。積算 100 回で十分 S/N 比の大きいスペクトルを得ることができた。またこのスペクトルの周辺で振動励起状態の回転遷移を探したところ、約 660MHz 上に PtCO 変角振動励起状態 ν_2 の l 型二重項により分裂した回転遷移を観測できた。PdCO についてはスペクトル強度が小さいため、振動励起状態の回転遷移は観測できなかった。

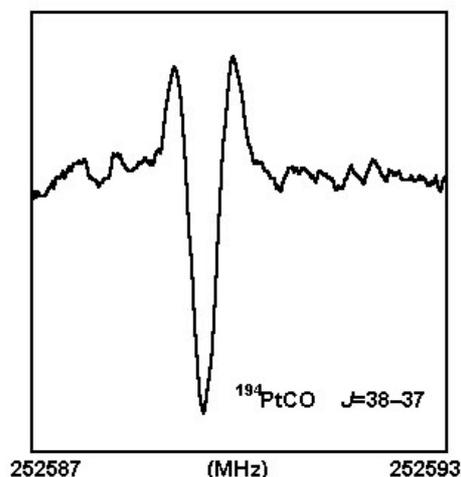


Fig.1 ¹⁹⁴PtCO 回転スペクトル

最終的に 190~312GHz の範囲で観測を行い、4 種の PtCO 同位体種(¹⁹⁴PtCO, ¹⁹⁵PtCO, ¹⁹⁶PtCO, ¹⁹⁷PtCO)の基底状態および変角振動励起状態 v_2 における回転遷移と、5 種の PdCO 同位体種(¹⁰⁴PdCO, ¹⁰⁵PdCO, ¹⁰⁶PdCO, ¹⁰⁸PdCO, ¹¹⁰PdCO)の基底状態における回転遷移を観測した。

NiCO

NiCO の気相における実験的研究は IR-Matrix によるもののみで、実験的構造は全く知られていない。ab initio 計算で報告されている結合距離³⁾を元に回転定数 B を見積もり、NiCO の回転遷移が現われると予想される 240GHz 付近で観測を試みた。その結果予想より約 5GHz 下に NiCO のものと思われる吸収線を観測した。これを ⁵⁸NiCO の $J=26-25$ 回転遷移と仮定し、⁵⁸NiCO $J=27-26$ および同位体種 ⁶⁰NiCO $J=26-25$ の吸収線を探したところどちらも予想どおりの位置に観測することができた。また観測したものよりも強度の大きい吸収線が付近に存在しないことから、これらの吸収線を NiCO の振動基底状態の回転遷移に帰属した。また ¹³CO, C¹⁸O ガスを用いることにより ⁵⁸Ni¹³CO, ⁶⁰Ni¹³CO, ⁵⁸NiC¹⁸O, ⁶⁰NiC¹⁸O の回転遷移を観測し、正確な分子構造を初めて明らかにした。

【考察】

得られた遷移周波数を各同位体種ごとに最小二乗法により解析し、分子定数を得た。PtCO, PdCO の分子定数は FTMW で報告されているものと良く一致した。PtCO v_2 励起状態の l 型二重項定数 q と基底状態の回転定数 B_0 から変角振動数 ω_2 を見積もったところ、約 421cm^{-1} となりこれまで IR(Ar-matrix)⁴⁾の研究で報告されている値 916.8cm^{-1} と大きく異っている。一方理論計算による結果は 429cm^{-1} であり、今回の実験値をよく再現していると言える (Table1)。また、これまでに報告されている MCO の CO 結合距離を Table2 に比較した。本研究で決定した NiCO の CO 結合距離は FeCO にくらべ 0.5% 短く、Ni の CO 結合に対する π 逆供与の寄与は FeCO よりも若干小さいと考えられる。

Table1. Vibrational frequencies of PtCO (cm^{-1})

	Experimental			Theoretical
	this work (MW)	FTMW ¹⁾	IR(Ar-matrix) ⁴⁾	MP2/Stoll ⁴⁾
ω_1 (CO str.)	—	—	2051.9	2042
ω_2 (bent)	421	—	916.8	429
ω_3 (PtC str.)	601	605	580.8	618

Table2. CO bond length (\AA)

	r_{CO}	
FeCO ⁵⁾	1.160	r_s
NiCO	1.1538	r_s
PdCO ²⁾	1.1360	r_e
PtCO ¹⁾	1.1466	$r_e(\text{est.})$
CO ⁶⁾	1.128	r_e
CO ₂ ⁷⁾	1.160	r_e

1) C. J. Evans et al., *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9659 (2001)

2) N. R. Walker et al., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5803 (2002)

3) M. Solupe et al., *Chem. Phys. Lett.*, **189**, 266 (1992)

4) L. Manceron et al., *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3750 (2000)

5) Y. Kasai et al., *J. Chem. Phys.*, **103**, 90 (1995), K. Tanaka et al., *J. Chem. Phys.*, **106**, 6820 (1997)

6) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I* (Van Nostrand, New York, 1950)

7) J. H. Callomon et al., *Structure Data of Free Polyatomic Molecules* (Springer, Berlin, 1987)