

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	長 森 啓 悟
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 style="text-align: center;">Exploration of Elementary Processes in Sequential Photodissociation Reactions of Transition Metal Carbonyls Using Ion Imaging Methods</p> <p style="text-align: center;">(イオンイメージング法を用いた遷移金属カルボニル錯体の逐次的光解離反応素過程の探索)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	高口	博志
審査委員	教 授	水田	勉
審査委員	教 授	井口	佳哉
審査委員	名誉教授	山崎	勝義
〔論文審査の要旨〕			
<p>遷移金属錯体の光解離反応に対する分子論的な理解は、近年注目されている光触媒や太陽光利用などの機能性材料開発の指針となる。特に等価な CO 配位子だけを持つホモレプティックな金属カルボニル錯体 (TMCs) の光誘起配位子脱離反応 $[M(CO)_n + hv \rightarrow M(CO)_{n-1}^* + CO]$ は、様々な応用の収率向上への期待を背景として、光解離メカニズムの解明を目的とした研究が、孤立系と凝縮系において展開されている。しかしながら、溶媒・基質などの化学的環境の作用と遷移金属錯体固有の反応性・反応機構を分離して解明するために必要な気相孤立系での反応実験は報告例が極限られている。電子励起状態ごとの光反応性や脱離配位子・配位不飽和体の生成状態分布といった反応機構を決定づけるデータがないことから、詳細な解離機構の理解については不完全であった。これは、遷移金属錯体の光化学過程が一般的に示す Ladder switching により、対生成物と量子状態を選別した理想的な散乱実験が阻害されるためである。TMCs は高い吸収断面積を持ち、また比較的弱い配位結合解離エネルギーのため、CO 配位子の光脱離反応は金属原子になるまで容易に多段階に進行する。そのため検出した CO の対生成物 ($M(CO)_{n-1}^*$) が実験的に分離・同定できず、観測している解離ステップを特定できないことが、レーザー分子分光法にもとづく化学反応ダイナミクス的手法が、遷移金属錯体に適用されてこなかった理由である。そこで本研究では、多段階光解離反応の各ステップからの生成物が同時に検出されてしまう状況から、反応素過程を抽出する手法を開発して、これを TMCs に適用した。</p> <p>本研究では、TMCs の典型系として多くの研究が行われている $Fe(CO)_5$ と、光脱離する CO 配位子数を減らした系として $CpCo(CO)_2$ の解離プロセスを研究対象とした。これら錯体の解離フラグメントを共鳴・非共鳴イオン化法、およびイオンイメージング法により観測し、解離における波長依存性を考察した。2 次解離で生成されるフラグメントの散乱分布は、前段階の解離において前駆体に付与される反跳速度の影響を受け、速度分布が畳み込まれている。そこで畳み込まれて観測される実験室座標系での速度分布を、重心座標系に変換して抽出するデータ解析法を新たに開発し、$CpCo(CO)_2$ の光解離実験に適用した。</p>			

1. Fe(CO)₅の紫外光解離における高振動励起 CO 生成過程の同定 (公表論文 (1))

Fe(CO)₅の光解離反応において、振動状態 $\nu > 10$ と非常に高く振動励起した CO フラグメントが検出された(図 1)。この振動分布には解離波長依存性があり、解離光が長くなるにつれて分布が増加する傾向を示した。一方で Fe(CO)₅の吸収断面積は短波長ほど増加することから、高振動励起 CO は Fe(CO)₅からの光解離ではなく、不飽和体 Fe(CO)_xからの解離であることが示された。さらに解離波長ごとの TOF 測定から得られた収率スペクトルを解析すると、FeCO にだけ特徴的に長波長側での信号強度の増加が得られた。

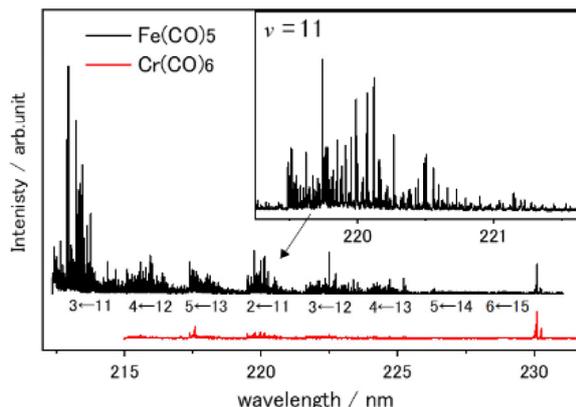


図 1 Fe(CO)₅及び Cr(CO)₆の光解離によって生成した CO フラグメントの[1+1]REMPI スペクトル

各不飽和体生成物へのエネルギー分配の理論値、および TDDFT 計算による共鳴遷移の波長が収率スペクトルとよい一致を示したことから、高振動励起 CO は FeCO + $h\nu \rightarrow$ Fe + CO の由来であることが特定された。また解離波長ごとの解離フラグメントの散乱分布から得た反跳速度分布の解析において、不飽和体の光吸収は起こるたびに大きな反跳速度の増加が見出され、これにもとづき、FeCO の光解離は 3 光子目の光吸収に由来すると結論づけた。

2. CpCo(CO)₂の紫外光解離における一次過程と二次過程の分離同定 (公表論文 (2))

CpCo(CO)₂は CO 配位子が 2 つだけの系であり、CO 光脱離反応は以下の 3 つの反応経路に限定される。①CpCo(CO)₂ + $h\nu \rightarrow$ CpCoCO + CO (第一光解離反応)、②CpCoCO + $h\nu \rightarrow$ CpCo + CO (第二光解離反応)、③CpCoCO \rightarrow CpCo + CO (逐次解離反応)。これに対応して、TOF スペクトルを測定すると CpCoCO, CpCo, CoC₃H₃ のフラグメントが検出され、ii オンイメージング法によって測定した各フラグメントの速度分布のピーク値を解離波長ごとにプロットすると図 2 が得られた。長波長側は短波長側よりもフラグメントの速度が大きく、②の反応が支配的である一方、特定の波長からピーク速度がシフトし、③の反応が支配的になっていることが明らかになった。CpCo と CoC₃H₃ でピーク速度がシフトする波長が異なるのは、CpCo のイオン化閾値による制限であると考えられた。そこで、実験室座標系で得られた速度分布を重心座標系に変換する解析法を適用すると、未検出な成分に帰属できる特徴的な分布が現れ、測定結果の解釈の妥当性を裏付けた。

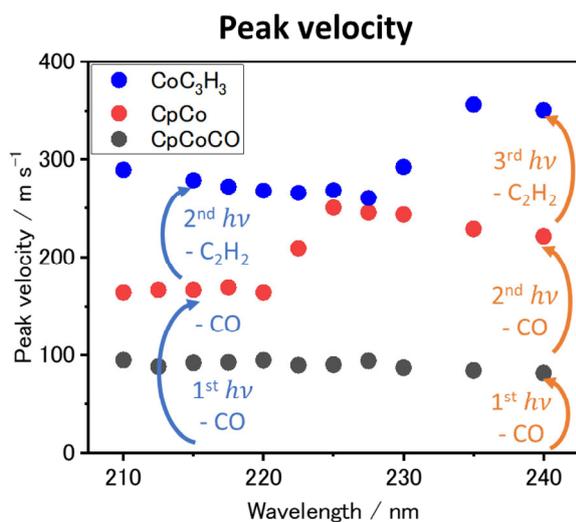


図 2 CpCo(CO)₂の光分解で生成する CpCoCO, CpCo, CoC₃H₃ フラグメントのピーク速度波長依存性

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資格があるものと認める。

公表論文

(1) Identification of High- ν Excited CO Generation Processes in the Ultraviolet Photodissociation of Fe(CO)₅, **Keigo Nagamori**, Misato Haze, Hiroyuki Nakata, Oliver Zingsheim, Katsuyoshi Yamasaki, and Hiroshi Kohguchi, *The Journal of Physical Chemistry A* **126**, 306 (2022).

(2) Primary and Secondary Processes in the Ultraviolet Photodissociation of CpCo(CO)₂, **Keigo Nagamori**, Misato Haze, Yuuka Okuda, Katsuyoshi Yamasaki, and Hiroshi Kohguchi, *The Journal of Physical Chemistry A*, **127**, 9221 (2023).

参考論文

(1) Primary and Secondary Loss of CO and NO Ligands in the Ultraviolet Photodissociation of the Heteroleptic Co(CO)₃NO Complex, Hiroyuki Nakata, **Keigo Nagamori**, Misato Haze, Katsuyoshi Yamasaki, and Hiroshi Kohguchi, *Journal of Physical Chemistry A* **124**, 10694 (2020).

(2) Improvement and determination of higher-order centrifugal distortion constants of the 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* **378**, 111475 (2021).

(3) Pure Rotational Spectrum of CCl⁺, O. Asvany, C. R. Markus, K. Nagamori, H. Kohguchi, J. Furuta, J. Furuta, S. Schlemmer and S. Thorwirth, *The Astrophysical Journal* **910**, 15, (2021).

(4) Spectroscopic signatures of HHe₂⁺ and HHe₃⁺, Matthias Töpfer, Anders Jensen, **Keigo Nagamori**, Hiroshi Kohguchi, Tamás Szidarovszky, Attila G. Császár, Stephan Schlemmer and Oskar Asvany, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 22885, (2020).

(5) Detection of direct NO ligand loss in the ultraviolet photodissociation of Co(CO)₃NO, Hiroyuki Nakata, **Keigo Nagamori**, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi, *Chemical Physics Letters* **707**, 150, (2018).