

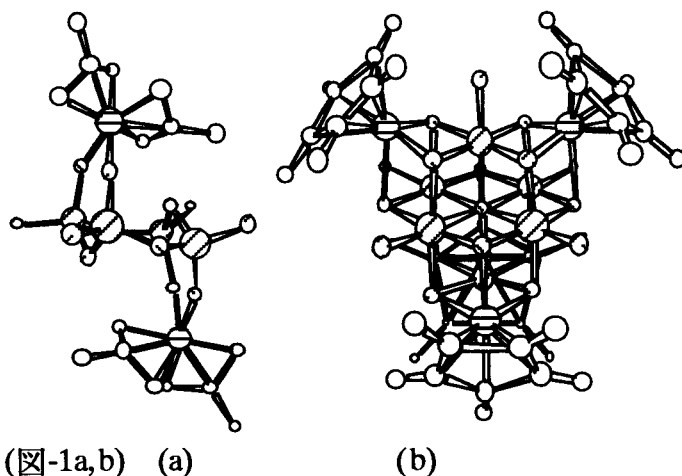
学 位 論 文 題 名

ロジウム配位バナジウム酸化物クラスターを用いた

固体触媒の分子設計と触媒作用の研究

学位論文内容の要旨

酸化物触媒は多くの触媒反応に用いられている重要な触媒のひとつであり、その触媒作用に関して基本的な理解を得ることは学問的興味だけでなく、工業的にも極めて重要な課題となっている。酸化物触媒は、その表面構造が触媒活性に及ぼす影響が大きく、この触媒表面の構造、しいては活性サイトの構造を知ることは、酸化物触媒上での触媒作用を理解するのに重要な事項である。しかしながら、これらの酸化物触媒の表面には、多くのデフェクトサイトがあり、その構造や反応機構を理解するという観点からは、直接解明することが困難な対象である。従って触媒作用を理解し、より高性能な触媒を設計しようとすると、活性サイトを固体表面上に分子サイズのオーダーで精密合成し、活性サイトのまわりの反応場をも精密に制御することが必要になってきている。これまでに、金属触媒のモデルとして、固定化金属クラスター、ゼオライト細孔内に内部合成された金属クラスターを Well define された触媒活性点の前駆体として用いて、触媒作用を理解するうえでの基礎的な研究が数多くなされてきた。近年、磯辺らにより、クラスター分子の骨格に酸化物骨格を有する、酸化物クラスターが合成されている。これらの酸化物クラスターは、分子レベルで構造の規定されている酸化物骨格を有しており、そのクラスター分子の表面は、Well define された酸化物表面の分子モデルとして考えられ、酸化物触媒表面の局所的なモデルとなりうることを期待されている。本研究では、これらの酸化物クラスターの構造に着目し、酸化物触媒表面の分子モデルとしてこれらの酸化物クラスターを検討の対象とした。本研究で用いたロジウム配位バナジウム酸化物クラスター、 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2\{(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}\}_2(\text{V}_4\text{O}_{12})$ 、 $[(\text{RhCp}^*)_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (以後 $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ 、 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$) (図-1a,b)は、バナジウム酸化物骨格にRhが配位している構造を有し、酸化物担体に金属が担持された状態のモデルとして考えられる。これらのロジウム配位バナジウム酸化物クラスターを、シリカ上に分散担持したものを用いて、FT-IR、EXAFS(広域X線吸収微細構造)、TPD(昇温脱離)、XPS(X線光電子スペクトル)などにより、シリカ上でのこれらのクラスターの担持構造の変化を観察した。またシリカ担持クラスターを用いてのエチレン



FT-IR、EXAFS(広域X線吸収微細構造)、TPD(昇温脱離)、XPS(X線光電子スペクトル)などにより、シリカ上でのこれらのクラスターの担持構造の変化を観察した。またシリカ担持クラスターを用いてのエチレン

のヒドロホルミル化反応、プロピレンの部分酸化反応、アセトニトリルの水和反応を試み、その反応性とクラスター構造との関係について検討し、酸化物触媒のモデル、及び骨格としての酸化バナジウムと担持金属との関係について検討、考察を行った。

担持 $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ クラスターはFT-IR、EXAFS、TPDの結果から、 $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ クラスターは、シリカ上にその構造を保持したまま担持され、413Kでの熱排気処理により配位 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ が約半数脱離するが、その際バナジウム酸化物骨格は保持したままシリカ上に担持、固定化されていることが判った。

一方、 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ クラスターは、FT-IR、EXAFSの結果から、423Kまではこのクラスターはもとのクラスター構造を保持してシリカ上に担持されていることが判った。さらに、473 K で排気することによって、バナジウム酸化物骨格の架橋酸素が選択的に脱離し、クラスター上にルイス酸点を出現することが明らかにになった。

シリカ担持 $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ 、 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ クラスターの、構造を保持している温度(413K以下)で反応を行った結果、いずれのクラスターもヒドロホルミル化、プロピレンの部分酸化反応に活性を示した。ヒドロホルミル化反応では、 $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ の方が活性であった。これは反応温度範囲で、配位子の C_4H_7 が効率よく脱離し、配位不飽和なRhサイトが出現するためと考えられる。また、シリカに担持したRhのみのクラスター、 $[\text{Rh}(\text{acac})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$ は反応条件で分解してしまったことからロジウム配位バナジウム酸化物クラスター $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ 、 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ のバナジウム酸化物骨格はRhサイトを安定化させる働きがあることが示唆される。プロピレンの部分酸化反応では、双方とも選択的にアセトンを生じた。 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_3[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_3]$ 、 $[\text{Rh}(\text{acac})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$ 及び V_2O_5 でのプロピレン部分酸化反応の活性と選択性を比較すると、Rhを含まない系では反応は進行せず、反応はRhを含む系で進行した。このことから、部分酸化反応の活性サイトはRhであることが示唆される。また酸化バナジウム骨格を含む $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ 、 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ と酸化バナジウム骨格を含まない $[\text{Rh}(\text{acac})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$ とを比較すると活性及び活性化エネルギーに大きな差がみられたことから、バナジウム酸化物骨格が触媒反応に何らかの役割を果たしていることを意味する。このバナジウム骨格の役割について検討するために、同位体酸素を用いたプロピレンの部分酸化反応を行なった結果、生成アセトンに取り込まれる酸素は、反応初期にはクラスターの格子酸素から供給されることが明らかにになった。この結果から、プロピレンの酸化反応においてバナジウム酸化物の格子酸素がアセトンに導入され、クラスターの酸化物骨格が酸素のreservoirとして働いていることが明らかにになった。

酸塩基反応である、アセトニトリルの水和反応をシリカ担持 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ クラスターで行った結果、アセトアミドが選択的に生成した。473 Kでの熱排気処理により、架橋酸素が脱離した状態では、さらに反応活性、選択性が向上した。2-プロパノールの脱水・脱水素反応の結果から、架橋酸素脱離前には塩基点のみで反応が進行し、脱離後は、生成したルイス酸点での反応が同時に進行することがわかった。

以上の結果から、ロジウム配位バナジウム酸化物クラスターは、その構造を保持した状態で反応性を示すこと、酸化物担体としてのバナジウム酸化物と、配位Rhとの相互作用についても明らかにになったことから、金属担持酸化物触媒のモデルとして考察することができると結論される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 勝

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 奥 原 敏 夫 (大学院地球環境科学研究科)

副 査 教 授 服 部 英 (工学部)

学 位 論 文 題 名

ロジウム配位バナジウム酸化物クラスターを用いた

固体触媒の分子設計と触媒作用の研究

現在の化学工業や地球環境保全のためのプロセスには、金属や金属酸化物からなる固体触媒が用いられている。これらの固体触媒は、その有用性からこれまでに、触媒性能の改良や新規な触媒の開発に多くの努力が払われている。しかしながら、これまでの触媒表面上での活性部位の構造、反応性の変化からなる触媒化学的内容を把握する事は、きわめて複雑、かつ困難を伴うものである。そのため、触媒作用を理解し目的にあった、より高性能な触媒を設計する為には、触媒活性構造を固体表面上に分子サイズのオーダーで精密合成し、活性サイトのまわりの反応場を精密に制御することが重要になる。これまで、金属触媒の活性中心の前駆体としての分子モデルとして、固定化金属カルボニルクラスターやゼオライト細孔内に内部合成された金属カルボニルクラスターを Well define された活性中心の前駆体として用いた触媒作用、活性点構造に関する研究が近年数多くなされてきた。この研究手法はクラスターを担体上に担持、固定化することで、触媒反応下での活性サイトの動的挙動の検討やキャラクター化により、担持金属粒子と酸化物界面における酸素原子を介在する活性化現象などの原子のアンサンブルに関しての多くの知見が得られ有用である。本申請者は世界に先駆けてロジウム配位バナジウム酸化物クラスターを金属酸化物触媒表面の局所的なモデルとして評価し、これらの酸化物クラスターを用いることで、従来の金属粒子を活性中心とした固体触媒の分子設計ではなく、酸化物触媒表面の活性中心を分子設計する事が可能であると考え、そのキャラクター化及び触媒作用に関する研究を行った。

ロジウム配位バナジウム酸化物クラスター、 $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\{(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}\}_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]$ 、 $[(\text{RhCp}^*)_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$ (以後 $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ 、 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{19}]$) は、バナジウム酸化物骨格にRhが配位している構造を有している。これらのクラスターを、シリカ上に担持したものをを用いて、FT-IR、EXAFS(広域X線吸収微細構造)、TPD(昇温脱離)、XPS(X線光電子スペクトル)など

により、シリカ上でのクラスターの担持構造の変化を観察した。また触媒作用の評価として、エチレンのヒドロホルミル化反応、プロピレンの部分酸化反応、アセトニトリルの水和反応を試み、その反応性とクラスター構造との関係について検討した。

シリカ担持 $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ 、 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{18}]$ クラスターは、そのクラスター骨格を保持してエチレンのヒドロホルミル化反応、プロピレンの部分酸化反応の双方に活性を示した。ヒドロホルミル化反応の活性及び選択性はクラスター骨格に強く依存することから、ロジウム配位バナジウム酸化物クラスター $[\text{Rh}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ 、 $[\text{Rh}_4\text{V}_6\text{O}_{18}]$ のバナジウム酸化物骨格はRhサイトを安定化させる働きを指摘し、担持金属触媒の分子モデルを提唱した。プロピレンの部分酸化反応では、選択的にアセトンを生じ、プロピレンの部分酸化反応の活性サイトはRhであることを明らかにした。また、このバナジウム酸化物骨格の役割を検討するために、同位体酸素を用いてプロピレンの部分酸化反応を行なった。この反応において、生成物であるアセトンに取り込まれる酸素はクラスターの格子酸素であり、気相酸素はクラスターの格子酸素を経由して反応に供与することを明らかにした。これらの研究成果は、酸化物触媒による酸塩基触媒反応や選択酸化反応のメカニズムを理解する上で重要な知見であり、触媒化学の分野に貢献すること大である。

これを要するに申請者は、工業的に有用なバナジウム酸化物上での不均一系触媒作用を明らかにし、より高性能な固体触媒を設計するために、新規なロジウム配位バナジウム酸化物クラスターを用いて、その表面固定化構造や反応性に関して FT-IR、放射光を利用する EXAFS、TPD、XPSなどの構造解析手法を応用して、分子レベルでの詳細な研究を行った。その結果これらのロジウム配位バナジウム酸化物クラスターが、オレフィンのヒドロホルミル化反応や酸化反応に対して高選択的酸化物触媒の分子モデルとして扱えること、また有効な触媒前駆物質であることを初めて見いだした。これらの研究成果は工業的に重要であり、また金属酸化物触媒の合理的な設計に応用できうるものである。特筆すべき研究成果として申請者は、固定化されたロジウム配位バナジウム酸化物クラスターの固定化構造について詳細に考察し、酸化物クラスターの構造制御と酸・塩基点の発現機構を解明し、プロピレンの部分酸化反応におけるバナジウム酸化物クラスター骨格の酸素貯蔵効果を含む、新しい選択酸化反応のメカニズムを明らかにした。これらの研究業績は、権威ある国際学術誌に6編の原著論文、その他総説にまとめられている。また優れた技術内容の特許1件を発表している。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。