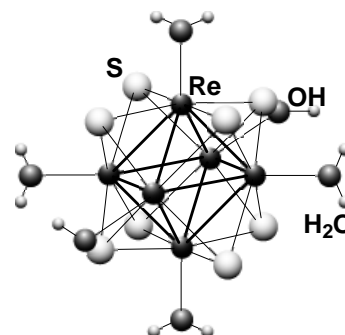


レニウム6核スルフィドクラスター触媒の反応開発とその活性化機構の解明

プロジェクト代表者：長島 佐代子（理工学研究科・助教）

1 研究の目的

「新触媒による新反応」の開発が触媒化学のひとつのテーマであることは自明である。金属クラスター錯体は多原子多中心系で金属は中間酸化状態にあり、単核錯体やバルク金属とは異なるため、以前から新しい反応性や選択性を求めて触媒としての利用が期待されていた。一酸化炭素が配位したクラスターすなわちカルボニルクラスターは合成や化学的装飾が容易であるため、1960年代に始まり今でも触媒として利用する試みがなされている。しかし、金属-金属結合は金属-カルボニル結合より弱くクラスター骨格が200℃以下で容易に崩壊するため、見るべき成果に乏しい。そこで熱的に安定な無機クラスター錯体のうちハロゲンを配位子とする5-7族金属ハライドクラスター錯体に注目し、触媒としての利用を試みてきた。活性化すなわち配位子の除去または変換のために、クラスターを常圧固定床気相流通系で加熱したところ、200℃以上でクラスター骨格を保ったまま触媒活性が発現することを見いだした。その結果このクラスターは、400℃という有機化合物を取り扱うには十分な高温の使用に耐える固体酸であり、かつ白金族金属代替触媒の可能性を持つことがわかった。

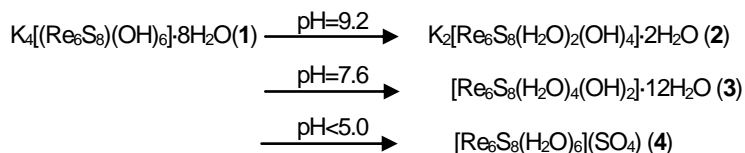


スキーム1 $(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ (3)

今回クラスター触媒の範疇を広げるため、硫黄を配位子とする5種類の分子性レニウムクラスター錯体（スキーム1）を合成し、これらを触媒として、様々な反応を行った。また活性化機構について調べるために、TG-DTA分析やEXAFS分析などの分析を行った。

2 レニウムスルフィド錯体の合成

アクア配位子やヒドロキソ配位子の配位数が異なる4つのレニウムスルフィドクラスターの合成を行った。既知の方法により合成された $\text{K}_4[(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1) の水溶液



スキーム2 各種レニウムスルフィドクラスターの調製

に非配位性の H_2SO_4 または KOH 水溶液を滴下し、pH9.2 または pH7.6、pH5.0 以下に pH を調整することにより、様々な数のアクア配位子が配位したクラスター $\text{K}_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)、 $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3)、 $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)$ (4) を得ることができた。また 1 と 4-tert-ブチルピリジンとを反応させることでヘテロ環配位子とヒドロキソ配位子が配位した $[(\text{Re}_6\text{S}_8)\text{R}_4(\text{OH})_2]$ (5) (R=4-tert-ブチルピリジン) の合成も行った。

3 触媒反応

クラスターそのものはどれも表面積が小さく触媒として用いた時、反応性が低いと考えられるので、種々のレニウムスルフィドクラスター 1-5 をシリカゲルに 5 wt% 担持させたものを触媒として調整した。反応は常圧固定床流通法を用いた。キャリアガスとしてヘリウムもしくは水素を用い、1時間所定の温度で加熱活性化した後、活性化と同じ温度で原料を供給し、ガスクロマトグラフィーにて分析を行った。原料とし

ては様々な官能基をもった試薬（例：オレフィン、アミン）を用いた。数ある反応の中から $5/\text{SiO}_2$ を触媒とし、1-ブタノールの反応について示す。

反応温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$ で反応を行うと触媒活性は反応開始後徐々に増加し、2.5 時間後にはほぼ一定となり転化率は約 45% を示した。一方、選択率は反応開始後すぐに定常状態となった。主生成物として、ブチルアルデヒドが約 90% の選択率で生成し、副生成物として分子内脱水生成物であるブテンと分子間脱水生成物であるジブチルエーテルが生成した。図 1 にこの反応温度依存性を示す。

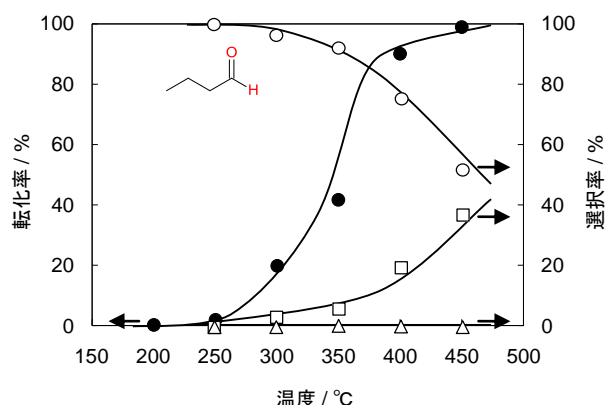


図 1. 1-ブタノールの反応温度依存性 (触媒: $5/\text{SiO}_2$ 反応開始 2.5 時間後 ●: 転化率, ○: ブチルアルデヒド, □: ブテン, △: ジブチルエーテル)

$250\text{ }^\circ\text{C}$ で触媒活性が現れ、温度の上昇に伴い増加した。 $450\text{ }^\circ\text{C}$ まで主に脱水素反応が進行したが、その選択率は温度の上昇に伴い減少した。脱水反応生成物であるブテンの選択率は温度の上昇と共に顕著になった。各種アルコールを原料とし反応温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$ で反応を行うと、一級アルコールでは対応するアルデヒド、二級アルコールでは対応するケトンを与えた。以上から、レニウムスルフィドクラスター **5** は、アルコールの脱水素反応において有効な触媒となることがわかった。

それぞれのレニウムスルフィドクラスターの触媒活性について調べてみた。**2, 3** の触媒活性は低かったが、**4** はアルコールの脱水素やカルボニル基の水素化触媒となる一方、オレフィンの異性化やシクロヘキセンの脱水素触媒となった。また水素気流下で 1,4-ブタンジオールを原料とすると、主反応として脱水反応が進行しテトラヒドロフランが生成した。一方触媒を **1** に変えると、主反応として脱水素反応が進行し γ -ブチロラク톤を生成した。この活性の違いについては今後更なる検討を行っていく予定である。

3 活性化プロセスの解明

加熱を行うとクラスターがどのような構造をとるのかを探るために、クラスター **1-3, 5** について、TG-DTA 法にて温度上昇に伴う重量変化を調べた。ヘリウム雰囲気下 **1** における測定データを図 2 に示す。120 $^\circ\text{C}$ までに結晶水の脱離が起り、350 $^\circ\text{C}$ 付近でクラスター内の OH_2 分子が反応し、脱水が起り、 $\mu\text{-O}$ が生成したと考えられる。**2-3, 5** においても、結晶水や配位水、配位している 4-tert-ブチルピリジンの脱離が段階的に起こっていることがわかった。また **4** について EXAFS 測定を行い、500 $^\circ\text{C}$ までは Re-Re 結合が保持されており、Re に対する Re の配位数も 500 $^\circ\text{C}$ までほぼ変わらず、クラスター骨格が保持されていた。また Re に対する S や O の配位数は活性化温度が 200 $^\circ\text{C}$ から 300 $^\circ\text{C}$ になることで若干減少していた。

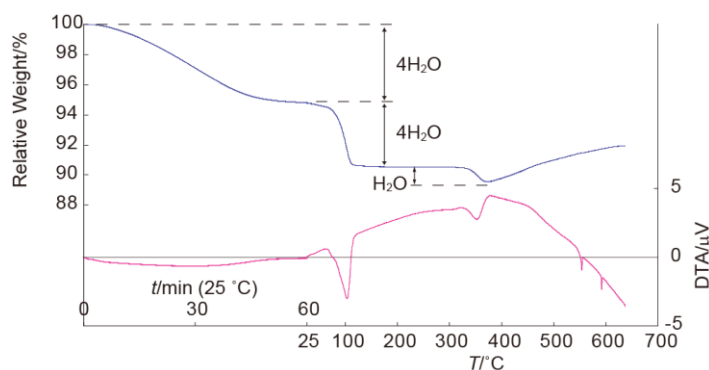


図 2. ヘリウム雰囲気下 **2** の TG-DTA データ

種々のレニウムスルフィドクラスターにおいて、どのような置換基をもつ化合物に対して触媒活性をもつのか、クラスターの活性化プロセスと活性点の構造について、徐々に明らかになってきた。今後は元素分析などを行い、反応後のクラスターの状態についても考察していく予定である。