

学位論文要旨

Photodissociation Dynamics of Heteroleptic Transition-Metal Nitrosyl $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$

Complex in the Ultraviolet and Visible Absorption Bands

(ヘテロレプティック遷移金属ニトロシル錯体 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ の紫外・可視吸収帯における光解離ダイナミクス)

理学研究科化学専攻 反応物理化学研究グループ
中田 裕之

原子核運動レベルの配位結合解離機構解明に向けて、遷移金属ニトロシル錯体 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を対象に配位子光脱離ダイナミクスの研究を行った。配位結合の解離(反応 1)は、遷移金属錯体の光誘起反応における素過程の一つであり、CH 結合活性化に用いられる配位不飽和中間体 (ML_{n-1}) や CO、NO を時間・空間選択的に生成できる点で注目されている。



遷移金属錯体は中心金属原子の空間的に広がった一つの d 軌道を介して複数の配位子を束縛するため、配位結合同士は連動した動的挙動を示す。そのため遷移金属錯体の配位結合光解離研究には、結合性軌道が局在化した有機化合物の光解離には見られない新たな反応機構の発見が期待される。

金属錯体の中でも、ニトロシル錯体は金属-NO の配位構造に特徴をもつ。構成原子数が少なく、熱力学的に安定なヘテロレプティック錯体 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ は特徴的な NO 配位構造と光配位子脱離ダイナミクスの関連性を探るうえで、最適な系である。電子基底状態の $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 錯体は、中心 Co 原子に対して直線状に配位した NO と CO 配位子をもつ四配位錯体である。紫外・可視吸収スペクトルは、225 nm 付近の解離性吸収帯と 380 nm 付近の Co 原子から NO 配位子への電荷移動吸収帯 (metal-to-

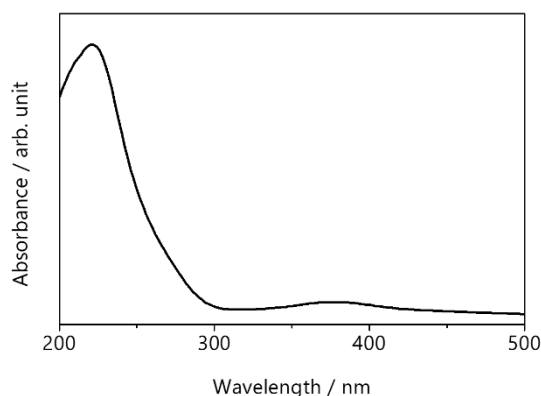


図 1. 気相 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 錯体の紫外・可視吸収スペクトル。

NO ligand charge-transfer, MLCT(NO)) に帰属されるブロードな構造を示す (図 1)。

本研究では、配位結合解離過程の履歴を保持したまま真空中に放出される脱離配位子の運動に着目した。共鳴多光子イオン化分光法と状態選別イオンイメージング法により $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ から光脱離した NO 及び CO 配位子の振動・回転・並進状態分布を観測し、配位不飽和中間体と脱離配位子へのエネルギー分配を決定した。ニトロシル錯体光化学の系統的理解に向けて、Co-NO および Co-CO 結合の解離ダイナミクスを配位子と電荷移動吸収帯の観点から研究した。

1. 深紫外吸収帯における立体選択的な NO 配位子光脱離 [1]

深紫外吸収帯で $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を光励起すると、NO 配位子が脱離することは知られているが、測定された NO フラグメントの回転状態分布に対する決定的な解釈は得られていない。本研究では NO フラグメントの並進自由度に着目し、状態選別イオンイメージング法を用いて脱離 NO の散乱分布を測定した。散乱速度分布には二つのピーク

が存在し、エネルギー分配の異なる解離過程が競合することを実証した(図2)。1400 m/s以上の速度をもつNOフラグメントの異方的な散乱角度分布からベクトル相関パラメータを決定し、脱離NOが回転整列していることを明らかにした。NO回転角運動量ベクトルが速度ベクトルに対して垂直に整列していることから、過渡的なCo-N-O屈曲配位構造を経てNO脱離が起こることが示された。

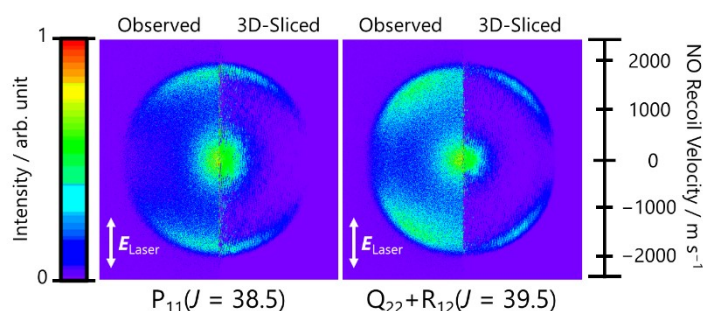


図2. NOフラグメントの散乱分布画像.各画像の動径はフラグメントの速度を表す。

2. 深紫外吸収帯におけるCO配位子とNO配位子脱離過程の競合[2]

COとNO配位子はともに強い π 逆供与性配位子である点で類似しているが、とりうる配位構造に大きな差異がある。しかし、COとNOの脱離機構の違いはあまり認知されていない。複数のCOをもつ錯体の一光子吸収により生成した配位不飽和中間体は逐次的に配位子脱離を起こすことが知られており、異なる前駆体から生成した複数のCOが同時に検出されるため、一つ目のCOの状態分布は明らかではなかった。本研究では非共鳴イオン化検出した配位不飽和中間体と状態選択的に検出したCOの間に運動量保存則が成り立つことを応用し(図3)、一つ目のCOが脱離した $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ 中間体が $\geq 348\text{kJ/mol}$ の高内部励起状態に分布することを実証した。また速度成分を分離した共鳴多光子イオン化スペクトルを測定することで、高速脱離するNOが屈曲構造に特徴的なガウス関数型の回転状態分布をもつことを明らかにした。COとNOの脱離過程が競合しており、それぞれの脱離機構は励起状態でとりうる配位構造と関連付けられた。

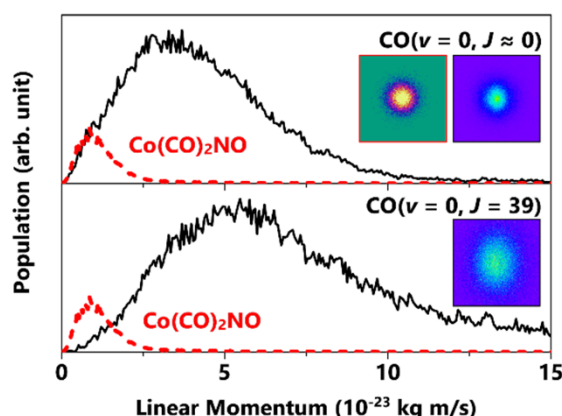


図3. $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ 配位不飽和中間体(赤点線)とCOフラグメント(黒線)の状態選択的な運動量マッチング。

3. 二つの配位子由来の電荷移動吸収帯におけるNO脱離機構の比較[3]

大多数の遷移金属ニトロシル錯体は二種類以上の配位子をもつヘテロレプティック錯体に分類されるため、電荷移動遷移に関与する配位子軌道が複数存在する。NOの配位構造は電子密度と密接に関連しているため、電荷移動先の配位子に依存した脱離ダイナミクスが予測される。本研究では $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ を対象としてMLCT(NO)吸収帯でのNO脱離ダイナミクスを探索し、MLCT(CO)吸収帯(深紫外吸収帯)の結果と比較した。MLCT(NO)励起により生成したNOは、MLCT(CO)励起により生成したNOと比較して低回転領域に顕著な分布をもつことを実証した。散乱角度分布は異方性パラメータ $\beta = 0.5$ で特徴づけられ、電子緩和を経由した三重項励起状態からの高速解離機構が示唆された。MLCT(CO)吸収帯とMLCT(NO)吸収帯での光解離は、それぞれ高回転、低回転状態に特徴的な分布をもったNOフラグメントを生成することを実証し、NO脱離ダイナミクスが電荷の移動先に依存することを明らかにした。

参考文献

- [1] H. Nakata *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **707**, 150-153 (2018). (公表論文[1])
- [2] H. Nakata *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **124**, 10694-10704 (2020). (公表論文[2])
- [3] H. Nakata *et al.*, in preparation. (参考論文[2])