

貨幣金属モノアセチリド(AgCCH, AuCCH)のFTMW分光

(静岡大理・東京理科大理・上智大理工)○久保田裕文・岡林利明・荒木光典・久世信彦

FTMW spectroscopy of coinage metal monoacetylides (AgCCH, AuCCH)

(Shizyoka Univ., Tokyo Univ. of Science, Sophia Univ.)

Hirofumi Kubota, Toshiaki Okabayashi, Mitsunori Araki, Nobuhiko Kuze

Abstract

The pure rotational spectra of AgCCH and AuCCH in the $X^1\Sigma^+$ electronic ground states were observed in the 6–38 GHz region by employing a Fourier transform microwave spectrometer. The AgCCH and AuCCH molecules were generated by the discharge-assisted reaction of laser-ablated Ag and Au, respectively, with C_2H_2 diluted with Ar. Molecular constants were determined by a least-squares method. The Ag–C and Au–C bond lengths estimated from the rotational constants were compared with those of related molecules.

【序】金属アセチリドとは、アセチレン結合を含む塩類似炭化物(MCCM, MCCH, MCCR, etc)の総称である。これらは、ホモカップリングやクロスカップリング反応における反応剤や中間体として知られており、例えば銅アセチリドは末端アセチレンと塩化銅からジアセチレンを生成する Glaser 反応や銅アセチリドとハロゲン化アリールから二置換アルキンを生成する Castro-Stephens カップリングにおいて重要な役割を果たしていると考えられている。金属アセチリドの中で最も簡単な構造を持つものが、金属モノアセチリド MCCH である。一般に MCCH の多くは不安定であり実験的な検出は難しいが、貨幣金属(Cu, Ag, Au)の場合は1価の結合を作る際に閉殻構造をとるため安定性が高く、比較的容易に検出できる可能性がある。ごく最近、Sun ら[1]はFTMW分光法およびミリ波分光法を用いてCuCCHを検出し、その詳しい性質を明らかにした。しかし、AgCCHとAuCCHについては実験的にも理論的にもほとんど知られていない。今回、我々はFTMW分光器を用いてAgCCHとAuCCHを初めて検出したので報告する。

【実験・結果】今回、含金属活性種の観測のためにパルス放電と組み合わせたレーザーアブレーション装置を製作した。AgCCH および AuCCH は、Nd:YAG レーザーの2倍波(532nm, 50mJ/pulse)の照射により気化させた金属原子を、パルス放電プラズマ中で C_2H_2 (0.1% in Ar)と反応させることで生成した。金属源としては、AgCCHの生成には銀棒を、AuCCHの生成にはアクリル棒の表面に金箔を貼ったものを用いた。

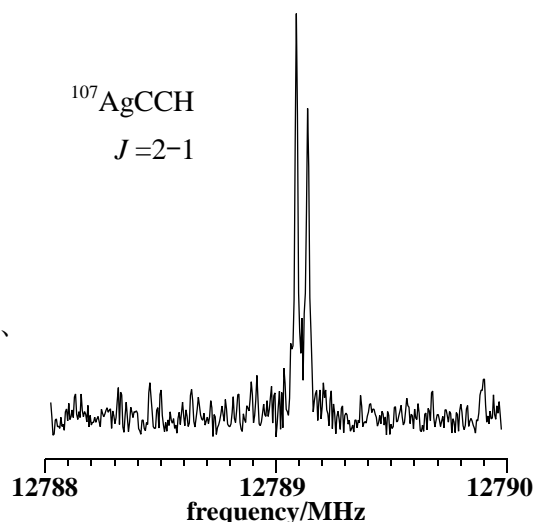


Fig. 1 Rotational spectrum of $^{107}\text{AgCCH}$.

まず、CuCCH[1]のスペクトルを観測して反応条件の検討を行ったのち、その条件を用いて分光器の感度が比較的高い 12.7GHz 付近で $^{107}\text{AgCCH}$ (^{107}Ag :存在量 52%)の $J=2-1$ 遷移を捜した。その結果、予想周波数の近くに図 1 のようなスペクトル線を検出した。これを用いて反応条件を最適化したのち、同位体種 $^{109}\text{AgCCH}$ (^{109}Ag :存在量 48%)を確認したところ ^{107}Ag 種とほぼ同じ強度で観測できたことから、これらを AgCCH のスペクトル線と帰属した。同様にして、AuCCH のスペクトル線も検出した。AuCCH のスペクトル線には、金原子核($I=3/2$)に起因する核四極子相互作用による超微細構造が観測された。最終的に $J=1-0$ から $J=6-5$ の範囲で AgCCH のスペクトル線を 12 本、AuCCH を 14 本観測した。

【解析・考察】得られた周波数を通常の直線分子のエネルギー式を用いて最小自乗法解析し、分子定数を決定した。现阶段では ^{13}C および D 同位体種が観測できていないため、他の金属アセチリドの結合距離を適宜引用することで、回転定数から表 1 の r_0 構造を得た。また、二原子分子近似 $(4B_0^3/D_0)^{1/2}$ を用いて M-C 伸縮振動数 ω_3 をおおまかに見積もると AgCCH は 420cm^{-1} 、AuCCH は 500cm^{-1} となった。これらを類似分子 AgCN, AuCN[2]の値と比べると、 ω_3 はどちらも 20cm^{-1} ほど大きく、M-C 結合距離は $0.01\sim 0.03\text{\AA}$ ほど短い。これは MCCH の方が MCN よりわずかに M-C 結合がわずかに強いことを意味する。また、AuCCH の $eQq(\text{Au})$ は AuI[4]と近い値となり、CuCCH[1]の $eQq(\text{Cu})$ が CuCl[5]の値とほぼ等しいことと対照的であった(図 2)。

Table1 Bond lengths of AgCCH, AuCCH and related species.

	AgCCH	AuCCH	CuCCH	AgCN	AuCN	CuCN
$r_0(\text{M}-\text{C}) \text{ \AA}$	2.007	1.902	1.818	2.033	1.913	1.832
$r_0(\text{C}\equiv\text{C}) \text{ \AA}$	1.225	1.212(\text{fix})	1.212			
$r_0(\text{C}-\text{H}) \text{ \AA}$	1.058(\text{fix})	1.058(\text{fix})	1.058			
Ref.	This work	This work	[1]	[2]	[2]	[3]

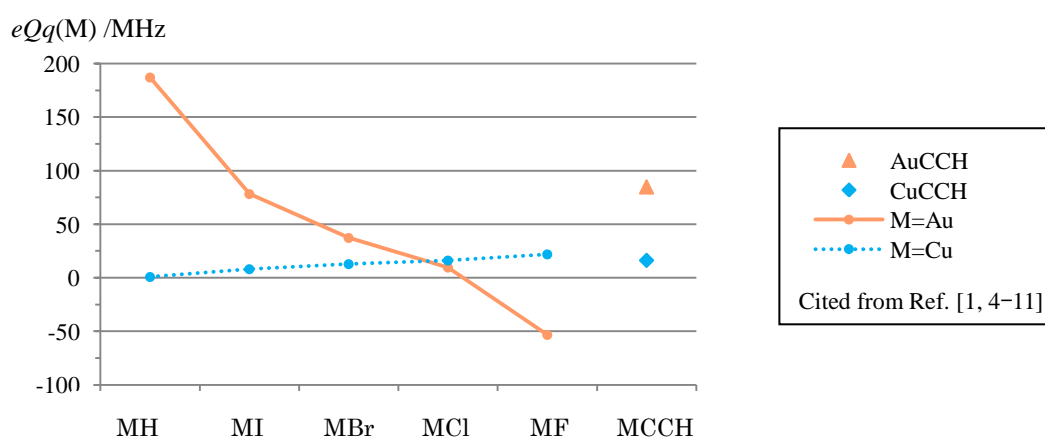


Fig. 2 Comparison of $eQq(\text{M})$ with related species.

- [1] M. Sun et al., J. Chem. Phys., **133**, 174301 (2010).
 [2] T. Okabayashi et al., J. Am. Chem. Soc., **131**, 11712 (2009).
 [3] D. B. Grotjahn et al., J. Am. Chem. Soc., **124**, 5859 (2002).
 [4] T. Okabayashi et al., Chem. Phys. Lett., **422**, 58 (2006).
 [5] R. J. Low et al., J. Mol. Spectrosc., **161**, 499 (1993).
 [6] K. P. R. Nair et al., Z. Naturforsch., **32a**, 1053 (1997).
 [7] T. Okabayashi et al., Astrophys. J., **487**, 463 (1997).
 [8] C. J. Evans et al., J. Chem. Phys., **112**, 9363 (2000).
 [9] C. J. Evans et al., J. Am. Chem. Soc., **122**, 1560 (2000).
 [10] C. J. Evans et al., J. Mol. Spectrosc., **203**, 105 (2000).
 [11] L. M. Reynard et al., J. Mol. Spectrosc., **205**, 344 (2001).