

カルボン酸を用いたアミンの *N*-アルキル化を促進する複合金属触媒の XANES 解析

XANES Analysis of Multimetallic Catalysts for *N*-Alkylation of Amines with Carboxylic Acids

水垣 共雄^a, 満留 敬人^a, 山口 渉^a, 平井 雄一郎^b, 中谷 哲^b, 福住 謙亨^b
Tomoo Mizugaki^a, Takato Mitsudome^a, Sho Yamaguchi^a,
Yuichiro Hirai^b, Tetsu Nakatani^b, Noriyuki Fukuzumi^b

^a 大阪大学大学院基礎工学研究科, ^b 株式会社ダイセル
^aOsaka University, ^bDaicel Corporation

カルボン酸を用いたアミンの *N*-アルキル化に高活性・高選択性を示す Pt-Mo 触媒の開発を行った。酸化アルミニウムを担体として白金とモリブデンを共含浸法により担持した Pt-Mo/Al₂O₃ 触媒では、反応後の Mo 酸化物種は 6 価からおおよそ 2 価へ還元されていることがわかった。一方、Pt 以外の貴金属では、Ru を用いると Mo 種の還元は 4 価程度となることが XANES 測定から明らかとなった。

キーワード：XANES、モリブデン酸化物、白金ナノ粒子、*N*-アルキル化

背景と研究目的：

我々の研究グループでは、バイオマス由来化合物の脱酸素化による有用化成品の合成を目的として、高機能固体触媒の開発を行っている [1-4]。酸素含有量の高いバイオマス由来化合物の選択的な脱酸素化は、化石資源の選択酸化による含酸素化合物合成とは逆のアプローチであり、これからの循環型の社会実現に向けた重要な反応と言える。これまで各種のカルボン酸誘導体の反応に対して Pt-Mo 系触媒が優れた活性を示すことを見出してきた[5]。本研究では、カルボン酸を用いたアミンの *N*-アルキル化反応に着目した。*N*-アルキルアミンは医薬品、染料、ファインケミカル等に用いられる重要な物質である。3 級アミンの合成法として 2 級アミンの *N*-アルキル化がある。これまでにアルデヒドやケトンをアルキル化剤とした反応が開発されてきた。しかしながらこれらは反応性が高くアルドール縮合のような副反応を起こす恐れがある。カルボン酸は安価でバイオマスに多く含まれる化合物であるため、カルボン酸をアルキル化剤として用いることでバイオリファイナリーに貢献できる。しかしながら、アルデヒドやケトン等のカルボニル化合物の中でもと比べて反応性が低く、さらにはその酸性によって金属種のリーチングが起きやすいためカルボン酸を用いた反応は困難である。

我々は、Pt-Mo 系触媒を用いてカルボン酸を用いたアミンの *N*-アルキル化反応に着目した。種々の担体を用いて反応が進行することを見出しており、酸化アルミニウム (γ -Al₂O₃) を担体とする効率的に反応が進行することがわかった。Pt は H₂ の活性化に寄与すると考えられたため、H₂ の活性化能をもつ種々の貴金属 (Rh, Ru, Pd) を用いた触媒を調製して反応を行ったが、Pt のみが選択的に *N*-アルキルアミンを与えた。これらの結果は、脱酸素能をもつ Mo 活性種の構造、電子状態が異なると示唆されることから、本申請課題では、Al₂O₃ 固定化 M-Mo 触媒 (M: Pt, Rh, Ru and Pd) において、還元反応前後の Mo 種の構造、電子状態に関する情報を得るために蛍光法 Mo K 殻 XANES 測定を行った。

実験：

M-Mo/Al₂O₃ 触媒(M: Pt, Rh, Ru and Pd)は、貴金属塩とモリブデン塩の混合物水溶液を用いた含浸法により調製し、空気中で焼成処理を行った。Mo K 吸収端 Quick XAFS 測定は、Spring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 を使用した。XAFS 測定に際して分光結晶には Si(311)を用い、19 素子 SSD 検出器を用いた蛍光法測定を行った。XAFS 測定用の参照用試料は、直径 10 mm のディスク状に成型し透過法にて測定を行った。水素化脱酸素反応はテフロン内筒を有するステンレス製

オートクレーブ中で、水素圧 1 MPa、180 °Cで行った。反応後の触媒はグローブボックス中、アルゴンガス雰囲気下でディスク状に成型・密閉し、不活性ガス雰囲気を保持して測定を行った。データ解析は Demeter 0.9.26 を使用した。

結果および考察：

M-Mo/Al₂O₃触媒 (fresh: 還元反応前、used: 反応後) とリファレンス化合物のMo K殻XANES測定を行った結果をFig.1に示す。Mo⁶⁺のリファレンス化合物である MoO₃のMo K殻のXANES スペクトルでは、吸収端付近の19997 eVに特徴的なプリエッジピークが見られる。反応前の触媒である M-Mo/Al₂O₃触媒 (M-Mo/Al₂O₃_fresh) では、Pt、Rh、Ru、およびPdで吸収端のスペクトルはほぼ同じであり、MoO₃とよく似たプリエッジピーク (19997eV付近) をもつ吸収スペクトルが得られた (図1-a)。貴金属種の種類によらずMo種は担体上で6価のMo酸化物として固定化されていると考えられる。

一方、水素加圧下での反応後の触媒について、同様にXANESスペクトルを測定すると、いずれの触媒においても明らかなスペクトルの変化が確認された。すなわち、fresh触媒で見られたプリエッジピークの強度は大きく減少し、なだらかなショルダーピークへと変化した (図1-b)。また、吸収端位置は4価のMoO₂と2価のMo₂Cの間はまだ低エネルギー側へシフトした (図1-b)。特にPt-Mo/Al₂O₃で還元が最も進行し、Ru-Mo/Al₂O₃ではMoO₂に近い酸化数を取っていることが示唆された。Mo⁶⁺種に由来するショルダーピークが残っていることから、Mo⁶⁺の配位構造をとりつつMo種の還元が進行したMoO_xが主に存在していると考えられる。

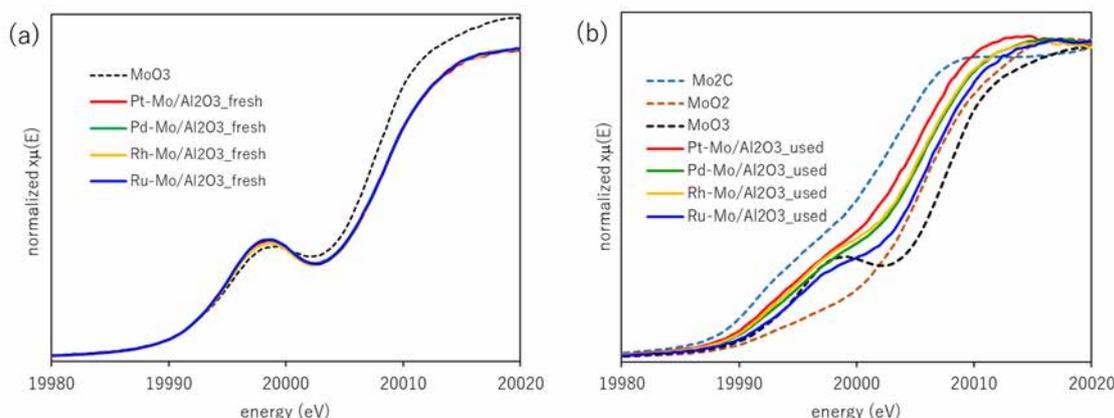


Fig.1 Mo K-edge XANES spectra of (a) M-Mo/Al₂O₃ fresh, (b) M-Mo/Al₂O₃ and reference compounds.

今後の課題：

今回の実験では貴金属側の XAS 測定データが得ることができなかった。今後は、貴金属種の XAS 測定により、XANES スペクトルから貴金属種の還元状態の変化とともに、EXAFS 領域における反応前後の分析を行うことで、Mo 種の局所構造とともに貴金属種との合金化の有無など貴金属側からの局所構造変化と化学状態の変化も併せて明らかにしたい。

参考文献：

- [1] T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem. Rec.*, **19**, 1179–1198 (2019).
- [2] T. Mizugaki, et al., *Sci. Rep.*, **7**, 14007 (2017).
- [3] T. Mizugaki, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 682–685 (2016).
- [4] T. Mizugaki, et al., *Green Chem.* **17**, 5136–5139 (2015).
- [5] K. Sakoda, S. Yamaguchi, T. Mitsudome, T. Mizugaki, *JACS Au*, **2**, 665–672 (2022).