

# 1A10 タングステンカルボニル錯体 $W(CO)_5(X)$

( $X=CO, CH_3CN, CD_3CN$ )の振動ダイナミクス：

配位子・溶媒依存性による分子内・分子間エネルギー移動の分離観測

(東大院理) 伴野 元洋, 佐藤 伸, 岩田 耕一, 濱口 宏夫

【序】化学反応は、反応分子と周辺の分子との相互作用によって決定される分子環境に左右される。それゆえ、分子環境に関する知見は化学反応メカニズムの理解に不可欠である。分子環境の指標として、振動エネルギー緩和過程は非常に有用である。励起された振動の持つエネルギーは分子内・分子間のエネルギー移動によって再分配され、熱平衡状態の占位数分布へと緩和するためである。しかし、振動エネルギー緩和のメカニズムや、分子間相互作用との関連については限られた知見しか得られていないのが現状である。本研究では、サブピコ秒時間分解赤外分光法を用い、タングステンカルボニル錯体の縮重 CO 伸縮振動を対象として振動エネルギー緩和過程を観測した。三種の異なる配位子が配位した錯体について、振動エネルギー緩和時間の溶媒依存性を観測・比較することで、振動エネルギー緩和過程と分子環境との関係に関するより詳細な知見を得ることを目的とした。

【実験】再生増幅した Ti:sapphire レーザーの出力を光パラメトリック増幅器に導入し、得られた二色の近赤外光の差周波(4 mW, FWHM 140 fs, 1 kHz)を光源とした。この出力を二つに分割した後、一方をポンプ光、もう一方をプローブ光として試料に集光し、透過プローブ光振動と共鳴する波長成分の強度の、ポンプ光・プローブ光間の遅延時間依存性を観測した。 $W(CO)_6$ の三重縮重 CO 伸縮( $1983\text{ cm}^{-1}$ )と、 $W(CO)_5(CH_3CN)$ 、 $W(CO)_5(CD_3CN)$ の二重縮重 CO 伸縮( $1944\text{ cm}^{-1}$ )<sup>1)</sup>を対象とし、ノルマルアルカン( $C_nH_{2n+2}$ ;  $n=6-13$ )を溶媒として用いた。濃度は 2 mM とした。

【結果と考察】振動が励起されたことによる定常状態の赤外吸収バンドの褪色と、振動エネルギー緩和に対応する褪色の回復が観測された。その回復曲線は、ポンプ光の偏光とプローブ光の偏光のなす角度によって異なった挙動を示した。そこで、以下の式にしたがって、分子配向に関して平均を取ることで、占位双極子モーメントの回転の寄与を取り除いた。

$$\Delta A = \frac{1}{3} \Delta A_{//} + \frac{2}{3} \Delta A_{\perp}$$

$\Delta A_{//}$ は、ポンプ光とプローブ光の偏光関係が平行のとき、 $\Delta A_{\perp}$ は垂直のときの吸光度変化をそれぞれ示す。測定した三つの分子について、ヘプタン中での

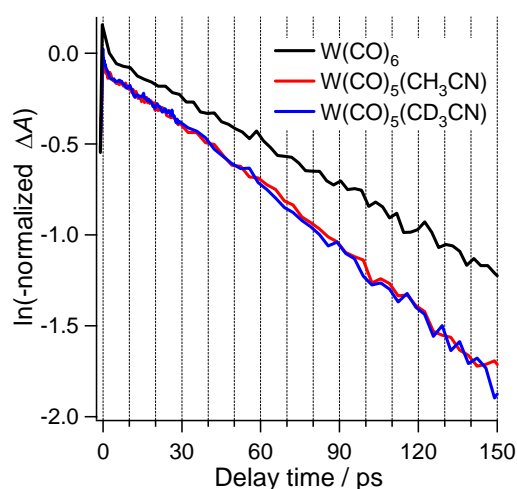


図 1. 分子配向に関して平均をとった吸光度変化の遅延時間依存性

観測結果から得た $\Delta A$  を図 1 に示す。 $\Delta A$  の減衰の時定数 $\tau$ は  $W(CO)_6$  で 140 ps、 $W(CO)_5(CH_3CN)$  で 85 ps、 $W(CO)_5(CD_3CN)$  で 80 ps となった。これらの時定数は、それぞれの分子における縮重 CO 伸縮振動の占位数分布の緩和時間に対応している。三つの錯体について観測された時定数 $\tau$ と溶媒アルカンの炭素数との関係を図 2 に示す。 $W(CO)_6$  では 124-160 ps と大きな値を示し、V 字型をした特異な、かつ大きな溶媒依存性を示した<sup>2)</sup>。一方、 $W(CO)_5(CH_3CN)$  では 79-85 ps、 $W(CO)_5(CD_3CN)$  では 75-81 ps と小さな値を示し、顕著な溶媒依存性は見られなかった。この結果は、 $W(CO)_6$  ではエネルギー緩和が主に溶媒への分子間エネルギー移動によって進行するのに対し、一つの CO がアセトニトリル分子に置換された  $W(CO)_5(CH_3CN)$  や  $W(CO)_5(CD_3CN)$  では、アセトニトリル配位子への分子内エネルギー移動によって緩和が進行することを示していると考えられる。

$W(CO)_5(CD_3CN)$  では、 $W(CO)_5(CH_3CN)$  と比較して 5 % 程度エネルギー緩和の時定数が小さかった (図 3)。この結果は、重水素置換によって水素原子の関係する振動が低波数へとシフトしたことによる、振動状態密度の増加を反映したものであると考えられる。配位子を重水素置換することによって縮重 CO 伸縮のエネルギー緩和速度が大きくなったことから、アセトニトリル置換体中では励起された縮重 CO 伸縮振動からアセトニトリル配位子へのエネルギー移動が起こっていることが裏付けられた。

$W(CO)_6$  の振動エネルギー緩和速度は強く溶媒に依存しており、特異な V 字型依存性を示した。分子のサイズを見積もると、球対称構造を持つ  $W(CO)_6$  の半円周は 10 Å であり、V 字型依存性のほぼ頂点にあたるノナン( $C_9H_{20}$ )の長さとも一致した。この結果は、溶液中で溶質分子と溶媒分子とがなんらかの構造を形成しており、その結果分子間振動エネルギー移動が加速されることを示していると考えられる。

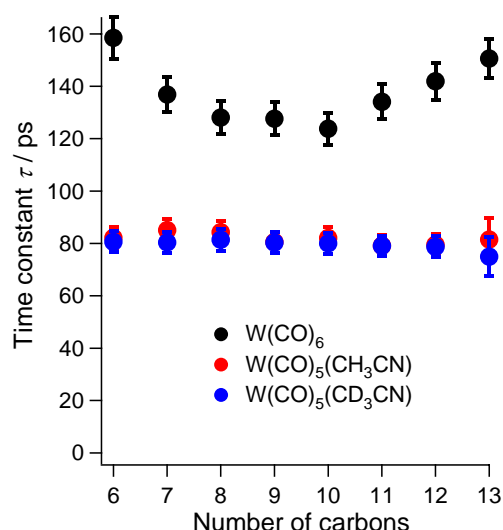


図 2 . 振動エネルギー緩和時間 $\tau$ と溶媒アルカンの炭素数との関係

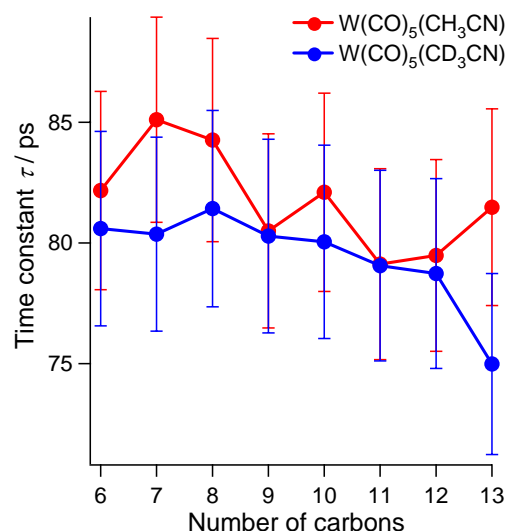


図 3 .  $W(CO)_5(CH_3CN)$ ,  $W(CO)_5(CD_3CN)$  の振動エネルギー緩和時間 $\tau$ と溶媒アルカンの炭素数との関係

1) B. D. Dombek and R. J. Angelici, *Inorganic Chem.*, **15**(1976) 1089.

2) M. Banno, S. Sato, K. Iwata and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, in press.