

平成21年6月22日現在

研究種目：基盤研究（B）  
研究期間：2005～2008  
課題番号：17350012  
研究課題名（和文） 金属と小分子との反応に関する研究：金属単原子からクラスターへ  
研究課題名（英文） Studies on reactions of metals with small molecules: From metal atoms towards metal clusters

研究代表者  
徐 強 (XU QIANG)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・主任研究員  
研究者番号：50357232

## 研究成果の概要：

本研究では、高感度レーザーアブレーション希ガスマトリックス単離赤外分光測定と理論化学計算を組み合わせ、周期表の広範にわたる金属と小分子との反応を系統的に調べ、一連の新しい金属化合物種の形成を見出した。特に、従来観測が困難であった金属クラスター化合物を発見し、金属クラスター上での小分子の活性化・解離過程を明らかにし、これらの小分子が関与する、関連金属触媒における触媒反応機構の解明に重要な情報を得た。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	3,700,000	0	3,700,000
2006年度	3,500,000	0	3,500,000
2007年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
総計	12,800,000	1,680,000	14,480,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学物理・無機化学・錯体化学・分子構造・反応動力学・金属クラスター・赤外分光・マトリックス単離

## 1. 研究開始当初の背景

金属と小分子との反応に関する研究は、新規化学種（反応中間体）の発見や（触媒）反応機構解明に重要な意味を持つ。これまで、金属単原子または金属微粒子と小分子との相互作用は異なる分野（分子化学と表面化学）において広く研究されてきたが、金属単原子から金属クラスターまでの領域を系統的に研究できる手段は少なかった。一方、希ガスマトリックス単離赤外分光法は長い間金属と小分子との反応を調べる有力な手段

として用いられてきたが、扱う対象は殆ど単核の金属化合物種に限られていた。希ガスマトリックスにおいて、金属単原子のみならず、金属クラスターと小分子との反応解明は、新規化学種（反応中間体）の発見や（触媒）反応機構解明に大きく寄与するものとして重要な意味を持つ。

## 2. 研究の目的

本研究では、新しい試みとして希ガスマトリックス中における化学種の形成条件を選

択的に制御し、一連の金属単原子及びクラスターと小分子との反応の解明を目的とする。周期表の広範囲にわたる金属と CO, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 等の各種小分子との反応について、以下のことを明らかにする：(1) 反応(中間)生成物の構造、結合と特性；(2) 金属単原子及び金属クラスターの化合物における生成条件と特性；(3) 中性、陽イオン、陰イオン化学種の生成条件と特性；(4) 金属・金属クラスターと小分子との反応エネルギーと反応機構；(5) 金属・金属クラスター上での小分子の活性化機構；(6) 金属と混合小分子との反応。特に、金属単原子と金属クラスターの化合物の生成条件(レーザー強度、小分子濃度等)の違いについて明らかにする。

### 3. 研究の方法

レーザーアブレーションによって、中性金属原子のみならず、金属陽イオン及び電子を発生させ、希ガスで希釈した反応小分子(ガス)とともに極低温(4-10 K)の基盤上に沈積する。昇温により、希ガスマトリックス中にトラップされる金属原子・イオン及び小分子は拡散し、金属・小分子間(または同士間)で反応が起こる。また、光照射によって光反応が起こる場合もある。生成物については、赤外分光法測定によって得られる分子振動に関する情報を基に同定が行われる。生成物の同定は、同位体置換、逐次アニール、反応物濃度比変化(小分子濃度、レーザー強度)や理論化学計算(主に密度汎関数法)結果との比較によって行う。生成物の構造と結合性質や反応機構の解明には理論化学計算手法を併用する。

### 4. 研究成果

本研究では、主に以下の研究成果を得た：

#### (1) 金属単原子と小分子との反応

周期表の広範囲にわたる金属単原子と CO, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 等の各種小分子との反応について系統的研究を行い、一連の新規単核金属錯体化合物の形成を見出した。例えば、これまで存在が確認されていなかった Zn(CO)<sub>3</sub> 化合物が、ネオン及びアルゴンマトリックス中において Zn と CO との反応によって形成されることを発見した。典型的な 18 電子金属カルボニル Cr(CO)<sub>6</sub> → Fe(CO)<sub>5</sub> → Ni(CO)<sub>4</sub> 一族の新しいメンバーとして、この錯体の発見は、錯体化学分野にとって重要である。また、中性金属錯体種のみならず、ネオン及びアルゴンマトリックス中において、一連の金属錯体陽イオン及び陰イオンの形成を見出し、その構造及び結合性質を解明すると共に、反応エネルギーや反応機構を明らかにした。

#### (2) 金属小クラスターと小分子との反応

レーザーアブレーションによって発生された金属原子またはイオンに対して反応小分子の量が比較的多い場合、殆どの金属は小分子と反応し、金属同士が反応して金属クラスターを形成する確率が低い。一方、金属原子またはイオンに対して反応小分子の量が少ない場合、金属は小分子と反応するよりも、金属同士が反応して金属クラスターを形成する確率が高くなる。このように反応条件を制御することにより、一連の金属クラスターと小分子との反応を明らかにした。

特に、希ガスマトリックス中において Sc や La 等の金属と CO との反応による M<sub>2</sub>[η<sup>2</sup>(μ<sub>2</sub>-C, O)] (M= Sc, La) 化合物の形成と、その異常に低い CO 伸縮振動数(ca. 1200 cm<sup>-1</sup>) が新しい結合様式である side-on-bond 型金属-CO 結合に由来することを見出し、金属-CO 結合に新しい視点をもたらした。また、CO の活性化・解離過程の各段階のスナップ写真、すなわち、CO が M (M= Sc, La) 原子との普通の相互作用 (terminal-, bridging-bond) から始まり、M<sub>2</sub> クラスターに結合して C-O 結合が半開裂した中間状態(side-on-bond)の形成を経て、C-O 結合が完全に開裂した分子の形成までの一連の撮影にも成功し、金属クラスター上における CO の活性化機構に新しい知見を与え、CO が関与する金属触媒反応機構に関する情報をもたらした。

#### (3) 金属と混合小分子との反応

実際の触媒反応系に近い系として CO+O<sub>2</sub> の混合ガスと第 11 族金属との反応を取り上げ、アルゴンマトリックス中において (O<sub>2</sub>)Cu(CO)<sub>n</sub> (n = 1, 2), (η<sup>1</sup>-OO)MCO (M = Ag, Au) などの新しい金属カルボニル酸化物が形成されることを見出した。それぞれの金属における CO 及び O<sub>2</sub> の反応性の違いを明らかにし、これらの金属による CO の酸化反応過程に関する情報を得た。本研究は 11 族金属触媒における CO 酸化反応の機構解明に寄与するだけでなく、CO+H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>+CO 等の混合ガス実触媒反応系に関する一連の希ガスマトリックスにおける実験に道筋をつけた。

第 11 族金属 Cu, Ag, や Au と CO/NO 混合小分子との反応について研究を行い、ネオン及びアルゴンマトリックス中において金属カルボニルニトロシル化合物が形成せず、金属ニトロシル化合物及び金属ニトロシル化合物しか形成しないことを見出した。新しい化合物として (CuCO)<sub>2</sub>, [NO]Cu[NO], Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-NO), や Cu(NO)<sub>2</sub>Cu が形成されることを見出した。

#### (4) 金属水素化物と小分子との反応

合成ガス (CO と H<sub>2</sub>) を原料として用いるメタノール合成やオキソ反応等の多くの触媒反応において、金属カルボニル水素化物が反応中間体として重要な役割を果たす。これに着目し、初めて希ガスマトリックス中で、Y, La, Dy 等の金属水素化物のレーザーアブレーションを行い、CO との反応によって、HYCO, (HY)<sub>2</sub>CO, HLaCO, HLa(CO)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>LaCO, HDyCO などの一連の新規金属カルボニル水素化物を生成した。さらに、各種の金属水素化物と CO との反応性の違いを究明し、これらの金属カルボニル水素化物の構造、結合性質、安定性及び反応性を明らかにした。本研究は、合成ガス (CO と H<sub>2</sub>) を原料として用いる多くの実触媒反応系に関連する触媒反応の機構解明に重要な知見をもたらした。

アンモニア合成など、N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を原料として用いる触媒反応において、金属窒素水素化物が反応中間体として重要な役割を果たす。希ガスマトリックス中において、Y 及び La の水素化物と N<sub>2</sub> との反応を行い、HY(N<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>YNN, HLaNN, H<sub>2</sub>LaNN などの一連の新規金属窒素水素化物の生成過程及びその安定性と反応性を解明し、金属窒素水素化物が反応中間体として重要である金属触媒によるアンモニア合成反応の機構解明に知見をもたらした。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 28 件)

- ① Ling Jiang, Qiang Xu, “Reactions of Rhodium and Ruthenium Atoms with Nitrous Oxide: A Combined Matrix Infrared Spectroscopic and Theoretical Study”, *J. Phys. Chem. A*, in press. (査読有)
- ② Ling Jiang, Qiang Xu, “Matrix Infrared Spectroscopic and Theoretical Studies on the Reactions of Late Lanthanoid Atoms with Nitrous Oxide in Excess Argon”, *J. Phys. Chem. A*, **113**(13), 3121-3126 (2009). (査読有)
- ③ Yun-Lei Teng, Qiang Xu, “Matrix Isolation Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the Reactions of Dysprosium Hydride with Carbon Monoxide”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**(12), 1575-1579 (2008). (査読有)
- ④ Ling Jiang, Qiang Xu, “Density functional theory study of the interaction of carbon monoxide with the second-row transition-metal dimers”, *Chem. Phys.*, **354**(1-3), 32-37 (2008). (査読有)
- ⑤ Yun-Lei Teng, Qiang Xu, “Matrix Isolation Infrared Spectroscopic and Density Functional Theoretical Studies on the Reactions of Lanthanum Atoms with Acetylene”, *J. Phys. Chem. A*, **112**(41), 10274-10279 (2008). (査読有)
- ⑥ Ling Jiang, Qiang Xu, “Matrix Infrared Spectroscopic and Theoretical Studies on the Reactions of Early Lanthanoid Atoms with Nitrous Oxide in Excess Argon”, *J. Phys. Chem. A*, **112**(37), 8690-8696 (2008). (査読有)
- ⑦ Yun-Lei Teng, Qiang Xu, “Matrix Isolation Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the Reactions of Yttrium and Lanthanum Hydrides with Dinitrogen”, *J. Phys. Chem. A*, **112**(33), 7594-7599 (2008). (査読有)
- ⑧ Ling Jiang, Qiang Xu, “Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the Reactions of Yttrium and Lanthanum Atoms with Nitrous Oxide in Solid Argon”, *J. Phys. Chem. A*, **112**(28), 6289-6294 (2008). (査読有)
- ⑨ Ling Jiang, Xin-Bo Zhang, Song Han, and Qiang Xu, “Unique Structural Trends in the Lanthanoid Oxocarbonyl Complexes”, *Inorg. Chem.*, **47**(11), 4826-4831 (2008). (査読有)
- ⑩ Yun-Lei Teng, Qiang Xu, “Matrix Isolation Infrared Spectroscopic Studies and Density Functional Theory Calculations of the MNN, (MN)<sub>2</sub> (M=Y, La) and Y<sub>3</sub>NN molecules”, *J. Phys. Chem. A*, **112**(16), 3607-3613 (2008). (査読有)
- ⑪ Ling Jiang and Qiang Xu, “Theoretical study of the interaction of carbon monoxide with 3d metal dimers”, *J. Chem. Phys.*, **128**(12), 124317 (2008). (査読有)
- ⑫ Yun-Lei Teng, Qiang Xu, “Matrix Isolation Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the Reactions of Yttrium and Lanthanum Hydrides with Carbon Monoxide”, *J. Phys. Chem. A*, **111**(51), 13380-13386 (2007). (査読有)
- ⑬ Yun-Lei Teng, Ling Jiang, Song Han, Qiang Xu, “Matrix-Isolation Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on Reactions of Laser-Ablated Lead and Tin Atoms with Water Molecules”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**(11), 2149-2156 (2007). (査読有)
- ⑭ Ling Jiang, Yun-Lei Teng, and Qiang Xu, “Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Study on the Reactions of Rhodium and Cobalt Atoms with Carbon Dioxide in Rare-Gas Matrices”, *J. Phys. Chem. A*, **111**(32), 7793-7799 (2007). (査読有)
- ⑮ Yun-Lei Teng, Ling Jiang, Song Han, Qiang Xu, “Matrix-Isolation Infrared Spectroscopic and Theoretical Studies on Reactions of

- Laser-Ablated Germanium Atoms with Water Molecules”, *J. Phys. Chem. A*, **111**(28), 6225-6231 (2007). (査読有)
- ⑩ Ling Jiang and Qiang Xu, “Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Study on the Reactions of Lanthanum Atoms with Carbon Dioxide in Rare-Gas Matrices”, *J. Phys. Chem. A*, **111** (18), 3519-3525 (2007). (査読有)
- ⑪ Ling Jiang and Qiang Xu, “Reactions of Laser-Ablated La and Y Atoms with CO: Matrix Infrared Spectra and DFT Calculations of the  $M(\text{CO})_x$  and  $\text{MCO}^+$  ( $M = \text{La}, \text{Y}; x = 1-4$ ) Molecules”, *J. Phys. Chem. A*, **111**(17), 3271-3277 (2007). (査読有)
- ⑫ Ling Jiang and Qiang Xu, “Infrared Spectroscopic and Theoretical Studies on the Reactions of Copper Atoms with Carbon Monoxide and Nitric Oxide Molecules in Rare-gas Matrices”, *J. Phys. Chem. A*, **111**(14), 2690-2696 (2007). (査読有)
- ⑬ Qiang Xu, Ling Jiang, “Infrared Spectra of the  $\text{M}(\text{NO})_n$  ( $M = \text{Sn}, \text{Pb}; n = 1, 2$ ) and  $\text{PbNO}^+$  Molecules”, *Inorg. Chem.*, **45**(21), 8648-8654 (2006). (査読有)
- ⑭ Ling Jiang and Qiang Xu, “Infrared Spectra of the  $(\text{AgCO})_2$  and  $\text{Ag}_n\text{CO}$  ( $n = 2-4$ ) Molecules in Rare-Gas Matrices”, *J. Phys. Chem. A*, **110** (40), 11488-11493 (2006). (査読有)
- 21 Ling Jiang, Qiang Xu, “Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the Reactions of Zinc and Cadmium Atoms with Ammonia”, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **79**(10), 1519-1524 (2006). (査読有)
- 22 Ling Jiang, Qiang Xu, “Reactions of the small Tin clusters with carbon monoxide: Infrared spectra and DFT calculations of the  $\text{Sn}_n\text{CO}$  ( $n = 2-5$ ) and  $\text{Sn}_2(\text{CO})_2$  molecules in solid argon”, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **79** (6), 857-863 (2006). (査読有)
- 23 Ling Jiang, Yun-Lei Teng, Qiang Xu, “Reactions of Laser-Ablated Zinc and Cadmium Atoms with CO: Infrared Spectra of the  $\text{Zn}(\text{CO})_x$  ( $x = 1-3$ ),  $\text{CdCO}^+$ , and  $\text{Cd}(\text{CO})_2$  Molecules in Solid Neon”, *J. Phys. Chem. A*, **110**(22), 7092-7096 (2006). (査読有)
- 24 Ling Jiang, Qiang Xu, “Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the CO Dissociation by Scandium and Yttrium Dimers”, *J. Phys. Chem. A*, **110**(17), 5636-5641 (2006). (査読有)
- 25 Qiang Xu, Ling Jiang, Ru-Qiang Zou, “Infrared Spectroscopic and Density-Functional-Theory Investigations of the  $\text{LaCO}$ ,  $\text{La}_2[\eta^2(\mu_2\text{-C}, \text{O})]$ , and  $\text{c-La}_2(\mu\text{-C})(\mu\text{-O})$  Molecules in Solid Argon”, *Chem. Eur. J.*, **12**(12), 3226-3232 (2006). (査読有)
- 26 Qiang Xu, Ling Jiang, “Oxidation of Carbon Monoxide on Group 11 Metal Atoms: Matrix-Isolation Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Study”, *J. Phys. Chem. A*, **110**(8), 2655-2662 (2006). (査読有)
- 27 Ling Jiang, Qiang Xu, “Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Studies on the Reactions of Cadmium Atoms with Carbon Monoxide in Solid Argon”, *J. Phys. Chem. A*, **109**(40), 9001-9005 (2005). (査読有)
- 28 Ling Jiang, Qiang Xu, “Experimental and Theoretical Evidence for the Formation of Zinc Tricarbonyl in Solid Argon”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(25), 8906-8907 (2005). (査読有)
- [学会発表] (計 17 件)
- ① Qiang Xu, “Matrix isolation infrared spectroscopic studies of lanthanide complexes”, The 2009 Gordon Conference on the Physics and Chemistry of Matrix Isolated Species, Magdalen College, Oxford, UK, 19<sup>th</sup> July 2009.
- ② 江 凌、滕 雲雷、徐 強、“金属クラスターへの CO の Side-on 結合形成と CO の活性化”、平成 20 年度第 2 回キャタリストクラブ例会 第 1 回触媒表面化学研究発表会 (関西大学)、2008.10.31.
- ③ 滕 雲雷、江 凌、徐 強、“金クラスターと NO との反応の研究”、平成 20 年度第 2 回キャタリストクラブ例会 第 1 回触媒表面化学研究発表会 (関西大学)、2008.10.31.
- ④ 江 凌、滕 雲雷、徐 強、“金属クラスターへの CO の Side-on 結合形成と CO の活性化”、第 2 回分子科学討論会 2008 (福岡)、2008.09.27.
- ⑤ 滕 雲雷、江 凌、徐 強、“レーザーアブレーションマトリックス単離赤外分光法による金クラスターと NO との反応の研究”、第 2 回分子科学討論会 2008 (福岡)、2008.09.27.
- ⑥ 滕 雲雷、徐 強、“レーザーアブレーションマトリックス単離赤外分光法によるイットリウムとランタンの水素化物と CO との反応の研究”、日本化学会第 88 春季年会 (東京)、2008.03.26.
- ⑦ Qiang Xu, “Recent developments in metal carbonyl chemistry: An approach from matrix isolation infrared spectroscopy”, The 3rd Nanjing-Hokkaido University Joint

Symposium on Progress in advanced chemistry, Nanjing, China, 21 November, 2007.

- ⑧ Ling Jiang, Qiang Xu, “INFRARED SPECTROSCOPIC AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDIES ON THE REACTIONS OF SMALL METAL CLUSTERS WITH CARBON MONOXIDE IN RARE-GAS MATRICES”, 41st IUPAC CONGRESS, Torino, Italy, August 5-10, 2007.
- ⑨ 藤 雲雷、江 凌、徐 強、“レーザーアブレーションマトリックス単離赤外分光法による第 1 4 族金属と水との反応の研究”、日本化学会第 87 春季年会 (吹田)、2007.03.27.
- ⑩ 江 凌、藤 雲雷、徐 強、“レーザーアブレーションマトリックス単離赤外分光法による金属クラスターと CO の反応の研究”、日本化学会第 87 春季年会 (吹田)、2007.03.25.
- ⑪ Qiang Xu, “Reactions of Gold Atoms and Small Clusters with CO and CO/O<sub>2</sub>: Matrix-isolation Infrared Spectroscopic and Theoretical studies”, International Conference on the Science, Technology and Industrial Applications of Gold (Gold 2006), Limerick, Ireland, 4<sup>th</sup> September, 2006.
- ⑫ 江 凌、徐 強、“レーザーアブレーションマトリックス単離赤外分光法による第 11 族金属原子による CO 酸化反応の研究”、日本化学会第 86 春季年会 (船橋)、2006.03.28.
- ⑬ 徐 強、江 凌、“赤外分光法による新しい金属カルボニル化合物に関する研究”、日本化学会第 86 春季年会 (船橋)、2006.03.28.
- ⑭ Ling Jiang, Qiang Xu, “Experimental and Theoretical Evidence for the Formation of [c-Ag<sub>3</sub>(μ-CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: A Cyclic CO-bridged Trisilver Cluster Cation”, PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, December, 2005.
- ⑮ Ling Jiang, Qiang Xu, “Reactions of Zn Atoms with CO: Experimental and Theoretical Characterization of Unprecedented Zinc Tricarbonyl Zn(CO)<sub>3</sub> in Solid Argon”, PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, December, 2005.
- ⑯ Qiang Xu, Ling Jiang, “Recent developments in metal carbonyl chemistry”, 9<sup>th</sup> National Meeting of Chemical Reaction Kinetics, Hangzhou, China, September, 2005.
- ⑰ Ling Jiang, Qiang Xu, “Reactions of Zn Atoms with CO: Experimental and Theoretical Characterization of Zinc Tricarbonyl in Solid Argon”, 9<sup>th</sup> National

Meeting of Chemical Reaction Kinetics, Hangzhou, China, September, 2005.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

徐 強 (XU QIANG)

独立行政法人 産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・主任研究員

研究者番号：50357232

### (2) 研究分担者

津森 展子 (TSUMORI NOBUKO)

独立行政法人 国立高等専門学校機構 富山工業高等専門学校・一般科目・准教授

研究者番号：20390437

### (3) 連携研究者