

金属カルボニルの表面光化学反応

佐藤 真理

分子科学研究所 444 岡崎市明大寺町字西郷中 38

(1992年3月6日受理)

Surface Photochemistry of Metal Carbonyls

Shinri SATO

Institute for Molecular Science
Myodaiji Okazaki, 444

(Received March 6, 1992)

固体表面に吸着したペンタ鉄カルボニルの光脱カルボニルは波長 350 nm 以下の光で非常に高い量子収率 (約 96%) で起こり、生成物は表面の性質に著しく影響される。室温での最終生成物はシリカ表面では $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、アルミナ表面では吸着水がないと $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ が主で $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が副生し、吸着水があると $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ や $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ などのヒドリド錯体が生成する。また、半導体や金属表面では CO を放出して Fe にまで分解する。シリカ上の反応中間体として $\text{Fe}(\text{CO})_4$ や $\text{Fe}(\text{CO})_3$ が検出されており、これらは表面を自由に動きまわるとされている。反応の初期過程は CO の光解離であり、これら中間体は低温マトリックス中のそれと同じ 4 面体構造をしていると考えられる。最終生成物は表面の酸・塩基性などに影響され、その表面で安定な構造になる。

一方、金属上では 150 K 以下の低温で反応中間体が検出された。平面構造の $\text{Fe}(\text{CO})_4$ が表面に平行に吸着していると推定される。この中間体は温度が高くなると分解してしまう。反応の初期過程はカルボニル基と表面との光置換反応であると考えられる。

1. はじめに

固体表面に吸着した有機金属錯体の光化学は、次世代超 LSI の作製に光 CVD (Chemical Vapor Deposition) や光リソグラフィーの技術に応用しようとするマイクロエレクトロニクスの関連、あるいは光触媒や新規な機能をもつ触媒の開発などとの関連で、最近、多くの研究が行われている。そのような実用面での研究もさることながら、固体表面に吸着した分子の光化学反応が気相あるいは液相のそれとは異なった振る舞いをすることに興味もたれている。吸着によって光化学反応が促進されるような系¹⁾、配向吸着した分子の光化学 (surface aligned photochemistry)²⁾、反応生成物が異なる系^{3,4)} などが研究対象となっている。反応生成物が異なる典型的な例はペンタ鉄カルボニル ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) の光化学反応である^{3,4)}。気相、液相および配位性のない溶媒中では通常、2 量体、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ が生成するのに対し、シリカの表面では 3 量体、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が選択的に生成する^{3,4)}。最近の研究に

よると、固体表面に孤立して物理吸着したカルボニル分子の光化学初期過程は、液相と本質的には大きな違いがないと考えられる⁵⁻⁷⁾。したがって固体表面の光化学反応が気相、液相の光化学反応とは異なる生成物を与えるのは、光化学後期過程における固体表面の反応性とくに表面官能基 (たとえば水酸基) の反応性のためと考えられている^{3,4)}。

金属カルボニルの CO 伸縮振動領域はとくに赤外吸収が大きいのでその光化学反応の研究で赤外分光法が大きな威力を発揮する。気相、液相あるいは低温マトリックス中での光分解反応では、反応生成物や中間体の組成と構造、反応メカニズムの決定⁸⁻¹⁴⁾ はいうにおよばず、反応のダイナミクス^{15,16)} も赤外分光によって測定されている。表面光化学反応の解析の主力もやはり赤外分光法であるが、赤外分光法の感度が低いために液相や低温マトリックスの実験にはない困難がある。まず第一に、測定対象の固体が赤外光に透明である必要があり、第二には、表面に吸着する分子の数が限られる、すなわち液

相などに比べてきわめて低濃度になることである。微粒子シリカを圧縮・成型して薄いペレット状にしたものは赤外から近紫外にかけて透明であり、数百 m^2/g という表面積をもつために試料の吸着量も多く、表面光化学反応の赤外透過法用基板としてよく用いられる。また粉体をそのまま用いる拡散反射法も行われている³⁾。金属では透過法は用いることはできないが、高感度反射赤外分光法 (IRAS)、レーザー和周波 (SFG) 赤外分光法、HREELS (高分解能電子線エネルギー損失分光法) などの振動分光法が適用できる。

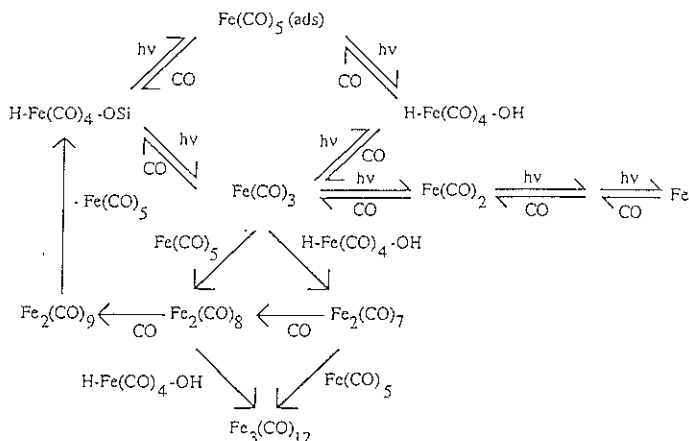
われわれは数年前からシンクロトロン放射光 (SOR) を用いる表面光化学反応の研究を計画し装置づくりを進めてきた。その準備過程でのいわば練習実験としてアルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2) および酸化チタン (TiO_2) に吸着した鉄カルボニルの光化学反応を赤外分光法によって調べ、いくつかの新しい知見を得た。また、半導体や金属表面の反応については高感度反射赤外分光法とX線光電子分光法によって測定する装置を作製し最近、結果が出始めるに至った。ここでは鉄カルボニルの表面光化学反応について、これまでの研究をレビューするとともに、われわれの結果の一部を紹介したい。

2. シリカ表面上の鉄カルボニルの光化学反応

微粒子シリカあるいは多孔質バイコールガラス (PVG) に物理吸着したペンタ鉄カルボニルの光化学反応が最も多く研究されている。実験は通常、高真空用赤外分光セル中で試料を脱ガスした後、カルボニルを一定量吸着させ、真空あるいは低圧のガス中で照射して行う。配位子の CO を放出する反応の量子収率は高く、 $\geq 350 \text{ nm}$ の光で 0.96 に達する³⁾。ちなみに $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ガスの吸収帯は 200 nm 付近に強い電荷移動吸収 (CT, $\epsilon_{\text{abs}} = 15700$

$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 280 nm に金属-配位子電荷移動吸収 (MLCT, $\epsilon_{\text{abs}} = 3900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 330 nm 付近に弱い配位子場吸収 (LF, $\epsilon_{\text{abs}} \sim 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) がある^{17,18)}。シリカに吸着した Cr, Mo, W などのカルボニルの光化学反応では脱カルボニルのほかに吸着水や水酸基との反応による CH_4 や H_2 の発生がみられる³⁾が、鉄カルボニルでは脱カルボニルのみが起こる。最終生成物は $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ のみであり、この光分解はきわめて遅い。シリカの場合、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の 3 量化は吸着量に依存しないが、PVG の場合は吸着量が 10^{-6} mol/g 以下のとき脱カルボニル化がさらに進み分解してしまう⁷⁾。PVG 中の SiO_2 以外の成分 (B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 など) の影響と考えられる。液相のように $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ が生成しないのはシリカや PVG 上では $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ が不安定であるためらしい。 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ を吸着させると暗中で $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ に不均化するのが見いだされている^{5,7)}。

気相、液相あるいは低温マトリックス中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光分解で $\text{Fe}(\text{CO})_4$ が主たる中間体として生成する^{9,16)}ように、シリカや PVG 上でも $\text{Fe}(\text{CO})_4$ が観測される^{7,19)}。Jackson ら¹⁹⁾はシリカ上で低温での照射実験を行い、200 K では室温と変わらない赤外スペクトルが得られるが、150 K では $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ とともに $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (SiO_2) と同定されるスペクトルが得られることを見いだした。その後、温度を 200 K に上げると $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiO}_2)$ は消失して $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が増加する。この結果は $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (SiO_2) が安定な 2 核中間体を経ず、かつ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を必要とせずに $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ になることを示している。この結果および脱カルボニルの高い量子収率を考慮して Jackson らは 3 個の $\text{Fe}(\text{CO})_4$ から $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が生成する反応機構を提案している。一方、Gafney ら⁷⁾は PVG 上の反応に $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ を中間体のトラップ剤として用い、



スキーム 1 Gafney ら^{3,7)}の提案する PVG 上の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光化学反応のメカニズム

中間体は $\text{H-Fe(CO)}_4\text{-OSi}$ と $\text{H-Fe(CO)}_4\text{-OH}$ であると同定している。これらサブカルボニル種はさらに光分解して動きやすい (mobile) Fe(CO)_5 となり、これが 3 量化反応の前駆体になるとしてスキーム 1 のような反応機構を提案している。

Gafney らおよび Jackson らはいずれもシリカの表面水酸基あるいはシロキサン基が Fe(CO)_5 の光 3 量化反応に重要な役割をしていると考えている^{3,4)}。われわれは水酸基の影響を調べるために、水酸基量の異なるシリカ試料、すなわち吸着水をもつもの、 200°C で脱ガスして吸着水の無いもの、さらに高温で脱ガスして水酸基量を減らしたものについて検討した。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が選択的に生成するという点では差は認められなかった²⁰⁾。シリカ表面のいかなる性質が $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を安定化させるのかについてはさらに検討を要する。

なお、これらの実験結果はいずれも Fe(CO)_5 の吸着量が表面単分子層程度かそれ以下の場合である。 Fe(CO)_5 を多層吸着させた場合には液相と同様の環境になるので $\text{Fe}_2(\text{CO)}_9$ も生成する⁴⁾。

3. アルミナ上での鉄カルボニルの光化学反応

微粒子アルミナを薄膜に成型した試料は近紫外から赤外光に透明であり透過法赤外分光に好都合であるが、これまでにアルミナ上の Fe(CO)_5 の光化学反応は研究された例がなかった。われわれはまず表面が水和したアルミナ上で Fe(CO)_5 の光分解を行ってみたところきれいなピンク色になることを見いだした²¹⁾。このときの赤外スペクトルを図 1 に示す。気相の Fe(CO)_5 を排気すると物理吸着していた Fe(CO)_5 も脱離してスペクトル b になる。さらに排気を続けるとピンク色は消えてスペクトル c が得られる。残った成分は安定であるが、 HCl ガスを導入すると低波数側のピークが先に消滅する。また、表面の吸着水と水酸基を重水素化しておくとも低波数側のピークのみがシフトすることから、低波数側のピークが水素を含む吸着種に基づくものであることがわかる。さてこれらのスペクトルの解析であるが、まず、ピンク色が消える前後の差スペクトルから、この成分が Basset ら^{22,23)} がアルミナを触媒として熱的に合成したヒドリド錯体 $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ と同じものであることがわかった。さらに、塩基性溶媒中での Fe(CO)_5 の反応生成物²⁴⁾ との比較から、残りの成分は $[\text{HFe(CO)}_4]^-$ および塩基点に吸着した Fe(CO)_4 であると同定した。これらの生成物はアルミナを 70°C 以上に加熱することによっても作ることができるので、光照射はアルミナの触媒作用を促進したことになる²¹⁾。

このように、水和したアルミナは鉄カルボニルのヒド

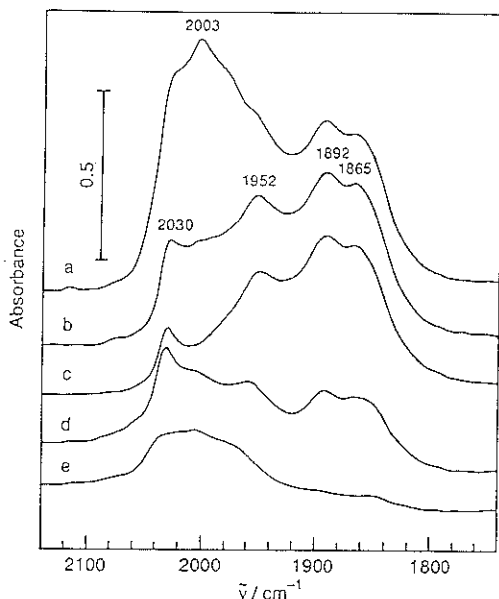


図 1 水和したアルミナに吸着した Fe(CO)_5 の赤外スペクトル (透過法)

a. 光照射直後; b. 排気 15 分後; c. 排気 60 分後; d. HCl ガス導入 5 分後; e. 同 70 分後

リド種を作る性質があるが、シリカに塩基性の分子を吸着させても似たような機能をもたせることができる。シリカにピリジンを極微量、赤外分光法では検出できないほどの量を吸着させた後、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を吸着させ、数 Torr の水蒸気存在下で光照射するとピンク色の生成物が得られる²⁰⁾。この成分の赤外スペクトルには $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ とは異なり、架橋型のカルボニルのピークがないことから、 $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}]^-$ と同定される。ここで注目されるのは、生成するヒドリドが吸着させたピリジンよりはるかに多いことである。これは吸着した鉄カルボニル、反応中間体、反応生成物などが表面を動きまわっていることを示していよう。一方、アルミナの表面にギ酸を吸着させるとヒドリドの生成は抑制される²⁵⁾。シリカとアルミナの違いは前者の表面は中性あるいは弱い酸性であるのに対し、後者の表面には酸性点とともに弱い塩基性点があることである。固体表面上の酸・塩基点は触媒作用に重要な役割を果たすことが知られている²⁶⁾。表面光化学反応においても塩基点から吸着鉄カルボニルへの電子移動が鉄カルボニルの反応性を高めてヒドリド種を生成するのであろう。

300°C 以上で脱ガスしたアルミナ上の光分解で生成するのは $\text{Fe}_2(\text{CO)}_9$ と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ の混合物であり、前者が主である²⁵⁾。 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ をアルミナに吸着させると暗中で同様の混合物になり、 $\text{Fe}_2(\text{CO)}_9$ を吸着させると光照射しても変化がない²⁵⁾。この結果は先に $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ がで

きて、これが $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ に転換することを示唆しているようでもあるが、さらに検討が必要である。面白いことにメタンの低温マトリックス中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光分解で似たような現象が報告されている。20 K のメタンマトリックス中の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度が比較的高い場合 (1 : 1000), $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ と $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ができ、30 K に昇温するとこれらは $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ に転換する¹²⁾。このような低温でも 3 量化や不均化反応が起きることは興味深い。

アルミナ単結晶 (サファイア) 上、120 K での 337 nm レーザー光分解が Celii ら²⁷⁾によって研究されたが、分解が 1 光子過程であること、鉄を含む生成物ができるらしいこと、がわかったのみである。

4. 半導体上の鉄カルボニルの光化学反応

マイクロエレクトロニクス分野では半導体上に光 CVD によって 1 ミクロン以下の金属の細線を描画しようとする試みが盛んであり、金属カルボニルの表面光化学もこの方面の研究が多い²⁸⁾。Bottka ら²⁹⁾は 77 K の GaAs(100) 上に吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光分解によって鉄が析出することを光の反射率変化から結論しているが表面分析をしていないので反応中間体とか膜の質についてはわからない。Jackman と Ford^{30,31)} は、オージェ電子分光法 (AES) によって Si(100) 上に $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱、電子線、および光分解でできた鉄薄膜の分析を行い、電子線分解による膜は炭素の含有量が多いが熱および光分解による膜は炭素が少ない ($\text{Fe} > 95\%$) と報告している。彼らはまた 400 K 以上の温度で鉄がシリコン中にとけ込むことを見だしている。

Swanson ら³²⁾は多重内部反射赤外分光法によって Si(111) 面上の鉄カルボニルの変化を測定するとともに、AES による表面分析、昇温脱離法 (TPD) による脱離ガス分析を行っている。その結果、120 K の試料に吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の 337 nm レーザーによる分解は多光子解離であり、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の赤外スペクトル強度が減少するのみで新しい吸収バンドは現れないこと、および TPD スペクトルも脱離する $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が減少するのみで形に変化があらわれないことから、安定なサブカルボニル種を生成することなく完全分解するとしている。さらに、堆積した鉄には炭素や酸素が含まれていないとしている。しかしながら、この結果には一部疑問が残る。まず第一に、鉄は CO を解離吸着しやすい金属であり、そのために炭素を残さずに鉄カルボニルを分解することは難しいと考えられる。第二に、われわれが 130 K の Si(100) 面に吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の反射赤外スペクトルを測定したかぎりでは、CO 伸縮振動の主ピークは 2060 cm^{-1} 付近にあり、Swanson らが観測した 1979 cm^{-1} を

中心とする幅広い吸収は認められない³³⁾。シリコンについては再検討が必要と思われる。

われわれは半導体である酸化チタンの粉末を薄いペレットにした試料上で $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光反応を行い、その生成物を透過法赤外分光によって観測した。光照射によって CO が発生し $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のスペクトル強度が減少するが生成物のバンドはまったく検出されない³⁴⁾。完全分解して鉄 (実際には酸化鉄あるいは水酸化鉄) になったものと考えられる。分解が酸化チタンの吸収端より長波長の 433 nm 光によっても起こることから、分解はバンドギャップ励起によるものではない³⁴⁾。なお、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ には 400 nm より長波長の吸収がない^{17,18)}が、酸化チタンに吸着すると一種の電荷移動錯体をつくり、長波長側に吸収をもつようになる³⁵⁾。

このように半導体上の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光分解は、シリカやアルミナのような絶縁体とは異なり、重合体などを作ることなく完全分解するようである。その原因は、酸化チタンについていえば、表面と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の電荷移動により分解しやすい吸着状態になるためと考えられる。たとえば、酸化チタン上に吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は気相の NO と容易に配位子置換して $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{NO})_x$ ($1 \leq x < 5$) となる³⁶⁾。この置換反応はシリカやアルミナ上では起こらない。半導体や後に述べる金属表面は、光励起により $\text{Fe}(\text{CO})_5$ とこのような配位子置換を起こす、一種の置換基と考えることができよう。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光解離によってできた $\text{Fe}(\text{CO})_4$ と半導体表面が反応すると配位子置換が起こったことになり、その後は熱的につぎつぎと置換が起こって完全分解に至ると考えられる。

5. 金属上の鉄カルボニルの光化学反応

金属については Celii ら^{27,37)}が Ag(100) 面上の 337 nm レーザーによる鉄カルボニルがサファイアやシリコン上とほとんど同じ量子収率で起こると報告しているのみである。金属上に吸着した分子の光励起は一般に緩和が速いと考えられているが、この結果は金属上の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光分解は緩和過程よりもさらに速いことを示唆している。

われわれは金属上の吸着種の赤外スペクトルを得るために高感度反射法 (RAS) を用いている。この方法の原理は、金属表面での反射光の位相が 180° シフトするため、表面に平行に振動する S 偏光の電気ベクトルは入射表面で反射波と打ち消し合うが、垂直に振動する P 偏光の電気ベクトルは強め合うことによる³⁸⁾。表面すれすれに赤外光を入射すると大きな感度を得られ、計算によれば最高で透過法の約 25 倍になる³⁸⁾。さらに光弾性変調器によって偏光変調を行うと S/N 比が向上するととも

に気相にガスがあっても表面だけのスペクトルを得ることができる³⁹⁾。

図2のaはPt(多結晶, 未清浄)に106 Kで単分子層吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の偏光変調・高感度反射赤外スペクトルである⁴⁰⁾。これにSOR光(>110 nm)を照射するとbのようにスペクトル強度が減少し, 212 Kに昇温して未反応の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を脱離させるとcのようにCO伸縮振動領域に何も残らない。一方, TPDスペクトルは図3に示すように光照射後に300 K付近にCOの大きな脱離ピークがあらわれる。この試料は表面を清浄化していないためCOは吸着しないから, COの脱離は反応中間体, サブカルボニル種の分解によると考えられる。また, TPD中に脱離した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ およびCOの量などからこのサブカルボニル中のCO/Fe比は約4と求

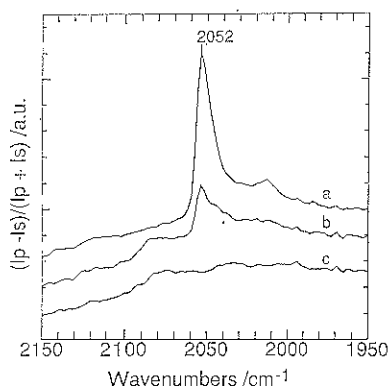


図2 106 KのPt(多結晶, 未清浄)に吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の偏光変調・高感度反射赤外分光スペクトル
a. 光照射前; b. SOR光(>110 nm)照射15分後; c. 212 Kに昇温後

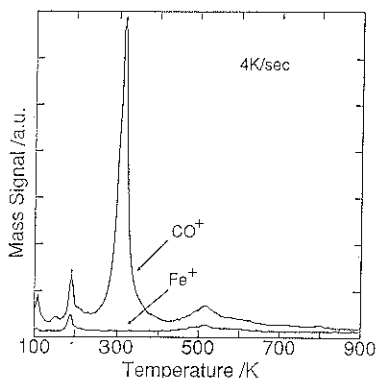


図3 Ptに吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光照射後の昇温脱離スペクトル(実験条件は図2と同じ)
 Fe^+ は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ からのフラグメント。光照射しない場合は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の脱離のみが起こる

められる。TPDからはさらに, 多層吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光分解は表面第一層のみで起こることもわかった⁴⁰⁾。この結果は表面の関与が光分解に必要であることを示唆している。

反応中間体が反射赤外分光で検出されなかったのは, この分光法がP偏光を吸収する分子構造, すなわち表面に垂直な振動モードをもつ吸着種に敏感であり, 水平な振動モードを検出しないこと³⁸⁾によると考えられる。生成したサブカルボニルは低温では平面構造の $\text{Fe}(\text{CO})_4$ で表面に平行に吸着しているが, 表面との結合が強く不安定なので室温以上では完全分解すると推定される。

Arイオン衝撃によって表面を清浄化したPtでは $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が110 K以下でも解離吸着して吸着COを生成することが赤外分光で観測される⁴⁰⁾。表面が分解によるCOあるいはあらかじめ吸着させたCOで覆われると, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の物理吸着が起こる。光照射によって起こる過程は清浄化していない表面とまったく同じである。

表面を清浄化したAg(多結晶)上に $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は115 Kで解離せずに吸着する。SOR光(>150 nm)照射によってその反射赤外スペクトルの強度は減少するが新しい吸収バンドはあらわれない⁴⁰⁾。そのときのX線光電子分光(XPS)の炭素1sのスペクトルを図4に示す。光照射によってピークは低エネルギー側に大きく化学シフトするが強度は少し減少するだけである。同時に, 鉄2pおよび酸素1sのピークも低エネルギー側にシフトし, カルボニルの構造に大きな変化が起こったことを示している。Ptと同様のサブカルボニルの生成によるものと考えられるが, なお検討が必要である。装置の改造により試料温度を直接測定できなくなったのでTPDスペクトルを示すことはできないが, この生成物はかなり

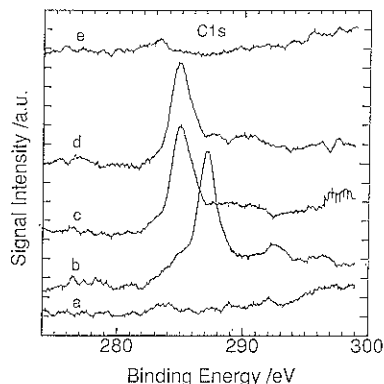
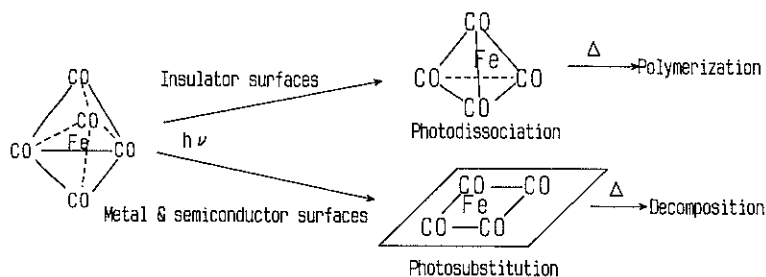


図4 Ag(多結晶, ~115 K)に吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 炭素1sのXPSスペクトル
a. Agのみ; b. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 8L吸着後; c. SOR光(>150 nm)30分照射後; d. 600 Kに昇温後; e. 750 Kに昇温後。温度は試料ホルダーの温度

スキーム 2 固体表面における $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 光分解の中間体構造と最終生成物の関係

熱的に安定であり、試料ホルダーを 750 K まで加熱して初めて分解する。表面に残る鉄は数割程度であり、残りは Ag のバルク中にとけ込むようである。炭素と酸素はほとんど消失するが、おそらくこれらも一部 Ag にとけこんだものとみられる。

6. ま と め

以上見てきたように固体表面上の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光化学反応は表面の性質によって大きく影響される。少ない事例からの推論で独断的かもしれないが、その反応中間体の構造は絶縁体上と導体（半導体と金属）上とは異なるようである。前者では $\text{Fe}(\text{CO})_5$ あるいは反応中間体と表面との相互作用は小さく、その環境は不活性マトリックスに近いものがある。気相や低温マトリックス中での中間体は $\text{Fe}(\text{CO})_4$ であり、ピラミッド型の 4 面体構造をとるとされている¹²⁾。低温マトリックス中で濃度が高い場合に $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ や $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が生成する¹²⁾のと同様の反応機構がシリカやアルミナなどの絶縁体上の反応にも適用できよう。その初期過程は脱カルボニル（解離）であり、生じたピラミッド型 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ は室温でも比較的安定で表面を自由に動きまわれると考えられる。水酸基や吸着水と結合した $\text{Fe}(\text{CO})_4$ が観測されている^{3,4)}が、これらは表面の特殊な活性点にトラップされたものであろう。最終生成物は表面の酸・塩基性などによって左右され、その表面で熱的に安定な重合体になる。

一方、半導体や金属は吸着した鉄カルボニルとの結合が強く、Pt のような活性な金属は表面が清浄であれば 100 K の低温でもこれを分解してしまう。光照射によって表面あるいは化学吸着 CO などは置換反応のようなかたちで一個のカルボニルと置換し、平面構造の中間体を作ると考えられる。この過程は解離よりも速く起こるであろう。平面構造の中間体は低温では安定であるが室温付近で全カルボニルを放出し（一部は解離する）完全分解する。したがって、室温での反応では中間体は検出されない。これらをまとめてスキーム 2 に示す。現段階

では仮説の域を出ない部分もあるが、今後、推論を補強する研究を行う計画である。

文 献

- 1) たとえば, G. M. Goncher and C. B. Harris: J. Chem. Phys. **77**, 3767 (1982); G. M. Goncher, C. A. Parsons and C. B. Harris: J. Phys. Chem. **88**, 4200 (1984).
- 2) たとえば, E. B. D. Bourdon, J. P. Cowin, I. Harrison, J. C. Polanyi, J. Segner, C. D. Stanners and P. A. Young: J. Phys. Chem. **88**, 6100 (1984), E. B. D. Bourdon, J. Das, I. Harrison, J. C. Polanyi, J. Segner, C. D. Stanners, R. J. Williams and P. A. Young: Faraday Discuss. Chem. Soc. **82**, 343 (1986).
- 3) H. D. Gafney: "Photochemistry on Solid Surfaces" (Elsevier, Amsterdam, 1989) p. 272.
- 4) R. L. Jackson: "Photochemistry on Solid Surfaces" (Elsevier, Amsterdam, 1989) p. 288.
- 5) R. L. Jackson and M. R. Trusheim: J. Am. Chem. Soc. **104**, 6590 (1982).
- 6) R. C. Simon, H. D. Gafney and D. L. Morse: Inorg. Chem. **22**, 573 (1983).
- 7) M. S. Darsillo, H. D. Gafney and M. S. Paquette: J. Am. Chem. Soc. **109**, 3275 (1987).
- 8) M. Poliakoff and J. J. Turner: J. Chem. Soc. A, 2403 (1971).
- 9) M. A. Graham, M. Poliakoff and J. J. Turner: J. Chem. Soc. A, 2939 (1971).
- 10) M. Poliakoff and J. J. Turner: J. Chem. Soc. Dalton, 1351 (1973).
- 11) M. Poliakoff and J. J. Turner: J. Chem. Soc. Dalton, 2276 (1974).
- 12) M. Poliakoff: J. Chem. Soc. Dalton, 210 (1974).
- 13) M. Poliakoff and J. J. Turner: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**, 70, 93 (1974).
- 14) S. C. Fletcher, M. Poliakoff and J. J. Turner: Inorg. Chem. **25**, 3597 (1986).
- 15) A. J. Ouderkirk and E. Weitz: J. Chem. Phys. **79**, 1089 (1983).
- 16) E. Weitz: J. Phys. Chem. **91**, 3945 (1987).
- 17) M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave and H. B. Gray: Bull. Soc. Chim. Fr., 4223 (1969).
- 18) G. L. Geoffroy and M. S. Wrighton: "Organo-

- metallic Photochemistry" (Academic Press, New York, 1979).
- 19) M.R. Trusheim and R.L. Jackson: *J. Phys. Chem.* **87**, 1910 (1983).
- 20) T. Ohmori and S. Sato: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **64**, 201 (1992).
- 21) S. Sato and T. Ohmori: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1032 (1990).
- 22) F. Hugues, A.K. Smith, Y. Ben Taarit and J.M. Basset: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 68 (1980).
- 23) F. Hugues, J.M. Basset, Y. Ben Taarit, A. Chopin, M. Primet, D. Rojas and A.K. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7020 (1982).
- 24) W.F. Edgell, M.T. Yang, B.J. Bulkin, R. Bayer and N. Koizumi: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3080 (1965).
- 25) S. Sato and T. Ohmori: *J. Phys. Chem.* **95**, 7778 (1991).
- 26) T. Tanabe: "Solid Acids and Bases—Their Catalytic Properties" (Kodansha/Academic Press, Tokyo/London, 1970).
- 27) F.G. Celii, P.M. Whitmore and K.C. Janda: *J. Phys. Chem.* **92**, 1604 (1988).
- 28) D.J. Ehrlich, R.M. Osgood, Jr. and T.F. Deutsch: *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 23 (1982).
- 29) N. Bottka, P.J. Walsh and R.Z. Dalbey: *J. Appl. Phys.* **54**, 1104 (1983).
- 30) J.S. Foord and R.B. Jackman: *Chem. Phys. Lett.* **112**, 190 (1984).
- 31) R.B. Jackman and J.S. Foord: *Surf. Sci.* **209**, 151 (1989).
- 32) J.R. Swanson, C.M. Friend and Y.J. Chabal: *J. Chem. Phys.* **87**, 5028 (1987).
- 33) Y. Ukisu and S. Sato: 未発表
- 34) Y. Ukisu, S. Sato and T. Ohmori: *Appl. Organometal. Chem.* **5**, 243 (1991).
- 35) Y. Ukisu, S. Sato and T. Ohmori: *J. Mol. Catal.* 投稿中
- 36) Y. Ukisu, S. Sato and T. Ohmori: 第7回均一・不均一触媒国際会議, 1992年5月東京, 発表予定
- 37) F.G. Celii, P.M. Whitmore and K.C. Janda: *Chem. Phys. Lett.* **138**, 257 (1987).
- 38) R.G. Greenler: *J. Chem. Phys.* **44**, 310 (1966).
- 39) Y. Sakata, K. Domen, K. Maruya and T. Onishi: *Appl. Spectrosc.* **42**, 442 (1988), *Appl. Surf. Sci.* **35**, 363 (1988).
- 40) S. Sato and Y. Ukisu: 第3回東大物性研国際シンポジウム固体表面のダイナミックプロセス, 1992年4月東京, 発表予定