

タンタルおよびモリブデンハライドクラスター触媒の担持構造 Structure of supported tantalum and molybdenum halide clusters

上口賢^{1*}, 長島佐代子², 白井誠之³, 山口有朋³

¹理化学研究所 〒351-0198 和光市広沢 2-1

²埼玉大学 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

³産業技術総合研究所 〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹 4-2-1

1 はじめに

直接結合した 3 個以上の金属原子を有する金属クラスター化合物は複数の金属原子サイトが協奏的に働くことにより新たな反応性や選択性を発現する触媒として期待されている。しかし、これまで主として用いられてきた、炭素が配位した有機金属クラスターは金属-金属結合が弱いため、高々 200 °C 程度で分解し生じた単核錯体などの断片が真の触媒活性種であることがほとんどである。そこで我々は 650–1700 °C で合成され熱的に安定と考えられる、ハロゲンを配位子とするクラスター（ハライドクラスター）を触媒として利用する研究を行っている。これまでは主に結晶性のクラスターを担体等に担持せずそのまま用い、ヘリウムなどのガス気流下で加熱活性化を行うことにより様々な反応の触媒となることを報告してきた[1]。また、触媒が結晶性であるため加熱による構造の変化を単結晶または粉末 X 線回折により追跡でき、例えばモリブデンクロライドクラスターでは 500 °C 程度まで金属クラスター骨格が保持されることを見いだしている[2]。一方、クラスターを担体に担持すれば触媒の活性が著しく向上すると予測されるが、担持クラスターは非晶質であるため上記 X 線回折を用いた構造変化の追跡は困難である。そこで本研究では EXAFS によるハライドクラスターの構造分析の可能性を検討した。第一段階として活性化処理を行っていない種々の無担持モリブデンクラスターについて EXAFS の測定および解析を行い単結晶 X 線構造解析の結果と比較した。

2 実験

モリブデンクラスター $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ (**1**) および $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**2**) (図 1) を文献記載の方法により合成した[3, 4]。クラスター (15 mg) を窒化ホウ素 (200 mg) と均一になるまで混合した後、カプトンフィルムを窓材に用いたアルミ製のセルに封じこめた。測定は AR-NW10A にて行った。Mo K-edge に対し透過法を用い、X 線の単色化にシリコン二重結晶モノクロメータを用いて室温で測定を行った。標準試料にはモリブデン箔を用いた。解析にはプログラム UWXAFS を用いた。

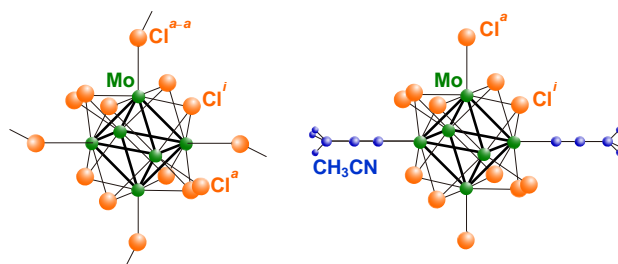


図 1 : $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ (**1**) および $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**2**)

3 結果および考察

カーブフィッティングにより求めた構造パラメータを表 1 に示す。**1** における最適値での結合長は単結晶 X 線構造解析により決定した Mo–Mo (2.60 Å) および Mo–Cl (2.47 Å) の結合長とよく一致し[5]、配位数も図 1 の構造 (Mo–Mo では 4, Mo–Cl では 5) と概ね一致した。**2** についても同様である。以上から EXAFS の利用によりハライドクラスターの構造分析が可能であることが明らかになった。

表 1: Mo K 吸収端の EXAFS フィッティングパラメータ

クラスター	結合	結合長/Å	配位数
1	Mo–Mo	2.61(1)	4.0(8)
	Mo–Cl	2.49(2)	5.8(10)
2	Mo–Mo	2.62(2)	4.0(15)
	Mo–Cl	2.49(3)	6.0(16)

参考文献

- [1] 上口賢ら, 触媒 **49** (2007) 554.
- [2] S. Kamiguchi *et al.*, J. Mol. Catal. A **253** (2006) 176.
- [3] J. C. Sheldon, J. Chem. Soc., (1960) 1007.
- [4] W. M. Carmichael *et al.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29** (1967) 1535.
- [5] H. G. Von Schnering *et al.*, Z. Kristallogr., **208** (1993) 368.

* kamigu@riken.jp