

ルテニウムカルボニルクラスターの気相昇温脱離

東大院総合○宮島 謙, 真船文隆

Temperature desorption spectrometry of ruthenium carbonyl clusters

○Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné

Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 The ruthenium carbonyl clusters, $\text{Ru}_n(\text{CO})_m^+$, were synthesized by the laser ablation of a ruthenium metal rod in 0.5% CO/He carrier gas in the gas phase. Composition of abundantly formed clusters was $(n, m) = (1, 5), (2, 9), (3, 12), (4, 14), (5, 16), (6, 18), (7, 19), (8, 21), (9, 21),$ and $(10, 23)$ at the room temperature. Stepwise CO molecule release was observed upon heating ($T = 300\text{--}1000$ K). Activation energies for each reaction step was estimated to be 0.3–1.1 eV for $\text{Ru}_{2,3}(\text{CO})_m^+$ from the temperature desorption spectra. Activation energies for $(2, 9)$ and $(3, 12)$ were relatively higher than intermediate compositions. Relation between activation energy and CO binding energy was discussed.

【序】 ドデカカルボニル三ルテニウム $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ は、触媒あるいは合成や CVD での前駆体として有用な化合物である。このルテニウムカルボニルからは、加熱・光反応・表面との相互作用等で CO 配位子を外すことができ、種々のルテニウム錯体や Ru 金属化合物を得ることができる。気相中では 3 量体以上のルテニウムカルボニルを合成することも可能であり、Wade 則を満たすまで CO が付着した $(\text{Ru}, \text{CO}) = (4, 14), (5, 16), (6, 18)$ が選択的に得られている[1]。また、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ については量子化学計算により複数の CO が付くことによる段階的な安定化の研究が行われている[2,3]。本研究では、気相合成したルテニウムカルボニルクラスター $\text{Ru}_n(\text{CO})_m^+$ に対して、気相昇温脱離法を適用して CO 脱離反応を観測し、各クラスターの相対強度の温度依存性から脱離の活性化エネルギーを見積もり、構造との相関について考察した。

【実験方法】 高真空中で Ru 金属棒に、 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーからレーザーパルス (355 nm, ~ 10 mJ/pulse) を集光して蒸発させた。これにパルスバルブから一酸化炭素を 0.5% 添加したヘリウムキャリアガス(背圧 8 気圧)を噴射し $\text{Ru}_n(\text{CO})_m^+$ クラスターを生成した。クラスターとヘリウムの混合物を室温から 1000 K まで温度制御できる加熱延長管に通し、多数回衝突条件下で加熱した。これをリフレクトロン型質量分析計で検出し質量スペクトルを得た。加熱管を通過中に進行する反応が可逆の擬一次反応として、また反応速度定数の温度依存性がアレニウス式で記述できるとしてクラスターの強度の温度変化を解析した。

【結果および考察】 Fig. 1 に加熱による質量スペクトルの変化を示した。室温の 313 K では $(\text{Ru}, \text{CO}) = (1, 5), (2, 9), (3, 12), (4, 14), (5, 16), (6, 18), (7, 19), (8, 21), (9, 21), (10, 23)$ の魔法組成が観測された。これら

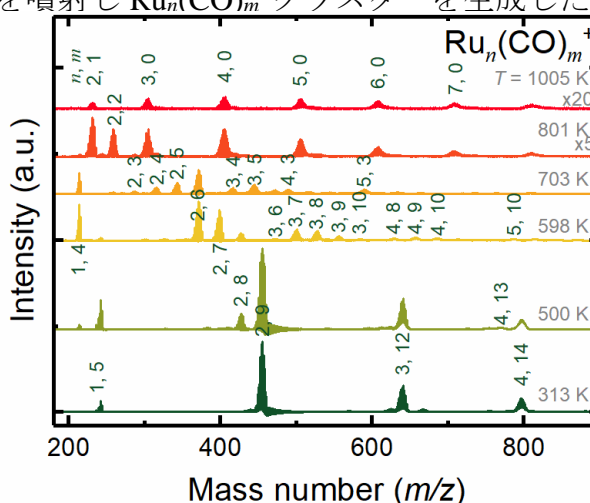


Fig. 1. Mass spectra of $\text{Ru}_n(\text{CO})_m^+$ clusters taken at different tube temperatures. Mass peaks are labeled with ' n, m '.

は、各 Ru 原子数において CO の付着が飽和したクラスターであると考えられる。ここで (2, 9) に着目すると、加熱によって CO の脱離が進行して質量スペクトルのピークが (2, 9) \rightarrow (2, 8) \rightarrow (2, 7) \rightarrow (2, 6) \rightarrow (2, 5) \rightarrow \dots \rightarrow (2, 1) へ段階的に移行することがわかる。Fig. 2 に Ru 原子数が 2 と 3 の場合の加熱に伴う組成変化の実験結果およびモデルによるフィット曲線を示した。他の Ru 原子数のクラスターについても同様に温度変化を調べたところ、400–900 K の温度帯で、(3, 7–10), (4, 8–10) などの中間組成を経由して逐次的な CO 脱離が進行した。中間組成があらわれる温度範囲は、TiO₂(110)表面上での Ru₃(CO)₁₂ の昇温脱離測定[4]で、加熱で残っている CO 配位子の個数が 500–640 K の範囲で 7 \rightarrow 3 まで急減することと符合している。さらに高温の 1000 K に至ると $n < 3$ では (1, 1), (1, 2), (2, 1) が残り、 $n \geq 3$ では CO 配位子が完全脱離して金属 Ru クラスターまで至った。したがって、CVD の工程で基板を 800 K 以上にしておけば、Ru₃(CO)₁₂ が分解され Ru 金属を表面に析出させることが可能と考えられる。

Fig. 3 に CO 脱離反応の活性化エネルギー E_a を外れる前の CO の数に対してプロットしたものを示した。Ru 原子数が 2 の場合と 3 の場合とも、 E_a の値が CO 魔法組成の (2, 9), (3, 12) で約 1.1 eV と中間組成に比べて高めであることから、Ru₃(CO)₁₂ が 300 K 付近で CO を放出して分解せずに存在できることが理解できる。また中間組成では 0.3–0.9 eV の低い値が見られ、そのため狭い温度範囲で CO が外れることがわかる。さらに比較のため Metha らによる中性の Ru₃(CO) _{m} での CO 配位子の結合エネルギーも参考に灰色で示した。結合エネルギーは CO の個数が減少に伴って微増するが、特に $m = 8 \rightarrow 7$ で一段上昇が見られることがわかる。一方、実験で得た E_a の値は、同じ $m = 8 \rightarrow 7$ で減少から増加に転じていることから、Ru₃(CO)_{7⁺⁰} が Ru₃(CO)_{8⁺⁰} の組成に比べて加熱しても壊れにくいと考えられる。幾何構造について議論するためには、計算で得られた結合エネルギーと、CO の結合様式 (μ^1 or μ^2) の数と m の関係に単純な対応が見られないことと、電荷の差異の影響も考慮する必要があることから、さらなる検討が必要である。

【参考文献】

- [1] Lang, S. M.; Fo, S. U.; Bernhardt, T. M.; Krstic, M. *J. Phys. Chem. A* 2014, 118 (37), 8356–8359.
- [2] Schalk, O.; Josefsson, I.; Richter, R.; Prince, K. C.; Odellius, M.; Mucke, M. *J. Chem. Phys.* 2015, 143 (15), 154305.
- [3] White, R.; Bennett, T.; Golovko, V.; Andersson, G. G.; Metha, G. F. *ChemistrySelect* 2016, 1 (6), 1163–1167.
- [4] Zhao, X.; Hrbek, J.; Rodriguez, J. A. *Surf. Sci.* 2005, 575 (1–2), 115–124.

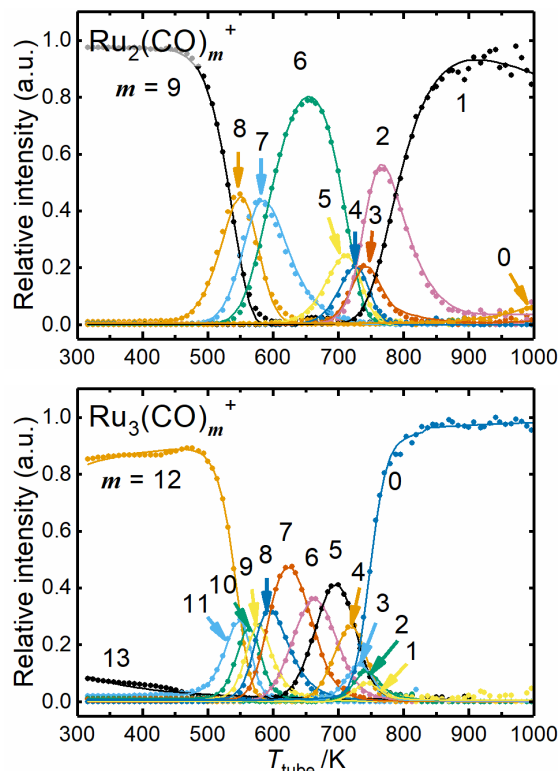


Fig. 2. Relative intensities of Ru₃(CO) _{m} ⁺ and Ru₄(CO) _{m} ⁺ clusters as a function of tube temperatures. Fitted lines are derived from the reversible reaction model.

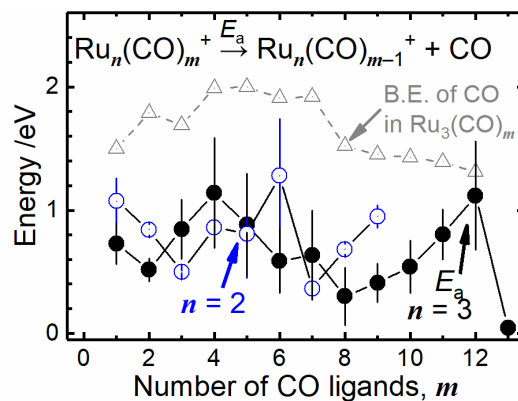


Fig. 3. Activation energies of CO release reaction of Ru_{2,3}(CO) _{m} ⁺ and calculated CO binding energies of Ru₃(CO) _{m} clusters [3].