

研 究 報 告 書

「金属硫化物クラスター触媒によるメタンの直接的オレフィン化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016 年 10 月～2020 年 3 月

研究者: 松本 剛

1. 研究のねらい

本提案では、メタンの選択的部分酸化によるオレフィンまたはアルコール等の有用化成品原材料の選択的合成を可能にする触媒材料の創出を指向し、分子性の金属硫化物を用いた新しい固体触媒材料創出を目的とする。従来、金属酸化物系材料を用いたメタン変換反応に関する研究が多く報告されており、重要な種々の知見が報告されている。しかし、それら金属酸化物を用いた系においては、酸化剤中の酸素、または金属酸化物材料中の酸素を酸素源とする基質の過剰酸化反応が進行する場合が多い。それは、二酸化炭素に代表される過剰酸化生成物が熱力学的に極めて安定であり、メタンからオレフィンやアルコール等の部分酸化生成物が得られる前段階反応よりも、部分酸化生成物から二酸化炭素が生成する後続反応の方が相対的に進行し易いことを反映する。そこで本系では、金属硫化物を用いたメタン変換反応を新たに設計し、共存酸素量が少ない条件下における高効率なメタンからの部分酸化生成物形成反応を見出すことを目的に研究を進めた。具体的には、金属イオンと硫黄配位子からなる無機分子性多核錯体である種々の金属硫化物クラスターを合成し、それらの基礎物性、熱安定性、およびメタンとの反応性を検証し、金属硫化物クラスターを用いたメタンの新しい変換反応を見出すと共に、クラスターの局所構造と反応性の相関を見出し、合目的に反応活性および生成物選択性の向上を図ることが出来る新たな系の創出を目的とする。

上記検討を行うためのアプローチとして、まず金属硫化物材料を合成し、それらの基礎物性および熱安定性を解明する。組成および構造の異なる金属硫化物クラスター合成手法の確立を目指しつつ、得られたクラスターの基礎物性および熱安定性を検証し、それらに及ぼす組成および構造の効果を検証する。続いて、メタンとの反応性を検討する上で十分な熱安定性が確認されたクラスターに関して、バッチ式反応器を用いたメタンとの反応性検証を行い、反応活性、生成物種、および反応前後のクラスターの状態分析を行う。最後に、固定床流通式反応装置を用いた反応性評価を行い、気相流通式反応装置での運用が可能な新しい金属硫化物固体触媒材料系の創出を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

研究テーマ A. 「六核モリブデン硫化物中性クラスター上の μ_3 -S 上を反応点とする C_1 求電子剤との反応性解明」

六核金属硫化物骨格を有する中性クラスターである $[Mo_6S_8(PEt_3)_6]$ と CH_4 および C_1 求電子剤 (CH_3OTf および CH_3I) との反応を検討し、 CH_3OTf を用いた場合において $[Mo_6S_8(PEt_3)_6]$ の μ_3 -S 上を反応点とする逐次的かつ位置選択的な求核置換反応が進行することを見出した。従来、

バルク系金属硫化物を触媒とする CH₄ 変換反応(cf. T. J. Marks *et al.*, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 104.)においては、電子密度の高い硫黄配位子(e.x., 末端ジスルフィド(S₂²⁻))上を活性点とする特異な C-H 結合活性化、S-C および S-H 結合形成と解離、C=C 結合形成を経てオレフィン類の形成が進行すると報告されている。本結果により、分子性のクラスター上においても、その電子豊富な S 上を活性点とする特異な S-C 結合形成が進行することが明らかとなった。

研究テーマ B. 「三核モリブデン硫化物ジアニオン性クラスター上の物性および熱安定性に及ぼす対カチオン効果の解明」

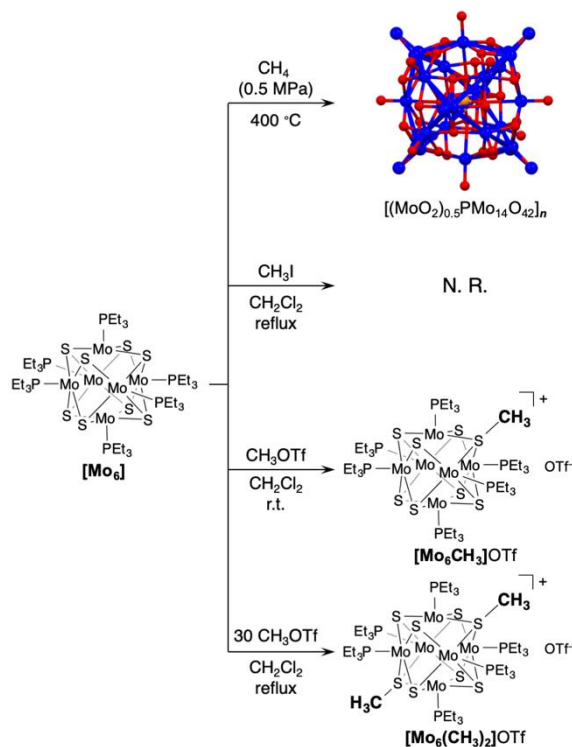
三核金属硫化物骨格を有するジアニオン性クラスターである C^{m+}[Mo₃S₁₃]²⁻ (C^{m+} = N(CH₃)₄⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, etc.)を合成することに成功し、それらの基礎物性(構造および各種分光学的性質)と熱安定性に及ぼす対カチオン効果に関して明らかにした。特に、金属対カチオン(K⁺, Ca²⁺, etc.)を有するクラスターにおいては、金属イオンの正電荷密度(アイオニックポテンシャル)に応じて、アニオン-カチオン相互作用、クラスター間相互作用、集合構造、およびそれに伴う振動状態および電子状態を変調・制御可能であることを明らかにした。さらに、アンモニウムカチオン(N(CH₃)₄⁺および NH₄⁺)を有するクラスターと、金属対カチオンを有するクラスターの熱安定性に関して比較検証を行い、アンモニウムから金属カチオンへのイオン交換により、クラスターの自己分解が抑制され熱安定性が向上することを見出した。

(2) 詳細

研究テーマ A. 「六核モリブデン硫化物中性クラスター上の μ₃-S 上を反応点とする C₁ 求電子剤との反応性解明」

硫黄架橋金属六核クラスター([M₆S₈L₆] (M = Mo, W, Co, Rh, etc., L = リンおよび窒素系配位子))は、Chevrel-Sergent phase として知られるバルク系金属硫化物固体材料のモデル錯体として、それらのイオン伝導性や光学特性等に関して研究されてきた化合物である。一方で、近年の理論計算を用いた報告では、[Mo₆S₈]コアが持つメタン変換反応に対する潜在的反応活性(J. Baltrusaitis *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, 3546., P. Liu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 024304)が報告されつつも、実験的にそれらを検証した例はない。そこで本研究テーマでは、T. Saito 等により報告された方法に基づき合成したモリブデン六核中性クラスター([Mo^{2.66}₆S₈(PEt₃)₆] ([Mo₆]), T. Saito *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1646.)を合成し、それと CH₄ および各種 C₁ 求電子剤(CH₃OTf および CH₃I)との反応を検討した(Scheme 1)。まず、0.5 MPa の CH₄ 雰囲気下、400 °C、1 時間の条件で固体状態の[Mo₆]の熱反応性を検討した。反応後に回収した試料の元素分析結果および粉末 X 線回折パターンから、本反応の生成物はモリブデンとリンを含む酸化物クラスター([(MoO₂)_{0.5}PMo₁₄O₄₂]_n, L. C. O. Areán *et al.*, *Powder Diff.* **2003**, *18*, 236.)であることが判明した。比較参照として行った高純度アルゴン(O₂ < 0.1 vol.ppm)雰囲気下での同条件の反応により得られた試料についても同様の結果が得られていることから、モリブデン元素の高い酸素親和性を反映し、系中に共存する微量の O₂ を酸素源とする配位子交換が進行することは判明した。一方、気相成分の GC 分析結果からは、有機配位子である PEt₃ の分解生成物由来と考えられる複数の化学種が検出され、[Mo₆]またはその分解生成物と気相中の CH₄ との反応を示唆する生成物の特定には至っていない。以上

の結果から、 $[\text{Mo}_6]$ とメタンとの反応性を検証する上では、六核クラスター骨格の分解過程の抑制と熱安定性の向上、またはより低温域で反応性を発現し得る反応および分子設計が重要であることが判明した。一方、溶液(CH_2Cl_2)中での $[\text{Mo}_6]$ と CH_3OTf との反応においては、 $\mu_3\text{-S}$ 上を反応点とする逐次的かつ位置選択的な求核置換反応が進行し、対応する CH_3 基付加体 ($[\text{Mo}^{2.66}_6\text{S}_7\text{SCH}_3(\text{PEt}_3)_6]\text{OTf}$ ($[\text{Mo}_6\text{CH}_3]\text{OTf}$) および $[\text{Mo}^{2.5}_6\text{S}_6(\text{SCH}_3)_2(\text{PEt}_3)_6]\text{OTf}$ ($[\text{Mo}_6(\text{CH}_3)_2]\text{OTf}$))を与えることが明らかとなった。クラスター $[\text{Mo}_6]$ 、 $[\text{Mo}_6\text{CH}_3]\text{OTf}$ 、および $[\text{Mo}_6(\text{CH}_3)_2]\text{OTf}$ の構造、電気化学的性質、ならびに XPS 分析結果から、本反応は一部の $\mu_3\text{-S}$ 上を反応点としながらも、 $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ コア全体の構造変化とモリブデン中心の電子受容性の増加を伴う反応であることが確認され、 $[\text{Mo}_6\text{S}_8]$ コアの構造および電子的柔軟性と、クラスター構成原子間の高い電子的相互作用の存在が確認された。一方、 CH_3OTf よりも求電子性の低い CH_3I を用いた $[\text{Mo}_6]$ の反応においては、reflux 条件下においても CH_3OTf と同様の反応は進行しなかった。以上の結果から、 $[\text{Mo}_6]$ の $\mu_3\text{-S}$ 上における潜在的な求核反応活性点(または塩基点)としての反応性は確認されたが、 CH_4 を始めとする安定基質の活性化を達成するためには、さらなる反応性向上が必要であることが明らかとなった。



Scheme 1. $[\text{Mo}_6]$ と CH_4 , CH_3I , CH_3OTf との反応

研究テーマ B. 「三核モリブデン硫化物ジアニオン性クラスター上の物性および熱安定性に及ぼす対カチオン効果の解明」

バルク系金属硫化物の一つである二硫化モリブデン($\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$)は、石油中の含有硫黄成分(ジベンゾチオフェン等)の水素化脱硫触媒として、古くから実用化されている材料である。一方で近年、 CH_4 変換を指向した様々な触媒材料探索が継続的に行われる中で、バルク系金属硫化物は注目される材料の一つである。これら金属硫化物を用いたメタンを始めとする小分子基質の触媒的変換反応開発に関する研究が近年活発化しており、T. J. Marks 等が報告した $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$ を始めとする種々の金属硫化物($\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$, $\text{Pd}^{\text{II}}\text{S}$, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{S}_2$, および $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{S}_2$)を触媒に用いた CH_4 変換によるエチレン類の形成反応(*Nat. Chem.* **2013**, *5*, 104.)では、電子豊富な硫黄配位子上を活性点とする特異な C-H 結合活性化が進行すると報告されている。しかし、それ等反応機構に関する詳細は未だ不明瞭な点を残しており、さらに硫黄豊富な特定のエッジサイトを数多く有するバルク系金属硫化物を合成するのは現段階では困難である。従って、バルク系金属硫化物を用いた触媒反応における触媒の活性向上を図る上では、現時点では多くの克服すべき課題が存在する。そこで本研究テーマでは、バルク系金属硫化物である $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$ の部分構造を有する $\text{C}^{\text{m+}}[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ ($\text{C}^{\text{m+}} = \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc.)に着目した。クラスター

$C^{n+}[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ は、一分子当たり三つの末端ジスルフィドおよび架橋ジスルフィド部位を持ち、構造が明確な分子性材料であることから、メタンと金属硫化物クラスターの新しい反応性を見出し、さらに局所構造と反応性の相関を見出すことにより更なる活性向上を図る上で有効であると考えられる。

まず、J. Li および M. Li 等の報告(J. Li *et al.*, *Cryst. Res. Technol.* **2002**, *37*, 1153., M. Li *et al.*, *ACS Appl. Matter. Interfaces* **2017**, *9*, 18675.)に従い、対カチオンに $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ および NH_4^+ を有するクラスター ($[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}]$ (**TMA[Mo₃]**) および $[\text{NH}_4]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**NH₄[Mo₃]**)) をそれぞれ合成した(Figure 1)。続いて、イオン交換条件を精査し、金属イオン (K^+ および Ca^{2+}) を対カチオンに有するクラスター ($[\text{K}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}]$ (**K[Mo₃]**) および $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**Ca[Mo₃]**)) を合成することに成功した。それぞれの構造解析結果から、本系においては対カチオンの正電荷密度(アイオニックポテンシャル(IP), $\text{K}^+(\text{IP}) = 0.68$, $\text{Ca}^{2+}(\text{IP}) = 1.89$)の高さを反映し、比較的ソフトな K^+ イオンを伴う場合には $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ 骨格と K^+ の間に配位結合を有する接触イオン対を形成し、ハードな Ca^{2+} イオンを伴う場合には分離イオン対を形成することが判明した(Figure 1)。続いて、得られた各種クラスターの熱安定性の検証を行った。各種アンモニウムカチオンを有する **TMA[Mo₃]** および **NH₄[Mo₃]** の窒素雰囲気下での熱重量分析と重量欠損に伴う脱離ガス分析においては、**NH₄[Mo₃]** の場合の約 230 °C 以上の温度域で H_2S および NH_3 の脱離を伴う重量欠損を示し、**TMA[Mo₃]** では約 250 °C で H_2S 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、および CH_3SH 、 CH_3SCH_3 、 CS_2 等の有機硫黄ガスの

脱離が進行することが判明した。以上の結果から、各種アンモニウムクラスターの熱反応においては、アンモニウム対カチオンが炭素またはプロトン源として作用することによるカチオン・アニオン間の酸塩基反応により、クラスターの自己分解反応が進行することを明らかにした(Scheme 2)。一方で、金属対カチオンを有する **K[Mo₃]** および **Ca[Mo₃]** の場合においては、約 500 °C までの昇温過程において、水の脱離に伴う重量欠損は見られるのみであり、 H_2S は検出されなかった。以上の結果は、金属イオンへのイオン交換によりクラスターの自己分解を抑制し、その熱的安定性を向上させることが可能であることを示唆する結果である。

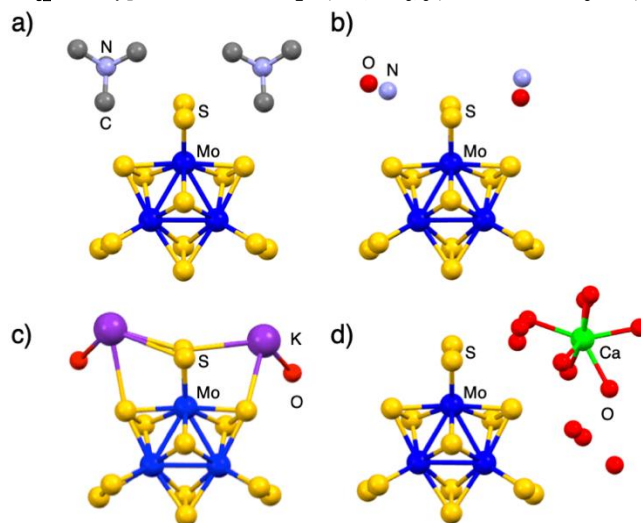
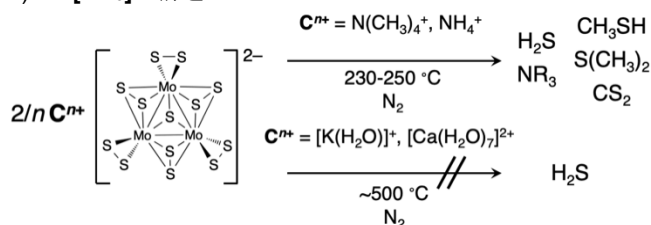


Figure 1. a) **TMA[Mo₃]**, b) **NH₄[Mo₃]**, c) **K[Mo₃]**, および d) **Ca[Mo₃]** の構造.



Scheme 2. クラスターの熱安定性における対カチオン効果

今後は、異なる中心金属、核数、および対カチオンを有するクラスターの合成手法の確立を目指し、クラスターの合成に関する検討を継続的に精査するとともに、安定性の向上が認められた各種クラスターとメタンとの反応性を検証し、無機分子性金属硫化物を用いた新しいメタン変換反応を見出すべく、検討を進める予定である。

3. 今後の展開

本さがけ研究で見出した金属硫化物クラスターの物性および熱安定性に影響を及ぼし得る対カチオン効果を踏まえ、今後、金属イオンを対カチオンに有する金属硫化物クラスターを用いた CH_4 との反応性の検討を進める。特に、中心金属、核数、および対カチオン種の異なる幅広い種類のクラスター合成法を確立し、物性、熱安定性、および CH_4 との反応性に影響を及ぼし得るクラスターの構造および組成の影響を明らかにする。 CH_4 との反応性が認められたクラスターに関して、担体に分散させた担持材料を用いて、バッチ式反応器および固定床流通式反応装置を用いて、メタンからオレフィンまたはアルコールを高効率・高選択的に与え得る材料探索および条件探索を進める。また、クラスターと同様の条件におけるバルク系金属硫化物材料を用いた反応に関しても検討を進め、材料の構造および反応性の相関を見出し、さらなる活性向上を図る。

4. 自己評価

研究目的の達成状況

当初、本さがけ研究における達成目標とした金属硫化物クラスター触媒によるメタンの直接的オレフィン化は達成出来てはいない。しかし、本研究期間内の研究を通して、上記研究目標を達成する上で克服すべき課題として、バルク系金属硫化物材料にはない金属硫化物クラスター特有の分解過程の存在と、それを抑制し CH_4 とクラスターの反応性を達成するための分子設計指針を得ることが出来た。また、気固反応を進めるための分子性材料の物性、熱安定性、および反応性評価に関して多くの技術とノウハウを蓄積することが出来た。特に、クラスター合成とバッチ式および流通式反応装置を用いた気固反応評価に関しては、それらの環境を整備することに当初想定外の多くの時間を費やさざるを得なかったが、領域内外の研究者のご協力のもと、今後も継続的に研究を進めるために必要な環境を整えることが出来た。今後はそれ等を活かし、無機分子性金属硫化物を用いた新しい CH_4 変換反応の創出に向けて継続的に検討を進める。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本さがけ研究を通じて、分子性金属硫化物を基軸にした新しい固体触媒を創出しそれらを理解するための足掛かりとなる非常に重要な知見が得られた。本研究にて引き続き達成目標とする「金属硫化物クラスター触媒の創出」は、基礎および応用の両面から科学技術への波及効果は十分にあるという認識を深めた。一方で、計画立案時には予想しなかった数多くの課題が明らかになった。今後は、未だ途中段階にある金属硫化物クラスターの反応性に関してその実態を明らかなものとし、反応機構解明と反応の触媒化に向けて取り組む予定である。また、本さがけ研究を通じて得られた領域内外の研究者・技術者の方々との繋がりを大切にし、継続的なやり取りの中で、本系の理解の深化と実用化に耐え得る金属硫化物触媒材料の創出を実現するべく引き続き研究を進める。

その他

領域会議、各種研究会、および個別の研究打ち合わせ等を通じて、非常に幅広い研究者と関わり、意見交換させて頂く機会が得られたことは自身にとって非常に重要である。領域内外の方々からの数多くのアドバイスと共に、追加支援も含め非常に手厚く御支援を頂くことで、以

前から考えていた本系のアイデアを実行に移すための初期環境を整備することが出来た。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. **Takeshi Matsumoto**, Risa Yamamoto, Masanori Wakizaka, Akinobu Nakada, Ho-Chol Chang, Molecular Insights into the Ligand-Based Six-Proton and -Electron Transfer Processes Between Tris-*ortho*-Phenylenediamines and Tris-*ortho*-Benzoquinodiiimines, *Chemistry-A European Journal*, **2020**, *26*, 9609–9619. (Hot Paper に採択)
2. **Takeshi Matsumoto**, Daiki Uchijo, Takuji Koike, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang, Direct Photochemical C–H Carboxylation of Aromatic Diamines with CO₂ under Electron-Donor- and Base-Free Conditions, *Scientific Report*, **2018**, *8*, 14623. (日経産業新聞に掲載(2019年2月14日))
3. **Takeshi Matsumoto**, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang, Tuning Electron Acceptability of the [Mo₆S₈] Cluster Core by Decorating with Methyl Groups on Face-Bridging μ_3 -Sulfides, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2018**, 3900–3904. (Front Cover に採択)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 学会発表(口頭発表)

松本 剛, 栗原 和人, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 横井 俊之, 張 浩徹, “金属硫化物クラスターを用いたメタンからメタノールへの変換反応”, 第49回石油・石油化学討論会, 山形大会, 2019年10月31日.

2. 学会発表(口頭発表)

栗原 和人, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 横井 俊之, 張 浩徹, **松本 剛**, “六族金属硫化物クラスターによるメタン酸化反応”, 錯体化学会第69回討論会, 2019年9月23日.

3. 招待講演

松本 剛, “酸化還元活性非貴金属錯体を鍵とする化学エネルギー変換の開拓”, 東北大学多元物質科学研究所 PHYM 若手フォーラム, 2018年, 11月, 19日.

4. 招待講演

Takeshi Matsumoto, “Photochemical Hydrogen Evolution Assisted by Nonprecious Metal Complexes Bearing Redox-active Ligands”, International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018 (ICPAC2018), 2018年3月10日.

5. 学会発表(口頭発表)

Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang, “Stepwise Enhancement of the Electron Acceptability of [Mo₆S₈(PEt₃)₆] by Methylation of Face-Bridging μ_3 -Sulfides”, 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry 2018 (ISNSC10), 2018年7月9日.