

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis of Transition-metal-substituted Polyoxomolybdate
and The Selective Oxidation Catalysis
(遷移金属置換ポリオキソモリブデートの合成と選択酸化触媒作用)

氏 名 関 焯 哲

酸素分子を酸化剤とする低級アルカンの選択的一段酸化は、天然ガス等の有効利用や温室効果ガスの低減等、資源・エネルギーのみならず環境保全面からも極めて重要であるが、反応化学的には最も困難な反応の一つである。ヘテロポリ化合物は、(a) 酸化力と酸性を有し、対カチオンやポリ元素の置換により活性点の構造と性質を制御できる、(b) 骨格が有する塩基性によりアルキルカチオンの安定化が可能であること、さらに (c) 酸化物クラスターであることから配位子は酸化されないという、特長を有している。ヘテロポリ酸上でのアルカン酸化には、種々の添加金属が報告されているが、それらの効果はほとんど解明されていない。もし有用な添加金属を見出し、さらに隣接した活性点に機能の異なる金属イオンを配置することができれば、活性あるいは選択性に対する著しい相乗効果が期待できる。したがって、本研究では以下の点を検討した。(1) 添加金属として鉄が有効であることを明確にし、(2) 鉄イオンをアニオン中に置換した。さらに、(3) モデル反応により置換の有効性を確認した。

1. 触媒の合成

0.1M $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液の pH を調整し、モリブドリン酸の一欠損種($\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$) 水溶液を調製した。この水溶液に量論比の遷移金属塩 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を加えて十分攪拌した後、 CsCl を加えて沈殿を得た。これを濾過、水洗、乾燥して遷移金属一置換体の Cs 塩を調製した。鉄一置換体のテトラブチルアンモニ

ウム(TBA)塩はCsClのかわりにTBABrを加え、析出した沈殿を精製して合成した。鉄一置換体のフェニルトリメチルアンモニウム塩 $[(C_6H_5(CH_3)_3N)_5[PMo_{11}\{Fe(Cl)\}O_{39}] \cdot 1CH_3CN \cdot 1H_2O)$ は、鉄一置換体のTBA塩のCH₃CN溶液に $[C_6H_5(CH_3)_3N]Cl$ を加えて結晶として得た。キャラクタリゼーションはFT-IR, UV-vis, ICP, TG-DTA, ³¹P-NMR, 単結晶構造解析などで行い、組成および構造を確認した。ヘテロポリ酸担持鉄触媒(Fe³⁺/Cs_{3.0}PMo₁₂O₄₀)はCs_{3.0}PMo₁₂O₄₀に1.0 M Fe(NO₃)₃水溶液を含浸担持法で担持させて調製した。

2. 結果と考察

2.1 鉄イオンの添加効果

反応温度 633 K、酸素過剰の条件下での Fe³⁺添加触媒の(Cs_{2.5}Fe_{0.08}H_{0.26}PMo₁₂O₄₀)プロパン酸化反応結果、鉄の添加によりアクリル酸とアクロレイン収率は向上した。イソブタン酸化反応結果でも鉄の添加によってメタクリル酸とメタクロレインの収率が向上した。エタンの酸化(698 K)では生成物はエテン、CO、CO₂のみであり、酸素含有選択酸化生成物(酢酸、アセトアルデヒド)は得られなかった。酸素過剰下、酸素不足下いずれの場合も鉄の添加によりエテン収率が増加した。以上の結果から、鉄は酸素過剰及び酸素不足両条件下でアルカン選択酸化に有効な添加剤であることが明らかとなった。そこで、もし、骨格構造の一部を遷移金属イオンで置換できれば活性酸素種であるアニオンの格子酸素と鉄との相乗効果により、選択性と活性の向上が期待できるという着想に至った。以後は、鉄置換リンモリブデン酸塩を合成し、それらを用いた不均一系炭化水素の酸化反応を行い、選択酸化反応触媒としての反応特性の検討を行った。

2.2 PMo₁₁FeO₃₉⁴⁻アニオンのキャラクタリゼーション

鉄一置換体のフェニルトリメチルアンモニウム塩 $[(C_6H_5(CH_3)_3N)_5[PMo_{11}\{Fe(Cl)\}O_{39}] \cdot 1CH_3CN \cdot 1H_2O)$ の単結晶構造解析を行った。鉄は対カチオンとしてではなくアニオン中に置換されていることが明らかとなった。そのアニオン構造を図1に示す。結晶構造のパラメータは三斜晶系 $a = 15.103 \text{ \AA}$, $b = 20.708 \text{ \AA}$, $c = 14.834 \text{ \AA}$, $\alpha = 100.20^\circ$, $\beta = 116.55^\circ$, $\gamma = 81.07^\circ$ であった。また、元素分析結果も量論比とよく一致していた: Found (calcd): C, 22.05 (22.21); H, 2.96 (2.98); N, 3.52 (3.31); P, 1.20 (1.22); Mo, 41.50 (41.52); Fe, 2.15 (2.20); Cl, 1.35 (1.39)。銅一置換TBA塩およびセシウム塩と鉄一置換セシウム塩のIRスペクトルを図2に示す。銅と鉄置換体の場合、ヘテロポリ酸のケギン構造に特有のリンと酸素、モリブデンと酸素の伸縮振動に起因する4本のバンドが観測された。IRの1050~1070 cm⁻¹のP-Oの伸縮振動に起因するバンドは二つに分裂した。これは遷移金属一置換Keggin型ポリアニオンに特徴的な分裂である。サイクリックボルタンメトリー測定を行うと、Fe^{3+/2+}とMo^{6+/5+}のカップルした還元ピークが-0.42 V、-0.72 Vに、再酸化

ピークが-0.25 V、-0.68 Vに現われた。それぞれの移動電子数はポリアニオン当たり0.4 電子、1.5 電子であった。したがって、 Fe^{3+} がアニオン中に置換されることにより Mo^{6+} と協奏的に電子移動が進行することが示唆された。

置換体 Cs 塩の 473 K での 2-プロパノール酸化反応前後の FT-IR スペクトルは、反応前後でピーク位置および強度がほとんど変化しなかった。鉄置換体 Cs 塩を O_2 雰囲気の中で熱処理した時の FT-IR スペクトルも 483 K までは変化しなかった。したがって、以後の実験は 473 K 以下で行った。

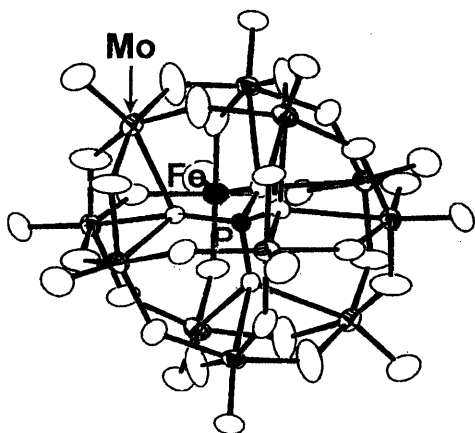


図 1. $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_5[\text{PMo}_{11}\{\text{Fe}(\text{Cl})\}\text{O}_{39}] \cdot 1\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ の構造 (ORTEP)

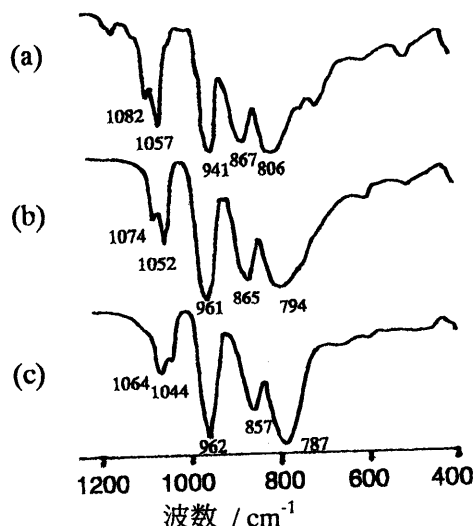


図 2. 遷移金属置換ポリオキソモリブデートの FT-IR スペクトル
(a) $\text{TBA}_4\text{HPMo}_{11}\text{CuO}_{39}$.
(b) $\text{Cs}_{2.2}\text{H}_{2.8}\text{PMo}_{11}\text{CuO}_{39}$.
(c) $\text{Cs}_{2.8}\text{H}_{1.2}\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$.

2.3 鉄一置換体の反応特性

鉄一置換体 ($\text{Cs}_{2.8}\text{H}_{1.2}\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$)、担持鉄触媒 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}_{3.0}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)、鉄未置換体 ($\text{Cs}_{3.0}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) 触媒を用いて反応温度 453 K で 2-プロパノール酸化反応を行った。結果を表 1 に示す。鉄一置換体は他の触媒に比べ、高いアセトン選択率を示した。担持鉄触媒の場合、担持量 1.2 - 5.0 % の範囲でアセトン選択率は 26 - 38 % 程度であり、鉄の担持量により選択率の大きな変化は見られなかった。また、鉄一置換体および担持鉄触媒の選択率は図 3 に示すように転化率によりあまり変化しなかった。転化率 0 % まで外挿したアセトン選択率は鉄一置換体が 73 %、担持鉄触媒が 30 % であり、鉄置換体が高アセトン選択性を示すことが明らかになった。同様な結果が還元雰囲気下でも得られた。 NH_3 -TPD 分析により求めた酸量は鉄一置換体 > 担持鉄触媒 > 鉄未置換体の順であり、鉄一置換体の酸量が最も多かった。したがって、鉄置換体の高いアセトン選択性はプロペンとジイソプロピルエーテル(DIPE)を生成する酸触媒反応の抑制によるものではなく鉄置換による酸化特性の変化に起因

することが明らかとなった。

表 1. 2-プロパノールの酸化的脱水素反応^a

反応触媒	酸量 ^b	転化率 / %	選択率 / %			
			アセトン	プロペン	DIPE	CO ₂
Cs _{2.8} H _{1.2} PMo ₁₁ FeO ₃₉	220	14	80	10	8	2
Fe(2.5 wt%)/Cs _{3.0} PMo ₁₂ O ₄₀	140	18	38	38	23	0
Cs _{3.0} PMo ₁₂ O ₄₀	9	6	16	32	52	0

^a 2-プロパノール, 17 vol%; O₂, 33 vol%; N₂, バランス; 反応温度, 453 K。

^b 373 – 1273 K で脱離されたアンモニアの量 / μmolg⁻¹。

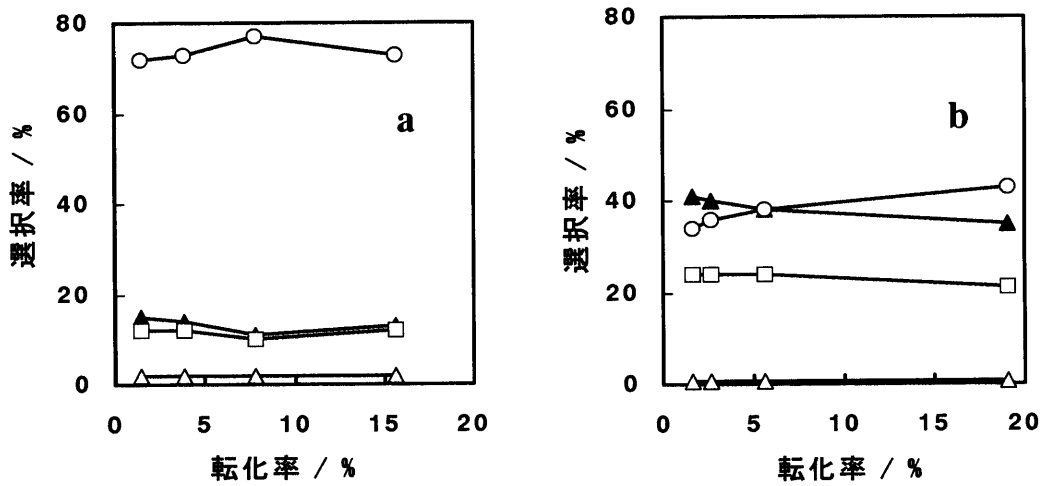


図 3. 転化率と選択率の関係 (a) Cs_{2.8}H_{1.2}PMo₁₁FeO₃₉. (b) Fe³⁺(2.5wt%)/Cs_{3.0}PMo₁₂O₄₀. ○, ▲, □, △ はそれぞれアセトン、プロペン、ジイソプロピルエーテル選択率を表す。

3. まとめ

(1) 鉄がヘテロポリ酸を用いたアルカン選択酸化に有効な添加剤であることを明らかにした。(2) その結果に基づいて鉄-置換体モリブドリン酸の合成およびキャラクターゼーションを行い構造を確認した。(3) 鉄をポリアニオンの中に置換体することの有効性を不均一系 2-プロパノールの酸化反応により実証した。