

OVERVIEW

バイメタリッククラスター触媒

—その構造と触媒作用—

福岡 淳・市川 勝

北海道大学触媒研究所 〒060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目

(1986 年 4 月 2 日受理)

Bimetallic Cluster Catalysts

—Structure and Catalysis—

Atsushi FUKUOKA and Masaru ICHIKAWA

Research Institute for Catalysis, Hokkaido University
Kita 11, Nishi 10, Kita-ku, Sapporo-shi 060

(Received April 2, 1986)

In homogeneous catalysis, bimetallic cluster compounds, possibly as catalytic active species, are expected to provide a synergistic effect for the catalytic activity because of the multi-centered metal atoms simultaneously involved in the catalytic reactions, e. g. $\text{CO} + \text{H}_2$ into ethylene glycol or olefin hydroformylation. In some cases, metal clusters are easily decomposed into lower-nuclear subclusters as well as mononuclear species under the prevailing reaction conditions. On the other hand, bimetallic carbonyl clusters are used as a precursor to form a surface supported bimetallic ensembles having a high dispersion and well-defined metal compositions. Comparing with the conventionally prepared alloy catalysts, they exhibit a unique catalytic performance in effectively promoting the catalytic activity and in modifying the selectivity in some typical catalytic reactions such as $\text{CO} + \text{H}_2$ reaction and olefin hydroformylation. The catalysis by supported bimetallic clusters is discussed in terms of their unique structural properties, morphologies, metal compositions and electronic interaction with metal oxides, carbon and polymers, which are studied by the different physical techniques such as EXAFS, Mössbauer, IR, NMR and XPS.

1. はじめに

金属-金属結合をもつ 3 個以上の金属原子集団を分子中に含む金属錯体は、金属クラスター化合物* と呼ばれる¹⁾。金属クラスターは、金属触媒上で有機化合物あるいは CO や N_2 などの反応分子が活性化されるときに多中心活性点のモデル化合物として興味を持たれている。特に有機金属化学の分野でその構造や反応性について盛んに研究が行なわれてきており^{2,3)}、均一系触媒反応においてはクラスター自身が触媒となる事例も報告されている^{4,5)}。一方、不均一系触媒反応においては金属クラスターを前駆体とした担持触媒の調製が試みられてい

る。この場合、担持触媒の構造や表面金属組成を明確に規定することが可能であり、固体表面上で活性中心を分子レベルで合成する有力な方法として注目を集めている^{6,7)}。特に不均一系反応では、多種類の金属元素の組み合わせにより高活性・高選択性を示す触媒が見出されている。2 種類の金属元素を含むバイメタリッククラスターを出発原料にすることにより、従来行われてきた単一の金属元素の塩あるいは金属カルボニルの混合による触媒に比べて高分散状態でそれぞれの金属元素を好ましい金属組成で担持することができる。このようなバイメタリッククラスター担持触媒では、触媒活性・選択性がさらに向上する結果も報告されている。

本稿では、金属クラスター化合物の中でバイメタリッククラスターを触媒あるいは触媒前駆体として用いた研

* 金属原子集団を“おどろの房 (cluster)”と見立てたことから名づけられた。

Table 1 Hydroformylation of cyclohexene by Co and/or Ru catalysts^{a)}.

Run	Catalyst	Ru : Co	Yield of CyCHO (%) ^{b)}	Initial rate (V ₀) ^{c)}
1	Co ₂ (CO) ₈	—	14	1.0
2 ^{d)}	Ru ₃ (CO) ₁₂	—	3	0.3
3	Co ₂ (CO) ₈ + Ru ₃ (CO) ₁₂	0.34	32	3.6
4	Co ₂ (CO) ₈ + Ru ₃ (CO) ₁₂	0.95	52	5.9
5	Co ₂ (CO) ₈ + Ru ₃ (CO) ₁₂	3.2	62	8.4
6	Co ₂ (CO) ₈ + Ru ₃ (CO) ₁₂	9.9	100	27

a) Reaction conditions: Co, 0.2 mg atom; cyclohexene, 80 mmol; THF, 10 ml; reaction temp., 110°C; reaction time, 4 h; CO/H₂=40/40 kg/cm² (initial pressure at room temp.). b) The yield of CyCHO is based on the starting cyclohexene by GC. c) Relative to Co₂(CO)₈ alone (Run 1). d) Ru, 0.6 mg atom.

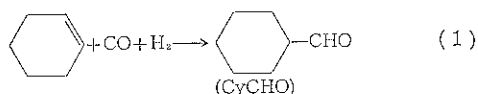
究に焦点を絞り、この分野の最近の発展を均一系触媒および不均一系触媒にわたって述べる。なお、ここではバイメタリッククラスターを広義にとらえて、2個の金属原子から構成される場合、さらに3種類以上の金属元素を含む場合もその範疇に入れている。

2. 均一系における混合錯体触媒とバイメタリッククラスター触媒

2.1 混合錯体触媒における相乗効果

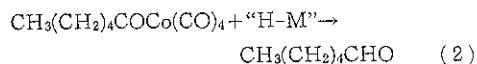
金属クラスター化合物は、一般に高温高压下で金属-金属結合が開裂し、より小さなサイズのクラスター化合物や単核金属錯体になり易い。そのため少し激しい反応条件を必要とする均一系の反応では、バイメタリッククラスターを触媒前駆体として用いても系中で異種金属間の結合が切れることが多い。この場合には、2種類の単一金属錯体を混合した系と類似した触媒系となる。最近このような混合錯体触媒における2種類の金属元素の相乗効果 (synergistic effect)* が報告され、バイメタリッククラスター触媒との関連から興味を持たれている。

筆者らは、オレフィンのヒドロホルミル化反応の触媒としてよく知られている Co₂(CO)₈ に、それ自体としては触媒活性のない Ru₃(CO)₁₂ を混合することにより、ヒドロホルミル化の触媒活性が大きく増大することを見出した⁸⁾。シクロヘキセンでの反応と結果を(1)式と Table 1 に示す。



この場合 Co と Ru の相乗効果は、アシルコバルト錯体とヒドリドルテニウム錯体の2分子間還元的脱離でアルデヒド生成が促進されるためによると考えられる。そ

こでモデル反応として CH₃(CH₂)₄COCO(CO)₄ と各種ヒドリド金属錯体 “H-M” の量論反応(2)式を行なった⁹⁾。



“H-M”=[PPN][HRu(CO)₄], HCo(CO)₄, ……
[PPN][HRu(CO)₄] (PPN=(Ph₃P)₂N) を用いたときのヘキサナル生成速度は HCo(CO)₄ よりも大きいことが NMR によりわかった (Table 2)。触媒反応サイクル中でもこのような2分子間反応の起こる可能性が示唆される。

混合錯体触媒系を用いることにより、それぞれの単一金属触媒系では起こらない反応が可能になることがある。Alper らによる Co-Ru 混合系での γ-ケト酸合成¹⁰⁾、Co-Rh 混合系による芳香族ニトロ化合物の還元¹¹⁾ においては、そのような異種金属元素の相乗効果が観察されている。

触媒前駆体として混合金属錯体を用いた場合、反応後の溶液中にバイメタリッククラスターが回収された例もある。その一つとして、CO/H₂ ガスからエチレングリコールを合成する反応では Ru(acac)₃-Rh(acac)₃ (acac=acetylacetonate) 混合系が相乗効果を示すが、反応後 Ru₂Rh(CO)₁₂ が単離されており、これが触媒活性種であると推測されている¹²⁾。

2.2 バイメタリッククラスターを用いた触媒反応

バイメタリッククラスターを前駆体として均一系触媒反応を行っている報告は多い。例えば、Longoni らは Co₂Rh₂(CO)₁₂ を用いて 25–50°C、Co/H₂ 1 気圧という温和な条件下でオレフィンのヒドロホルミル化を行っている¹³⁾。また [PPN][PtRh₅(CO)₁₅] を触媒として CO 水素化反応を 230°C、1400–2000 気圧で行い、エチレングリコールが高選択率で得られたとの報告がある¹⁴⁾。この場合、前駆体として [PPN][Rh₅(CO)₁₅] や

* 異種金属触媒が共存するときに、単一金属触媒での反応活性・選択性の単純な和よりも良好な結果を与えることを言う。

Table 2 Initial rates of hexanal formation and the rate constants in the reactions of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \text{COC}(\text{CO})_4$ with various metal carbonyl hydrides^{a)}.

Run	Metal carbonyl hydride (H-M)	[H-M]	[RCOC(CO) ₄]	Rate	k ^{b)}
		10 ² M	10 ² M	Ms ⁻¹	M ⁻¹ s ⁻¹
1 ^{c)}	$\text{HC}(\text{CO})_4$	3.79	1.85	1.5×10^{-5}	2.1×10^{-2}
2	$[(\text{PPh}_3)_2\text{N}] [\text{HRu}(\text{CO})_4]$	2.07	1.87	3.0×10^{-5}	7.8×10^{-2}
3 ^{d)}	$\text{HC}(\text{CO})_4$	2.11	2.08	1.4×10^{-7}	3.1×10^{-4}
4 ^{d)}	$[(\text{PPh}_3)_2\text{N}] [\text{HRu}(\text{CO})_4]$	2.55	2.49	5.8×10^{-6}	9.2×10^{-3}
5	$[\text{Et}_4\text{N}] [\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$	2.81	3.03	1.4×10^{-7}	1.6×10^{-4}
6 ^{e)}	$[\text{Et}_4\text{N}] [\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$	3.48	2.71	2.9×10^{-7}	3.1×10^{-4}
7	$[\text{PPh}_4]_2 [\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$	2.56	2.68	2.9×10^{-7}	4.2×10^{-4}
8	$\text{HRuCo}_3 (\text{CO})_{12}$	1.49	1.60	1.8×10^{-8}	7.4×10^{-5}
9	$\text{HFeCo}_3 (\text{CO})_{12}$	1.72	2.20	2.9×10^{-8}	7.8×10^{-5}

a) Reactions were carried out in dry CD_2Cl_2 under CO (1 atm). Reaction temperature was kept between 19°C and 21°C. b) $k = \text{Rate}/[\text{RCOC}(\text{CO})_4] [\text{H-M}]$. c) The NMR tube was sealed off at -196°C in vacuo. d) At 0°C. e) Under N_2 1 atm.

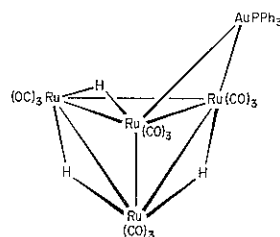
Table 3 Isomerisation and hydrogenation of pent-1-ene*.

Catalyst source	Conversion(%)	Product proportions (%) of total C ₅ organics		
		Pentane	<i>trans</i> -Pent-2-ene	<i>cis</i> -Pent-2-ene
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$	0	—	—	—
$[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$	32.9	1.7	19.8	11.0
$[(\text{PPh}_3)_2\text{N}] [\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$	7.9	—	4.5	3.4
$[\text{H}_3\text{Ru}_4\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\} (\text{CO})_{12}]$	71.0	1.4	51.4	18.2
$[\text{H}_2\text{Ru}_4\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2 (\text{CO})_{12}]$	49.6	1.1	33.1	15.3
$[\text{H}_3\text{Ru}_4\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\} (\text{CO})_{12}]$	29.4	0.3	18.5	10.7
$[\text{H}_2\text{Ru}_4\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_2 (\text{CO})_{12}]$	7.7	—	4.4	3.3

* Reaction conditions: catalyst source 2.0 mM; pent-1-ene, 54 mM; solvent: CH_2Cl_2 2.5 cm³; 1 atm H_2 . 35.0 ± 0.2°C. 24 h.

混合錯体系 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})/\text{Pt}(\text{acac})_2/\text{PPN}(\text{OAc})(5:1:$

1) を用いたとき、同様な触媒活性・生成物分布を示す。その他、 $[\text{HFeM}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{CO}, \text{PR}_3$) を触媒としたオレフィンの異性化反応も報告されている¹⁵⁾。以上の反応ではバイメタリッククラスターは反応後に回収されない。ところが前駆体のバイメタリッククラスターが触媒反応に高活性をもち、かつ反応後回収される例が最近報告された¹⁶⁾。1-ペンテンの異性化反応を 35°C, 1 気圧の水素下ジクロロメタン溶媒中 $\text{Ru}-\text{Au}$, $\text{Ru}-\text{Cu}$ クラスターを触媒として行った結果を **Table 3** に示す。それによると、**Fig. 1** の構造をもつ $\text{H}_3\text{Ru}_4\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\} (\text{CO})_{12}$ ¹⁷⁾ や $\text{H}_2\text{Ru}_4\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_2 (\text{CO})_{12}$ は $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ よりも高活性で、生成物 2-ペンテンの *trans*: *cis* 比も活性の上昇とともに増大する。また **Table 3** のうち $\text{H}_2\text{Ru}_4\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}_2 (\text{CO})_{12}$ を除くクラス

**Fig. 1** Structure of $\text{H}_3\text{Ru}_4\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\} (\text{CO})_{12}$.

ターは反応後回収されている。

触媒反応条件下での開裂反応を抑えるために、多座配位子を用いてクラスター骨格を保つ試みがされている。Pittman, Jr. らは 3 座配位子 CCH_3 , S, PPh をもつクラスター (**Fig. 2**) によりヒドロホルミル化を行っている。1-ペンテンの場合の反応条件と結果を (3) 式と

Table 4 Pent-1-ene hydroformylation data^{a)}

No.	Catalyst	Aldehydes	Alcohols	Time (h)	Selectivity ^{b)}
1	1	21.0	—	7	2.6
2	1	87.5	11.4	24	0.6
3	2	13.5	—	24	2.4
4	3	25.5	—	24	2.9
5	4	8.0	—	24	3.2
6	5	2.4	—	24	c)
7	6	89.4	1.2	24	1.4
8	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	91.6	1.0	24	1.5

a) Yields based on pentene consumed.

b) Ratio of hexanal to 2-methylpentanal.

c) Hexanal only.

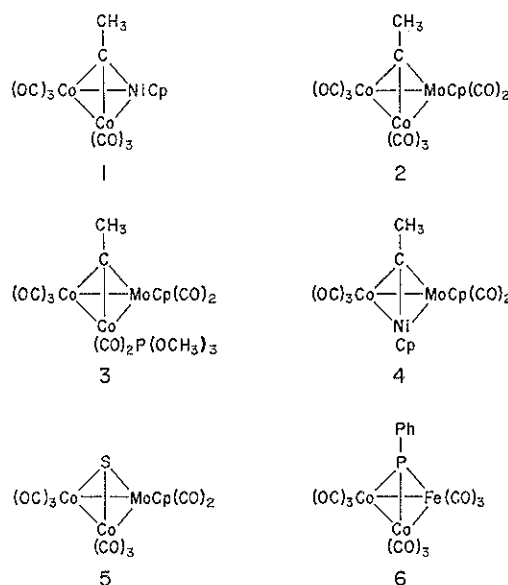
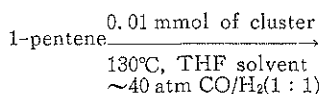
Fig. 2 Heterometallic clusters possessing μ_3 ligands.

Table 4 に示す。



hexanal + 2-methylpentanal + alcohols (3)

Co-Ni クラスター (Fig. 2, 1) では、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ よりも触媒活性が幾分上昇し、生成アルデヒドのうち 2-メチルペンタナールの収率が多くなる。これは、1-ペンテンから 2-ペンテンに異性化する反応が競争的に起こり、続いて 2-ペンテンがヒドロホルミル化されるためであると説明されている。

この他に、Pt や Pd を含むバイメタリッククラスター

を用いて、ジェンやアルキンの水素化、ブタジエンのオリゴメリ化、オレフィンのヒドロシリル化を行なった結果についての報告がある¹⁹⁾。

以上のように、均一系触媒反応において異種金属が相乗効果を示す研究例は以下の 4 つにまとめられる。

- (1) 異種金属錯体の 2 分子間反応が起こる。
- (2) 異種金属錯体を前駆体とし系中でバイメタリッククラスターを形成する。
- (3) バイメタリッククラスターを前駆体とするが、系中で開裂し異種金属錯体の反応 (1) と類似した系となる。
- (4) バイメタリッククラスターの骨格構造が保持されたまま触媒反応が進む。

このうち、(1)～(3)に比べて(4)の例は少ないのが現状である。

3. バイメタリッククラスター担持触媒

バイメタリッククラスターを金属酸化物などの固体表面に担持すると、出発原料のバイメタリッククラスターと同じ金属組成をもつ表面化学種を得ることができる。すなわち、バイメタリッククラスターがその骨格 unit 構造を保持したまま固定化されるわけである。

3.1 Rh-Co クラスター担持触媒

筆者らは、Rh-Co カルボニルクラスターを触媒の前駆体に用いて担体表面に担持したバイメタリッククラスターの構造と触媒特性について研究を行なった。ヘキサ

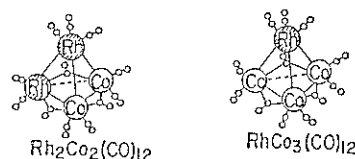


Fig. 3 Rh-Co bimetallic carbonyl clusters.

Table 5 Curve-fitting results for RhCo catalysts supported onto γ -Al₂O₃

Samples (metal wt%)	Rh-O		Rh-Co		Rh-Rh		Co-O		Co-Co		Co-Rh	
	N	R(Å)	N	R(Å)	N	R(Å)	N	R(Å)	N	R(Å)	N	R(Å)
1) Rh ₂ Co ₂ (CO) ₁₂ crystal*			~2	2.63	~1	2.73			~1	2.55	~2	2.63
2) impregnation (4 wt%)*	—	—	~2	2.66	~1	2.73			~1	2.57	~2	2.61
3) pyrolysis (2 wt%)	1~2	2.14	—	—	~1	2.64	2~3	1.96	—	—	—	—
4) H ₂ reduction (2 wt%)	1~2	2.20	1~2	2.49	2~3	2.64	~2	1.97	1~2	2.49	1~2	2.53
5) RhCo ₃ (CO) ₁₂ crystal*			~3	2.60					~2	2.53	~1	2.61
6) impregnation (4 wt%)*	—	—	1~2	2.64	—	—	—	—	1~2	2.64	~1	2.61
7) pyrolysis (4 wt%)	~1	2.22	1~2	2.56	—	—	1~2	1.99	1~2	2.43	—	—
8) H ₂ reduction (4 wt%)	~2	2.18	~3	2.58	—	—	1~2	1.98	1~2	2.43	—	—
9) Rh ₄ (CO) ₁₂ + Co ₄ (CO) ₁₂ H ₂ reduction (2 wt%)	~2	2.18	—	—	4~6	2.66	~2	2.02	~1	2.45	—	—
10) Rh: Co=1: 1 salt(4 wt%)	—	—	4~6	2.58	7~8	2.67	1~2	2.05	3~4	2.47	1~2	2.62
11) Rh: Co=1: 3 salt(4 wt%)	—	—	4~6	2.59	7~8	2.66	—	—	~10	2.48	—	—

* In the case of the crystal and impregnated specimen, other contributions attributed to Rh-O and Co-O where the oxygen belongs to carbonyl ligands are found.

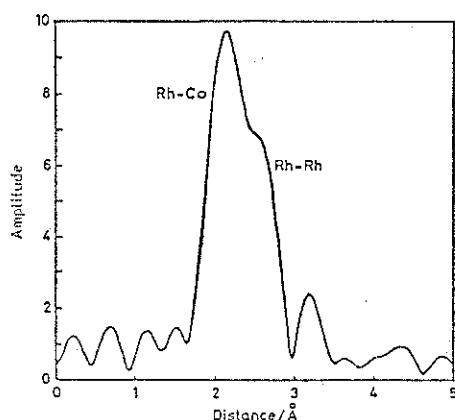


Fig. 4 Fourier transform of $k^3\chi(k)$ of Rh₂Co₂(CO)₁₂/Al₂O₃, reduced with H₂ at 400°C.

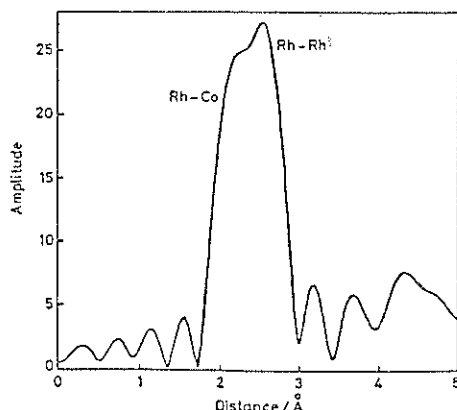


Fig. 5 Fourier transform of $k^3\chi(k)$ of RhCl₃-CoCl₂(1:1)/Al₂O₃, reduced with H₂ at 400°C.

ンに溶解した Rh₂Co₂(CO)₁₂ および RhCo₃(CO)₁₂ (Fig. 3) などを γ -Al₂O₃ 上に吸着担持させ、200°C で熱分解し、400°C で水素還元して得た担持触媒の EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 解析* の結果を Fig. 4, Fig. 5, Table 5 に示す^{20,21)}。 γ -Al₂O₃ 上に吸着担持された Rh₂Co₂(CO)₁₂ は配位数や原子間距離はもとの錯体と同様であって、このことから担持後もその四面体クラスター unit 構造は保持されていることがわかった。次に 200°C で加熱排気しカルボニルを除去した後は Rh-Rh 結合、Rh-Co 結果は残っているが、Co-Co 結合は失われ、金属-担体結合による Rh-O 結合、Co-O 結合がみられた。また、担体酸素の結合寄与から考えて、担持クラスターは 1~2 個の Rh₂Co₂ 単位からなる粒子径 10 Å 以下の“いかだ構造 (raft structure)”をとっていると推察される (Fig. 6)。RhCo₃(CO)₁₂ を出発原料にした場合も同様に水素還元後の金属組成は Rh: Co=1: 3 になり、Rh-Co, Co-Co 結合はみられるが Rh-Rh 結合はない。この結果もまた RhCo₃ unit 構造が保持された状態で担体上に固定されていると考えることができる。一方、Rh₄(CO)₁₂ と Co₄(CO)₁₂ の物理的な混合溶液から γ -Al₂O₃ に担持した場合は、水素還元した後の担持触媒の EXAFS 解析から Rh-Rh 結合、Co-Co 結合がみられるだけで、Rh-Co 結合はなかった。すなわち混合金属錯体を用いた場合には、担持および水素還元の過程で異種金属の混じり合いやクラスターの開裂反応は起こらないことがわかった。一方、ク

* X線を吸収した金属原子から散乱される二次X線による相互作用を解析することにより、注目する金属原子の近傍にある金属原子の位置や構造に関する情報が得られる。

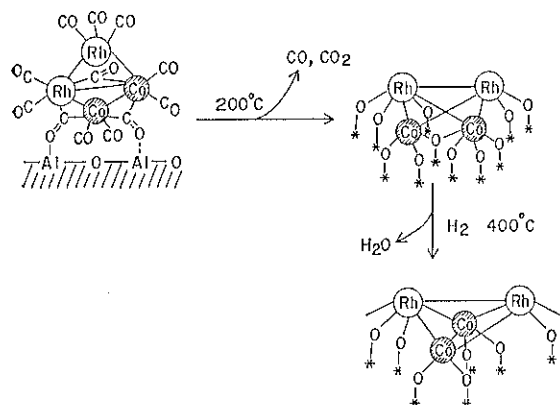


Fig. 6 "Raft structure" of a Rh_2Co_2 unit derived from $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$.

ラスターとは別に通常法の合金担持触媒の調製に用いる方法により、 RhCl_3 と CoCl_2 を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持後、水素還元して得られる触媒では、粒子径が $30\sim 50\text{\AA}$ といふかなり大きな金属粒子が生成する。この担持金属粒子の構造については前述した EXAFS 解析の結果から Rh が粒子内部に押し込まれ Co が粒子表面を覆っている相分離した不均質な構造となっていることがわかった (Fig. 7)。この通常法の塩の共含浸による触媒調製ではいかに RhCl_3 と CoCl_2 の相対比を変えても金属粒子の表面は Co で覆われて、表面金属組成を制御することはできない。

以上のような Rh-Co バイメタリッククラスター担持触媒を用いて気相ヒドロホルミル化反応²²⁾、CO 水素化反応²³⁾を行った。 $\text{Rh}_{4-x}\text{Co}_x(\text{CO})_{12}$ ($x=1\sim 4$) の組成を

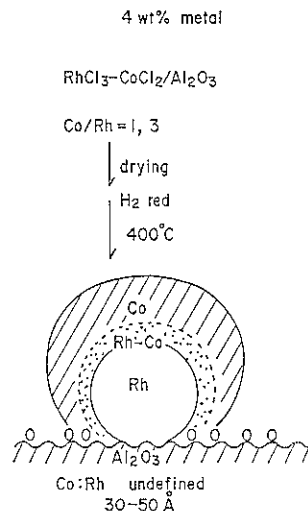


Fig. 7 Surface composition of conventional $\text{RhCl}_3\text{-CoCl}_2$ supported catalyst.

もつクラスターを塩基性酸化物である ZnO に担持した触媒によるプロピレンのヒドロホルミル化反応の結果が Table 6 に示されている。これによると、クラスター 1 モル当たりの相対的な C_4 アルデヒド生成活性は、

$$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12} > \text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12} > \text{RhCo}_3(\text{CO})_{12} \gg \text{Co}_4(\text{CO})_{12} \\ (22.8) \quad (12.3) \quad (8.1) \quad (1)$$

の順に低下した。担持 $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$ 及び $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ の Rh 1 モル当たりの活性は担持 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 触媒に比べて高い。また、生成した C_4 アルデヒドのうち n 体の選択率は担持クラスターの Co 含有量が増えるにつれて高くなる。ところが混合金属錯体 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}\text{-Co}_4(\text{CO})_{12}$

Table 6 The specific rates and normal-isomer selectivities in propene hydroformylation over ZnO -supported $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

Catalyst ^{a)}	Specific rates of ^{b)} aldehyde formation (mmol/gm hr at 160°C)	Normal-isomer ^{c)} selectivity (mole%)	Apparent AE (kcal/mol)
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}\text{-ZnO}$	21	58 ± 2	10.5
$\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}\text{-ZnO}$	13	70 ± 3	12.8
$\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}\text{-ZnO}$	9	80 ± 1	13.3
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}\text{-ZnO}$	1.2	90 ± 2	17.9
$(1 \text{ Rh}_4(\text{CO})_{12} + 1 \text{ Co}_4(\text{CO})_{12})\text{-ZnO}$ (0.075 mmole) (0.080 mmole)	11	62 ± 3	13.6
$(1 \text{ Rh}_4(\text{CO})_{12} + 3 \text{ Co}_4(\text{CO})_{12})\text{-ZnO}$ (0.040 mmole) (0.12 mmole)	6	65 ± 2	14.5

a) Carbonyl clusters (0.15 mmol) were deposited on ZnO (20 g) from hexane solutions. Pyrolysis at 160°C under evacuation.

b) Reaction conditions: C_3H_6 : CO : $\text{H}_2=18:18:20$ cmHg. The average circulation rates of gas were ca. 80 ml/min. The total volume of the Pyrex glass reactor was 420 ml.

c) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}/(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO} + \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{CHO}) \times 100$ (mole%). The normal-isomer selectivities observed on each supported catalyst were almost constant over the wide range of the reaction temperature.

$\text{Rh}_{4-x}\text{Co}_x(\text{CO})_{12} / \text{ZrO}_2 (0.5 \text{ wt} \%)$
 $\text{CO} : \text{H}_2 = 20 : 45 \text{ cm Hg at } 200^\circ\text{C}$

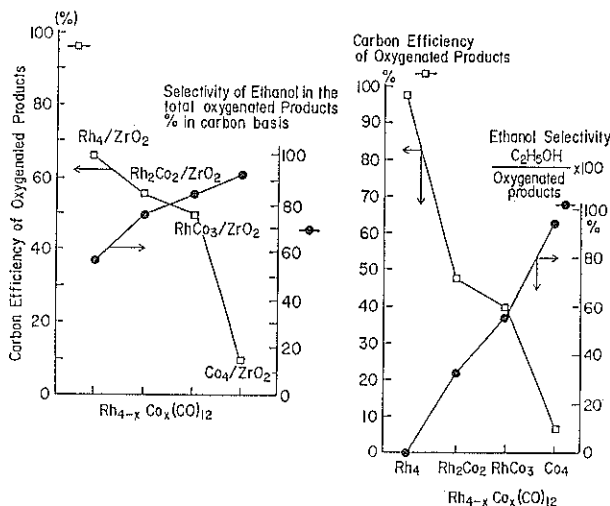


Fig. 8 Product distributions in $\text{CO}-\text{H}_2$ reaction 1 atm pressure over various cluster-derived catalysts of different metal composition.

を用いた担持触媒では、このようなn体の高い選択率は得られない。バイメタリッククラスターを用いた場合には、活性中心であるRh原子に対してCoが言わば配位子として働き、Rhの周りの立体的環境を変えることによりn-アルデヒドの生成を容易にしていると考えられる。

Fig. 8には $\text{Rh}_{4-x}\text{Co}_x(\text{CO})_{12}$ を ZrO_2 に担持した触媒を用いてCO水素化反応を行なった結果が示されている。 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ではメタノールやエタノールなどの含酸素化合物が高い選択率で得られる。一方、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ を用いた触媒ではメタンなどの炭化水素が主生成物となる。 $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{RhCo}_3(\text{CO})_{12}$ からの担持触媒では、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ と同様の高い含酸素化合物の選択率を示すとともに、特にCo含有量の増加につれエタノールの選択率が增大することがわかった。 RhCl_3 と CoCl_2 から含浸担持した触媒では、前述のようにCoが粒子表面を覆い、Rhが内部に凝集するためRh:Co比にかかわらず生成物はメタンなどの炭化水素となり、Co単独触媒と同様な生成物分布を示した。

3.2 炭化水素生成反応への応用

Fe, Co, Ruは典型的なFischer-Tropsch反応の触媒として知られているが、これらの金属を組み合わせたバイメタリッククラスター担持触媒によりCO水素化反応を行った例が幾つかある。特にFe-Ruクラスターでは SiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、カーボンのそれぞれに担持した場合の結果が報告されている。 $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ や $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$

を SiO_2 に担持した触媒でのCO水素化反応では、混合金属錯体から担持した触媒に比べCO転化活性が高くなる。また、触媒表面のメスバウアースペクトルの測定からFeは Fe^{2+} 、 Fe^{3+} に酸化されていることがわかった^{24,25}。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に $\text{Fe}_{3-x}\text{Ru}_x(\text{CO})_{12}$ ($x=0\sim3$)を担持したときの表面化学種は $[\text{HFe}_{3-x}\text{Ru}_x(\text{CO})_{10}(\text{OAl})]$ と推察されているが、これらを 220°C で真空排気後 450°C で水素還元して得られる担持触媒でCO

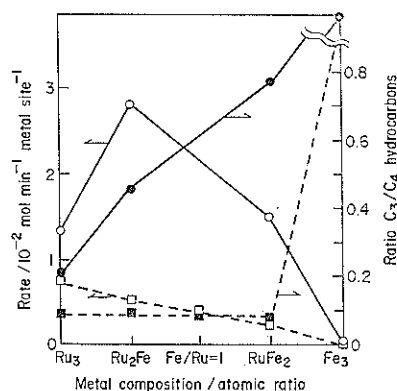


Fig. 9 C_2H_4 Self-homologation on Al_2O_3 -supported $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ and $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (○, ●), and impregnation Fe/Ru catalysts (□, ■) at 523 K ; $\text{C}_2\text{H}_4=33 \text{ Torr}$; metal = $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$; metal/support = $1.5\text{-}3 \text{ wt} \%$. Butene production was negligible on both types of Fe catalysts.

Table 7 Catalytic activity of the catalysts in CO hydrogenation at 523 K.

Catalyst	1	2	3	4	5	6	7
(NEt ₄) ₂ [Fe ₂ Mn(CO) ₁₂]/Al ₂ O ₃	0.97	2.3	0.16	12	39	96	0.49
(NEt ₄) ₂ [Fe ₂ Mn(CO) ₁₂]/SiO ₂	1.33	17.4	1.05	10	28	94	0.58
(NEt ₄) ₂ [Fe ₂ Mn(CO) ₁₂]/MgO	0.74	11.4	0.37	33	33	93	0.69
(NEt ₄) ₂ [Fe ₂ Mn(CO) ₁₂]/TiO ₂	0.55	5.0	0.11	5	27	84	0.57
(NEt ₄) ₂ [Fe ₂ Mn(CO) ₁₂]/ZrO ₂	0.45	0.6	0.06	5	34	98	
Fe ₃ (CO) ₁₂ /Al ₂ O ₃	1.73	2.9	0.06	27	34	96	0.37
Fe ₃ (CO) ₁₂ /SiO ₂	3.70	1.1	0.32	37	40	72	0.54
Fe ₃ (CO) ₁₂ /MgO	2.14	16.2	1.09	26	30	83	0.56
Fe ₃ (CO) ₁₂ /TiO ₂	2.10	0.1	0.12	32	34	85	0.44
Fe ₃ (CO) ₁₂ /ZrO ₂	0.98	2.8	0.59	48	25	93	
[Fe(NO ₃) ₃ +Mn(NO ₃) ₂]/Al ₂ O ₃	0.97	0.03	0.01	26	35	94	
[Fe(NO ₃) ₃ +Mn(NO ₃) ₂]/SiO ₂	1.35	0.73	0.20	33	38	79	
[Fe(NO ₃) ₃ +Mn(NO ₃) ₂]/TiO ₂	0.55	inactive					
[Fe(NO ₃) ₃ +Mn(NO ₃) ₂]/ZrO ₂	10.0	0.98	0.89	29	43	20	
Mn ₂ (CO) ₁₀ /TiO ₂	1.5	inactive*					

1—Fe content (wt. %); 2—activity (mol CO×10⁵ g-at Fe⁻¹s⁻¹) (20 h after starting the experiment); 3—CO conversion (%); 4—methane content (wt. %); 5—content of C₂+C₃ hydrocarbons (wt. %); 6—olefin portion in C₂+C₃ fraction (%); 7—α parameter from Schultz-Flory equation.

* For the first several hours an evolution of hydrocarbons, apparently from the carbon formed in the Mn₂(CO)₁₀ hydrocarbon, is observed.

水素化反応, エチレンのホモロゲーション, エタンの水素化分解反応が行なわれている²⁶⁾。Fig. 9 にはエチレンのホモロゲーションの結果が示されているが, Fe(NO₃)₃ と RuCl₃ を含浸担持した触媒では Ru: Fe 比が減少するにつれ活性が低下し, またプロピレン: ブテン比も Ru: Fe 比によらずほぼ一定である。ところが, バイメタリッククラスター FeRu₂(CO)₁₂ から得られる触媒は, Ru₃(CO)₁₂ 担持触媒, Fe₃(CO)₁₂ 担持触媒に比べ活性が高くなる。EXAFS 解析によると Fe-Ru クラスター担持触媒の活性サイトは, γ-Al₂O₃ 上に化学吸着した Fe²⁺ イオンと Ru クラスターから構成されているようである。Fe-Ru バイメタリッククラスターをカーボンに担持した触媒での表面金属組成と CO 水素化反応でのメタン生成活性をまとめたのが Fig. 10 である²⁷⁾。この結果から触媒表面では Fe の濃度が増えていること, メタン生成活性は表面での Ru 濃度の増大とともに上昇することがわかる。また C₂~C₃ オレフィン: パラフィン比は, 混合金属錯体 Fe₃(CO)₁₂-Ru₃(CO)₁₂ では 2.9 であるのに対し, Fe₂Ru(CO)₁₂, FeRu₂(CO)₁₂ を触媒前駆体とした場合, それぞれ 0.19, 0.08 と低くなる。FeRu₂(CO)₁₂ 担持触媒の電子顕微鏡写真からは, 金属粒子が“いかだ構造”をしていることがわかった。

[Et₄N]₂[Fe₂Mn(CO)₁₂] を各種金属酸化物上に担持した触媒での CO 水素化反応が行われている²⁸⁾ (Table

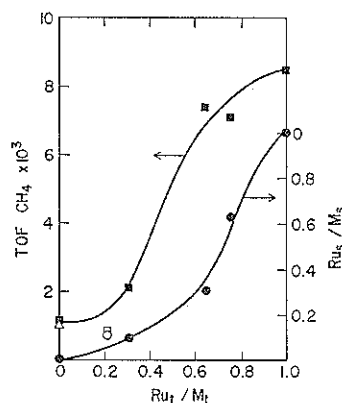


Fig. 10 Dependence of surface compositions (●), and TOF for CH₄ (■), on overall metal composition, Ru₁/M_t. The coimpregnated Fe₃(CO)₁₂+Ru₃(CO)₁₂ sample is indicated by the open symbols, and the Fe-only sample prepared from Fe(NO₃)₃ is indicated by a triangle.

7). Al₂O₃ や SiO₂ 担体上では, [Et₄N]₂ [Fe₂Mn(CO)₁₂] 担持触媒は, Fe₃(CO)₁₂ 担持触媒, Fe(NO₃)₃-Mn(NO₃)₂ 担持触媒に比べて CO 転化率が高く, メタンの選択率が低くなる。また炭素数の大きい炭化水素の収率が高くなることもあわせて報告されている。カリウム塩 K[Fe₂Mn(CO)₁₂] を SiO₂ に担持した触媒による CO 水素化反応でもアンモニウム塩と同様の生成物分布が得

Table 8 Butane hydrogenolysis data.

Catalyst type	Precursor complex(es)	% Ethane ^{a)}	Turnover frequency ^{b)}	E_a ^{c)}	H/Ir before ^{d)}	H/Ir after ^{e)}
[Ir ₄]	Ir(CO) ₁₂	71.0	0.59	45	1.8	1.8
[WIr ₃]	CpWIr ₃ (CO) ₁₁	75.3	5.03	36	1.6	1.4
[W ₂ Ir ₂]	Cp ₂ W ₂ Ir ₂ (CO) ₁₀	49.2	0.86	32	1.5	0.9
[2W ₂ +Ir ₄]	Cp ₂ W ₂ (CO) ₅ +(1/2)Ir ₄ (CO) ₁₂	70.4	0.28	48	1.6	1.3

a) Percent of ethane in products, the balance being methane and propane. b) Molecules butane reacted $\times 10^2$ per iridium per s, measured at 215°C. c) Apparent activation energy (kcal/mol) over range 200–230°C. d) Chemisorption (irreversibly bound H₂) on freshly activated catalysts. e) Chemisorption on catalysts reheated in H₂ to 500°C following butane hydrogenolysis.

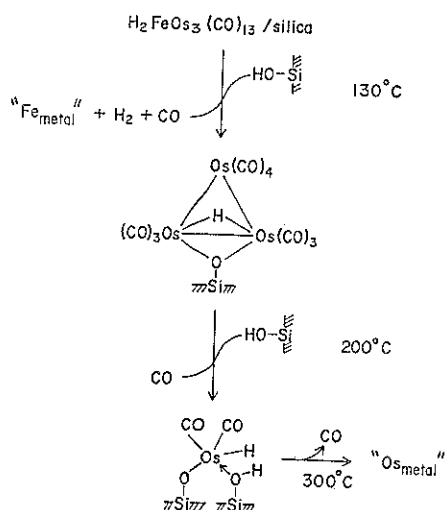


Fig. 11 Fragmentation of $\text{H}_2\text{FeOs}_3(\text{CO})_{13}$ on silica into the two metals.

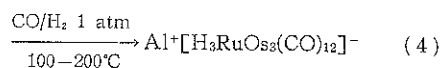
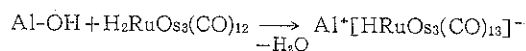
られている²⁹⁾。CpWIr₃(CO)₁₁やCp₂W₂Ir₂(CO)₁₀(Cp=η⁵-cyclopentadienyl)のAl₂O₃担持触媒では、水素還元後のH₂およびCO吸着測定(H/Ir=1.5~1.8, CO/Ir=1.0~1.3)の結果から10Å以下の粒径からなる高分散状態の合金微粒子が得られた³⁰⁾。n-ブタンの水素化分解反応を行なうと、Cp₂W₂Ir₂(CO)₁₀を前駆体としたときに、生成するエタンの選択率が低下することがわかった(Table 8)。この他に、MnCo(CO)₉をAl₂O₃に担持した触媒でのCO水素化反応の報告がある³¹⁾。

バイメタリッククラスターを用いても、均質な合金組成の担持触媒が得られない場合がある³²⁾。SiO₂に担持したHFeOs₃(CO)₁₃は130°CでFe-Os結合が切れ、Os₃フラグメントが担体表面に残る。これをさらに200°Cに加熱するとOs(II)となり、300°CでOs金属粒子となる(Fig. 11)。300°Cで水素還元した触媒でCO水素化反応を行なうと、C₁~C₄炭化水素の選択率

はOs₃(CO)₁₂, Fe₃(CO)₁₂を個々前駆体としたときの中間の値となり、バイメタリッククラスターを用いることによる特異的な選択性は得られなかった。

3.3 バイメタリッククラスターと担体の表面反応

金属酸化物にクラスターを担持させたときの担体-クラスターの結合としては、酸化物上のOH基とカルボニルクラスターとの反応により金属-酸素結合が生成すると考えられる場合が多い。ところが、ヒドリドクラスターを前駆体とすると担体上の酸素を媒介とせずアニオンクラスターとして担持させることができる。γ-Al₂O₃上にH₂RuOs₃(CO)₁₃を担持させた表面種の赤外スペクトルから、(4)式のアニオンクラスターが生成していることが報告されている³³⁾。



すなわち、担持後、1気圧のCO/H₂ガスにより200°Cに加熱して得られる表面種のν(CO)(Fig. 12(b)), (c))は別に合成した[Rh₄As][H₃RuOs₃(CO)₁₂]をγ-Al₂O₃上に吸着させて得られるもの(Fig. 13(b))とほぼ一致する。またFig. 12(d)では、200°C CO/H₂ガス処理後にジクロロメタン中Ph₄AsClで抽出した際のν(CO)が示されているが、[Ph₄As][H₃RuOs₃(CO)₁₂]の吸収(Fig. 13(a))とよく一致している。このようにして得られた担持アニオンクラスターAl⁺[H₃RuOs₃(CO)₁₂]⁻は67°Cでのエチレンの水素化反応、57°Cでの1-ブテンの異性化反応に活性があった。

バイメタリッククラスターの担持方法として、これまで述べたような金属酸化物上のOH基とカルボニルクラスターとの表面反応により担持する方法の他に、官能基で修飾した無機担体およびポリマーとカルボニルクラスターから、有機金属化学的手法により固定化しようとする試みがある。Röperらは、SiO₂とシリル化剤

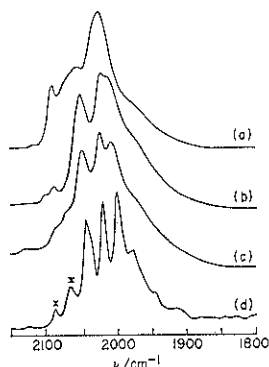


Fig. 12 I. r. spectra in $\nu(\text{CO})$ region of $\text{H}_2\text{RuOs}_3(\text{CO})_{12}$ adsorbed from hexane solution, at room temperature, onto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, previously dried at 473 K under vacuum: (a) the initially adsorbed material; (b) after heating at 473 K under $\text{H}_2 + \text{CO}$ (1:1) at atmospheric pressure; (c) sample exposed to air after heating at 473 K under $\text{H}_2 + \text{CO}$; and (d) material extracted into a solution of Ph_4AsCl in CH_2Cl_2 after a $\text{H}_2 + \text{CO}$ treatment at 473 K. The peaks marked with (*) at 2085 and 2065 cm^{-1} are attributed to a small amount of $\text{H}_4\text{RuOs}_3(\text{CO})_{12}$.

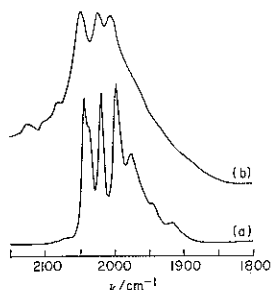
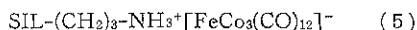
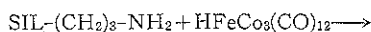


Fig. 13 I. r. spectra in $\nu(\text{CO})$ region of $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{H}_3\text{RuOs}_3(\text{CO})_{12}]$: (a) in CH_2Cl_2 solution and (b) adsorbed onto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from ethanol solution.

($\text{EtO})_4\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ からアミノ化したシリカゲル担体 $\text{SIL}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ($\text{SIL} = \text{silica gel matrix}$) を作り、ヒドリドクラスター $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ と反応させアニオンクラスターのアンモニウム塩として $[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ を担持させている³⁴⁾ ((5)式)。



この段階で KOH のメタノール溶液で処理すると、もとのクラスター $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ が収率 40% で回収されている。(5)式で得られた担持クラスターを H_2 気流下、200°C で処理した触媒により CO 水素化反応を行っ

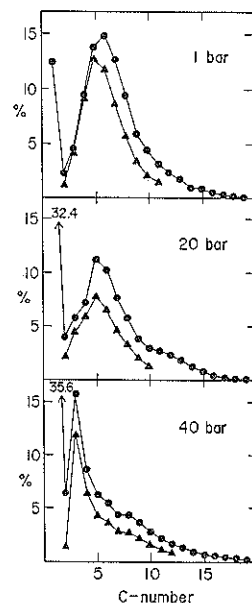


Fig. 14 Product distribution in Fischer-Tropsch synthesis using $\text{SIL}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ as the catalyst precursor at 1, 20, and 40 bar of $\text{CO}-\text{H}_2(1:1)$; ● total hydrocarbons; ▲, alkenes. Conditions: Fixed bed reactor, 30 cm^3 catalyst volume, 500 h^{-1} space velocity, T 240°C, fresh catalyst, steady-state conditions after 3 h, sampling period 3 h.

た結果が **Fig. 14** である。1 気圧下 (転化率 20%) では C_6 炭化水素が最も多く得られ、また $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ の範囲ではアルケンの割合が 95% 以上になる。圧力を増加させると転化率の上昇とともにメタンの選択率が增大する。さらに炭化水素の選択率の極大も 20 気圧では C_6 , 40 気圧では C_3 に移る。なお、(5)式に示された担持方法は $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ に限らず、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ なども固定化できるとされており、 CO 水素化反応以外のカルボニル化反応への応用が期待され興味深い。

Gates らは、ホスフィンで修飾したポリ (スチレン-ジビニルベンゼン) や、ホスフィンを含むシリル化剤 $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で表面処理した SiO_2 を用いてバイメタリッククラスターを担持し、エチレンの水素化反応を行なっている³⁵⁾。さらに、同じポリマーを用いて $\text{H}_2\text{RhOs}_3(\text{acac})(\text{CO})_{10}$ を担持させた $\text{H}_2\text{RhOs}_3(\text{acac})(\text{CO})_{10}\text{PPh}_2\text{-POL}$ ($\text{POL} = \text{poly}(\text{styrene-co-divinylbenzene})$) は、 CO 1 気圧下 60°C で分解反応を起こし、 $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{PPh}_2\text{-POL}$ と Rh 粒子を生成することを報告している³⁶⁾。

4. おわりに

以上、バイメタリッククラスターを用いた触媒反応について述べたが、均一系反応においてはクラスター骨格構造を反応条件下でいかに保持させるかが大きな問題であり、この点を克服することにより従来の単核錯体触媒にない全く新しい反応を期待することができる。不均一系反応においては、クラスターと担体との表面反応や表面種の構造について分光化学的手法の応用が大きく寄与し、触媒反応に関する多くの知見が集積されている。そして、クラスター化合物を出発原料にし表面有機金属化学的手法^{6,37)}により well-defined 触媒表面を作り上げることがわかってきた。このように、金属クラスター化合物は、有機金属化学を媒介として均一系触媒と不均一系触媒の接点に位置し、基礎、応用面から多くの関心が持たれており今後の触媒設計における多様な活用が期待される。

文 献

- 1) 干鯛真信, 市川 勝: “均一触媒と不均一触媒入門”, (丸善, 東京, 1983).
- 2) D. A. Roberts and G. L. Geoffroy: “Comprehensive Organometallic Chemistry”, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. A. Abel, (Pergamon Press, Oxford, 1982) Vol. 16, p. 763.
- 3) H. Vahrenkamp: Adv. Organometal. Chem. **22**, 169 (1983).
- 4) E. L. Muetterties and M. J. Kraus: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **22**, 135 (1983).
- 5) 干鯛真信: 有機合成化学, **43**, 941 (1985).
- 6) M. Ichikawa: “Tailored Metal Catalysts”, ed. Y. Iwasawa, (D. Reidel, Dordrecht, 1985) p. 183.
- 7) 市川 勝: 触媒, **24**, 212 (1982).
- 8) M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu and Y. Uchida: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 516 (1984). idem, J. Mol. Catal., **35**, 29 (1986).
- 9) Y. Koyasu, A. Fukuoka, Y. Uchida and M. Hidai: Chem. Lett. 1083 (1985).
- 10) H. Alper and J.-F. Petrignani: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1154 (1983).
- 11) K. E. Hashem, J.-F. Petrignani and H. Alper: J. Mol. Catal. **26**, 285 (1984).
- 12) J. F. Knifton: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 729 (1983).
- 13) A. Ceriotti, L. Garlaschelli, G. Longoni, M. C. Malatesta, D. Strumolo, A. Fumagalli and S. Martinengo: J. Mol. Catal. **24**, 309, 323 (1984).
- 14) M. Röper, M. Schieren and A. Fumagalli: J. Mol. Catal. **34**, 173 (1986).
- 15) P. A. Tooley, L. W. Arndt and M. Y. Darensbourg: J. Am. Chem. Soc. **107**, 2422 (1985).
- 16) J. Evans and G. Jingxing: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 39 (1985).
- 17) I. D. Salter and F. G. A. Stone: J. Organomet. Chem. **260**, C 71 (1984).
- 18) M. G. Richmond, M. Absi-Halabi and C. U. Pittman, Jr.: J. Mol. Catal. **22**, 367 (1984).
- 19) C. U. Pittman, Jr., W. Honnick, M. Absi-Halabi and M. G. Richmond: J. Mol. Catal. **32**, 177 (1985).
- 20) T. Yokoyama, K. Yamazaki, N. Kosugi, H. Kuroda, M. Ichikawa and T. Fukushima: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 962 (1984).
- 21) H. Kuroda, N. Kosugi, T. Yokoyama, H. Ishii, K. Asakura, M. Ichikawa and T. Fukushima: Photon Factory Activity Report, VI 73 (1983/1984).
- 22) M. Ichikawa: J. Catal. **56**, 127; **59**, 67 (1979).
- 23) M. Ichikawa: CHMTECH **12**, 674 (1982).
- 24) L. Guzzi, Z. Schay, K. Matsusek, I. Bogayay and G. Steffler: Stud. Surf. Sci. Catal. **7**, 211 (1981).
- 25) L. Guzzi, Z. Schay, K. Lázár, A. Vizi and L. Markó: Surf. Sci. **106**, 516 (1981).
- 26) Y. Iwasawa and M. Yamada: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 675 (1985).
- 27) M. Kaminsky, K. J. Yoon, G. L. Geoffroy and M. A. Vannice: J. Catal. **91**, 338 (1985).
- 28) V. L. Kuznetsov, A. F. Danilyuk, I. E. Kolosova and Y. I. Yermakov: React. Kinet. Catal. Lett. **21**, 249 (1982).
- 29) L. Bruce, G. Hope and T. W. Turney: React. Kinet. Catal. Lett. **20**, 175 (1982).
- 30) J. R. Shapley, S. J. Hardwick, D. S. Foote, G. D. Stucky, M. R. Churchill, C. Bueno and J. P. Hutchinson: J. Am. Chem. Soc. **103**, 7383 (1981).
- 31) D. Vanhove, L. Makambo and M. Blauchard: J. Chem. Research (s), 335 (1980).
- 32) A. Choplin, M. Leconte, J. M. Basset, S. G. Shore and W.-L. Hsu: J. Mol. Catal. **21**, 389 (1983).
- 33) J. R. Budge, J. P. Scott and B. C. Gates: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 342 (1983).
- 34) R. Hemmerich, W. Keim and M. Röper: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 428 (1983).
- 35) R. Pierantozzi, K. J. McQuade, B. C. Gates, M. Wolf, H. Knözinger and W. Ruhmann: J. Am. Chem. Soc. **101**, 5436 (1979).
- 36) J. Lieto, M. Wolf, B. A. Matrana, M. Prochazka, B. Tesche, H. Knözinger and B. C. Gates: J. Phys. Chem. **89**, 991 (1985).
- 37) J. M. Basset and A. Choplin: J. Mol. Catal. **21**, 95 (1983).