

平成 14 年度共同研究プロジェクト報告書

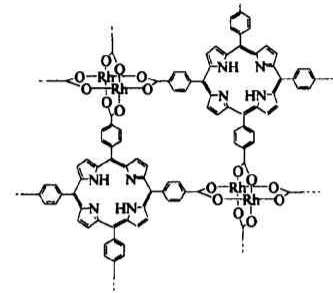
研究課題 K 細孔をもつ光触媒の構築と地球環境改善への展開

共同研究者 森 和亮 (神奈川大学理学部)

加藤 知香 (神奈川大学理学部)

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。またこれらの錯体が、窒素などの気体を多量に吸蔵することを明らかにしてきた[1]。本研究では、ポルフィリンロジウム(II)配位高分子(Figure 1)を合成し、エチレンの水素化を行って、ロジウム二核構造反応性について検討したので報告する[2]。

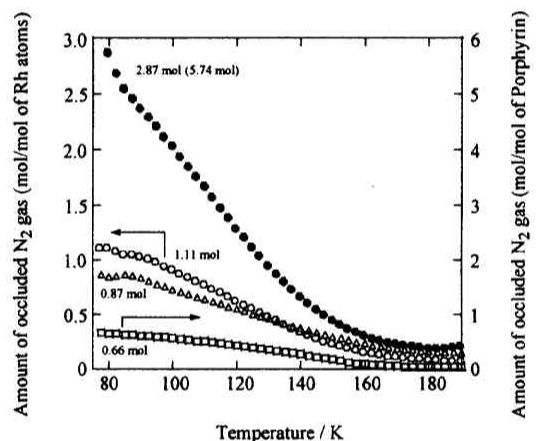
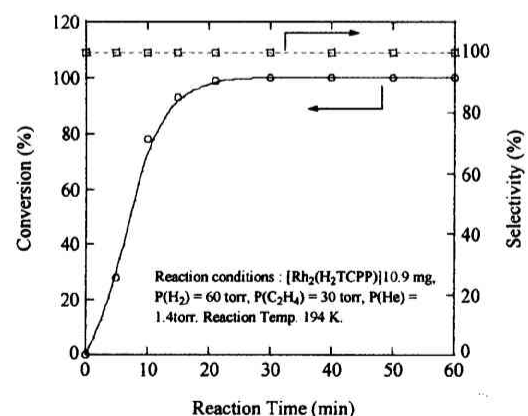
Figure 1. The molecular structure of $[Rh_2(H_2TCPP)]$

2. 実験

酢酸ロジウム(II)二量体二水和物と TCPP (4, 4', 4'', 4'''-(21H,23H - Porphine-5, 10, 15, 20-tetrayl) tetrakis (Benzoic acid) のメタノール溶液を窒素気流下、オートクレーブ中で、180℃に加熱することで紫色の粉末微結晶を得た。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

窒素の等圧吸着曲線を Figure 2 に示す。[$Rh_2(H_2TCPP)$] は測定したところ、液体窒素温度でロジウム原子 1 mol 最大 2.87 mol の気体を吸蔵した。この値は先に報告したフマル酸ロジウム(II) [$Rh(f)$] (0.89 mol), テレフタル酸ロジウム(II) [$Rh(t)$] (1.11 mol) に比べ約 3 倍多い吸蔵量を示しており、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気体吸蔵量が向上することが分かった。194 K でのエチレンの水素化反応の経時変化を Figure 3 に示す。前処理は水素気流中 373K で 1 時間行った。生成物はエタンで選択率は 100%を示した。反応初期から誘導期は観測されず、40 分後に転化率 100%を示した。10 分後の TOF は 2.0×10^5 mol/g·s を示し、他のロジウム化合物に比べ高い触媒活性を示した。

Figure 2 Isotherms of nitrogen for $[Rh_2(H_2TCPP)]$ (●), $[Rh(t)]$ (○), $[Rh(f)]$ (△), TCPP (□).Figure 3 Time course for the hydrogenation of ethylene catalyzed by $[Rh_2(H_2TCPP)]$. * TOF = mol / s · g after 10 min[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, *submitted*.