



Title	ZnOに吸着したMo(CO) ₆ の赤外吸収スペクトルおよびオレフィンメタセシス反応に対する触媒作用
Author(s)	翟, 羽伸; Zhai, Yushen; 田中, 虔一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 107, 83-93
Issue Date	1982-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41709
Type	departmental bulletin paper
File Information	107_83-94.pdf



ZnO に吸着した Mo (CO)₆ の赤外吸収スペクトルおよび オレフィン メタセシス反応に対する触媒作用

翟 羽 伸* 田中 虔一** 青村 和夫**
(昭和 56 年 9 月 30 日受理)

I. R. Spectroscopic Study of Adsorbed Mo (CO)₆ on ZnO and Catalytic Activity for Olefin Metathesis

Yushen Zhai, Ken-ichi Tanaka and Kazuo Aomura
(Received September 30, 1981)

Abstract

Adsorption of Molybdenum hexa-carbonyl on ZnO and its catalysis were studied. It was found that molybdenum carbonyl adsorbed on ZnO have no catalytic activity for the olefin metathesis reaction but an addition of a trace amount of oxygen enhances the catalytic activity for metathesis of propene. By comparing the catalytic activity of the adsorbed carbonyls which were oxidized by oxygen and by surface hydroxide, it was concluded that oxygen is required not only for oxidation of molybdenum carbonyls but for the initiation steps of metathesis reaction. I. R. spectra of adsorbed carbonyl on oxidized ZnO gave an unusual absorption at 1480cm^{-1} , which may be responsible to a species being sensitive to U. V. illumination and replaceable with ambient ^{13}CO .

1. 緒 言

Mo (CO)₆ を気相から酸化物担体に吸着させた触媒がメタセシス反応に活性であることが 1964 年 Banks と Baily によって報告され¹⁾、特に、Mo (CO)₆ · γ-Al₂O₃ 系触媒がオレフィンメタセシス反応に大きな活性を示すことが発見されてから、これについての研究は一層活発になり²⁾³⁾⁴⁾ 活性種について多くの仮説が提唱されてきた。初めに Mo (CO)₆ の分解中間体である Mo (CO)₃ (ads), Mo (CO)₃ Pr₃ などが活性種として提唱されたが⁵⁾、Burwell 等が酸素の添加に非常に敏感であることを発見して以来、Mo (CO)₂O₂ さらに Mo (σ-O₂) がメタセシス反応を起こす活性種であると報告されている⁶⁾⁷⁾。これまで研究されていない ZnO を用い、吸着 Mo (CO)₆ の分解特性を調べ Al₂O₃ に比し明確であることを見出したので、ZnO 上に吸着した Mo (CO)₆ の状態、熱分解反応特性、酸素添加の影響および Mo の酸化数の変化について調べた。Mo (CO)₆/ZnO 触媒はプロピレンメタセシス反応に対する活性が酸素添加しないかぎり示さないことを見出した。また、酸素処理した ZnO 表面上に吸着 Mo (CO)₆ の I. R. スペクトルを測定することにより酸素処理しない場合と異なることを見つけた。

* 研修生 (中国北京化学研究院)

** 共通講座 (化学系) 工業分析化学第二講座

2. 実 験

試 薬

ZnO：市販高純度 ZnO の粉末，関東化学製，純度 99.3%以上である。

Mo(CO)₆：Aldrich Chemical Company Inc. 製の Mo(CO)₆ の粉末結晶を反応管の近くに取りつけたコック付枝管に入れておき，必要に応じて室温で昇華してくる Mo(CO)₆ を使用した。(mp=150°C, MW=464)。

昇温脱離実験：吸着 Mo(CO)₆ の熱分解反応を調べる昇温脱離実験は試料を 8~10°C/min の速度で昇温し，脱離してくるガスを四

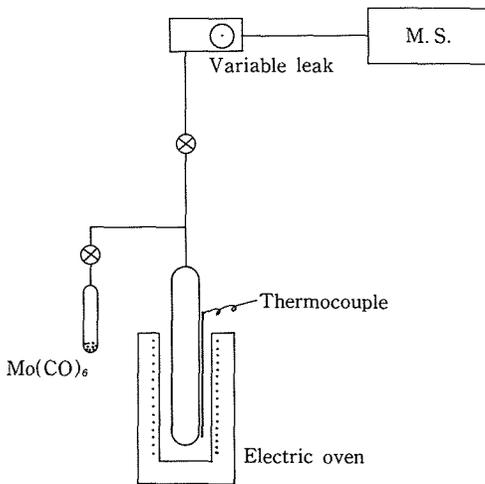


Fig. 1-1 Apparatus of thermal desorption.

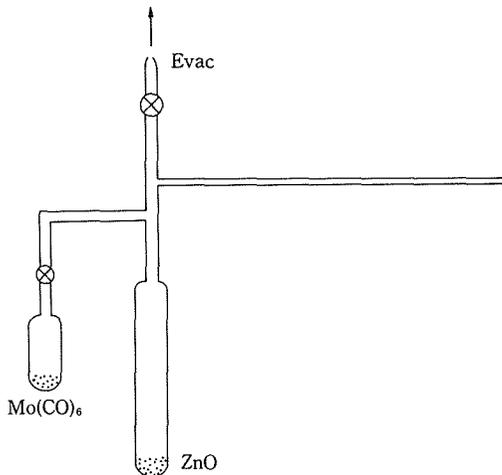


Fig. 1-3 Sample preparation system for ESR.

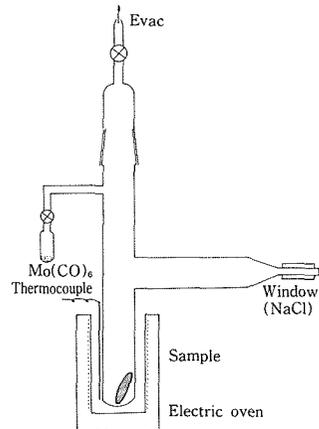
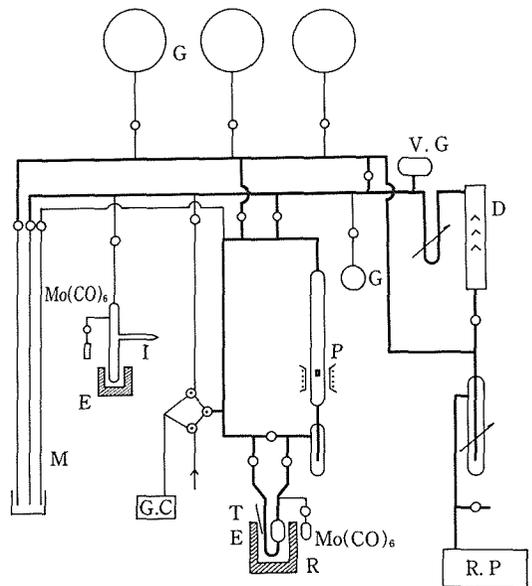


Fig. 1-2 Infrared spectroscopic cell



- G: gas holder
- R: reactor
- T: thermocouple
- E: electric furnace
- M: manometer
- P: circulation pump
- G. C: gas chromatograph
- D: diffusion pump
- R. P: rotary pump
- V. C: vacuum gauge

Fig. 1-4 Closed circulation system.

重極型質量分析計に直接導入し連続的に測定した (Fig 1-1)。

赤外吸収スペクトルの測定 赤外スペクトル用の真空セル中に ZnO 粉末を圧縮成型した薄片を入れ、これを赤外セル中で 450°C 排気後、Mo (CO)₆ の蒸気をふれさせ吸着させた (Fig 1-2)。実験条件に応じ赤外セル中で試料を処理し赤外分光光度計 (日立 260-10 型) によりスペクトルを測定した。

ESR スペクトルの測定：必要に応じて処理した試料を真空中で ESR 測定管に移し、Varian E-3 型電子スピン共鳴装置によって測定した (Fig 1-3)。

XPS スペクトルの測定：吸着 Mo (CO)₆ の XPS スペクトルを調べる場合、ZnO 粉末を金の網の付いた Ni ホルダー上に押しつけ、これを 450°C で 2 時間排気処理した後、室温で Mo (CO)₆ の蒸気をふれさせたものを試料として用いた。AlK α を使い、試料の C_{1s} 電子を基準として Mo の 3d_{5/2} および 3d_{3/2} の位置を補正した。

メタセシス反応に対する触媒活性の測定：通常の循環装置 (Fig 1-4, 全体積 200 ml) を使い、反応管に 0.2 g の ZnO を入れ、これを 450°C、2 時間排気した後、室温とし反応管の近くにあらかじめ取り付けある枝管から Mo (CO)₆ の蒸気を導入し、45 分間吸着させた後、これを所定の条件で処理し反応に用いた。約 17~20 mm³/g のプロピレン (97.6 vol%) を循環系に導入し室温で行なった。反応ガスの分析は循環系に直結したガスマトグラフィー (FID, キャリアガス N₂ = 70 ml/min, 分析カラム VZ-10, カラム温度 60°C) によって行なった、メタセシス反応はプロピレン中に含まれているプロパンを内部標準とし求めたエチレンの測定値からプロピレンの転化率を計算した。

3. 結果と考察

3. 1 ZnO 上の Mo (CO)₆ 吸着とその熱分解反応

450°C で 2 時間排気処理した ZnO 上に Mo (CO)₆ の蒸気を室温で吸着させ、試料を作った。この試料を昇温し、熱分解により脱離してくるガスを測ることによって吸着モリブデンカルボニルの熱分解反応特性を調べた。脱離してくるガスとして CO と H₂ が質量分析計で検出された。昇温脱離曲線を Fig 2-1 に示す。約 65°C に二つの CO 脱離ピークが現われ、また、高温側の CO 脱離に伴って H₂ が発生する。このことから、吸着 Mo (CO)₆ の熱分解反応は低温側と高温側の二つのプロセスからなりたつことがわかる。熱分解過程で脱離してくるガスの圧力をピラニゲージを使って調べたところ、この段階的な熱分解反応と対応し、Fig 2-2 に示すような曲線を得た。低温域と

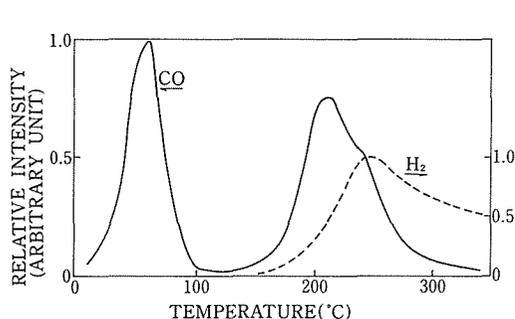


Fig. 2-1 Thermal desorption spectrum of Mo (CO)₆//ZnO.

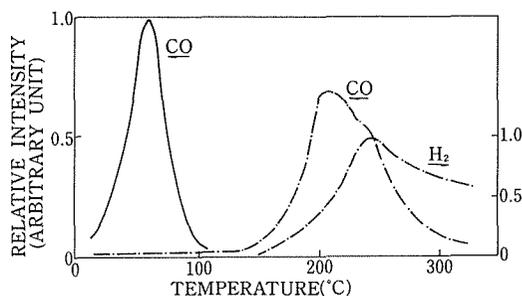


Fig. 2-2 Two stages thermal desorption experiments

—— 1st run upto 100°C
- - - - repeated run from r.t.

高温域での分解反応によって脱離してくるガス（主としてCO）の量はほぼ等しいと認められる。一方、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ は空气中で熱すると、 150°C で分解し始め、 Mo の金属鏡を与えるが、 ZnO 上に吸着させた場合はそれより低温で分解し始めるが、 150°C で $\text{Mo}(\text{CO})_3$ の状態に安定に存在するといえる。また、 Al_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 上に吸着させた場合も低温で分解することが知られていることから、 ZnO も Al_2O_3 および $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と同様に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 分解反応の触媒といえる。 ZnO 上に吸着した $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の昇温脱離曲線を Al_2O_3 の場合と比較すると、二つのCO脱離ピークはともにより低い温度で現われることを除いて、ほとんど同じである。したがって $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合と同様に考えられる⁹⁾ すなわち、低温側でのCO脱離によって、吸着したモリブデンカルボニルは $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{ads})$ になり、高温側のCO脱離に伴って Mo が ZnO に残っているOH基によって酸化され、水素を生成すると推定できる。但し 450°C 排気した ZnO の赤外スペクトルでは赤外活性なOH基があまり多くないが、赤外不活性なOHの存在が知られている。

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ 試料を 110°C まで昇温した後、室温に戻し、再び昇温脱離を行なった結果、Fig 2-3の脱離曲線を得た。低温側のピークは完全に消えるが、高温側のピークはほとんど変化しないことから、 110°C までの排気によって生成した $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{ads})$ は 150°C まで安定に存在することがわかる。

昇温脱離過程における吸着 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の Mo の酸化数の変化を知るためにXPSを用いて調べた(Fig 2-4)。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を吸着した ZnO 試料は 227.6 eV および 230.7 eV に二つのピークを与え、これらは0価 $\text{Mo} 3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ の電子である⁹⁾¹⁰⁾ 100°C で排気処理した試料では $\text{Mo} 3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ のピークのシフトは認められないが、 200°C 以上で排気処理した試料で高エネルギー側へシフトしたピークが見いだされた。同時にサンプルホルダーのNi表面に吸着した $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を調べて見ると、 400°C で排気処理してもFig 2-4の点線に示すように高エネルギー側へのシフトは認められなかった。この結果は昇温脱離実験で 150°C 以上になると、CO脱離に伴って、水素が発生し Mo が ZnO 上のOH基によって酸化されたという結果と一致している。

著者らは $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の熱分解特性を比較し、高温側でCOを失うことによって生ずる $\text{Mo}(\text{CO})_2$ や $\text{Mo}(\text{CO})$ が大きな反応性をもつため、その近くに酸

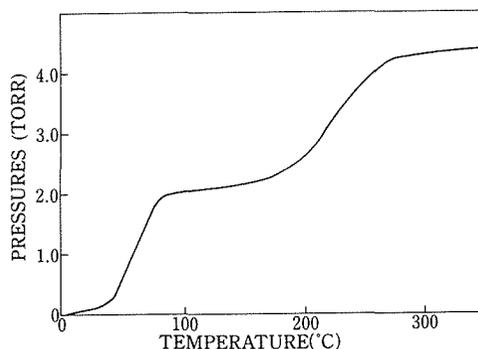


Fig. 2-3 Pressure increase as thermal decomposition of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$.

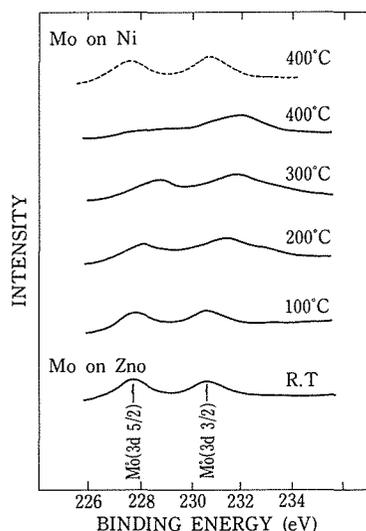


Fig. 2-4 XPS spectra of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ treated at various temperatures
 — $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$
 dotted line indicates spectrum of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbed on Ni-holder.

化活性を示す OH 基があると、これと反応し、水素を生成すると考え、表面 OH による酸化によって高温側の CO 脱離過程が誘発されたものではないと推定した。¹⁾ 本実験で観察された Mo (CO)₆/ZnO の高温側の熱分解反応特性もその推定を支持し、高温側の CO 脱離ピークに肩が現われていることから、この CO 脱離ピークは二つの過程によるものであると考えられる。すなわち、Mo (CO)₆ が加熱されて CO を脱離する過程とそれによって生成した Mo (CO)₂ や Mo (CO) が OH 基によって酸化されて CO を脱離する過程である。ここで Mo (CO)₆ の分解反応は後者あるいは OH による酸化反応に先だって進行するものといえる。

450°C で処理した ZnO 上に室温で Mo (CO)₆ の蒸気を吸着させた試料を IR で調べる場合、一般にカルボニルの幅広い吸収が現われる。しかし吸着量が少なくなると、吸着種間の相互作用がなくなりシャープな吸収スペクトルが得られることを見出した。このことから、幅広い吸収は Mo (CO)₆ の吸着量がわりあい多いため、若干の吸収が重なったものであることがわかる。

吸着量を少しずつ変えたときの赤外吸収スペクトルの変化を調べるため、本実験では二つの方法を用いた。一つは Mo (CO)₆ を冷し、Mo (CO)₆ の蒸気圧を低下させ吸着速度を小さくする方法 (Fig 2-5)、もう一つは少量の不活性ガスキセノンの共存下で Mo (CO)₆ を吸着させる方法である (Fig 2-6)。

Fig 2-5 および Fig 2-6 に示すように吸着モリブデンカルボニルは 1500 cm⁻¹~2200 cm⁻¹ の広い範囲に吸収を与えるが、吸着時間が長くなるにつれて、すなわち、吸着量の増加に伴ってそれぞれのスペクトルの伸び方は異なることを見出された。これまでの文献では Mo (CO)₆ の末端カルボニル基にもとづく赤外吸収は 2000 cm⁻¹ または 1992 cm⁻¹ に現われると報告されている。¹²⁾ 測定されたスペクトルの結果はモリブデンカルボニルが単に Mo (CO)₆ としての吸着ではなく、種々の型で吸着することを示唆している。

これらの吸収がカルボニル基にもとづくものであることを¹³C¹⁸O を使って証明した。赤外セル中

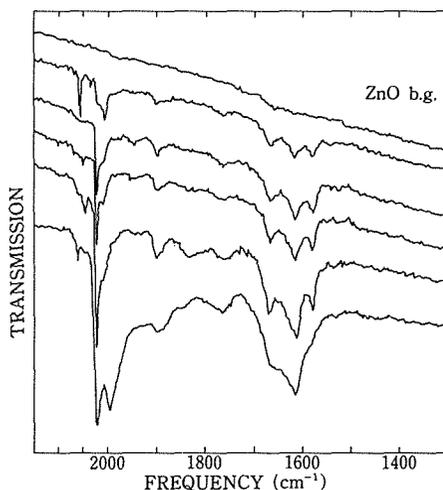


Fig. 2-5 I.R. spectrum of Mo (CO)₆ adsorption on ZnO. Adsorption amount was controlled by cooling Mo (CO)₆ holder.

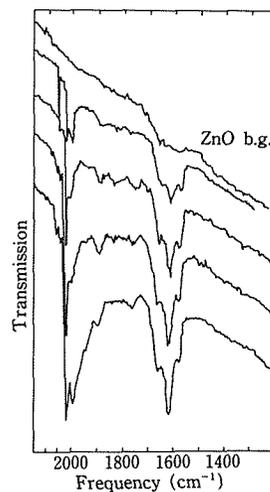


Fig. 2-6 I.R. spectrum of Mo (CO)₆ adsorption on ZnO. Adsorption was performed in the presence of Xe gas.

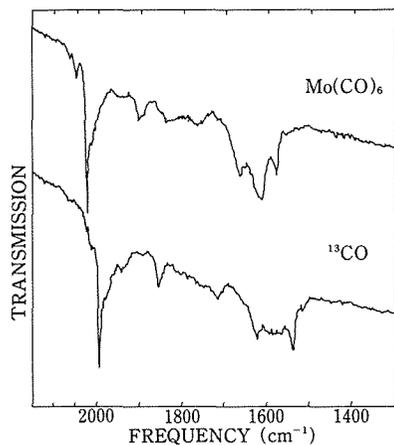


Fig. 2-7 Isotope shift of adsorbed carbonyl by ^{13}CO

の吸着 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 試料上に少量の ^{13}CO を導入すると、Fig 2-7 に示すように吸着位置が低波数へシフトし、このシフトの大きさは $40\sim 50\text{ cm}^{-1}$ くらいである。例えば、 1900 cm^{-1} の吸収は ^{13}CO を導入すると、 42 cm^{-1} シフトし、 1848 cm^{-1} になり、同位元素シフトの計算値と一致した。したがってこれらの吸収はカルボニル基の振動による吸収と確められた。

つぎに、昇温脱離曲線と対応させながら吸着状態の変化を赤外スペクトルで調べた。Fig 2-8 に示すように排気温度の上昇に伴って 2000 cm^{-1} 、 1990 cm^{-1} の吸収は次第に減少し、 280°C 以上で排気するとカルボニルの吸収はすべて消失した。 80°C で排気した試料に CO を導入し、IR スペクトルを調べたところ、 2000 cm^{-1} 、 1990 cm^{-1} および 1800 cm^{-1} の吸収は伸びるが、 1900 cm^{-1} の吸収はなくなった。室温で排気すると、もとのスペクトルにもどることから (Fig 2-9) 1800 cm^{-1} の吸収は CO 配位数がより飽和なモリブデンカルボニルの吸収であり、 1900 cm^{-1} の吸収は昇温排気によって CO を脱離し生成したより不飽和モリブデンカルボニルの吸収であると考えられる。

3. 2 プロピレンメタセシス反応に対する $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ の活性についての考察

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ がオレフィンのメタセシス反応に対し有効な触媒であることが知られており、特に、各熱処理によって触媒活性が違うことが報告されている。本実験では ZnO 上に吸着したモリブデンカルボニルを室温、 100°C 、 300°C で排気処理しプロピレンメタセシス反応に対する活性を調べた。Fig 3-1 に示すようにいずれも非常に低い活性しか示さない、しかし反応途中で $2\sim 3\text{ Torr}$ の酸素を加えると活性が著しく増加することを見出した。 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ を室温および 100°C で排気処理した後、プロピレンを導入する前に 4 Torr の酸素に触れさせ排気した場合も高い活性を示すことを見出した (Fig 3-2)。

また、反応途中で 2 Torr の酸素を導入し、反応活性が現われた後、つづいて酸素を添加しても、メタセシス反応活性に影響がないことを見出した (Fig 3-3)。すなわち、少量の酸素添加で Mo

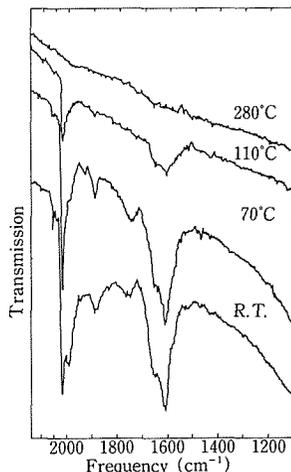


Fig. 2-8 I.R. spectra of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ evacuated at various temperatures.

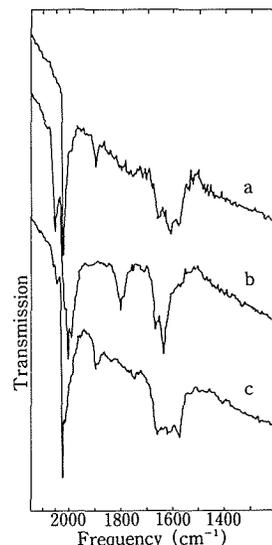


Fig. 2-9 Change of I.R. spectrum of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ by evacuation and addition of CO .

- a: evacuated at 80°C
- b: addition of CO
- c: evacuated at room temp.

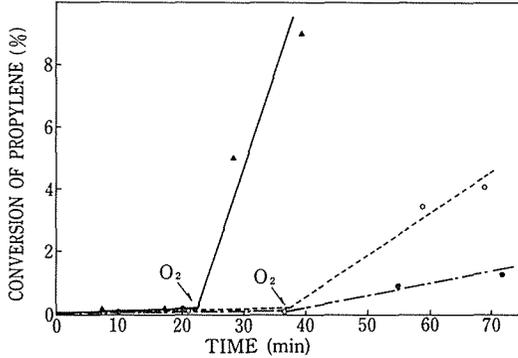


Fig. 3-1 Effect of oxygen on metathesis reaction of propene on Mo (CO)₆/ZnO evacuated at various temperatures.

..... evacuated at r.t.
 — evacuated at 100°C.
 - · - · - evacuated at 300°C.

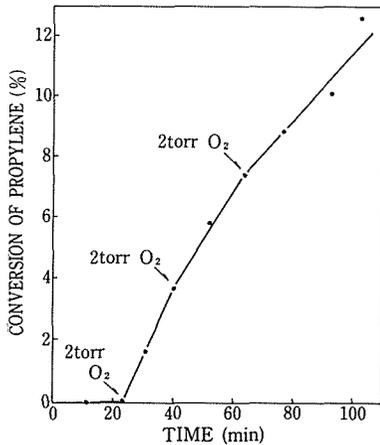


Fig. 3-3 Additional oxygen effect on olefin metathesis on Mo (CO)₆/ZnO.

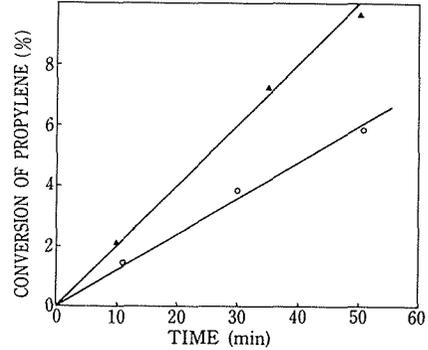


Fig. 3-2 Catalytic Activity of oxygen preadded Mo (CO)₆/ZnO for metathesis reaction.

○ : Mo (CO)₆/ZnO evacuated at r.t.
 ▲ : Mo (CO)₆/ZnO evacuated at 100°C.

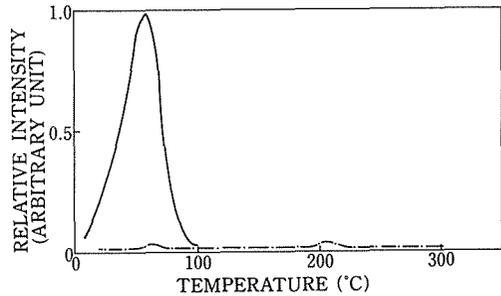


Fig. 3-4 Effect of O₂ on thermal desorption spectrum of Mo(CO)₆/ZnO.

— desorption spectrum up to 100°C
 - · - · - desorption spectrum of the sample which was heated up to 100°C and was followed by contact with O₂ at r.t.

(CO)₆/ZnO のメタセシス反応活性は十分活性化されてしまうことがわかる。

Mo (CO)₆ の吸着状態が酸素の添加によってどのように変化するかを赤外スペクトルで調べた。110°C で排気した Mo (CO)₆/ZnO に酸素を導入した試料の昇温離曲線では高温側の CO 脱離ピークは完全に消えた (Fig 3-4)。添加した気相酸素を分析して見ると、酸素中に多量の CO が検出された。したがって、酸素の添加は吸着モリブデンカルボニルの分解を促進し、ほとんどの CO が脱離したといえる。また、IR スペクトルの測定結果でも 100°C で排気した試料では酸素を導入するとカルボニルに特有な吸収はなくなる (Fig 3-5)。

室温で排気した Mo (CO)₆/ZnO 試料に酸素を導入した場合も、気相中に多量の CO が検出されるが、この場合は少し高温側 (100°C, 280°C) にシフトした小さな CO 脱離ピークが現われる (Fig 3-6)。これに対応し酸素の添加による IR スペクトルの変化は Fig 3-7 に示され、酸素の添加によってカルボニルにもとづく吸収が減少し、室温で排気するとさらに減っていく。

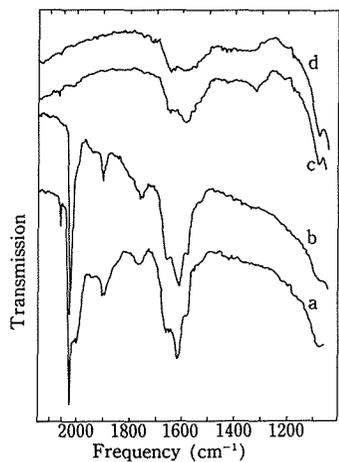


Fig. 3-5 I.R. spectra of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ contacted with O_2 .

- a: $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$
- b: evacuated at 100°C
- c: O_2 added
- d: followed by evacuation at r.t.

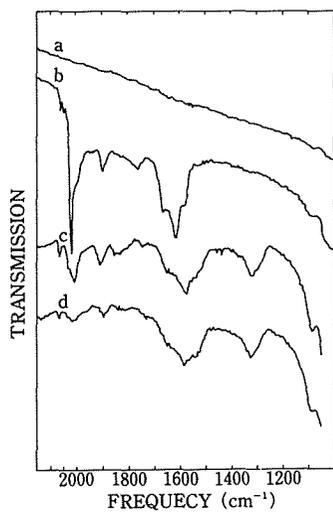


Fig. 3-7 Changes of I.R. spectrum of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ by addition of O_2

- a: ZnO
- b: $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$
- c: O_2 introduced at r.t.
- d: evacuated at r.t.

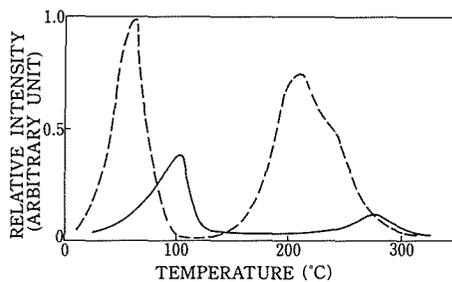


Fig. 3-6 Thermal desorption spectra of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ and that contacted with O_2

- sample contacted with no oxygen
- sample contacted with O_2 at r.t.

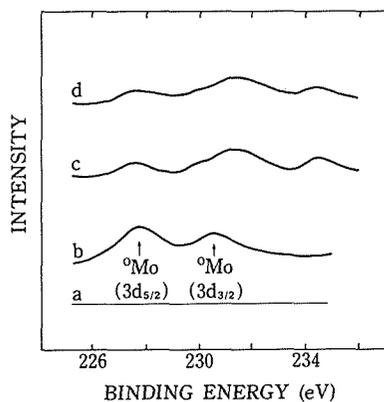


Fig. 3-8 Changes of XPS spectrum of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$

- a: ZnO
- b: $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ at r.t.
- c: O_2 introduced
- d: CO introduced

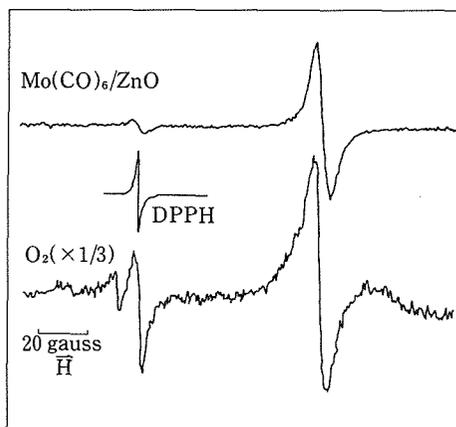


Fig. 3-9 ESR spectrum of $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ZnO}$ before and after O_2 addition.

酸素の添加により吸着 Mo (CO)₆ の酸化数が変化するか否かを XPS で調べた。Fig 3-8 に示すように 0 價の Mo 3d_{5/2}, 3d_{3/2} にもとづく 227.6 eV および 230.7 eV のシグナルは酸素導入によって小さくなるとともに 231.5 eV と 235.2 eV の新しいスペクトルが現われた。これらの結合エネルギーの高エネルギー側へのシフトは Mo が酸化されたことを示している。また、この酸化された試料に CO を導入しても XPS スペクトルは変化しない。一方、酸素を導入した試料を ESR で調べたところ Mo⁵⁺ のシグナルが現われ (Fig 3-9), XPS の Binding energy のシフトと比較し Mo⁵⁺ および Mo⁶⁺ が生成したものと考えられる⁹⁾¹⁰⁾ これらの結果から ZnO 上に吸着した Mo (CO)₆ は酸素の添加によって分解されるだけでなく、それと同時に Mo が酸化されていることが確かめられた。

先に述べたように、Mo (CO)₆/ZnO を 200°C 以上で加熱処理すると酸素が存在しなくても、Mo は酸化されるが、メタセシス反応活性は現われなかった。Mo (CO)₆/ZnO は酸素添加しないうちでメタセシス反応に対する活性を示さないことから、酸素の添加は単に Mo を酸化するだけではなく、メタセシス反応にとって必要であると考えられる。

3.3 酸素処理した ZnO 上に Mo (CO)₆ の吸着

Mo (CO)₆ を吸着させる前に、ZnO を酸素に触れさせ排気した後、Mo (CO)₆ を吸着させた試料の IR スペクトルは酸素処理しない場合と異なることを見出した。少量の Mo (CO)₆ 吸着スペクトルを得るために、Xe のガスの共存下で Mo (CO)₆ の吸着を行なった。Fig 4-1 は吸着時間を変えることによる吸着 Mo (CO)₆ の IR スペクトルの変化の様子を示したものである。吸着カルボニルの ¹²CO が気相の ¹³CO によって置換されることによる IR スペクトルの変化を Fig 4-2 に示した。¹³CO を導入するとカルボニル基にもとづく吸収が低波数側へシフトする。この場合、各吸収のシフトする速さが異なることを見つけた。例えば、Fig 4-2 に ¹³CO の導入 1 分後 1875 cm⁻¹ の吸収はあまりシフトしないうちにその隣の 1835 cm⁻¹ の吸収と 1480 cm⁻¹ の吸収は約半分くらいシフトしている。¹³CO を導入し 30 分後に再びその試料に ¹²CO を導入すると、スペクトルは完全に元のスペクトルに戻った。

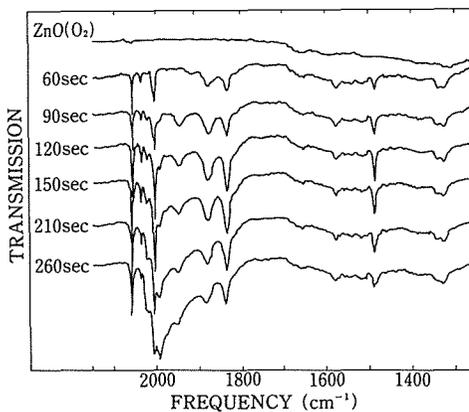


Fig. 4-1 I.R. spectrum of Mo(CO)₆ adsorbed on O₂ pretreated ZnO.

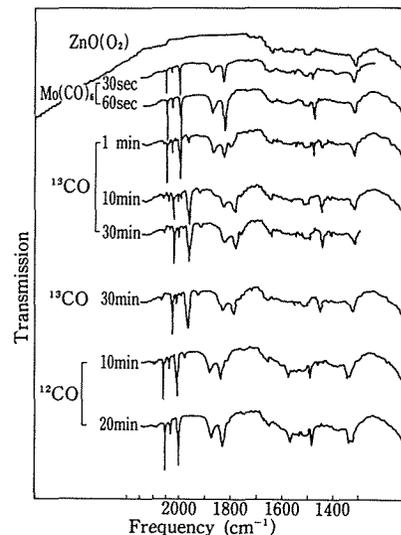


Fig. 4-2 Isotope shift of adsorbed carbonyl by ¹³CO

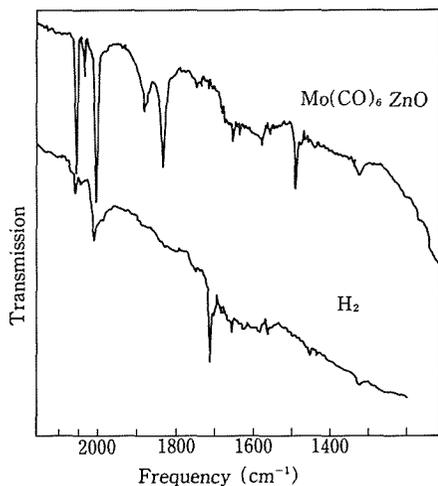


Fig. 4-3 Effect of H₂ on I.R. spectrum of Mo(CO)₆/ZnO.

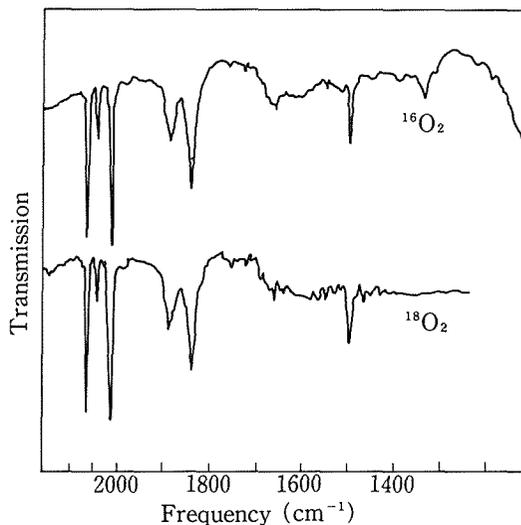


Fig. 4-4 Effect of ¹⁶O₂ and ¹⁸O₂ pre-treatment of ZnO on I.R. spectrum of Mo(CO)₆ on it.

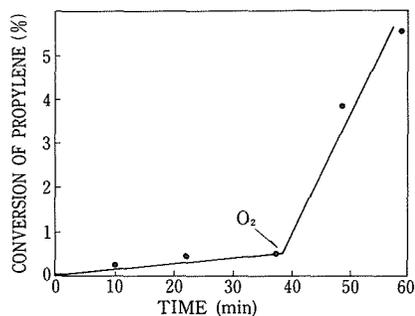


Fig. 4-5 Effect of O₂ on metathesis reaction on Mo(CO)₆/ZnO prepared by oxygen pre-treated ZnO.

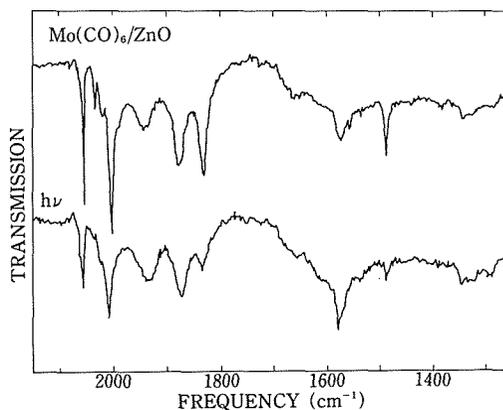


Fig. 4-6 Changes of I.R. spectrum of molybdenum carbonyls adsorbed on ZnO by U.V. illumination

酸素処理した ZnO 上に吸着した Mo(CO)₆ 試料に H₂ の導入によって IR スペクトルの変化を Fig 4-3 に示した。H₂ の添加によってカルボニルの吸収が減り、1875 cm⁻¹、1835 cm⁻¹ および 1480 cm⁻¹ の吸収は完全になくなったことがわかる。

¹⁸O₂ で処理した ZnO 上に吸着した Mo(CO)₆ の IR スペクトルに ¹⁶O₂ の場合との違いは認められなかった (Fig 4-4)。

酸素処理した ZnO 上に Mo(CO)₆ を吸着させた触媒のプロピレンのメタセンス反応に対する活性について調べると、Fig 4-5 に示すように少量の酸素の添加によって活性が著しく増大する。酸素に触れさせない ZnO 上に Mo(CO)₆ を吸着させた触媒とは活性の差異が認められなかった。

興味ある点は酸素処理した ZnO 上に Mo(CO)₆ を少量吸着させたときのみ 1480 cm⁻¹ の新しい吸収が出てくることである。いままでもこのような低波数のカルボニル基の吸収は報告されていない。

先に述べたように 1480 cm⁻¹ と 1835 cm⁻¹ の吸収は CO アイソトープの置換速度が他の吸収より速いこと、また、紫外線を 1 分間照射すると、この二つの吸収は著しく減少することを見出した (Fig 4-6)。これまで報告されている金属カルボニルの赤外吸収について、ブリジカルボニル基の生成によって赤外吸収は大体 1800 cm⁻¹ くらいまで低波数側へシフトするが、このように大きなシフトを示す 1480 cm⁻¹ の吸収は特別な状態のカルボニル基にもとづく吸収と考えられる。数坂等¹³⁾は Al₂O₃ 上に吸着した Mo (CO)₆ の CO が Al³⁺ との相互作用によって 1680 cm⁻¹、また、ブリジ CO が Al³⁺ と結合し 1590 cm⁻¹ にシフトすると報告している。本研究で見つけた 1480 cm⁻¹ の吸収はそれよりさらに約 100 cm⁻¹ 低く、このことは C と O の結合が非常にゆるんでいることを示しており、今後つづいて研究するつもりである。

References

- 1) Banks. R. L; Bailey. G. C; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop 3,170 (1964)
- 2) L. Burwell, A. Brenner; J. Molecular. Catalysis, 1 (1975/76) 77
- 3) A. Brenner; L. Burwell; J. Catal. 52. 364. (1978).
- 4) 数坂; R. F. Howe; 触媒 21. 333 (1979).
- 5) E. S. Davis; D. A. Whan; C. Kemball; J. Catal. 24. 272 (1972).
- 6) A. Brenner; L. Burwell; J. Catal. 52. 364 (1978)
- 7) A. Brenner; L. Burwell; J. Catal. 52. 364 (1978)
- 8) A. Brenner; D. H. Hucul; 3rd. Intentional Conf. of Molybdenum V-A (1979).
- 9) A. Cimino; B. A. De Angells; J. Catal. 36. 11 (1975).
- 10) T. L. Barr; J. Phys. Chem. 82. 1801 (1978).
- 11) 翟; 田中; 青村; 日化 4504 (1981).
- 12) M. A. Grabam; M. Poliakoff; J. J. Turner; J. Chem. Soc; (A). 2939 (1971).
- 13) A. Kazusaka. R. F. Howe; J. Molecular Catalysis 9. 199 (1980).