

学位論文題名

不均一系メタセシス触媒反応活性構造の分子設計と
キャラクタリゼーションに関する研究

学位論文内容の要旨

分子レベルで構造規定されたキューバン型モリブデン酸化物クラスター[(RhCp*)₄Mo₄O₁₆]は三つの立方体を面で直列に連結した三重立方構造を持ち、金属酸化物固体の部分構造を切り取ってきたようなモリブデン酸化物固体が立方体単位で構成されていることから、モリブデン酸化物表面の良いモデルとなることが期待される。また、キューバン型モリブデン酸化物クラスターを2分割したような構造を持つ不完全キューバン型クラスター[(RhCp*)₂Mo₃O₉(OMe)₄]はstep,kinkサイトの活性化物表面のモデル構造として興味深いものである。これらの特異的な構造を持つモリブデン酸化物クラスターをシリカ担体上に固定化、CO雰囲気下でUV光照射することによって選択的に骨格酸素を取り除き、構造の規定されたデフェクトサイトを構築し、触媒反応に有効な分子設計への知見を得る。

本論文は6章から成る。

第1章では不均一系触媒化学、酸化物クラスターそして本研究の概要について述べた。

第2章では、キューバン型モリブデン酸化物クラスターをCO雰囲気下でUV光照射することにより還元し、EXAFSの結果からキューバン型モリブデン酸化物クラスターの4配位の架橋酸素が選択的に還元されると結論された。また、モリブデンとイリジウムから構成されている[(IrCp*)₄Mo₄O₁₆]からも同様の結果が得られた。

第3章ではCO光還元処理及びその後の熱排気処理後の[(RhCp*)₄Mo₄O₁₆]の状態をFT-IR,TPD-massそしてXPSを用いてキャラクタリゼーションを行った。[(RhCp*)₄Mo₄O₁₆]/SiO₂をCO雰囲気下で光還元処理を行うと二酸化炭素の生成に伴いモリブデンおよびロジウムに配位したと思われるカルボニルの吸収がFT-

IRにより観測された。そのカルボニル吸収は ^{13}CO と室温で交換するロジウムに配位したカルボニル($\text{h}\nu_{\text{CO}}=2092, 2035\text{ cm}^{-1}$)と光照射により交換するモリブデンに配位したカルボニル($\text{h}\nu_{\text{CO}}=2062, 2021\text{ cm}^{-1}$)であることがわかった。また、そのカルボニルは熱排気処理により脱離することがTPDの結果から確認され473 Kでは完全に脱離することが明らかとなった。XPSの結果から、 $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ はCO光還元処理を行うと明らかに Mo^{4+} および Mo^{5+} の低原子価の状態に還元することが確認された。CO光還元処理を行った $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ においてプロピレンメタセシス反応を行ったところカルボニルが配位した状態ではメタセシス活性を示さないが473 Kで熱排気処理することによりカルボニルを完全に脱離させるとメタセシス活性を示すことが明らかとなった。CO光還元処理を行った $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ においてプロピレンメタセシス反応のモデル構造を推定した。

第4章では、シリカ担持不完全キューバン型モリブデン酸化物クラスター $[(\text{RhCp}^*)_2\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_4]/\text{SiO}_2$ をCO光還元処理し、そのキャラクタリゼーションをFT-IR, XPSそしてEXAFSを用いて分析した。また、プロピレンメタセシス反応を行い、活性点の構造をEXAFSから検討した。CO光還元処理後、473 K熱排気処理を行うとクラスターは酸素およびメトキシ基の脱離によりモリブデンダイマーに帰属される距離を持つかなり歪んだ不完全キューバン骨格に変化し、そのモリブデンダイマーがプロピレンメタセシス活性点であると予想した。

第5章では第4章で結論されたモリブデンダイマー構造のプロピレンメタセシス反応への有効性を確かめるため、モリブデンダイマー構造を持つ前駆体から固定化モリブデンダイマー触媒を調製し、そのキャラクタリゼーションおよびプロピレンメタセシス反応活性について検討した。

第6章では第1章から第5章の総括を行い、キューバン型モリブデン酸化物クラスターのプロピレンメタセシス反応の活性点構造に関する結果の概略および新規の知見を示す。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 勝
副 査 教 授 中 村 義 男
副 査 教 授 稲 辺 保
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒 (工学部)
副 査 教 授 大 澤 雅 俊 (大学院地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

不均一系メタセシス触媒反応活性構造の分子設計と キャラクタリゼーションに関する研究

触媒作用を分子レベルで詳細に理解し、より高活性な触媒を分子設計するためには、より良く構造規定された活性中心を固体表面に精密合成するとともに、活性サイト周辺の反応場をも精密制御することが重要である。金属酸化物触媒は有機物の酸化反応、異性化反応及び重合反応などの触媒反応に用いられる工業的に有用な固体触媒であり、その触媒活性構造や触媒メカニズムに関して基本的な理解を得ることは学問的意義のみならず、工業的にも重要な研究課題である。本研究は石油化学工業や精密有機合成プロセスに重要な不均一系メタセシス触媒に関して新規合成されたモリブデン酸化物クラスター錯体を用いることにより、これまで明確でないその触媒活性構造の解明とメタセシス反応活性点の分子設計を目的として行った。

分子レベルで構造規定されたキューバン型モリブデン酸化物クラスター $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ は三つの立方体を面で直列に連結した三重立方構造を持ち、金属酸化物固体の部分構造を切り取ってきたようなモリブデン酸化物固体が立方体単位で構成されていることから、モリブデン酸化物表面の良いモデルとなることが期待される。また、キューバン型モリブデン酸化物クラスターを2分割したような構造を持つ不完全キューバン型クラスター $[(\text{RhCp}^*)_2\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_4]$ はstep, kinkサイトの活性化物表面のモデル構造として興味深いものである。これらはそれぞれモリブデン酸化物の(111)および(100)面に相当すると考えられる。この特異的な構造を持つモリブデン酸化物クラスターをシリカ担体上に固定化、CO雰囲気下でUV光照射することによって選択的に骨格酸素を取り除き、構造の規定されたデフェクトサイトを構築し、EXAFS (広域X線吸収微細構造) や赤外分光法、XPS (X線光電子分光) などの分光学的手法を応用して構造解析を行い、メタセシス触媒反応に有効な分子設計への知見を得た。

シリカ担持キューバン型モリブデン酸化物クラスター $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ をCO雰囲気下でUV光照射すると酸化物クラスター内の4配位の架橋酸素が選択的に還元されることがEXAFSの結果から明らかとなった。また、モリブデンとイリジウムから構成されて

いる $[(\text{IrCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$ からも同様の結果が得られた。 $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ は4配位架橋酸素が選択的に還元され二酸化炭素が生成すると同時に酸素が還元脱離したモリブデンおよびロジウムの配位不飽和サイトにCOが配位したカルボニルの吸収がFT-IRにより観測された。そのカルボニル吸収は ^{13}CO と室温で交換するロジウムに配位したカルボニル($\nu_{\text{CO}}=2092, 2035\text{cm}^{-1}$)と光照射により交換するモリブデンに配位したカルボニル($\nu_{\text{CO}}=2062, 2021\text{cm}^{-1}$)であることがわかった。また、そのカルボニルは熱排気処理により脱離することがTPDの結果から判った。XPSの結果から、 $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ はCO光還元処理を行うと Mo^{6+} の状態から Mo^{4+} および Mo^{5+} の低原子価の状態に還元することが確認された。CO光還元処理を行った $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ においてプロピレンメタセシス反応を行ったところカルボニルが配位した状態ではメタセシス活性を示さないが473Kで熱排気処理することによりカルボニルを完全に脱離させるとメタセシス活性を示すことが明らかとなった。CO光還元処理を行った $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ において分子レベルで規定された酸素欠陥構造を構築し、プロピレンメタセシス反応のモデル構造を推定した。

また、シリカ担持不完全キューバン型モリブデン酸化物クラスター $[(\text{RhCp}^*)_2\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_4]/\text{SiO}_2$ も同様にCO光還元処理、熱排気処理を行った後プロピレンメタセシス反応を行った結果、 $[(\text{RhCp}^*)_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]/\text{SiO}_2$ より著しく高い活性を示した。このキャラクター化をFT-IR, XPSそしてEXAFSを用いて解析した結果、 $[(\text{RhCp}^*)_2\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_4]/\text{SiO}_2$ はCO光還元処理後、473K熱排気処理を行うと4配位架橋酸素およびメトキシ基の脱離により、クラスター骨格内に2.55 Åの距離を持つMo-Mo結合の存在がEXAFSの結果から得られた。以上の知見からCO光還元処理及び熱排気処理により、 $[(\text{RhCp}^*)_2\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_4]/\text{SiO}_2$ はクラスター骨格内にモリブデンダイマーサイトを含むかなり歪んだ不完全キューバン骨格に変化し、そのモリブデンダイマーがプロピレンメタセシス活性点として働いていると全く新しい知見を得ている。

これを要するに申請者は、工業的に有用なモリブデンやタングステン酸化物を用いる不均一系メタセシス触媒に関して、これまで明確でないその触媒活性構造の解明と活性点の分子設計を目的にして研究を行った。申請者は種々の新規なキューバン型モリブデン酸化物クラスター錯体を用いて、メタセシス反応の酸素欠陥構造の表面固定化を試み、またCO光還元により選択的にクラスター骨格中の架橋酸素原子を取り除いて得られたメタセシス反応活性構造に関して、EXAFS（広域X線吸収微細構造）や赤外分光法、XPS（X線光電子分光法）などの分光学的手法を応用して構造解析の研究を行った。また、不完全キューバン型クラスターを用いた研究からプロピレンメタセシス反応の活性点はモリブデンダイマー構造に起因することをEXAFSの詳細な解析から指摘した。さらに表面固定化IV価状態のモリブデン種とプロピレンのメタセシス反応活性との相関性について明らかにした。特に本研究で得られた幾つかの研究成果は、触媒反応に有効な活性点を分子レベルで設計、構築する基礎的知見を提供するものであり、科学的・工学的基礎の上に立って触媒設計を試みる道を開く触媒化学の研究分野において、貢献すること大なるものがある。これらの研究業績は権威ある国際学術誌に3編の論文にまとめられている。よって本論文は北海道大学（理学）の学位を授与される資格あるものと認めます。