

## 《 解 説 》

メソ細孔空間を利用した金属錯体の  
シップインボトル合成・固定化と触媒機能

座間勝昭, 福岡 淳, 市川 勝

北海道大学 触媒化学研究センター

NaY ゼオライトやメソポーラスシリカのマクロ/メソ細孔を触媒調製の場として、金属カルボニルクラスター錯体やナノ細線・ナノ粒子をシップインボトル合成する手法が開発されている。また、メソ細孔内には金属クラスター、ポルフィリンおよびフラレーンを外部から導入してこれらを固定化することができる。我々はマクロ/メソ多孔質物質を反応場として、金属錯体やナノ構造体を細孔内合成あるいは包接することで、錯体やナノ構造体単独では現われないような新規な物性や反応性の発現をめざして研究を行っている。本稿では、シップインボトル合成の例として、白金触媒に焦点をあてカルボニルクラスターやナノ細線の合成、構造および触媒機能について解説する。さらに、FSM-16 細孔を利用した固定化錯体の構造変化と触媒活性の発現機構について、モリブデン錯体などを用いた研究を紹介する。

## 1. はじめに

ゼオライトやMCM-41, FSM-16などの多孔質物質はナノメートル径の微細な窓やチャンネル（空洞）でつながったマクロ/メソ細孔をもち、ガス吸着や触媒作用において細孔の大きさの規制によりゲスト分子に対する形状選択性を示す。このような分子ふるい効果と細孔内固体酸点を利用して、クラッキング反応などの工業プロセスが行われている。細孔内に金属塩を導入して酸化・還元などの処理により担持金属触媒を調製することは、数多く行われているが、シリカやアルミナ上の担持金属触媒と同様に、通常の金属塩の含浸・イオン交換、焼成、水素還元を行うと、さまざまな粒径をもつ金属微粒子がゼオライトの内部や外表面に生成し、触媒選択性は低くなることが多い。したがって、細孔内に望みの触媒活性点を構築するには、前駆体の選択、処理方法など、従来“触媒調製”と言われている部分にも“化学合成”のセンスが求められる。細孔をホ

ストとして活性点をゲストとすれば、一種のホスト-ゲストの化学であり、細孔（ホスト）を大きな配位子あるいは反応場として、反応系を構築する必要がある。

そこで、ゼオライトなどに金属錯体を閉じ込め、金属中心の空間的・電子的制御を行い、モデル触媒系を適切に構築できれば、高活性・高選択的な触媒性能を得ることが可能となるだろう。我々は、このような基本コンセプトの元に、細孔空間を鑄型反応場として利用して、金属クラスター錯体を細孔内にシップインボトル (ship-in-bottle) 合成する研究を行っている (図1)<sup>1)</sup>。これは、ちょうどウイスキー瓶中の船の模型に似ている。船の模型はウイスキー瓶の口からは入れられないが、小さな部品を瓶の中に入れて内部で船を組み立てることができる。この考えを金属クラスター錯体に応用したのがシップインボトル法である<sup>1,2)</sup>。さらに、我々はクラスター錯体の反応ガスに対する動的反応性を詳細に検討し、クラスター錯体から超微粒子を“合成”して、その反応性を調べている。これまで、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}_{6-x}\text{Ir}_x(\text{CO})_{16}$ ,  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  ( $n=3,4$ ) などの金属カルボニルクラスターがマクロ/メソ細孔に内部合成さ

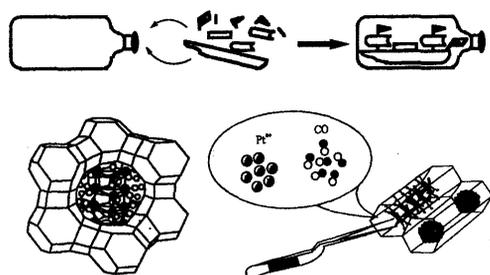


図1 金属クラスター錯体のシッフインボトル合成

れ、脱カルボニル化により粒子径や金属組成において均一性に優れた金属粒子が得られている。

さて、1990年代になって開発されたメソ細孔物質 FSM-16 や MCM-41 では、これまでのゼオライトのマイクロ細孔 (2.0 nm 以下) よりも大きな一次元チャンネル型の細孔 (2.7~4.7 nm 径) をもつため、マイクロ細孔では用いることができなかった大きな有機分子の反応や金属錯体の内部合成・包接が容易に行えるようになってきた。これにより、シッフインボトル合成や錯体固定化の研究報告が再び増加してきた。また、マイクロ細孔では細孔径が小さいために反応物や生成物の拡散速度が遅くなり、触媒反応において十分な反応活性が得られないことがあるが、メソ細孔物質ではこの影響が小さくなるとの期待から錯体固定化の研究例が多くなってきた。本稿では、シッフインボトル合成について概観した後、最近、筆者らが進めている FSM-16 のメソ細孔を利用した固定化錯体の研究を紹介する。

## 2. 金属クラスター錯体のシッフインボトル合成

### 2.1 NaY 細孔内 Pt カルボニルクラスター

ゼオライト細孔内での錯体合成としては、各種遷移金属のカルボニル、フタロシアニン、シッフ塩基型錯体などの例が報告されている<sup>1,2)</sup>。ここでは白金クラスターを例として、シッフインボトル合成や微粒子合成について紹介する。よく知られているように、ナフサの接触改質、NO<sub>x</sub>除去、燃焼用などの工業用触媒には白金が含まれており、白金粒子の粒径や形態を制御して均一な白金微粒子を得ることは重要な課題である。

白金塩をメタノール中、NaOH などの強塩基の存在下で CO と反応させると、三角プリズム型の白金

カルボニルクラスター  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  ( $n=2\sim 6$ ) が生成することは Chini らによって報告された<sup>3)</sup>。この白金クラスター分子は白金微粒子の前駆体として魅力的である。ここで、Pt<sub>9</sub>-Pt<sub>15</sub> のクラスターが合成・単離しやすいのであるが、分子サイズと NaY 細孔の窓 (0.7 nm) の大きさを考慮すると、Pt<sub>9</sub>-Pt<sub>15</sub> クラスターを合成してから入れることはできない。そこで我々は、NaY 細孔内でシッフインボトル合成することを試みた。H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> や  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  の 2~4 価の白金塩を導入して、CO + H<sub>2</sub>O 気流中で昇温していくと、水性ガスシフト反応 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) が進行して Pt 塩の還元が起これ、白金カルボニルクラスター  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  が細孔内に生成する (図1)<sup>4)</sup>。4 価の H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> を原料とすると  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  ができるが、2 価の  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  では還元反応がより進行し易くなり  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  が得られる。赤外分光法で反応を追跡すると、まず Pt の単核カルボニル種が生成した後で、それらがクラスター化して最終的に安定なクラスターをほぼ単一種として与えることがわかった。したがって、溶液反応に比べてもクラスターの収率は高いと言える。NaY 中の Pt<sub>9</sub> または Pt<sub>12</sub> クラスターの触媒反応としては、水性ガスシフト反応や CO による NO 還元が行われている。

一方、Gates らは塩基性 OH 基をもつ MgO に Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> を含浸後、CO + H<sub>2</sub> と反応させると Pt<sub>9</sub> と Pt<sub>12</sub> のクラスターの混合物が得られることを報告している<sup>5)</sup>。これは表面を利用した合成反応であるが、溶液反応の類推で単に塩基性表面を利用するだけでは選択的なクラスター合成はできないことを示している。NaY 細孔は MgO 表面のような塩基性 OH 基は持たないが、水性ガス反応を利用して白金を徐々に還元し、さらに NaY 細孔の空間規制によって単一種のカルボニルクラスターが得られる。

### 2.2 FSM-16 細孔内 Pt カルボニルクラスター

Pt クラスターは FSM-16 のメソ細孔内でも同様に合成できる<sup>6)</sup>。4 価の H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> を FSM-16 (細孔径 2.7 nm) に含浸担持して (Pt 5 wt%), CO 雰囲気下 363 K まで加熱すると、単核カルボニルである *cis*- $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  や  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_3]^-$  が生成して Pt は 2 価になる。ここで、系内に H<sub>2</sub>O 蒸気を導入して加熱すると、水性ガスシフト反応が進行し同時に単核カルボニルから 0 価の  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  への還元反応が起こっ

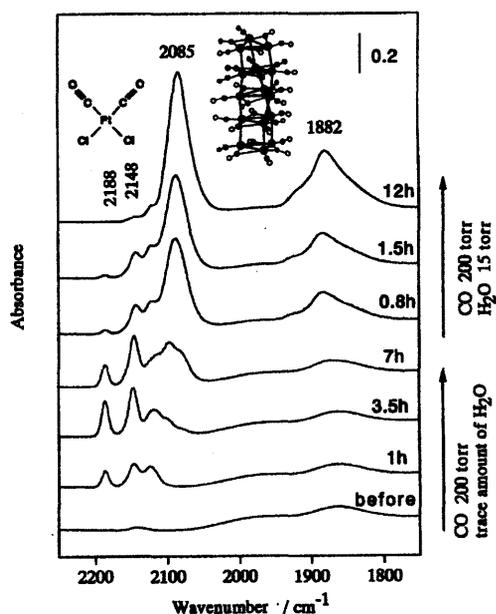


図2 FSM-16細孔内での $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$ の合成

た。このときのIRの変化を図2に示す。前述のように溶液中では $n=3, 4, 5$ のChini型 $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ クラスターが安定に単離されやすいが、NaYゼオライトでは $n=3, 4$ が生成し、FSM-16では $n=5$ のクラスターが選択的に生成した。この型のクラスターでは酸素や水によってクラスターの骨格が3個ずつ置換する反応が進行するが、同時にクラスターの混合物となってしまう。上記のように選択的にFSM-16細孔内で $Pt_{15}$ クラスターができるということは、NaYでは細孔の立体的な制約から $Pt_{15}$ は生成しないが、FSM-16ではその制約がなくなったことによると解釈できる。

この $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}/FSM-16$ を昇温排気すると、カルボニル配位子が段階的に解離して、473 Kで粒子径が約1.5 nmの白金超微粒子 (Pt原子数 50-60) となり、FSM-16の細孔内に均一分散することがTEM, EXAFSより明らかとなった (図1の模式図参照)。このように、FSM-16内に $H_2PtCl_6$ を含浸担持後、いったんChini型カルボニルクラスター $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$ を合成してから熱排気処理すると、粒径の揃ったPt微粒子をFSM-16内に高分散状態で得られる。4.7 nm細孔径のFSM-16や、 $TiO_2$ または $ZrO_2$ 修飾FSM-16内でもPtカルボニルクラスターを

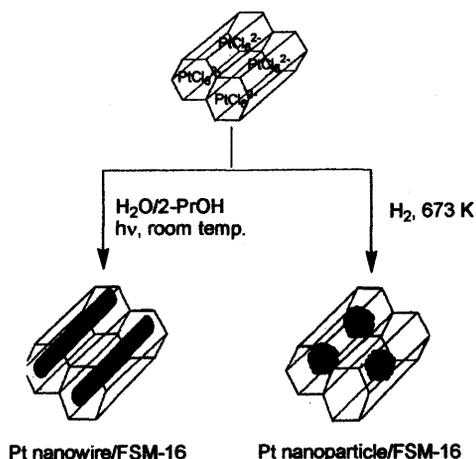


図3 FSM-16細孔内Ptナノ細線・粒子の合成

合成できる。このようにして調製したPt/FSM-16は、水性ガスシフト反応、 $NO+CO$ 反応、オレフィン水素化の触媒となる。

### 2.3 FSM-16メソ細孔内Ptナノ細線

金属カルボニルクラスターの細孔内合成を行っている研究のなかで、カルボニル化を経由せずに直接、白金塩を還元するとどのような微粒子が得られるのか、という課題が出てきた。そこで、FSM-16に $H_2PtCl_6$ を担持して水/2-プロパノール蒸気雰囲気下、室温で紫外光を照射して光還元を行うと、Ptナノ細線がFSM-16細孔内で生成することが明らかとなった。一方、673 Kで水素還元するとナノ粒子が生成することから、還元方法によってナノ粒子・細線を作り分けることができた (図3) 7)。

細線の直径は用いた細孔径サイズと同様であり、長さは50~300 nmであった。TEMや電子線回折から細線は単結晶性のPtであるが、XAFSとXPSからPt箔やPtナノ粒子よりもわずかに電子不足状態であった。また、CO吸着のIRから、PtからCOへの逆供与の減少が示唆された。このようなPtの電子欠損性は、細線とFSM-16細孔壁との相互作用によるものと考えている。ナノ細線の生成機構を検討したところ、まず細孔内にPtナノ粒子が生成した後にPtイオンが細孔内を移動してナノ粒子上で還元反応が進行し、細線が成長することが分かった。Ptナノ細線/FSM-16はきわめてユニークな触媒機能を有す

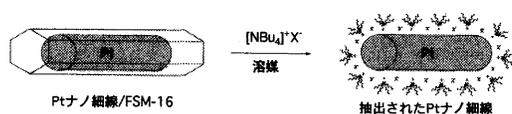


図4 FSM-16細孔からのPtナノ細線の抽出

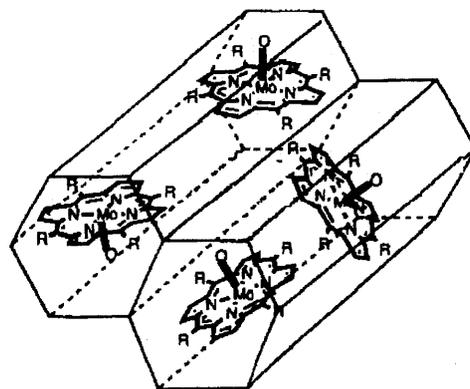
る。水性ガスシフト反応を行うと、表面Pt当りのTOFが、Ptナノ粒子/FSM-16よりも8倍高くなった。これはCO吸着のIRの結果から予想されるように、水分子の吸着COへの求核攻撃が促進されたことによる。また、ブタン水素化分解ではナノ粒子の60倍のTOFとなった。さらに、ナノ細線では中央C-C結合開裂によるエタン選択率が向上した。これは、他の担持Pt触媒ではみられない特異な触媒活性・選択性であり、ナノ細線の構造特性を反映しているものと解釈される。

さらに面白いことに、Ptナノ細線は細孔内から化学的に抽出することができる(図4)。配位子として、各種ホスフィン類、ピリジン類、四級アンモニウム塩を用い、さらに溶媒として極性あるいは非極性溶媒を用いて実験を試みたところ、 $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ をベンゼン・エタノール混合溶媒中に溶かしてPtナノ細線/FSM-16を懸濁させ攪拌すると、ナノ細線が細孔から抽出された。抽出されたナノ細線は四級アンモニウム塩で安定化されたオーガノゾルとして安定化されていると推測している。一方、FSM-16をフッ酸や苛性ソーダで溶解してナノ細線を回収することも試みたが、この方法では細線が分解してしまい大きなPt粒子が得られるのみであった。このように、FSM-16細孔を反応場としてPtナノ細線の鑄型合成と抽出により、ナノ細線の合成・単離プロセスを確立することが可能となった。

### 3. FSM-16固定化金属ポルフィリン錯体の

#### 酸素吸着特性

金属ポルフィリン錯体は生体内での酸素運搬・貯蔵および分子状酸素の活性化機能を有するヘモグロビン、ミオグロビンまたはオキシゲナーゼ等の活性中心の分子モデルとして興味を持たれている。特に可逆的に分子状酸素を吸着/脱離する能力を持つことから、酸化触媒としての機能が期待される。しかし一般にポルフィリン-酸素付加錯体は不安定であ



$\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$   
( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ )

図5 FSM-16細孔内Moポルフィリン錯体

り、また容易に二量化して不活性化する傾向がある。例えばPh基を置換基にもつ $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$  ( $\text{tpp} = 5, 10, 15, 20\text{-tetraphenylporphyrinato dianion}$ )では、不可逆的にオキシ二量体 $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})]_2\text{O}$ が生成してしまう<sup>8)</sup>。二量化を防ぐため、中心金属に近い位置で高高い置換基をもつ金属ポルフィリン錯体が多数合成・単離されているが<sup>9)</sup>、このような錯体では反応基質が金属中心に近づきにくくなり、反応性が低いことが多い。しかし、 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ のような平面的なポルフィリン錯体でも、分子の周りに立体的制御を加えることができれば、二量化せずに可逆的な酸素吸着能が発現することが期待できる。そこで、 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ をFSM-16細孔に閉じ込めた複合触媒を構築し、その酸素吸着能の評価を行った(図5)<sup>10)</sup>。

$\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ をFSM-16細孔内に導入した系 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$ 、 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ 粉末および同量のFSM-16のみのサンプルについて酸素吸着量を調べたところ、FSM-16および $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$ 粉末はほとんど酸素を吸着しないが、 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$ では酸素圧の減少が観測された。 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$ のIRから、この酸素付加体ではパーオキシド型 $\text{O}_2^{2-}$ のO-O伸縮振動が観測されることから、錯体の二量化は起こらずFSM-16細孔内で分子状酸素付加体が高分散状態に存在していることが明らかとなった。酸素を吸着させた $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})/\text{FSM-16}$ に紫外・可視光を照射すると酸素が脱離することが質量スペクト

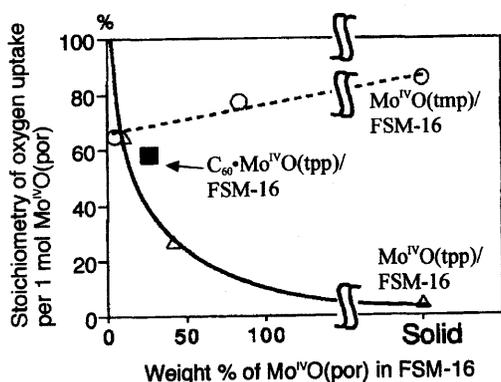


図6 Mo ポルフィリン錯体の担持量と酸素吸収量

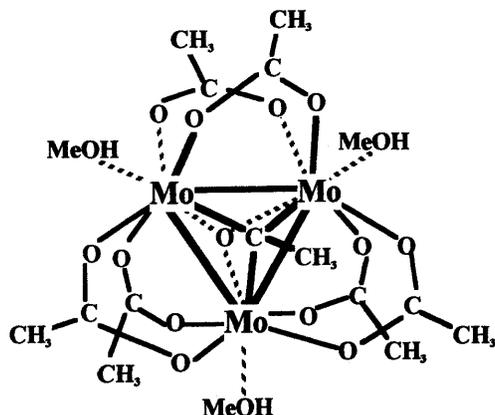


図8 Mo 3核クラスター錯体

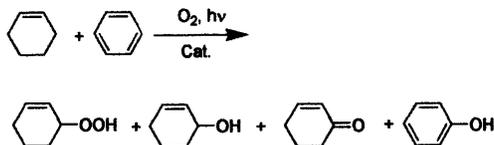


図7 シクロヘキセンとベンゼンの酸化反応

ルの測定から確認され、酸素の光脱離応答特性が明らかとなった。

さらにMo ポルフィリン錯体の担持量と、錯体1モル当たりの酸素吸収量を求めた結果を図6に示す。Mo<sup>IV</sup>O(tmp)のみでは酸素を導入すると二量化するが、FSM-16に導入した系では担持量が少ないほど酸素吸収率は増大し、図の曲線を補外すると錯体の担持率が0%の時酸素吸収率が100%に近くなる。この結果は、FSM-16の細孔や大きな表面積が酸素付加体の生成にとって有利に作用するためと考えられる。すなわち狭い細孔内に十分な間隔で錯体分子を分散させることにより、二量化反応を抑制し効率良く酸素吸収能が発現するものと言える。

FSM-16細孔内にフラレーンC<sub>60</sub>とFeまたはMoポルフィリン錯体を導入した複合触媒を用いてプロピレン酸化反応を行った。このとき遮光下では反応は進行しないが光照射により反応活性がみられ、アセトンやアクロレインが生成した。さらに、検討を進めたところ、FSM-16細孔内に固定化したフラレーンは光照射下で分子状酸素によるシクロヘキセンのアリル酸化に対して、高い活性を示すことが分かった<sup>11)</sup>。興味深いことに、この反応では溶媒として

用いたベンゼンの酸化反応も進行し、フェノールが触媒的に生成することを見出した(図7)。C<sub>70</sub>/FSM-16触媒ではアリル酸化のTON(C<sub>70</sub>基準、24時間後)は3070で、フェノール生成のTONは49であった。フラレーンによるアルケンのアリル酸化は、光照射での一重項酸素発生とエン反応によって説明されているが、ESR実験などからラジカル機構による酸化反応も併発していると推測している。FSM-16細孔による固定化の効果としては、そのようなラジカル種や反応中間体の副反応を抑制し、活性促進に寄与しているものと考えられる。また、ベンゼンからフェノールへの酸化反応は、アリル酸化で生じたシクロヘキセン過酸化物を酸化剤として進行していることが示唆されている。

#### 4. FSM-16固定化多核モリブデン錯体によるオレフィンメタセシス反応

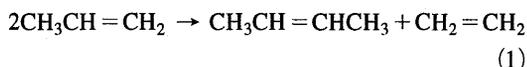
モリブデンは0~6の酸化数をとることが可能であり、様々な配位子が置換したMo化合物が知られている。これらのMo化合物を前駆体としてシリカなどの担体に固定化した表面Mo種を構築する試みが広く行われ、オレフィンメタセシス反応やアルコール脱水反応などの触媒として用いられている<sup>12)</sup>。オレフィンメタセシス反応の触媒としては、これまでにチタニアやシリカ担持Mo酸化物<sup>13)</sup>、Mo 2核アセト錯体<sup>14)</sup>、キュバン型RhMo酸化物クラスター<sup>15)</sup>などが知られている。そこで、Mo 3核錯体(図8)<sup>16)</sup>などの各種Mo錯体をFSM-16やシリカに固定化して、プロピレンメタセシス反応(式1)を

表1 固定化Mo 錯体を用いたプロピレンメタセシス  
反応活性

Support	Pretreatment temperature/K	TOF/h <sup>-1</sup>	cis/trans ratio of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
FSM-16	298	0	
	473	35	1.1
	573	110	1.6
	623	0	
SiO <sub>2</sub>	298	0	
	473	74	1.3
	573	0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	298-573	0	
NaY	298-573	0	

Conditions: reaction temperature = 293 K, initial pressure of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 90-100 Torr  
TOF = mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conv./mol Mo/h

行った。



前処理していないMo<sub>3</sub>/FSM-16ではメタセシス反応は進行しなかったが、熱排気処理をすると活性が発現し573 Kの排気後に最大活性となるが、623 K処理では活性は失われた(表1)。Mo<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>では473 Kでの熱排気処理により最大活性となるが573 Kでは活性はみられなかった。このように担体の構造がMo 3核錯体の活性化に反映する。一方、NaYやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持では活性はみられず、担体の酸塩基性もメタセシス活性に影響することを示している。さまざまな核数のMo化合物を前駆体としてSiO<sub>2</sub>に担持した触媒を用いると、前駆体の核数が少ないほど高活性であるという傾向がみられた。また、生成物の2-ブテンのcis/trans比は1.1~1.7となり、平衡組成比0.3と比較すると、cis体が多く生成することが分かった。これは多核Moサイト上でメタセシス反応が進行して、活性サイト周辺の立体的影響を受けることを示唆している。

FSM-16固定化Mo 3核錯体の熱排気による構造変化をEXAFS, IR, MSにより調べた。その結果、473 K排気では3核構造を保持したまま2座アセタト配位子は一部、酢酸、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>として脱離し、残りは単座アセタト配位子に変化した。573 Kでは単座アセタト配位子の大部分が脱離し、Mo-O-Mo結合およびMo=Mo結合を有する表面種となり、さらに673 KではMo-Mo結合が開裂した。このMo=Mo種がメタセシス反応に活性であると推測している。

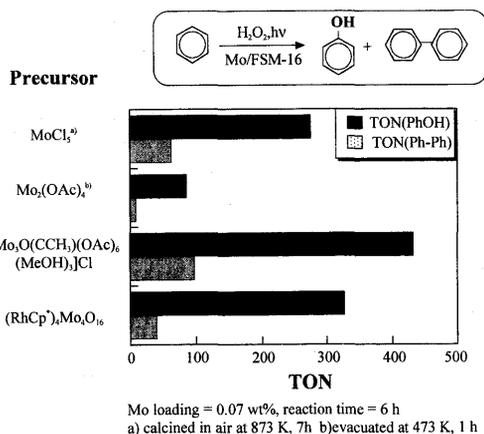
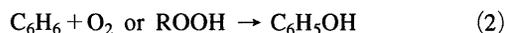


図9 FSM-16固定化Mo 錯体によるベンゼンの光酸化反応

## 5. FSM-16固定化Mo, Ru 錯体によるベンゼンの光酸化反応

工業的に重要な樹脂原料であるフェノールは、主にクメン法によって合成されているが、副生するアセトンの需要が低下したことにより、ベンゼンの直接酸化によるフェノール合成プロセス(式2)が待望されている。ベンゼンからフェノールへの直接酸化法としては、これまでにFenton系<sup>17)</sup>、ヘテロポリ酸<sup>18)</sup>、Pt/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>19)</sup>などの触媒系が報告されている。



我々はMoの光化学特性や酸化還元特性に着目して、固定化Mo<sub>3</sub>/FSM-16錯体を触媒として使い、過酸化水素を酸化剤として紫外光を照射しながらベンゼンの酸化反応を行ったところフェノールが触媒的に生成することを見出した(図9)。FSM-16に固定化することにより反応活性は錯体のみの場合と比べて1桁増大した。また、MoCl<sub>5</sub><sup>20)</sup>、Mo(CO)<sub>6</sub>、キュバン型Mo 4核酸化物<sup>15)</sup>を前駆体とした固定化触媒でも触媒反応が進行するが、フェノール生成は活性はMo 3核錯体が最大となった。さらにMo 3核錯体の固定化において、Mo担持量を低くするとフェノール生成活性は増大し、Mo担持量0.005%でTON(Mo基準、6時間後)は716に達しフェノール選択率は86%となった(図10)。また、このときH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解によるO<sub>2</sub>の発生はみられず、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の有効利用率も向上した。担持量を低くすることで孤立した

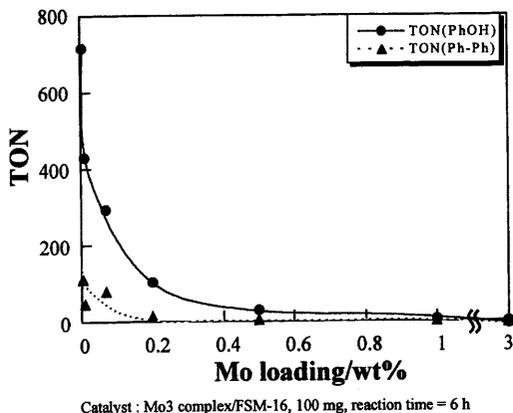


図10 ベンゼン光酸化反応におけるMo担持量の効果

Mo活性種が細孔内に容易に生成し、反応活性が増大すると推測される。

このベンゼンの光酸化反応機構は、波長依存性やビフェニルの副生を考慮すると光励起Mo 3核錯体によるFenton系類似の機構と推定できる。すなわちMo 3核錯体が光励起されて活性Mo種となり、これと過酸化水素とが反応してOHラジカルを発生し、これがベンゼンを攻撃してヒドロキシシクロヘキサジェニルラジカルを経由してフェノールとビフェニルを生成する。Moのsite-isolationによりビフェニルへの二量化が抑制され、フェノール選択率が向上すると考えられる。

ベンゼンの直接酸化によるフェノール合成を固定化Ru錯体でも検討した。[Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (bpy = 2,2'-bipyridine)は特異な光化学特性をもち、光合成モデル系に利用されている。我々は[Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>をFSM-16細孔内に含浸担持して固定化触媒を調製し、上記と同じH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を酸化剤とする紫外光を照射してベンゼンの酸化反応を行った。この場合もフェノールが触媒的に生成し、FSM-16に固定化したものではTON (Ru基準, 24時間後)は430となり、錯体単味のTON = 170よりも活性が高くなった。RuCl<sub>3</sub>やRu(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ではTONや生成物選択性が低下することから、触媒活性に対するRu周りの配位子の影響が大きいことが分かった。今後は酸素を用いた酸化反応やエポキシ化への展開を図り、触媒系のチューニングを進めていくことが重要である。

## 6. おわりに

本解説では主にナノオーダーのマイクロ/メソ細孔内に固定化された金属錯体やナノ構造体の構造特性と触媒機能について紹介した。これらの系では反応活性種の前駆体となる金属錯体分子を適切に固定化・活性化を行うことで新規の触媒材料を提供することができる。このような新触媒材料による機能の向上を通して、人工酵素としてのゼオライト酵素(zeo-enzyme)の創製が可能になってくるであろう。一方、錯体の側からみると、これまでの有機金属化学は溶液内での均一系触媒反応の基礎になりオレフィン重合や不斉合成反応の成功を導いたが、今後はより高速の触媒反応を達成するために、気-固、液-固、水相-有機相などさまざまな反応場において活性な触媒を提供する“界面有機金属化学”のアプローチが必要と考えている。

## 文 献

- 1) 福岡淳, 市川勝, ペトロテック, **21**, 222 (1998); M. Ichikawa, "Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films", R.M. Lambert and G. Pacchioni (eds.), Kluwer, 1997, p.153; 市川勝, 紫藤貴文, 原田雅史, 触媒, **38**, 272 (1996).
- 2) S. Kawi and B.C. Gates, "Clusters and Colloids", ed. G. Schmid, VCH, Weinheim, 1994, p.299; G. Schulz-Ekloff and S. Ernst, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p.374.
- 3) G. Longoni and P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7225 (1976).
- 4) G. Li, T. Fujimoto, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1337 (1991); *Catal. Lett.*, **12**, 171 (1992); R. Wang, T. Fujimoto, T. Shido, and M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 962 (1992); A.-M. Liu, T. Shido, and M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 507 (1995).
- 5) J. Puga, R. Patrini, K. M. Sanchez, and B. C. Gates, *Inorg. Chem.*, **30**, 2479 (1991); J.-R. Chang, D. C. Koningsberger, and B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6460 (1992).
- 6) T. Yamamoto, T. Shido, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5810 (1996); *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3866 (1998); A. Fukuoka, M. Osada, T. Shido, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Inorg. Chim. Acta*, in press.
- 7) M. Sasaki, M. Osada, N. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, *Micro.*

- Mesoporous Mater.*, **21**, 597 (1998); M. Sasaki, M. Osada, N. Higashimoto, T. Yamamoto, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A*, **141**, 223 (1998); A. Fukuoka, N. Higashimoto, M. Sasaki, M. Harada, S. Inagaki, Y. Fukushima, and M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, accepted.
- 8) J. W. Buchler, "The Porphyrins", D. Dolphin (ed.), Academic Press, New York, 1978, vol.1, p.389; M. Hoshino and Y. Iimura, *J. Phys. Chem.*, **96**, 179 (1992).
- 9) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, and W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1427 (1975).
- 10) J. Tachibana, M. Chiba, M. Ichikawa, T. Imamura, and Y. Sasaki, *Supermol. Sci.*, **5**, 281 (1998).
- 11) 福岡, 千葉, 立花, 市川, 触媒, **40**, 490 (1998); A. Fukuoka, K. Fujishima, M. Chiba, A. Yamagishi, and M. Ichikawa, submitted.
- 12) Y. Iwasawa, *Adv. Catal.*, **35**, 187 (1987).
- 13) K. Tanaka and K.-I. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 748 (1984); I. V. Elev, B. N. Shelimov, and V. A. Kazansky, *J. Catal.*, **113**, 229 (1988); K. A. Vikulov, I. V. Elev, B. N. Shelimov, and V. A. Kazansky, *J. Mol. Catal.*, **55**, 126(1989).
- 14) M. Ichikawa, G. J. Li, Q. Zhuang, K. Tanaka, and A. Fukuoka, "New Frontiers in Catalysis", L. Guzzi (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1993, p.529.
- 15) Y. Imada, T. Shido, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, **38**, 101(1996); M. Ichikawa, W. Pan, Y. Imada, M. Yamaguchi, K. Isobe, and T. Shido, *J. Mol. Catal.*, **107**, 23 (1996).
- 16) A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, and B. W. S. Kolthammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5779 (1981).
- 17) C. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125 (1975); A. Kunai, S. Hata, S. Ito, and S. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6012 (1986); T. Tagawa, Y. -J. Seo and S. Goto, *J. Mol. Catal.*, **78**, 201 (1993).
- 18) 陸, 水野, 御園生, 日誌, 23 (1998).
- 19) T. Miyake, M. Hamada, Y. Sasaki and M. Oguri, *Appl. Catal.*, **131**, 33 (1995).
- 20) M. Anpo, M. Kondo, S. Coluccia, C. Louis, and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8791 (1989); C. Louis, M. Che, and F.B. Verduraz, *J. Chim. Phys.*, **79**, 803 (1982).

---

Ship-in-bottle Synthesis, Occlusion,  
and Catalysis of Metal Complexes in Mesoporous Materials

Katsuaki Zama, Atsushi Fukuoka, and Masaru Ichikawa  
Catalysis Research Center, Hokkaido University

Micro/mesoporous materials such as NaY, FSM-16 and MCM-41 are used as hosts to occlude metal complexes and nano-composites. In this article, the preparation of the supported metal complexes and their catalytic activity are described. Platinum carbonyl clusters are synthesized by the ship-in-bottle technique in the pores of NaY and FSM-16, and the structural transformation of the cluster in thermolysis is studied. Pt nanowires were prepared in FSM-16 by the photoreduction of Pt ions, and their unique structure and catalytic activity were compared with those of Pt nanoparticles in FSM-16. A molybdenum porphyrin complex and fullerenes were deposited in FSM-16, and they showed high catalytic activities in O<sub>2</sub> adsorption and oxidation of cyclohexene and benzene. A Mo<sub>3</sub> cluster complex was similarly deposited in FSM-16, which gave a high catalytic activity in photooxidation of benzene to phenol. Mesoporous materials are attractive hosts to prepare supported metal complexes that are potential active catalysts at various interfaces.

Keywords: mesopore, ship-in-bottle synthesis, cluster, nanowire, oxidation of benzene