

《 解 説 》

新規オクタヘドラルモレキュラーシープ — 結晶性モリブデン—バナジウム複合酸化物 —

定金正洋, 上田 渉

北海道大学 触媒化学研究センター

モリブデンとバナジウム—酸素8面体を主構成部位とする新規オクタヘドラルモレキュラーシープの構造, 吸着特性, 合成法, 生成機構および触媒活性について述べる。斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x は金属—酸素から成る双五角錐とそれを取り囲む五つの金属—酸素8面体が稜共有することによって出来る五角形ユニットと, この五角形ユニットと点共有する金属—酸素8面体から構成される。この構造中には七つの8面体が点共有することによって出来る7員環が積み重なった7員環チャンネルが存在する。この7員環チャンネルは熱処理により細孔化することが可能であり, 二酸化炭素, 窒素, メタン, エタンといった低分子を取り込むことが出来る。また, モリブデンとバナジウムという酸化還元を容易に受ける金属からなる酸化物であるため, 酸化還元によりその細孔特性を可逆かつ連続的に制御できるというこれまでにない新しい特徴を有する。これらの化合物の合成反応溶液の分析から, まず六つのモリブデンからなる五角形ユニットビルディングブロックが生成し, これが他のモリブデンやバナジウムと縮合するという機構が提案できた。

キーワード: オクタヘドラルモレキュラーシープ, ミクロ孔, 酸化還元, ポリオキソモリブデート

1. はじめに

ゼオライトは規則的ミクロ孔を有する結晶性酸化物であり, その高度に制御された規則的ミクロ細孔に起因する分子篩能およびイオン篩能を有する。主な構成金属はSiやAlといった四つの酸素により配位された4面体構造をとるものが主であった。構造中にTiなど六つの酸素により配位された8面体構造をとる金属を導入する試みは多くなされてきたが, 酸素と8面体構造をとる金属を主成分とする結晶性ミクロ細孔物質は酸化マンガン (MnO_{2-x}) 系結晶性酸化物を除いてこれまでほとんど報告が無かった。

酸化マンガン系結晶性酸化物は図1に示されるように稜共有で結合したユニットが点共有することに

よりできる4角形環チャンネルにより規則性ミクロ孔チャンネルを形成している。ユニットを形成するマンガン数によりTodorokite (3 × 3), Romanechite (2 × 3), Hollandite (2 × 2) およびPyralusite (1 × 1) と名前がついており, 細孔径はTodorokiteで0.98 nmである。これらマンガン酸化物ミクロ細孔材料はオクタヘドラルモレキュラーシープ (Octahedral Molecular Sieves: OMS) と呼ばれ, その伝導性,

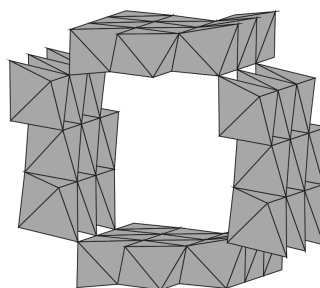


図1 Todorokite型酸化マンガンの構造

受理日: 2008年10月3日

〒001-0021 東京都府中市幸町3-5-8

北海道大学 触媒化学研究センター

e-mail: ueda@cat.hokudai.ac.jp

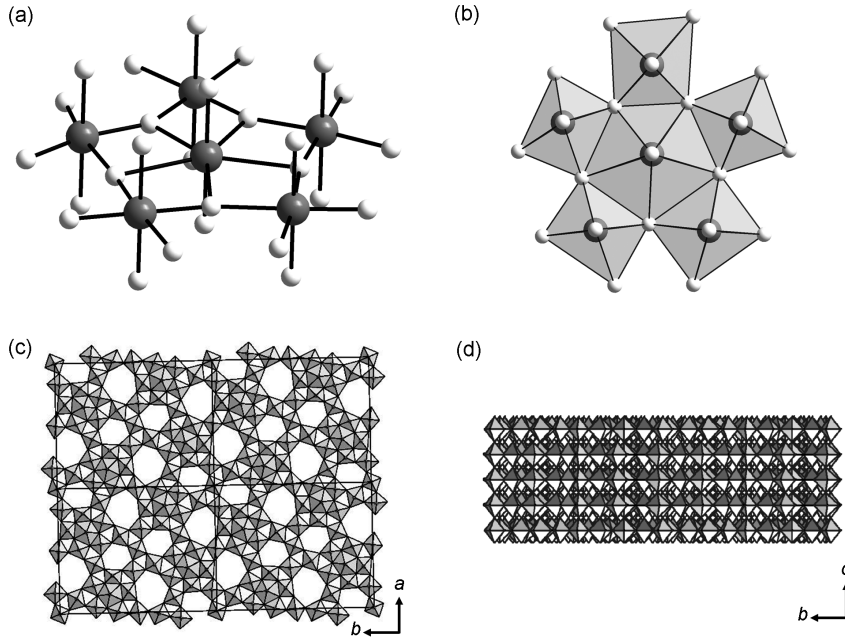


図2 5角形ユニットの構造；Ball-and-stick表記 (a), Polyhedral表記 (b), 斜方晶 Mo_3VO_x の構造；(a-b)面 (c), (b-c)面 (d)

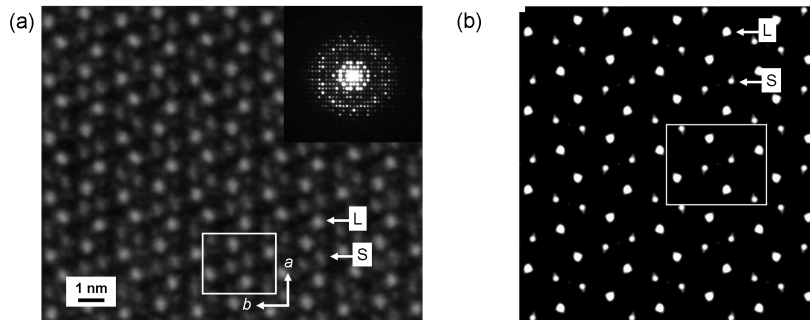


図3 斜方晶 Mo_3VO_x の (a-b)面高分解能TEM像 (a), (a-b)面TEM像シミュレーション (b)。L (大きいスポット), S (小さいスポット)

酸化還元特性から、電極材料および触媒としての応用が期待されている¹⁻³⁾。

本解説では我々が最近合成したMoとVからなる新規OMSである斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x について、その構造、細孔分析、合成法、生成機構および触媒活性を述べる⁴⁻⁶⁾。

2. 斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x の構造

新規OMSである斜方晶 Mo_3VO_x の構造を図2に示す。その構造は金属-酸素からなる双5角錐と五つの8面体が稜共有することによって作られる5角形ユ

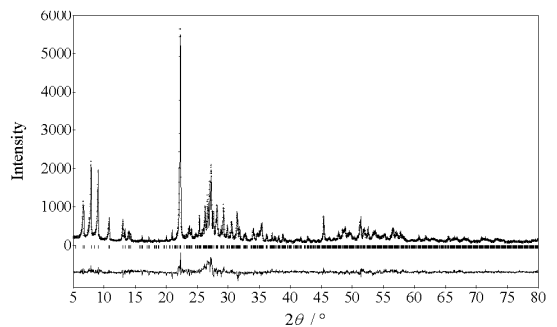


図4 斜方晶 Mo_3VO_x の粉末XRDパターンとリートベルト解析 (CuK α)

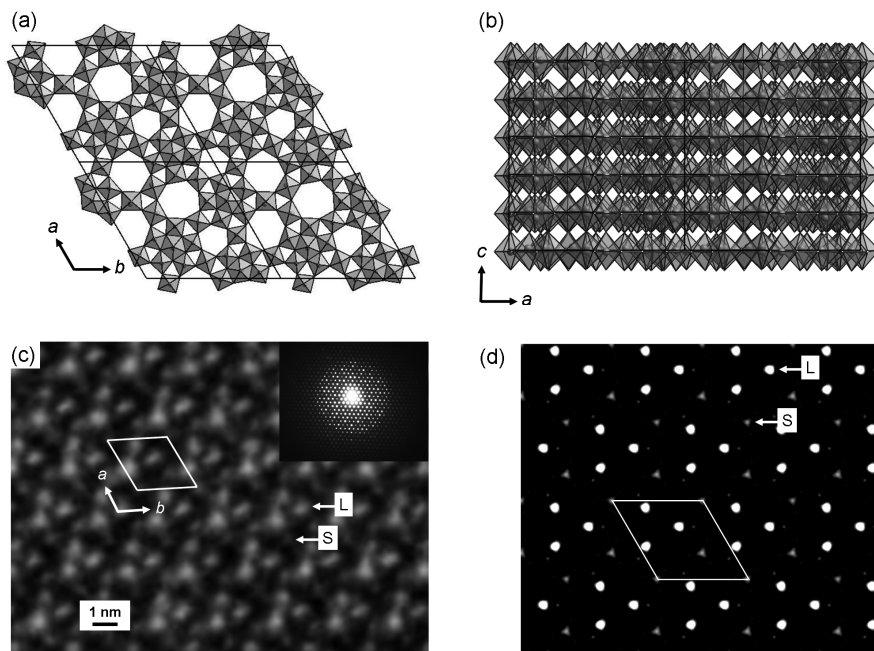


図5 三方晶 Mo_3VO_x の構造 (a-b)面 (a), (a-c)面 (b), (a-b)面高分解能TEM像 (c), (a-b)面TEM像シミュレーション (d)

ニット (図2(a)および(b)) を基本とする。これと金属-酸素8面体が点共有し6員環および7員環を形成した面が積層した化合物である (図2(c)および(d))。

基本となる斜方晶 Mo_3VO_x の構造は粉末XRDと高分解能TEMにより確認した。高分解能TEM像を図3に示す。7員環チャンネルおよび6員環チャンネルがそれぞれ大きいスポット (L) および小さいスポット (S) として並んでいる様子が確認できた。また、粉末XRDパターンのリートベルト解析によりその基本構造が正しいことを確認した。(図4)。

三方晶 Mo_3VO_x の構造を図5に示す。斜方晶 Mo_3VO_x と同様に、三方晶 Mo_3VO_x はモリブデンまたはバナジウムと酸素の8面体と双5角錐による5角形ユニット、6員環および7員環からなる (a-b) 面が積層した化合物であった。6員環および7員環が積層することにより形成する6員環および7員環チャンネルは斜方晶 Mo_3VO_x と同様に高分解能TEMを用いてそれぞれ白い小さいスポット (S) および大きいスポット (L) として観察できた (図5(c)および(d))。

元素分析の結果、斜方晶 Mo_3VO_x および三方晶 Mo_3VO_x ともモリブデンとバナジウムの比は3対1であった。また、金属-酸素8面体の5角形ユニット、

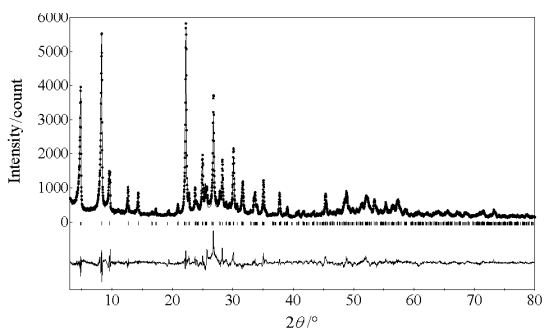


図6 三方晶 Mo_3VO_x の粉末XRDパターンとリートベルト解析 ($\text{CuK}\alpha$)

6員環および7員環から成るといって斜方晶 Mo_3VO_x と三方晶 Mo_3VO_x は非常に類似した構造であった。

また、粉末XRDパターンのリートベルト解析によりその基本構造が正しいことを確認した。(図6)。

3. 斜方晶 Mo_3VO_x の細孔構造

斜方晶 Mo_3VO_x の6員環および7員環チャンネル中には水およびアンモニウムカチオンが充填している。この水とアンモニウムカチオンは空气中、673

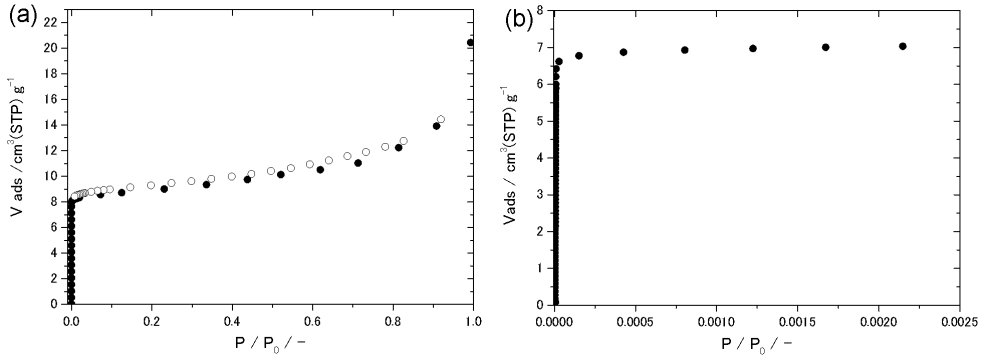


図7 空気焼成後の斜方晶 Mo_3VO_x の窒素 (a) およびアルゴン (b) 吸着等温線

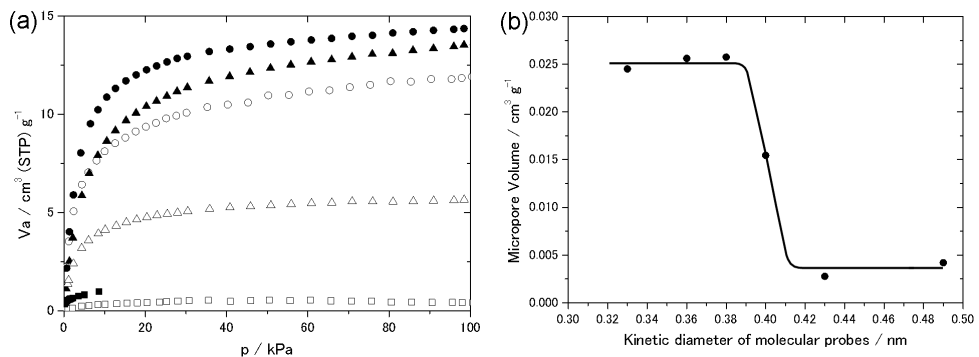


図8 空気焼成後の斜方晶 Mo_3VO_x のメタン (●), クリプトン (▲), 二酸化炭素 (○), エタン (△), ヘキサン (■) およびブタン (□) 吸着等温線 (a)。ミクロ細孔容量に対する各吸着物質の kinetic diameter (b)

Kで焼成することによりその斜方晶構造を保ったまま取り除くことが出来、チャンネルを空にすることができる。この空気焼成後の斜方晶 Mo_3VO_x をアルゴンおよび窒素を用いて吸着特性を検討したところ、低圧部（相対圧 10^{-6} 以下）でのミクロ孔に起因する立ち上がりが観測され、その細孔の存在が示唆された（図7）。

更に、298 Kでの二酸化炭素、クリプトン、メタン、エタン、ブタン、ヘキサンの吸着等温線を図8(a)に示す。ブタン、ヘキサンはほとんど吸着しないが、エタン以下の大きさの分子は吸着することが分かる。この吸着等温線をDA法により解析し、導き出したミクロ孔体積をそれぞれの分子の kinetic diameter に対してプロットした（図8(b)）。この図より、斜方晶 Mo_3VO_x のミクロ細孔径は約0.4 nm程度であることが分かる。リートベルト解析からもとめられた構造モデルから7員環および6員環の細孔径を計算したところ、それぞれ0.33～0.37 nmと

0.25～0.28 nmとなり、吸着は7員環チャンネル中で起こっていると考えている。また、二酸化炭素、メタンおよびクリプトン吸着で得られた細孔容積 ($0.025 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) は、7員環チャンネルが直径0.35 nmの円柱であるとして計算した値 ($0.018 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) と近い。このことから、斜方晶 Mo_3VO_x の7員環チャンネル細孔を定性的（細孔径）かつ定量的（細孔容積）に測定できたと考えている。

この7員環チャンネルは金属-酸素8面体が点共有してできた7員環が積み重なった構造をしている（図9）。三方晶 Mo_3VO_x も同様の7員環チャンネルを有し、ミクロ孔に起因する吸着特性を示す。MoとVを主成分とする他の斜方晶構造体（Mo-V-Nb-Te-O, Mo-V-Nb-Sb-O）も知られているが、その7員環チャンネル中にはTeやSbなどが存在し、チャンネルを塞いでいたため、これまでミクロ孔は観察されなかった⁷⁾。斜方晶 Mo_3VO_x では7員環チャンネル構造を塞ぐ金属が存在しないため、ミクロ細孔の

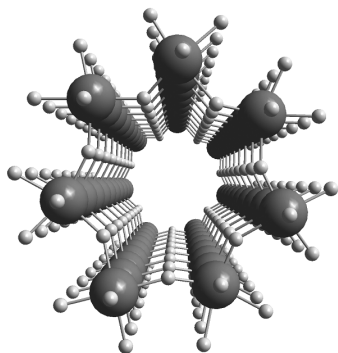


図9 7員環チャンネル構造 (大きい球：金属，小さい球：酸素)

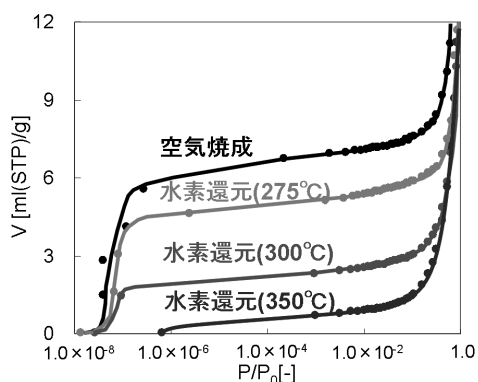


図10 斜方晶 Mo_3VO_x の窒素吸着等温線の還元依存性

存在を明らかにすることができた。

この斜方晶 Mo_3VO_x の大きな特徴として、その細孔容積を酸化還元により連続的に制御できることがあげられる⁸⁾。図10に、様々な温度で水素還元した斜方晶 Mo_3VO_x の窒素吸着等温線を示す。高温で還元するほど、マイクロ細孔内への吸着量が減少する。水素還元し、吸着量が減少したものを空气中で再酸化するとマイクロ細孔内への吸着量が復活することから、この吸着量の増減は可逆であることが分かる。マイクロ細孔材料でその吸着特性を酸化還元処理により制御した例はこれまでになく、酸化還元を受けやすいモリブデンおよびバナジウム複合酸化物の特徴を生かした初めての例である。

4. 斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x の合成法および合成機構

斜方晶 Mo_3VO_x はヘプタモリブデートと硫酸バナ

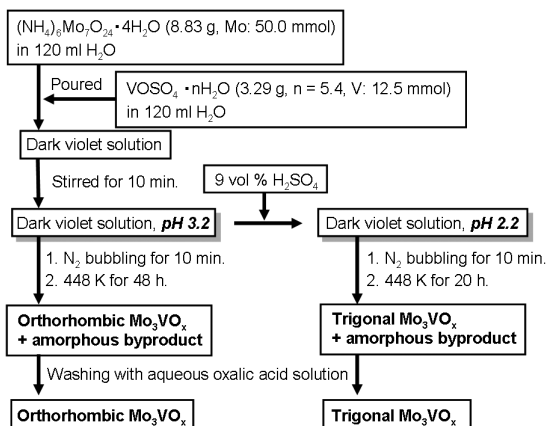


図11 斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x の合成法

ジルを水溶媒中で混合して得られる濃い赤紫色の溶液を水熱合成して得られる。この水熱合成前の溶液のpHを硫酸を用いて2.2に下げた後に水熱合成を行うと三方晶 Mo_3VO_x が得られる (図11)。

水熱合成前の濃い赤紫色の溶液のラマンにより分析したところ1000から700 cm^{-1} に特徴的なピークが観察された (図12左 (a)および (b))。このスペクトルを様々なモリブデン化合物のラマンスペクトルと比較したところ、モリブデン-酸素の5角形ユニットを有するポリオキソモリブデートが類似のラマンスペクトルを示した (図12左 (c), (d), および (e))。 Mo_{132} (図13(b))は金属としてモリブデンのみを有するポリオキソモリブデートであり、12個の5角形ユニット $\{[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}\}$ が30個の稜共有した $\{[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_4(\text{OAc})]^{1+}\}$ ユニットにより連結したボール型分子である⁹⁾。 $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ (図13(a))は6個のモリブデンからなる5角形ユニット12個が30個のバナジル基 $\{[\text{VO}]^{2+}\}$ により連結したボール分子である^{10,11)}。 Mo_5V_6 (図13(c))は六つのモリブデン5角形ユニットがモリブデンおよびバナジウムと連結した円盤状分子である¹²⁾。これらの分子の水溶液が水熱合成前の溶液と同じラマンパターンを示したことから、水熱合成前の溶液にはすでにモリブデンの5角形ユニットが存在していると考えている。

5角形ユニットは全て6個のモリブデンからなり、その5角形ユニットが4個のバナジウムと連結している $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ は510 nmに4個のバナジウムから6個

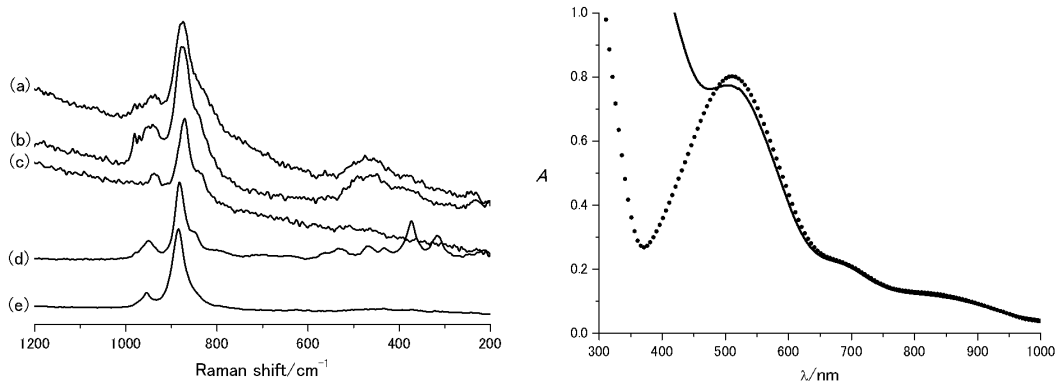


図12 水熱合成前の溶液のラマンスペクトル (左) ; 濃い赤紫溶液 (pH=3.2) (a), 濃い赤紫溶液 (pH=2.2) (b), $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ 水溶液 (1 g per 30 mL) (c), Mo_{132} 水溶液 (1 g per 30 mL) (d), Mo_{57}V_6 水溶液 (1 g per 30 mL) (e), UV-Vis スペクトル (右) ; 濃い赤紫溶液 (pH=3.2) (実線), $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ 水溶液 (1 g per 30 mL) (点線)

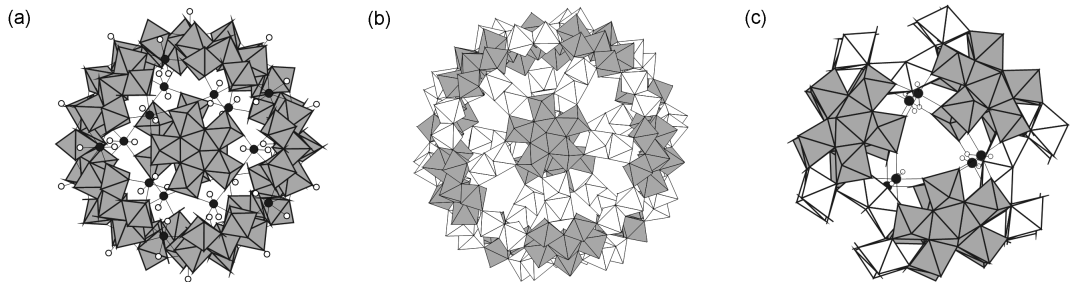


図13 モリブデン-酸素8面体の5角形ユニットを有するポリオキソモリブデート, $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\{[\text{K}_{10}\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\text{O}_{282}(\text{H}_2\text{O})_{56}(\text{SO}_4)_{12}]^{26-}\}$ (a), $\text{Mo}_{132}\{[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^{30}]^{42-}\}$ (b), $\text{Mo}_{57}\text{V}_6\{[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{21-}\}$ (c). 灰色のポリヘドラルはモリブデンの5角形ユニットを示す。黒丸はバナジウム原子を示す

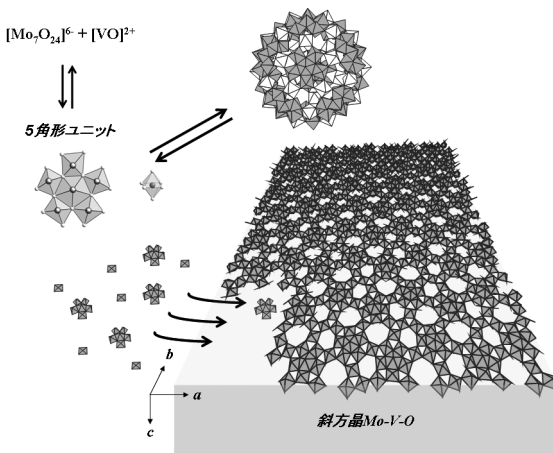


図14 水熱合成条件下での斜方晶 Mo_3VO_4 生成機構

のモリブデンへの原子価間電化移動に起因する特徴的なUV-Vis ピークを示すことが報告されている (図12右 (点線))。水熱合成前の溶液も同じUV-Vis ピークを示すことから、水熱合成前の溶液中のモリブデンの5角形ユニットはバナジウムと同様の相互作用を示している。

これらのことから我々の合成条件では水熱合成前にモリブデンの5角形ユニットが水溶液中で生成し、水熱合成条件下この5角形ユニットが他のモリブデンやバナジウムと3次元に縮合し、斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x に成長していくビルディングブロック式機構が提案できた (図14) 5)。

5. 斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x OMSの触媒活性

これらの触媒はアルロレインからアクリル酸への

表1 斜方晶 Mo_3VO_x 触媒によるアルコールの酸素酸化反応

Entry	Substrate		Conv. / %	Sel. / %
	R ₁	R ₂		
1	C ₆ H ₅	H	22	> 99
2	2-Phenethyl	H	10	98
3	2-Benzyl	H	14	97
4	2-Phenyl	H	15	97
5	4-FC ₆ H ₄	H	16	> 99
6	4-ClC ₆ H ₄	H	18	> 99
7	4-CF ₃ C ₆ H ₄	H	18	96
8	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	23	> 99
9	2-Phenyl	H	23	98
10	2-CH ₃ C ₆ H ₄	H	31	> 99
11	2-ClC ₆ H ₄	H	49	> 99
12	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	80	95
13	4-HOC ₆ H ₄	H	83	> 99
14	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	> 99	> 99
15	CH ₃ (CH ₂) ₂	H	33	96
16	CH ₃ (CH ₂) ₃	H	19	94
17	CH ₃ (CH ₂) ₄	H	11	95
18	CH ₃ (CH ₂) ₆	H	1	91
19	CH ₃ CH ₂	CH ₃	92	4
20	CH ₃ (CH ₂) ₃	CH ₃	22	22
21	CH ₃ (CH ₂) ₅	CH ₃	40	20
22	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	30	29
23	Cyclohexanol	H	94	
24	Cyclopentanol	H	94	

空気酸化において、これまでに知られている系より優れた成績を示した。これまでに特許等に示されている触媒は99%の転化率を得るために500 K以上の反応温度を必要としてきた。それに対して我々の触媒は同じ転化率を463 Kで達成し、40度もの低温でも同様の活性を示した。選択性も90%を超え、非常に高い⁵⁾。

また、斜方晶 Mo_3VO_x 化合物はアルコールの空気酸化反応にも触媒活性を示す(表1)^{13,14)}。特に1級アルコールからアルデヒドへの酸化に有効で、1気圧の酸素雰囲気中、トルエン溶媒中、353 Kという温和な条件で反応は進行する(Entry 1~18)。また、不均一触媒であるため、分離精製が容易で、再利用

も可能である。興味深いことに、2級アルコールを基質として用いた場合には、酸化反応の選択性は低く、脱水生成物であるオレフィンが主成分となる(Entry 19~22)。立体障害の小さい1級アルコールは酸化され、立体障害の大きい2級アルコールは脱水されることから、この反応活性中心は触媒表面に存在する7員環細孔のくぼみではないかと考察している。2級アルコールはこのくぼみに接近しにくく、触媒表面の酸点で脱水反応を受けると考えている。

6. まとめと今後の展望

モリブデンとバナジウムからなる結晶性複合金属酸化物、斜方晶および三方晶 Mo_3VO_x 化合物の構造、細孔特性、合成法、合成機構および触媒活性について述べた。本化合物は金属-酸素の8面体を中心として構成される化合物であり、その結晶構造中にチャンネル状マイクロ細孔を有する新規OMSである。更に、この化合物を構成する元素は酸化還元を受けやすいモリブデンとバナジウムであり、酸化還元処理によりその細孔特性を連続かつ可逆に制御できる初めての例を示すことができた。また、合成溶液の分析から、モリブデンの5角形ユニットが他のモリブデンおよびバナジウムと結合するビルディングブロック式合成機構を提案した。材料の物性とその合成機構を同時に理解することで、将来、酸化還元により細孔を自在に伸縮可能な材料群を創成する方法論が開発できるのではと夢見て、研究を続けている。

文 献

- 1) S. L. Suib, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1623 (2008).
- 2) S. L. Suib, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 479 (2008).
- 3) Q. Feng, H. Kanoh, and K. Ooi, *J. Mater. Chem.*, **9**, 319 (1999).
- 4) M. Sadakane, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sugawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui, and W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2493 (2008).
- 5) M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, and W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1493 (2007).
- 6) T. Katou, D. Vitry, and W. Ueda, *Chem. Lett.*, **32**, 1028 (2003).
- 7) N. Watanabe and W. Ueda, *Int. Eng. Chem. Res.*, **45**, 607 (2006).
- 8) 大村俊平, 古田土克倫, 定金正洋, 上田 渉, 「レドックス性斜方晶 Mo_3VO_x 酸化物の細孔特性」, 第102回触媒討論会, 名古屋大学 (名古屋) (2008).

- 9) A. Müller, A. M. Todea, J. van Slageren, M. Dressel, H. Bögge, M. Schmidtman, M. Luban, L. Engelhardt, and M. Rusu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3857 (2005).
- 10) B. Botar, P. Kögerler, and C. L. Hill, *Chem. Commun.*, 3138 (2005).
- 11) A. Müller, E. Krichemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, and F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3360 (2005).
- 12) A. Müller, E. Krichemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Meyer, and R. Rohlving, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 599 (1994).
- 13) F. Wang and W. Ueda, *Appl. Catal. A: General*, **346**, 155 (2008).
- 14) F. Wang and W. Ueda, *Chem. Lett.*, **37**, 184 (2008).

Noble Octahedral Molecular Sieve, Crystalline Mo-V Mixed Metal Oxide

Masahiro Sadakane and Wataru Ueda

Catalysis Research Center, Hokkaido University

Structural analysis, porous properties, synthesis, formation mechanism and catalytic activity of noble type of octahedral molecular sieve, crystalline orthorhombic and trigonal Mo and V mixed metal oxide, were reported. These orthorhombic and trigonal Mo_3VO_x have a layered structure with a slab comprising 6- and 7-membered rings of $\{\text{MO}_6\}$ octahedral and pentagonal $\{(M)\text{M}_5\text{O}_{21}\}$ units with a $\{\text{MO}_7\}$ pentagonal bipyramidal unit and five edge-sharing $\{\text{MO}_6\}$ octahedra. The layered 7-membered rings produce channel structure with a diameter of ca. 0.4 nm, and this channel could be empty by the thermal treatment. Small molecules as CO_2 , methane, N_2 , Kr and ethane can enter into this pore, although bigger molecules like butane and hexane can not enter. Because these metal oxides are based on Mo and V which could easily be oxidized and reduced, the pore property could be reversibly and continuously tuned by the redox treatments. Both compounds are produced by a hydrothermal reaction of solution containing Mo and V. By analyzing the reaction solution, we propose building block synthesis mechanism. The pentagonal $\{(M)\text{M}_5\text{O}_{21}\}$ unit of Mo is produced in the solution and this building block reacts with other Mo and V to form the orthorhombic and trigonal Mo_3VO_x . Furthermore, both orthorhombic and trigonal Mo_3VO_x catalyze several selective oxidation reaction such as acrolein to acrylic acid and alcohols to carbonyl derivatives.

Keywords: octahedral molecular sieve, micropore, redox, polyoxomolybdate