

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	中田 裕之
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・2 項該当		
論文題目			
<p>Photodissociation Dynamics of Heteroleptic Transition-Metal Nitrosyl $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ Complex in the Ultraviolet and Visible Absorption Bands</p> <p>(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)</p>			
論文審査担当者			
主 査	准教授	高口	博志
審査委員	教 授	山崎	勝義
審査委員	教 授	井口	佳哉
審査委員	教 授	水田	勉
〔論文審査の要旨〕			
<p>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。配位結合の光解離 ($\text{ML}_n + h\nu \rightarrow \text{ML}_{n-1} + \text{L}$) 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の光解離研究には、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-NO ligand charge-transfer, MLCT(NO)) に帰属されるブロードな構造を示す。本博士論文研究では、配位結合解離過程で得た運動様式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との相関の観点から研究した。博士論文は以下の 3 つのテーマから校正されている。</p> <p>1. 深紫外吸収帯における立体選択的な NO 配位子光脱離</p> <p>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。</p>			

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観測した。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ーを決定し、脱離 NO が空間的に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、光励起直後に過渡的な 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。

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

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未解明である。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、初段の解離反応で生成した CO のみ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利用して、初段の CO が脱離した $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ 中間体が 348 kJ/mol 以上の内部エネルギーを持つ高内部励起状態に分布することを定量的に示した。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。深紫外領域での光化学過程では CO と NO の脱離過程が競合しており、それぞれの配位子の脱離機構を、電子励起状態でとりうる特徴的な配位構造と関連づけることができた。

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

多く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として存在するため、可視光・紫外光のエネルギーに相当するエネルギー領域に、金属から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、可視光領域の 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観測した。異方的な散乱角度分布からは、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。また、MLCT(CO) 吸収帯と MLCT(NO) 吸収帯での光解離は、それぞれ高回転状態と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していた。これらの実験結果に基づき、NO 脱離ダイナミクスが励起状態での金属原子からの電荷の移動先に依存することを明らかにした。

博士論文全体を通じて、脱離配位子の運動状態の観測・解析に基づき、光励起による配位構造の過渡的变化、脱離反応経路の同定、錯体と脱離配位子間の電子状態間相関、を明らかにしている。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

(1) “Detection of direct NO ligand loss in the ultraviolet photodissociation of $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ ”, Hiroyuki Nakata, Keigo Nagamori, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi, *Chemical Physics Letters*, 707 (2018) 150-153.

(2) “Primary and Secondary Loss of CO and NO Ligands in the Ultraviolet Photodissociation of the Heteroleptic $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ Complex”, Hiroyuki Nakata, Keigo Nagamori, Misato Haze, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi, *Journal of Physical Chemistry A*, 124 (2020) 10694-10704.

参考論文

(1) “Improvement and Determination of the Higher-Order Centrifugal Distortion Constants of the $A\Sigma^+ - X^2\Pi$ Electronic Transition of NO”, Misato Haze, Hiroyuki Nakata, Kento Inoue, Ryo Shinohara, Peerapat Wangchingchai, Keigo Nagamori, Yuuki Onitsuka, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi, *Journal of Molecular Spectroscopy* (submitted).

(2) “States-Resolved Detection of the NO Fragments from Photodissociation of $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ in Two Metal-to-Ligand Charge-Transfer Bands”, Hiroyuki Nakata, Misato Haze, Keigo Nagamori, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi (in preparation)