

■短 報■ 2004 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

ナノ細孔をもつ光・酸化および水素化触媒の構築と地球環境改善への展開

森 和亮^{1,2} 加藤知香¹Novel Microporous Metal Carboxylate Complexes:
Synthesis and Heterogeneous CatalysisWasuke Mori^{1,2} and Chika Kato¹¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan² To whom correspondence should be addressed. E-mail: wmori@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Novel microporous rhodium(II) carboxylate polymer complexes having metalloporphyrin, Rh₂[MTCPP] (M = H₂ 1, Cu²⁺ 2, Ni²⁺ 3, Pd²⁺ 4) (H₂TCP = 4,4',4''-(21*H*,23*H*-porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis benzoic acid), were synthesized and completely characterized by elemental analysis, TG/DTA, magnetic susceptibilities, FT-IR, DR-UV-vis, XRPD, BET analysis, and nitrogen adsorption measurements. These complexes possess carboxylate bridged dinuclear rhodium(II) sites and mononuclear copper(II), nickel(II), and palladium(II) centers in the porphyrin ring to form uniform micropores of ca. 5.0 Å. Furthermore, they show high surface areas and high nitrogen adsorption capacities, and act as efficient heterogeneous catalysts for hydrogenation of olefins at approximately 200 K. The unique bimetallic effects shown by metalloporphyrin and dinuclear rhodium sites in micropores were investigated by kinetic studies and hydrogen and propene adsorption-desorption measurements; the priority coordination of olefins onto metalloporphyrins and the intramolecular transfer of hydrogen from rhodium center to the olefin molecule coordinated onto metalloporphyrin remarkably reflects the catalytic activities in hydrogenation.

Keywords: rhodium carboxylate polymer complex, metalloporphyrin, microporous materials, olefin hydrogenation, adsorption property

序論

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、Cu、Ni、Pd等の種々の金属を配位した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 Rh₂[MTCPP] (M = H₂ 1, Cu^{II} 2, Ni^{II} 3, Pd^{II} 4)

(Fig.1)に注目し、それらの錯体の物性、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。

材料と方法

酢酸ロジウム(II)二量体二水和物と H₂TCP (4,4',4''-(21*H*,23*H*-porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis benzoic acid)、Cu^{II}TCP³⁾、Pd^{II}TCP³⁾、Ni^{II}TCP³⁾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³⁾。同定は元素分析、TG/DTA、DRUV、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

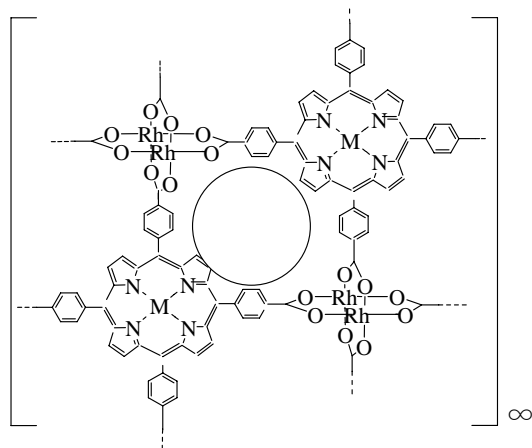


Fig.1 Schematic drawing of an infinite two-dimensional lattice with uniform micropores.

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。

結果と討論

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 N_2 の等圧吸着測定から得られた最大吸蔵量を Table 1 に示す。また、プロペンの水素化触媒活性に対する表面積依存性を Fig. 2 に示す。前処理は室温で真空排気を行った。生成物はプロパンで選択率は 100%を示した。金属ポルフィリンで架橋したロジウム錯体は以前に報告した $Rh^{II}_2[H_2T CPP]^a$ よりプロペンの水素化に対し高い触媒活性を示した。ポルフィリン中心金属による活性序列は $Pd^{II} > Cu^{II} > Ni^{II}$ となり、触媒の活性は表面積に依存せず、ポルフィリン環中心の金属に依存することが分かった。また、 $Rh^{II}_2[H_2T CPP]$ と金属塩化物、あるいは金属ポルフィリンと酢酸ロジウムの物理混合物は低活性を示したことから、 $Rh^{II}_2[M T CPP]$ 中の水素化反応に対するポルフィリン環中心と架橋二核ロジウムサイトとのバイメタリック効果は著しかった。本反応は、ポルフィリン環中心金属に優先的に配位したオレフィン分子へ Rh 2 核サイト上に生成した Rh-H 種が分子内水素移行することにより進行した。

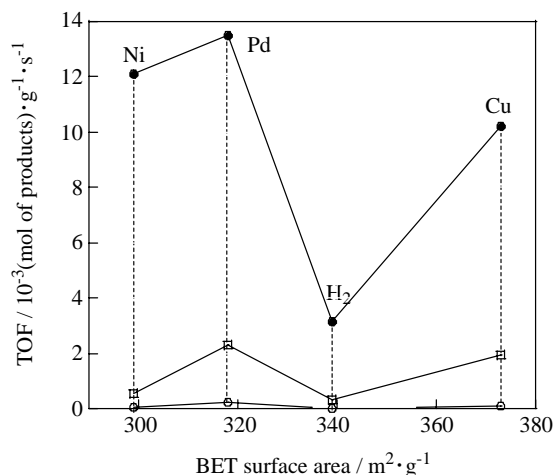


Fig.2 Surface area dependence of TOF for propene hydrogenation catalyzed by Rh^{II}_2 [MTCPP]. (at 194 K ○; at 220 K; at 255 K ●).

Table.1 Microporosity of complex 1-4 obtained by Aradsorption_m and maximum amount of adsorbed N_2 .

Complexes	Surface Area		Micropore Volume (cm^3/g)	Pore size (Å)	Amount of adsorbed N_2
	BET	Langmuir			
1	339(168)	416(206)	0.14	6.0	2.9 ^a (5.7) ^b
2	373(197)	456(241)	0.16	6.1	3.2 ^a (6.4) ^b
3	299(157)	361(190)	0.12	6.2	2.4 ^a (4.7) ^b
4	318(174)	387(212)	0.13	6.1	2.5 ^a (5.0) ^b

^a[m^2/g , ($\times 10^3$ mol of Rh)], ^bmol/mol of Rh, ^cmol/mol of porphyrin.

文献

- 1) Mori W, Takamizawa S, Kato CN, Ohmura T and Sato T (2004) Molecular-level design of efficient microporous materials containing metal carboxylates: inclusion complex formation with organic polymer, gas-occlusion properties, and catalytic activities for hydrogenation of olefins. *Micropor. Mesopor. Mater.* 73: 31-46.
- 2) Sato T, Mori W, Kato CN, Ohmura T, Sato T, Yokoyama K, Takamizawa S and Naito S (2003) Microporous rhodium(II) 4,4',4'',4'''-(21H,23H-porphine-5,10,15,20-tetrayl) tetrakisbenzoate. synthesis, nitrogen adsorption properties, and catalytic performance for hydrogenation of olefin *Chem. Lett.* 32: 854-855.
- 3) Sato T, Mori W, Kato CN, Yanaoka E, Kuribayashi T, Ohtera R and Shiraishi Y (2005) Novel microporous rhodium(II) carboxylate polymer complexes containing metalloporphyrin: synthesis and catalytic performance in hydrogenation of olefin *J. Catal.* (in press)