

# 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<sup>1\*</sup>, 長島佐代子<sup>2</sup>, 白井誠之<sup>3</sup>, 山口有朋<sup>3</sup>

<sup>1</sup>理化学研究所 〒351-0198 和光市広沢 2-1

<sup>2</sup>埼玉大学 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

<sup>3</sup>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

金属クラスターは直接結合により結ばれた複数の金属原子が協奏的に働くことにより他の触媒では実現できない新しい反応性や選択性を示す触媒として期待されてきた。これまではCOや有機物を配位子とする分子性の有機金属クラスターが主に研究されてきたが、この種のクラスターは金属骨格が熱に弱いため、高々200℃程度で分解し生じた単核の金属錯体が真の触媒として働く場合がほとんどである。そこで我々は650–1700℃で合成され熱的に安定と考えられる、ハロゲン配位子とするクラスター（ハライドクラスター）や硫黄配位子とするクラスター（スルフィドクラスター）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、水素や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, 2]。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やレニウムスルフィドクラスターでは500℃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, 3]。一方、クラスターを担体に担持すれば触媒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による担持クラスターの構造分析の可能性を検討した。本年度は高温安定性に特に優れたレニウムスルフィドクラスター（図1）について、シリカゲルに担持させた試料のEXAFSの測定および解析を行った。

## 2 実験

合成したレニウムクラスター  $[(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{H}_2\text{O})_6]$  (1)（図1）を含浸法によりシリカゲルに5 wt%担持し、得られた担持クラスターを水素気流下加熱により活性化後、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。Re  $L^{\text{III}}$ -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。解析にはプログラムUWXAFSを用いた。

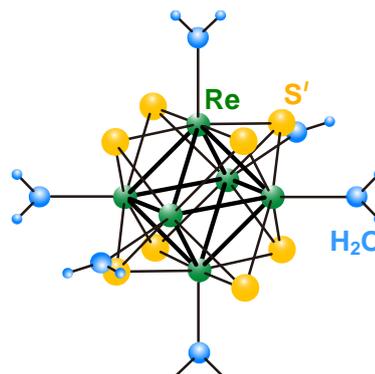


図1 :  $[(\text{Re}_6\text{S}_8)(\text{H}_2\text{O})_6]$  (1)

## 3 結果および考察

$1/\text{SiO}_2$  について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。Re-Reの結合長および配位数は500℃までほとんど変わっておらず、金属クラスター骨格は500℃まで保持されていることがわかる。すなわちEXAFSの利用により担持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。このEXAFS分析は担持タンタルおよびモリブデンハライドクラスターにも適用できると考えている。

表1:  $1/\text{SiO}_2$  の EXAFS 解析結果

活性化 温度/℃	Re-Re		Re-S	
	結合長/Å	配位数	結合長/Å	配位数
未処理	2.59	4.00	2.39	4.00
200	2.59	3.89	2.40	3.81
300	2.59	3.93	2.40	4.00
350	2.60	3.88	2.40	4.11
400	2.60	3.86	2.41	4.15
500	2.61	3.79	2.41	4.12

## 参考文献

- [1] 上口賢ら, 触媒 **49** (2007) 554.  
 [2] S. Kamiguchi *et al.*, Chem. Lett. **36**, (2007) 1340.  
 [3] S. Kamiguchi *et al.*, J. Mol. Catal. A **253** (2006) 176.

\* kamigu@riken.jp