

ナノ細孔をもつ光および水素化触媒の構築と地球環境改善への展開

神奈川大学理学部 森 和亮
神奈川大学理学部 加藤知香

1. 緒言

不飽和炭化水素の水素化は重要な工業的プロセスの一つである。これまで様々な水素化固体触媒が報告されているが、分子レベルでの活性点構造の制御、不均一系水素化触媒反応での構造と反応性との相関については未だ不明瞭な点が多い。一方、我々はこれまで、フマル酸などのジカルボン酸を配位子としたロジウム(II)錯体が酢酸銅(II)一水和物型二核構造をとり、これが積層することにより均一な一次元細孔を形成することを見出してきた

[1]。また、最近ではポルフィリンを含むテ

トラカルボン酸ロジウム(II)錯体がオレフィンの水素化に対し高い触媒活性を示すことを見いだした[2]。本研究では、金属ポルフィリンを含むテトラカルボン酸ロジウム(II)二核錯体(Figure 1)に注目し、Cu^{II}、Ni^{II}、Pd^{II}等の種々の金属を配位した金属ポルフィリンで架橋されたロジウム(II)錯体の物性、水素化触媒活性について調べた。またポルフィリン中心金属と二核ロジウムサイトとのバイメタリック効果について検討したので報告する。

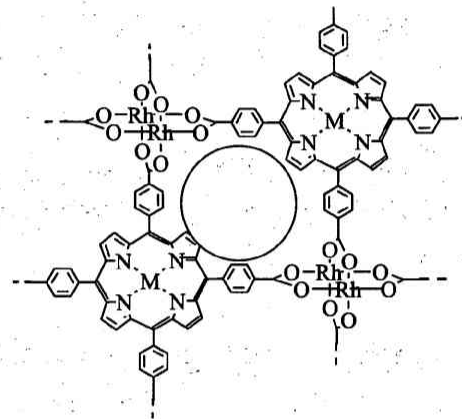


Figure 1. Deduced molecular structure of [Rh₂MTCPP] (M = H₂, Cu^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Rh^{III})

2. 実験

酢酸ロジウム(II)二量体二水和物とH₂TCPP (4,4',4'',4'''-(21*H*,23*H*-porphine-5,10,15,20-tetrayl tetrakis benzoic acid), Cu^{II}TCPP [3]、Pd^{II}TCPP [4]、Ni^{II}TCPP [3]のメタノール溶液を窒素気流下、オートクレーブ中で、180°Cに加熱することで紫色の粉末微結晶を得た[2]。同定は元素分析、TG/DTA、磁化率測定、表面積・細孔分布測定を用いて行った。窒素ガスによる吸蔵量測定はFaraday型磁気天秤を用い、圧力(20 torr)、温度範囲(77-250 K)で行った。水素化触媒反応は閉鎖循環装置を用いて行った。分析はGC (Porapak Q)で行った。

3. 結果と考察

Arの等温吸着測定から得られた表面積と細孔径、液体窒素温度でのN₂の等圧吸着測定から得られた最大吸蔵量をTable 1に示す。Rh₂[MTCPP]はロジウム原子1 mol当たりの表

面積が先に報告したフマル酸ロジウム(II) [Rh(f)] $52 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ やテレフタル酸ロジウム(II) [Rh(t)] $125 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ に比べて最大約3.8倍になった。また、液体窒素温度でロジウム原子1 molあたり最大2.0-2.9 molの気体を吸蔵し、[Rh(f)] (0.89 mol)、[Rh(t)] (1.11 mol) の約2-3倍の吸蔵量を示した。このことから、配位子にポルフィリンを含むカルボン酸を用いることでロジウム原子当たりの表面積と気体吸蔵量が向上することが分かった。220 Kでのプロペンの水素化反応の経時変化をFigure 2に示す。前処理は室温で真空排気を行った。

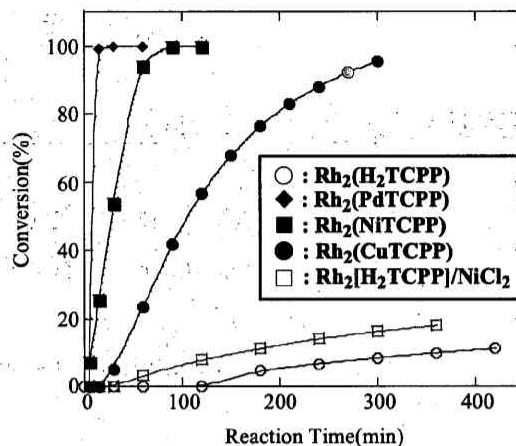


Figure 2 Time course for hydrogenation of propene catalyzed by $\text{Rh}_2[\text{MTCPP}]$ at 220 K

生成物はプロペンで選択率は100%を示した。反応初期から誘導期は観測されず、 $\text{Rh}_2[\text{PdTCPP}]$ については15分後に転化率100%を示した。TOFは $12.8 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \cdot \text{s}$ (after 15 min)を示し、以前に報告した $\text{Rh}_2[\text{H}_2\text{TCPP}]$ $0.06 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \cdot \text{s}$ (after 180 min.)と比べ約210倍高い触媒活性を示した。活性序列は $\text{Pd} > \text{Ni} > \text{Cu}$ となった。また、 $\text{Rh}_2[\text{H}_2\text{TCPP}]$ と金属塩化物の物理混合物は低活性を示し、水素化反応に対するポルフィリン環中心の金属の効果は著しかった。

Table 1. Microporosity of $\text{Rh}_2[\text{MTCPP}]$ obtained by Ar adsorption, and maximum amount of adsorbed N_2

| Complexes | Surface Area (m^2/g) | | Micropore Volume (cm^3/g) | Pore size (\AA) | Amount of adsorbed N_2 |
|--------------------------------------|--|-----------------------|---|----------------------------|-------------------------------------|
| | BET | Langmuir | | | |
| $\text{Rh}_2[\text{H}_2\text{TCPP}]$ | 339(168) ^a | 416(206) ^a | 0.14 | 6.0 | 2.9 ^a (5.7) ^b |
| $\text{Rh}_2[\text{CuTCPP}]$ | 373(197) ^a | 456(241) ^a | 0.16 | 6.1 | 3.2 ^a (6.4) ^b |
| $\text{Rh}_2[\text{NiTCPP}]$ | 299(157) ^a | 361(190) ^a | 0.12 | 6.2 | 2.4 ^a (4.8) ^b |
| $\text{Rh}_2[\text{PdTCPP}]$ | 318(174) ^a | 387(212) ^a | 0.13 | 6.1 | 2.5 ^a (5.0) ^b |
| Rh[f] | 241(52) ^a | — | — | 5.4 | 0.8 ^a |
| Rh[t] | 468(125) ^a | 595(159) ^a | 0.20 | 5.7 | 1.4 ^a |

^a [$\times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{mol}$ of Rh], ^b mol/mol of Rh, ^c mol/mol of porphyrin.

4. 参考文献

- [1] W. Mori, S. Takamizawa, H. Hoshino, H. Tanaka, M. Kinoshita, D. Yamaguchi and T. Sato, *to be published*.
- [2] T. Sato, W. Mori, C. N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, K. Yokoyama, S. Takamizawa and S. Naito, *Chem. Lett.*, **32**(9), 854 (2003).
- [3] R. F. Pasternack, L. Francesconi, D. Raff, and E. Spiro, *Inorg. Chem.*, **12**(9), 2606 (1973).
- [4] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, and J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443 (1970)