

ハライドクラスター錯体を触媒とする新規反応開発

Development of new reactions over halide cluster catalysts

理工学研究科物質科学部門 長島 佐代子, 千原 貞次
Graduate School of Science and Engineering
Sayoko Nagashima, Teiji Chihara

Abstract

Since the first report on MoCl_2 ($= [\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$) in 1859, many halide clusters have been synthesized. As high temperatures (600–1000 °C) are generally required for synthesis of the halide clusters and they are thermally quite stable, attempts to utilize them as catalysts have not yet been made. We have been studying the application of the clusters to catalysis. When halide clusters were thermally activated in a gas stream, a hydroxo ligand and a coordinatively unsaturated site developed on the metal atom. The hydroxo ligand acted as a Brønsted acid to catalyze dehydration of alcohols, ring-attachment isomerization of dialkylbenzenes and methylation of toluene. The metal atom, which accepts some electrons from the halogen ligands and can be isoelectronic with the platinum group metals, catalyzed hydrogenation of alkenes and alkynes, dehydrogenation of cyclohexene and hydrogenolysis of ethylbenzene. In this review, we report on the activities of halide cluster catalysts.

ハライドクラスター錯体の触媒としての利用

クラスター錯体は単核金属錯体とバルク金属の中間に位置する化合物である。バルク金属のような多中心多電子系であり、かつ配位子をパラメーターに錯体設計が可能のため、触媒として用いた場合、新しい反応性が期待されている。金属が関与する触媒反応のうち半数以上で白金族金属が用いられていることから、白金族金属カルボニルクラスターを触媒として用いる試みが多くなされてきた。しかし、金属–金属結合 (80–120 kJ mol⁻¹) は金属–炭素結合 (150–190 kJ mol⁻¹) に比べ弱く、多くの場合 200 °C 以下でクラスター骨格が崩壊するため、カルボニルクラスターが骨格を保持したまま触媒として働いた例は少ない。

一方、ハライドクラスターやカルコゲニドクラスターのような無機クラスター錯体は 650 °C 以上の加熱により合成されることから、熱的安定性が期待出来る。また、こうして合成された固体のクラスターを配位子で切り出した独立したクラスターは分子またはイオン状態であるので、触媒のキャラクタリゼーションを行う際に分子解析の手法が適用出来る利点がある。

1859 年に最初に合成されたハライドクラスターである MoCl_2 は固体クラスターである (図 1)。6 個のモリブデン金属が正八面体を形成し、各面に塩素配位子が計 8 個強固に配位し、まるで 1 個の原子のような $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)$ ($i = \text{inner}$) ブロックを形成している。この正八面体の 6 個の頂点に対し、2 個の末端配位塩素 Cl^a ($a = \text{au\ss}er, \text{outer}$) と 4 個の頂点間架橋配位子 Cl^{a-a} があり、固体クラスター $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}^a]$ を形成している。これを塩酸から再結晶するとクラスターの切り出しが起き、分子性クラスター $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が生成するが、徐々に昇温し 200 °C で長時間加熱すると $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ を経て、最終的に元の固体クラスターに戻る (図

1). このように固体と分子またはイオン状態が存在することも、無機クラスター錯体の特徴である。

クラスターにはこのような物質群が存在するが、それらは触媒として使われたことが無かった。合成条件から推察される熱的安定性はその試みすら妨げていたことが考えられる。果たして触媒として機能するのか、さらに触媒として働くなら、どのような反応を司るのか。比較的似た物質が触媒として利用されているならその情報を元に反応性を調べられるが、触媒としての前例が無い物質の場合それを調べる一般的な方法は知られていない。そこで、我々が手探りで行った触媒反応開発の経緯を記すとともに、現状を報告する。

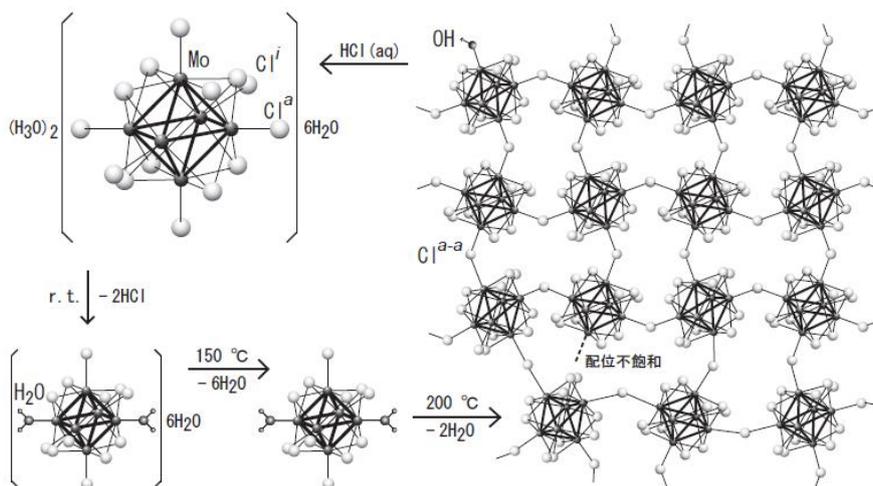


図1 分子および固体塩化モリブデンクラスター

ら、どのような反応を司るのか。比較的似た物質が触媒として利用されているならその情報を元に反応性を調べられるが、触媒としての前例が無い物質の場合それを調べる一般的な方法は知られていない。そこで、我々が手探りで行った触媒反応開発の経緯を記すとともに、現状を報告する。

反応探索

まず触媒の形態の選択である。分子性クラスターは溶液中で取り扱えるが、種類の豊富な固体クラスターの利用も考え、固体触媒として用いた。比表面積が約 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さいが、素性のはっきりした化合物、すなわち再結晶で得た十分に成長した結晶を砕き 150–200 メッシュにふるい分けたものを用いた。これにより、X線解析やラマン分光、元素分析、熱分析などで情報が得やすいことに加え、無触媒での実験結果との比較解釈が容易である。化学種としては、空気や水に対し安定で取り扱いの容易な 5–7 族の Nb と Mo, Ta, W, Re の塩化物と適宜臭化物を調製した。予備的実験では、合成が比較的容易な塩化モリブデン $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と族が異なる金属のうち単位重量あたりの分子数が多い塩化ニオブ $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて反応のスクリーニングを行った。

反応を探索するにつれ頻度因子の小さな反応も見いだされたが、触媒活性の向上のために担体に担持することは、表面露出クラスターの数を増やせるため望ましい。それらについてはシリカゲル担持の触媒を用いて反応性を調べた。非晶質試料で金属濃度が低くても測定が出来る EXAFS については、担持触媒で調べた。また担持により色が薄くなることを利用し、ハメット指示薬を用いて酸強度、酸量の測定も行った。

反応系については、反応探索が効率よくできる気相パルス法でまず調べ、進行が認められた反応については流通系へ移行した。気相は反応に関与しないヘリウムを選択したが、クラスターが水素分子を解離して吸蔵するとの報告があることから、最も単純な試薬としての水素も並行して用いた。

合成された配位飽和のハライドクラスターはそのままでは触媒活性は無いため、何らかの活性化をしなければならない。液相反応の場合はたとえば塩基試薬による配位ハロゲンの除去を試みる方法があるが、気相反応では難しい。そこで流通反応系に触媒を設置し一旦解離した分子の再配位が起こりえないようにする一方、触媒活性が出現するまで徐々に過熱する方法をとった。

進行する触媒反応の探索は簡単な反応系の方が結果の解釈が容易なため、まず単一物質を原料に反応性を調べた。具体的な原料の選択に当たっては、官能基別物質分類を念頭に、融点や沸点、安定性などの取り扱いの容易さを考慮したうえで、いわば試薬棚の端から順に原料として用いた。

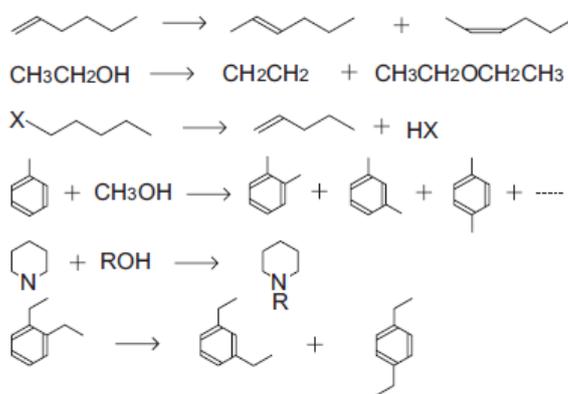
以上のもくろみのもと反応を試みた結果、触媒温度が $200 \text{ }^\circ\text{C}$ を超えると、1-ヘキセンの異性化による *cis*-および *trans*-2-ヘキセンの生成など触媒反応とみられる結果が顕著に観察された。

触媒反応例の集積と、帰納法

ハライドクラスターは触媒として機能することが明らかとなったが、その時点では一般的にどのような反応の触媒となるかは、活性点の素性が明らかでないので予測は不可能であった。そこで、更にいろいろな物質を原料とし進行する反応例を集積した。進行した反応例をスキーム 1, 2 に示す。

1 固体酸

スキーム 1 に示した反応は従来知られている反応と比較すると、酸触媒が行う反応である。そこで活性化による酸点の出現に焦点を絞り調べた。ピリジンにプロトン酸 (Brønsted 酸) が付加すると N-H 結合が生じ、ベンゼンに似た赤外スペクトルを与える。一方ピリジンが Lewis 酸と反応すると N で配位結合をするため、先程とは異なった赤外吸収を示す。活性化後のクラスターにピリジンを吸着させその赤外吸収を調べたところ、シリカゲル担持クラスターを活性化すると Brønsted 酸点が生じることが確認された。Lewis 酸点は無かった。



スキーム 1 酸触媒反応

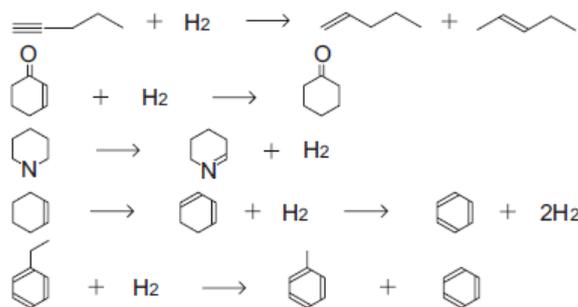
この酸点の出現に関しては、以下のように考えている。たとえばモリブデンクラスターを例にとると、200 °C 以上への急激な加熱を行った場合、塩化水素の発生が観測された。図 1 に示した固体クラスターが再生する脱水反応以外に塩化水素の発生が伴う式 1 に示した反応が進行したと考えられる。ここで生成したヒドロキソがプロトン酸として働いたと考えている (式 2, 図 1)。



つぎにハメット指示薬を用いた *n*-ブチルアミン滴定法で酸強度、酸量について調べたところ、クラスター 1 分子あたり 1 個の $H_0 \approx +1.5$ のリン酸程度の強度を持つ酸であることが分かった。分子性触媒であるため、固体酸のうち構造が不均質であるシリカアルミナに比べ、活性点の酸強度に分布はなく、単一であった。ハライドクラスター触媒は 400 °C 程度の高温に耐えることも明らかとなったが、この特徴を生かしてシクロヘキサノンオキシムを原料にベックマン転位を試みたところ、300 °C で最高活性を示し ϵ -カプロラクタムを生成した。この反応は比較的弱い酸のほうが好ましいことが知られている。また、アミン類のアルコールによるアルキル化は 200 °C から 400 °C にかけて選択的に進行したが、酸強度が非常に高い触媒の場合はアミンと安定な塩を形成し触媒サイクルが廻らない。

2 白金族金属類似

スキーム 2 に示した反応から、ハライドクラスターは分子状水素の活性化を伴う水素化や水素化分解、脱水素反応の触媒となったことが分かる。金属単体と比較すると、白金族金属を中心とする 8-10 族金属とレニウム、銅が水素化活性を持つ。水素はこれらの金属表面上に解離吸着し活性化される。このことから活性化されたクラスターでは金属が露出していることが考えられたので、一酸化炭素の吸着を行い確認した。シリカゲルにモリブデンクラスターを 5% 担持して 400 °C で活



スキーム 2 水素の活性化を伴う白金族金属類似触媒反応

性化した場合クラスター 1 分子あたり 0.17 モルの一酸化炭素が吸着することが分かった。図 1 に示したように、200 °C 以上では分子性クラスターに配位した水は脱離するが、近くに別のクラスターの末端配位塩素配位子 (Cl^-) が無い場合は金属が配位不飽和のまま残り、表面に露出することが考えられ

る。モリブデン金属については、真空蒸着膜とした場合エチレンの水素を行うが、プロピレン以上のオレフィンに対する水素化活性は無い。クラスター中のモリブデン金属は、周期表で右方に位置する白金族金属と似た性質を獲得したと考えられる。

固体触媒では周期表を縦に見て、価電子が等しい金属に同じ反応性を期待する場合が多々ある。たとえば図 2 に示したように、Fe, Ru, Os はすべてアンモニア合成触媒となる。一方、錯体触媒では周期表を横に見て等電子的関係で考えることがある。

Wilkinson 錯体 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Ph = フェニル) の水素化活性が発表された直後、 $[\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3]$ や $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ が水素化活性を持つことが報告された。Rh に比べ電子がひとつ少ない Ru が配位子から一個余

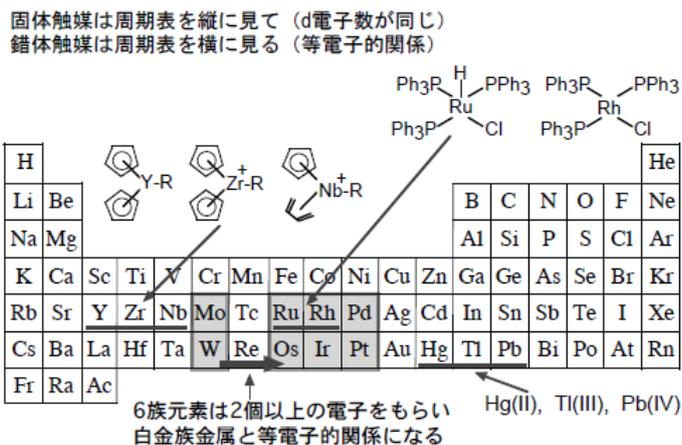
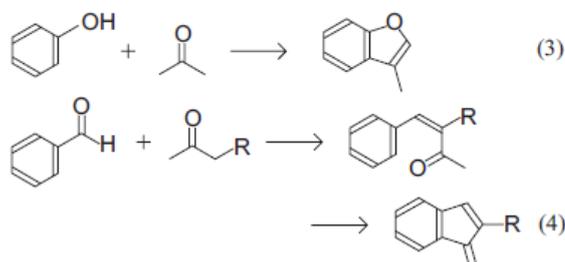


図 2 等電子的関係

分に電子をもらおうと Rh と等電子的関係になり、水素化能を得たと考えられている。また $[\text{YCp}_2\text{R}]$ と $[\text{ZrCp}_2\text{R}]^+$, $[\text{NbCp}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{R}]^+$ (Cp = シクロペンタジエニル, C_4H_6 = 1,3-ブタジエン, R = アルキル) の金属は等電子的関係にあり、オレフィン重合触媒となる。Hg(II), Tl(III), Pb(IV) は水溶液中ベンゼンのニトロ化触媒となる。以上の事実を踏まえ、クラスター中の Mo や W が配位子から 2 個以上の電子を獲得することにより白金族金属と等電子的になり、水素化活性が生じたと考えている。

3 特徴

このようにして反応性を調べることにより、ハライドクラスターは 400 °C 程度まで耐えられる固体酸であり、水素活性化能を有することが分かった。さらなる反応探索の結果、新しい反応が見出された。フェノールとアセトン为原料にゼオライト触媒を用いると 150 °C でビスフェノール A が合成されるが、ハライドクラスター触媒では 350 °C 以上でベンゼン環の活性化を伴い 3-メチルベンゾフランが生成した(式 3)¹⁾。ベンズアルデヒドとメチルケ



トンの反応では、まずアルドール縮合が進行し不飽和ケトンが生成し、引き続きベンゼン環の水素の引き抜きを伴う脱水縮合を起こしインデンを生成した(式 4)²⁾。これらの反応は従来の酸触媒では考え難い C-H の活性化を伴う反応であり、ハライドクラスター触媒で初めて見つかった反応である。

まとめ

クラスターは多中心多電子系であるため、単核錯体には無い機能が期待されているが、その答えのひとつは性質の異なる活性点の共存であろう^{3), 4)}。硫酸を固定化した単純な酸である Nafion-H, 酸性に加え酸化作用を持つヘテロポリ酸, 形状選択性を持つゼオライトなど高温使用に耐える代表的固体酸触媒と比較し、新たな高温安定型固体酸触媒として位置付けることができる。

参考文献

1. Nagashima, S., et al., *Chem. Eng. J.*, **161**, 384–387 (2010).
2. Kamiguchi, S., et al., *J. Mol. Catal. A*, **255**, 117–122 (2006).
3. 上口 賢, 長島佐代子, 千原貞次, *触媒*, **49**, 554-559 (2007).
4. 長島佐代子, 上口 賢, 千原貞次, *PETROTECH*, **33**, 52-57 (2010).