

酸化物表面に吸着した金属カルボニル クラスターの光反応

山 本 貞 明

三井東圧化学(株)総合研究所 〒247 横浜市長区笠間町 1190

(1993年7月8日受理)

Photochemical Reaction of Metal Carbonyl Cluster Adsorbed on the Surface of Oxides

Sadaaki YAMAMOTO

Central Research Institute, Mitsui Toatsu Chemicals Inc.
1190 Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama 247

(Received July 8, 1993)

一般的に粉体試料は紫外一可視あるいは赤外光に対し不透明である。このことが気相、液相系の光反応の研究に用いられてきたホトプローブ分光法の適用にとって大きな制約となり粉体表面に吸着した分子の光反応の研究を困難なものとしていた。しかしながら最近の分光技術の発達には粉体表面の吸着分子の反応解析を容易なものとしている。特に時間分解拡散反射レーザーホトリシスは従来不可能であったダイナミックスに関する研究をも可能にしている。本稿では2個以上の原子からなる金属骨格をもった金属カルボニルクラスターの粉末酸化物表面における光反応について紹介し熱反応との相違や酸化物表面の特異性について述べる。

1. はじめに

最近、半導体デバイス作製あるいは触媒表面デザインなどに関連して固体表面に吸着した金属カルボニルの光反応に関する研究が数多くなされている。実用的にも学問的にも固体表面が光反応に及ぼす影響に大きな興味もたれることや表面反応を追跡できる分光法が発達し吸着金属カルボニルがそれら分光法の最適な測定対象であったことなどが研究の活発化の原因であろう。

金属カルボニルの気相、液相均一系の光反応についてはこれまで数多くの研究がなされ、かなりの部分が明らかにされている¹⁾。最近ではフェムト秒レーザーホトリシスにより反応初期の超高速現象を解明する研究もなされている²⁾。それに比べると吸着系の光反応に関する研究は少なく十分な解明がなされているとはいえない。固体試料の紫外一可視あるいは赤外光に対する不透明さが気相、液相系の光反応の研究に威力を発揮してきたホトプローブ分光法の大きな制約となり固体表面吸着分

子の光反応の研究を困難ならしめていることがその一因である。しかしながら高感度反射赤外分光法、赤外一可視和周波発生法を用いた振動分光法(SVSFG), EXAFS, SERS あるいは時間分解拡散反射レーザーホトリシスなど、最近の表面吸着分子の検出技術の進歩は吸着分子の反応解析を容易なものとしている。特に SVSFG と時間分解拡散反射レーザーホトリシスは従来不可能であったダイナミックスに関する研究をも可能にしている。

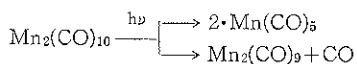
触媒活性をもつ表面の精密デザインが吸着金属カルボニルと表面との熱反応により行われている³⁾。光反応の利用は触媒表面デザインに新しい展開をもたらすものと期待される⁴⁾。半導体工業分野では光励起プロセスが次世代のマイクロデバイス製造プロセス技術として注目されている。ホトマスクの欠損欠陥修正や半導体集積回路配線あるいは電極の直描が金属カルボニルの光反応により行われている⁵⁾。これらの光励起プロセスにとって吸着金属カルボニルの光反応の基礎的理解は重要な研究課題である。このようなことを研究背景にわれわれは吸着

金属カルボニルの光反応の解明を目的として酸化物粉体に吸着した多核金属カルボニルクラスターの光反応について研究してきた。

吸着単核金属カルボニルの光反応についてはすでに優れた総説があるので⁶⁾ それらに譲ることとし、本稿では主にわれわれの研究を通して2個以上の原子からなる金属骨格をもった多核金属カルボニルクラスターの酸化物粉体表面における光反応について紹介し熱反応との相違や酸化物表面の特異性について述べる。

2. 2核金属カルボニルの光反応

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ は金属—金属結合と金属—CO 結合の両方を一分子内にもつ。したがって単核金属カルボニルと比較して金属—CO 結合開裂以外に金属—金属結合開裂という反応チャンネルが一つ増える。初期の研究では $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ の光反応は Mn—Mn 結合解裂による $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 生成であるとされていた⁷⁾。その後レーザーフラッシュホトリシスあるいはマトリクスアイソレーションにより $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ が検出されるにおよび Mn—Mn 結合の開裂と CO 解離が並行して生じることが明らかにされている⁸⁻¹²⁾。



また、これらの過程の相対収率が励起波長に依存することも明らかにされ¹³⁾ 励起状態の電子構造の考察と合わせて反応機構の詳細な議論がなされている。最近ではピコ秒、フェムト秒の時間分解分光により $\text{Mn}(\text{CO})_5$ の生成量に振動を伴った生成のダイナミクスや $\text{Mn}(\text{CO})_5$ および $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ への溶媒分子の配位あるいは振動緩和などの超高速現象の解明も行われている^{14,15)}。励起緩和過程が詳細に解明されている気相、液相の光反応との比較により酸化物表面の特異性を容易に明らかにできるものと期待し、われわれはシリカとチタニア表面に吸着した $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ の光反応を定常光照射と時間分解拡散反射レーザーホトリシスで調べた^{16,17)}。

Ar 雰囲気中でシリカに吸着した $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ を 366 nm 光照射したときの FT-IR スペクトル変化を Fig. 1 に示す。照射によって $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ の 2048 および 2013 cm^{-1} の強度が減少し 2065 cm^{-1} に新しいバンドが現れる。照射直後新しいピークの若干の減少と 2048 と 2013 cm^{-1} の吸収の回復が見られることから生成物と CO との再結合で $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ が再生されることがわかる。生成物のスペクトル 4 は暗所に放置するとスペクトル 5 に変化する。スペクトル 4 は配位不飽和な $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ のスペクトルと良い一致をすることから生成物は $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ であることがわかった。スペクトル 4 にみられる 2049

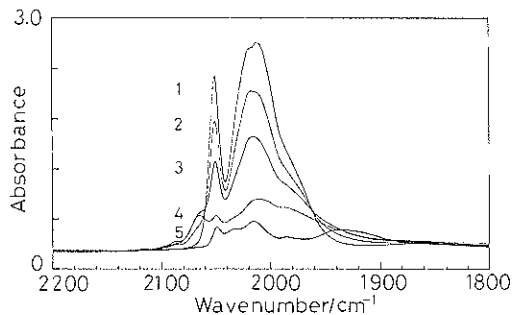
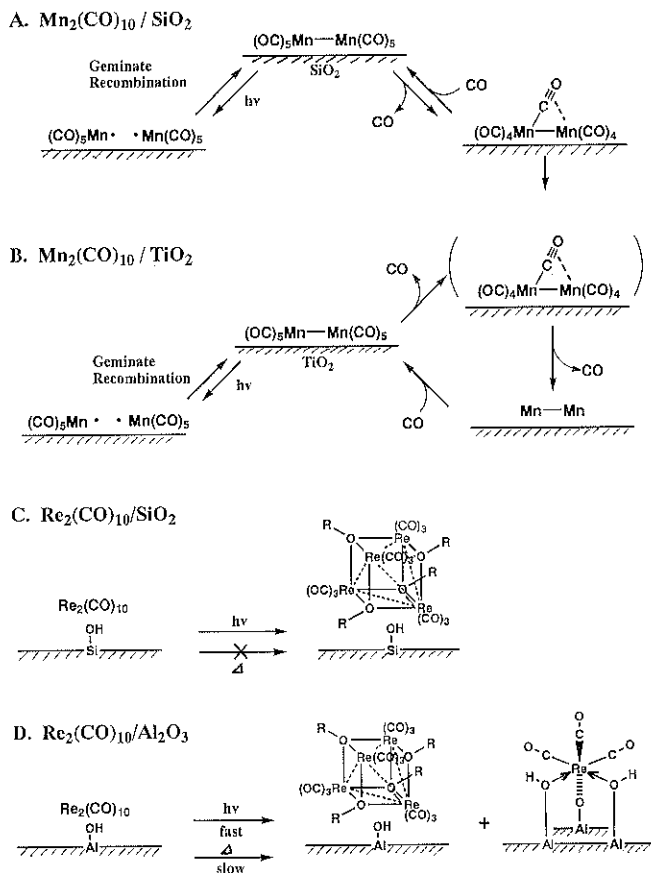


Fig. 1 Light induced FT-IR spectral change of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ physisorbed on SiO_2 versus time (min) (1) 0, (2) 1, (3) 2, (4) 3 and (5). The sample obtained by standing (4) in the dark at room temperature for 2 h.

cm^{-1} のピークは未反応の $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ によるものである。シリカ表面では CO 開裂で $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ が生成し、さらに熱的に最終生成物に変化することが明らかとなった¹⁶⁾。

シリカ表面では $\text{Mn}(\text{CO})_5$ が観測されない。吸着により $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ の励起状態が振動を受け Mn—Mn 結合開裂が起きなくなっているのだろうか？あるいは開裂しても効率よい再結合が起きるために観測されないののだろうか？この疑問を解決するためにわれわれは最近ピコ秒〜ミリ秒の時間分解拡散反射レーザーホトリシスを行って反応初期過程を調べた¹⁷⁾。レーザー照射直後から全時間領域にわたり $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ の吸収のみが観測され $\text{Mn}(\text{CO})_5$ の吸収はまったく見られなかった。この結果は一見して Mn—Mn 結合開裂が起きないことを支持しているようにみえる。しかしながら $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ は物理吸着であり¹⁸⁾ 電子状態は吸着により大きな影響を受けてはいないと考えられるから溶液あるいは気相と同じ二つの初期過程が実際に生じていると思われる。したがって拡散反射レーザーホトリシスの結果は $\text{Mn}(\text{CO})_5$ の再結合が起きやすくなっていることを示していると解釈している。 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ の分離過程が溶媒分子によって阻止されそれらが再結合する過程が液相フェムト秒のレーザーホトリシスにより実測されている¹⁴⁾。また凍結媒体中ではケージ効果による再結合のため $\text{Mn}(\text{CO})_5$ はつかまらなと考えられている¹²⁾。以上のことからシリカ表面は活性な配位不飽和種の分離過程に対して室温の溶媒よりは強い、凍結溶媒のケージと同程度のポテンシャル障壁をつくりだしていると考えられる。反応機構を Scheme 1 に示した。Mn—Mn 結合開裂で生じる $\text{Mn}(\text{CO})_5$ は表面との相互作用の結果、表面での拡散が妨げられ非常に速い再結合により容易に $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ に戻る。Mn—CO 開裂で生じる大きな $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ は同様に表面との相互



Scheme 1

作用によって表面拡散が抑制され一方の CO は表面から容易に除去される。その結果 $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ と CO との再結合や $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ 同士の反応などの 2 次過程が抑えられ表面には $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ が選択的に形成される (Scheme 1)。つまり初期生成物の反応が表面 (表面 OH 基) との相互作用によりコントロールされた結果、気相や液相と異なった生成物分布がもたらされたと考えられる。

チタニア表面では様子はまったく異なる。アルゴン雰囲気下 366 nm 光照射をすると $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ の FT-IR スペクトル強度は単調に減少しつつにはなんらの吸収も観測されなくなる。シリカ表面同様 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ はみられない。途中新しいピークは現れない。しかしながら暗所に放置すると $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ の吸収の回復がみられ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ が再生されたことを示す。排気下では $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 吸収の回復はみられない。同じ現象がチタニアが吸収しない波長の光 (≥ 400 nm) 照射でも得られるからこの反応は励起された $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ に由来する。反応後、元のカルボニルが再生する例はチタニアに吸着した $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$

などでも見出されている。Rh 原子は出発クラスターの再構成可能な領域に分散担持されていると考えられている¹⁹⁾。チタニア表面では $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ は安定化されず逐次脱カルボニル化を起こし完全に分解し、生じた Mn 原子は金属結合を保持したマンガンダイマー (Mn_2) として、あるいは $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ の再構成が可能な領域に分散して存在していることが考えられる。いまのところ脱カルボニル化の機構はわかっていない。チタニアに吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を光照射すると完全に分解して鉄になることが明らかとされている^{6a)}。同様の機構が $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ でも働いているのかもしれない (Scheme 1)。

シリカ表面吸着水と $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ との反応で合成される前駆体 $[(\text{OH})\text{Re}(\text{CO})_3]_4$ の熱反応により調製したシリカ担持 Re 触媒はアルカンのメタセシスに活性を示す²⁰⁾。この前駆体 $[(\text{OH})\text{Re}(\text{CO})_3]_4$ をシリカおよびアルミナに吸着した $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ の光反応で合成する試みがなされている。 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ はシリカ表面では熱的に安定でまったく反応しない。アルミナ表面では、ゆっくり

と反応し微量の $[(\text{OH})\text{Re}(\text{CO})_3]_4$ と $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OAl})(\text{HOAl})_2$ ができる。紫外光 ($>300\text{ nm}$) を照射するとシリカ表面では反応が誘起され $[(\text{OH})\text{Re}(\text{CO})_3]_4$ が、またアルミナ表面では反応が促進され $[(\text{OH})\text{Re}(\text{CO})_3]_4$ と $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OAl})(\text{HOAl})_2$ が選択的に合成された。種々の副生物が生成する溶液反応との相違が明らかにされている (Scheme 1)^{21,22)}。

3. 3核金属カルボニルの光反応

シリカ表面に吸着した $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を加熱すると Fe_3 クラスター骨格は壊れる²³⁾。われわれは $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が物理吸着した濃緑色シリカ粉体に 435 nm 光を照射すると粉体はピンク色に変化するという熱処理では見られない現象を見出した。そのときの UV-vis 吸収スペクトル変化を Fig. 2 に示す。光照射に伴って 610 nm と 450 nm にブロードなバンドをもつ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が減少し、 540 nm にピークをもつ化合物が生成する。生成物の UV-vis 拡散反射および FT-IR スペクトルから生成物はヒドリドアニオンクラスター $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ であることがわかる。さらにイオン交換および水酸基のないシリカ表面での光反応を検討した結果、電子的に励起された $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ への表面 OH 基の求核反応が生じその結果生成した $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ と表面 Si^+ サイトがイオン結合によって強固に結合していることが明らかとなった (Scheme 2)。熱反応と異なりクラスター骨格は壊れない。シリカ表面での $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ 生成は光反応に特徴的な現象といえる。また、純シリカ表面でのルイス酸点 (Si^+) の形成はこれまで知られておらず、光反応に特

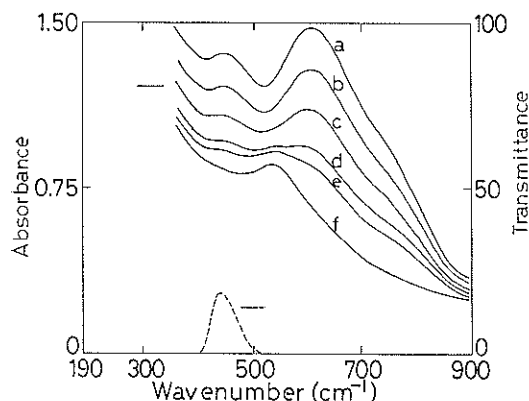
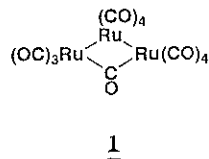


Fig. 2 Light induced UV-visible diffuse reflectance spectral change of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ physisorbed on SiO_2 versus time (hours) (a) 0; (b) 4; (c) 20 (d) 55; (e) 88 and (f) 160. The transmittance curve of the filter combination used (Toshiba L 42+C 40 A+B 46) is also shown (---).

異的な現象である²⁴⁾。

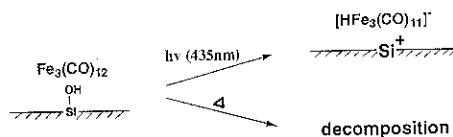
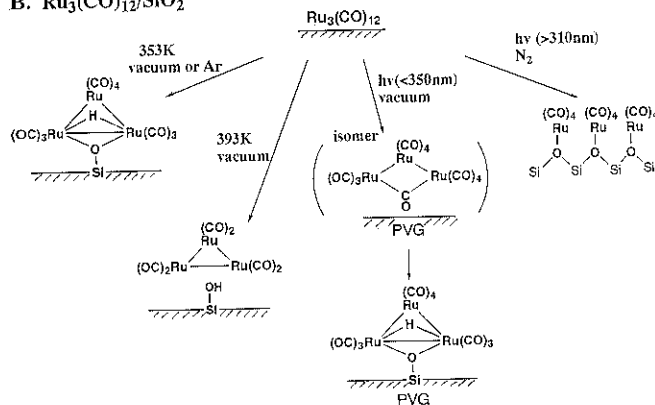
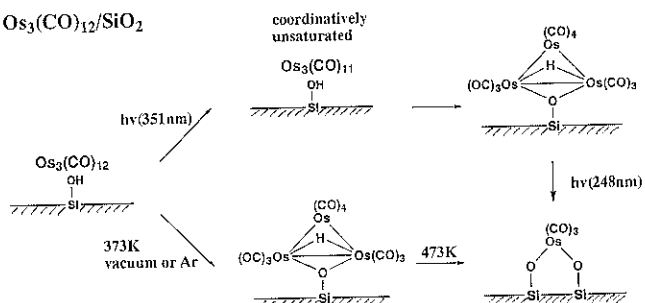
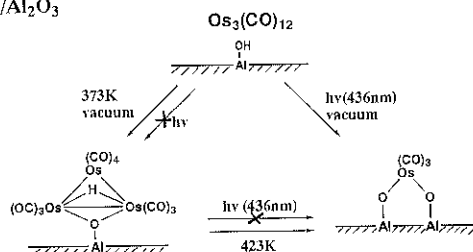
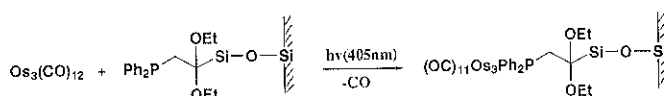
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ の溶液光反応は励起波長に依存する²⁵⁾。励起エネルギーが低いと主にクラスター骨格の分解が起こる。分解は結合が切れた Ru 原子間に CO が橋架けした構造をもつ異性体 (1) を中間体として進むと考えら



れている。励起光エネルギーが高くなるにつれ脱カルボニルの割合が増え配位不飽和な $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}$ が生じる。熱反応では条件により表面固定化ヒドリドクラスター $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ や²⁶⁾ツインカルボニルクラスター $\text{Ru}_3(\text{CO})_6$ ²⁷⁾ が形成される。

多孔質ガラス (PVG)^{4b)} とアエロジル表面^{4c)}での光反応が調べられ液相や熱反応との相違が明らかにされている。また酸化物によって反応が異なることも見出されている (Scheme 2)。PVG に吸着した $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ に 350 nm より短波長の紫外光を照射すると表面 OH 基の酸化的付加が選択的に起き表面固定化種 $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ が合成される。クラスター骨格の分解による単核種の生成収率は 10^{-6} 以下と無視しうるほど低い。このような溶液反応との相違は表面 OH 基の酸化的付加反応が選択的に起きるように PVG 表面の “Rigidity” と “Topology” が初期生成物である異性体の反応性を制御するからだろうと考えられている^{4b)}。一方シリカ表面では逆に Ru_3 クラスター骨格の分解が起こり固定化単核種 $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{-OSi}\equiv$ が形成される^{4c)}。シリカと PVG の反応の相違はいまのところ不明である。シリカ吸着 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ の UV-vis および IR スペクトルが PVG の照射途中のスペクトルに類似していることやシリカ吸着 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ は熱的に $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ となることから照射前にすでに $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ が生じていて吸着した $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ の反応をみていない可能性がある。反応の担体依存性を考える前に再度検討する必要がある。

われわれはシリカとアルミナ表面に吸着した $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ の光反応を調べ担体酸化物による相違や励起波長依存性を明らかにした²⁸⁾。XeF エキシマレーザー (351 nm) ($\sigma^* \leftarrow \sigma$ 遷移に対応) を照射すると表面 OH 基の Os-Os 結合への酸化的付加が生じ表面固定化ヒドリドクラスター $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ が合成される。しかしながら KrF エキシマレーザー光 (248 nm) によって金属から配位子への電荷移動吸収帯 (MLCT) を励起す

A. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ B. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ C. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$ D. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ E. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2\text{OSi}$ 

Scheme 2

ると、 $\sigma^* \leftarrow \sigma$ 遷移励起とは異なった IR スペクトル変化が得られる。スペクトル解析の結果、照射初期では $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ とクラスター骨格が壊れた固定化単核種 $(\text{CO})_3\text{-Os-(OSi}\equiv)_2$ が形成され、さらに照射を続けると固定化単核種だけになることがわかった。このように励起波長によって生成物を制御できることは光反応の一つの特徴である。MLCT 遷移励起による $(\text{CO})_3\text{-Os-(OSi}\equiv)_2$ の生成過程には MLCT 状態から直接生じるものといったん生じた $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ がさらにレーザー光を吸収して分解する過程が考えられる。248 nm 光照射で $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ は $(\text{CO})_3\text{-Os-(OSi}\equiv)_2$ になることが熱的に合成した $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ に KrF エキシマレーザー光を照射することで明らかとされた。それゆえ $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{-OSi}\equiv$ を経由することは確実であるが、直接生じる過程が存在するのか、存在するとしたらどの程度の割合かといった反応機構は問題点として残されている。

$\sigma^* \leftarrow \sigma$ 遷移励起による酸化的付加反応の初期過程を明らかにすることを目的として Nd-YAG レーザー (355 nm) を励起光とするピコ秒拡散反射レーザーホトリシスを行った²⁹⁾。溶液反応では 436 nm 光励起で生じる初期生成物は $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と同じ構造の異性体と考えられている^{30,31)}。 $\sigma^* \leftarrow \sigma$ 遷移励起で生ずる酸化的付加反応がこのような異性体ではなく脱カルボニルで生じる配位不飽和種 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ を中間体として進行することおよび $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ と表面 OH 基の反応は液相系における溶媒分子の配位と比較しうる数十 ps 以内で完結する非常に速いことが初めて明らかとされた。 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ の寿命が短い理由はおもともと反応活性に富みしかも表面 OH 基が近傍に存在するため拡散過程を必要としないことが原因と考えられる。

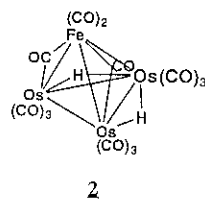
アルミナ表面に吸着した $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ に 435 nm 光 ($\sigma^* \leftarrow \sigma^*$ 遷移に対応) を照射するとシリカ表面とは異なり単核種 $(\text{CO})_3\text{-Os-(OAl}\equiv)_2$ のみが形成される。別途、熱的に合成したヒドリド固定化クラスターは 435 nm 光に対してはまったく不活性である。このことは単核種 $(\text{CO})_3\text{-Os-(OAl}\equiv)_2$ がヒドリド固定化クラスターを経由せずに直接生成することを示している。アルミナ表面にはヒドリド固定化クラスターが生成しないということは熱反応と異なった点である。溶液中の反応が共存する配位子の種類によって決定されるようにシリカとアルミナの生成物の違いは表面 OH 基の反応性で決められるからであろう。

水酸基以外の官能基としてホスフィンをもつシリカ表面での反応が調べられた³²⁾。IR スペクトルから $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ の CO とホスフィンの置換が生じ Os カルボニルクラ

スターが固定されることがわかった (Scheme 2)。

4. 4核金属カルボニルの光反応

固定化バイメタルクラスター調整を意図して前駆体である多核バイメタルカルボニルクラスターの表面固定が行われている。前駆体によっては熱的活性化で金属骨格の開裂が起きクラスター構造を保ったままの固定化が不可能なものもある。たとえばシリカに吸着した $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ を加熱するとクラスター骨格が開裂し FeOs_3 骨格を保ったまま固定化することはできない³³⁾。これに反し液相では光による金属-金属結合の活性化にもかかわらず金属骨格は壊れない³⁴⁾。光を利用すれば金属骨格を壊すことなく表面との反応を誘起できるかもしれない。この点を明らかにすることを意図してシリカ表面に吸着した一連の4核ヒドリドカルボニルクラスター、 $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ ³⁵⁾, $\text{H}_2\text{RuOs}_3(\text{CO})_{13}$ ³⁶⁾, $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ ³⁷⁾, $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ ³⁸⁾ の光反応を調べた。 $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ (2)



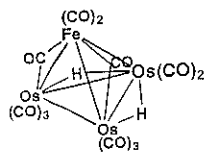
を例にとって述べる。光照射に伴う FT-IR, DRS UV-vis スペクトル変化および生成する気体分子の測定から 1 モルの $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ 当り 1 モルの CO を生成する脱カルボニルが選択的に生ずることがわかった。生成物のラマンスペクトルは Fe-Os 結合に由来するピークを示す。生成物の Fe-K 吸収端の EXAFS フーリエ変換は $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ 結晶およびシリカ表面吸着 $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ に類似し、その解析から得られた Fe-Os 結合距離および Fe 周りの Os の配位数は $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ 結晶と等しいことがわかった (Table 1)。さらに生成物の FT-IR スペクトルが Matrix Isolation で得られた配位不飽和な $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{12}$ のスペクトル³⁹⁾と良い

Table 1 Curve-fitting results for Fe K-edge EXAFS of $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ physisorbed on the surface of silica before and after photoirradiation.

	Fe-Os	
	Cn ^a	R/Å
irradiated	2±1	2.66
nonirradiated	2±1	2.68
solid $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$	3	2.68

^aCoordination number.

一致を示した。これらの結果から生成物はオリジナルの FeOs_3 骨格を保持した配位不飽和な $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{12}$ (3)



3

であることがわかった (Scheme 3)。 $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{12}$ は表面 OH 基との相互作用の結果表面拡散が抑えられる。一方の CO はすみやかに $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{12}$ 近傍から気相に除去される。そのために溶液中では容易に起こる CO との再結合や不均化などの 2 次反応が妨げられ安定に存在しうものと考えられる。メチル基で覆われたシリカ表面ではこのような現象はみられないことから表面 OH 基の必要性が確かめられた。他の 4 核ヒドリドカルボニルクラスターでも CO が一つはづれた同様な配位不飽和種が形成される。真空中シリカに吸着した $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ は熱的に比較的安定なことが知られているが⁴⁰⁾、光励起では容易に脱カルボニルを起こし配位不飽和な $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{12}$ になることが初めて明らかにされた³⁷⁾。25°C 窒素雰囲気下シリカに吸着した $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ の光反応が調べられた⁴⁶⁾。シリカに物理吸着した $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ に近紫外光を照射すると IR 吸収強度は単調に減少する。新しいピークは現れない。反応後 200 Torr の CO ガスを導入し試料を 70°C で 2 時間

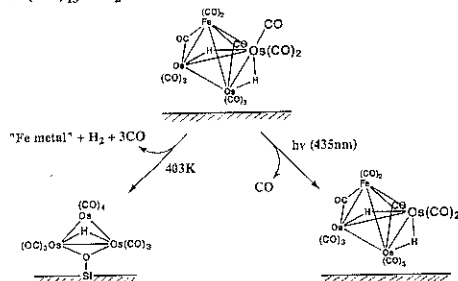
保持すると $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ の吸収が回復する。これらの結果を基に光照射をするとオリジナルのクラスター骨格を保持したまま脱カルボニルが生じて配位不飽和な Ru クラスター H_4Ru_4 が形成されると考えられている。 $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12-x}$ のような中間体は検出されていない。熱反応では容易にクラスター骨格が分解、凝集し H_2 や He 中では Ru 金属粒子 (20~35 Å) が形成される⁴¹⁾ (Scheme 3)。上述の 4 核ヒドリドクラスターの生成物との相違は始めに生じた配位不飽和種とシリカ表面との相互作用の違いで説明がつくのかもしれない。全体の構造は異なっているものの 4 核金属カルボニルクラスターは光反応によってオリジナルの金属骨格を保った化学種に変換されるようである。

5. ま と め

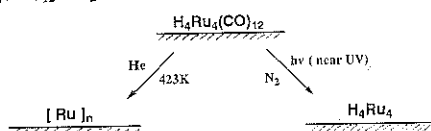
以上述べたように吸着金属カルボニルクラスターの光反応は均一系とは異なる生成物分布をあたえる、熱的に合成できない化学種を生成する、あるいは活性な配位不飽和種が合成される、さらには反応が選択的に進行するなどの均一系の光反応や熱反応との相違あるいは酸化物表面特有の現象が明らかにされつつある。この原因は反応初期生成物と表面 OH 基との相互作用と軽い CO 分子の反応圏外への効率良い脱離という酸化物表面に特有の反応環境に帰結されようである。これまで主に行われてきた定常光照射の実験では最終生成物から反応機構や表面で起きている現象を推定することになる。反応中間体が光をさらに吸収して反応している可能性もあり実際の反応過程は異なっていることもありうる。今後、酸化物表面で起こる現象のより正確な解明のためには、ここで紹介したような時間分解拡散反射レーザーホトリシスによる反応素過程の解析が望まれよう。

ここで紹介した著者の研究は黒田晴雄教授、朝倉清高博士 (東大)、増原宏教授、福村裕史博士、深沢憲正 (大阪大)、持田邦夫教授 (学習院大)、森岡義幸博士 (東北大)、ルイスロバート博士、堀田肇、名畑嘉之博士、宮本靖史、小泉光生 (新技術事業団)、水間浩一、鈴木祐子、深田功、池田圭一、本多忠敏、新田敦彦 (三井東圧化学) 各氏と共同で行ったものである。また一部は新技術事業団創造科学技術推進事業 黒田固体表面プロジェクトで行われたものである。ここに関係各位に感謝いたします。

A. $\text{H}_2\text{FeOs}(\text{CO})_{13}/\text{SiO}_2$



B. $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2$



Scheme 3

文 献

- 1) G. L. Geoffroy and M. S. Wrighton : "Organometallic Photochemistry" (Academic Press, New York, 1979).
- 2) A. G. Koly and K. A. Nelson : Chem. Phys. **152**, 69 (1991).
- 3) Y. Iwasawa : "Tailored Metal Catalysts" (D. Reidel Publishing, Dordrecht/Boston/Lancaster/Tokyo 1986).
- 4) a) M. Anpo, M. Sunamoto and M. Che : J. Phys. Chem. **93**, 1187 (1989). b) 和田雄二, 森川 陽 : 触媒 **33**, 202 (1991). c) Y. Doi and K. Yano : Inorg. Chim. Acta **76**, 171 (1983).
- 5) レーザー学会編 : "レーザープロセッシング" (日経技術図書 1990).
- 6) a) 佐藤真理 : 表面科学 **13**, 225 (1992). b) H. D. Gafney : "Photochemistry on Solid Surfaces" (M. Anpo and T. Matsuura Eds., Elsevier, Amsterdam, 1989) p. 272.
- 7) M. S. Wrighton and D. S. Ginley : J. Am. Chem. Soc. **97**, 2065 (1975).
- 8) H. Yesaka, T. Kobayashi, K. Yasufuku and S. Nagakura : J. Am. Chem. Soc. **105**, 6249 (1983).
- 9) L. J. Rothberg, N. J. Cooper, K. S. Peter and V. Vaida : J. Am. Chem. Soc. **104**, 3536 (1982).
- 10) S. P. Church, H. Herman, F. W. Grevels and K. Schaffner : J. Chem. Soc. Chem. Commun. **785** (1984).
- 11) T. A. Sedar, S. P. Church and E. Weitz : J. Am. Chem. Soc. **108**, 1084 (1986).
- 12) A. F. Hepp and M. S. Wrighton : J. Am. Chem. Soc. **105**, 5934 (1983).
- 13) T. Kobayashi, H. Ohtani, H. Noda, S. Teratani, H. Yamazaki and K. Yasufuku : Organometallics **5**, 110 (1986).
- 14) K. A. Nelson : SPIE vol 981 High Speed Photography, Videography and Photonics VI **14** (1988).
- 15) J. Z. Zhang and C. B. Harris : J. Chem. Phys. **95**, 4024 (1991).
- 16) 山本貞明, 深田功, 池田圭一, 本多忠敏, 新田敦彦 : 第6回配位化合物の光化学討論会講演要旨集 **27 A 1** (1992).
- 17) S. Yamamoto, I. Fukada, K. Ikeda, T. Honda, N. Fukazawa, H. Fukumura and H. Masuhara : to be submitted in J. Organomet. Chem.
- 18) M. P. Keyes, L. U. Grom and K. L. Watters : Inorg. Chem. **28**, 1236 (1987).
- 19) 市川 勝, 川合真紀 : 触媒 **23**, 93 (1981).
- 20) P. S. Kirilin and B. C. Gates : J. Chem. Soc., Chem. Commun. **277** (1985).
- 21) A. Beck, S. Dobos and L. Guzzi : Catalysis Today **5**, 149 (1989).
- 22) S. Dobos, A. Beck, L. Guzzi and A. V. Orosz : Vib. Spectroscopy **1**, 211 (1990).
- 23) B. C. Gates, L. Guzzi and H. Knözinger : "Metal Clusters in Catalysis" (Elsevier, Amsterdam, 1986).
- 24) S. Yamamoto, R. M. Lewis, H. Hotta and H. Kuroda : Inorg. Chem. **28**, 3091 (1989).
- 25) M. F. Desrosiers, D. A. Wink, R. Trautman, A. E. Friedman and P. C. Ford : J. Am. Chem. Soc. **108**, 1917 (1986).
- 26) A. Theolier, A. Choplin, L. D'ornelas, J. M. Basset and C. Sourisseau : Polyhedron **2**, 491 (1983).
- 27) K. Asakura, Y. Iwasawa and H. Kuroda : J. Chem. Soc. Japan **1539** (1986).
- 28) S. Yamamoto, R. M. Lewis, Y. Nabata, H. Hotta and H. Kuroda : Inorg. Chem. **29**, 4342 (1990).
- 29) S. Yamamoto, H. Mizuma, A. Nitta, N. Fukazawa, H. Fukumura and H. Masuhara : Chem. Phys. Lett. in press.
- 30) J. G. Bentsen and M. S. Wrighton : J. Am. Chem. Soc. **109**, 4518 (1987).
- 31) A. J. Poe and C. V. Sekhar : J. Am. Chem. Soc. **108**, 3673 (1986).
- 32) 鈴木祐子, 山本貞明, 新田敦彦 : 日本化学会第61春季年会発表予稿集 I **1 E 541** (1991).
- 33) A. Choplin, M. Leconte, J. M. Basset, S. G. Shore and W. L. Hus : J. Mol. Catal. **21**, 389 (1983).
- 34) H. C. Foley and G. L. Geoffroy : J. Am. Chem. Soc. **103**, 7176 (1981).
- 35) S. Yamamoto, Y. Miyamoto, R. M. Lewis, M. Koizumi, Y. Morioka, K. Asakura and H. Kuroda : J. Phys. Chem. **96**, 6367 (1992).
- 36) S. Yamamoto, A. Nitta, Y. Miyamoto, M. Koizumi, R. Lewis, K. Asakura and H. Kuroda : to be submitted.
- 37) S. Yamamoto, K. Asakura, K. Mochida, A. Nitta and H. Kuroda : to be submitted.
- 38) S. Yamamoto, K. Asakura, K. Mochida, A. Nitta and H. Kuroda : J. Phys. Chem. **97**, 656 (1992).
- 39) S. Yamamoto, K. Asakura, A. Nitta and H. Kuroda : J. Phys. Chem. **96**, 9565 (1992).
- 40) S. Dobos, I. Boszormenyi, J. Mink and L. Guzzi : Inorg. Chem. Acta **134**, 203 (1987).
- 41) S. Uchiyama and B. C. Gates : Inorg. Chem. Acta **147**, 65 (1988).