

メソポーラス有機シリカ固定化ルテニウム触媒による アルカン酸化反応の機構解明

Mechanistic Studies on Alkane Oxidation Catalyzed Ruthenium-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica

原 賢二^a, 石戸 信広^a, 前川 佳史^b, 猪飼 正道^b, 稲垣 伸二^b
Kenji Hara^a, Nobuhiro Ishito^a, Yoshifumi Maegawa^b, Masamichi Ikai^b, Shinji Inagaki^b

^a北海道大学, ^b(株)豊田中央研究所
^aHokkaido University, ^bToyota Central R&D Laboratories., Inc.

我々は、ピピリジンで化学修飾した触媒担体にルテニウム錯体を固定化し、アルカン類の C-H 酸化反応への応用を検討している。最近、安価な酸化剤を用いた温和な反応条件下、高収率・高選択性でアダマンタンから 1-アダマンタノールが得られる触媒系を見出した(図 1)。この取り組みの中で、触媒の固定化方法の違いにより、回収後の再利用時に収率・選択性が徐々に低下することがわかった。そこで、本利用課題において触媒機能低下がどのような構造変化によるものかを XAFS(X-ray absorption fine structure)測定により明らかにし、持続的に高い機能を実現する触媒設計指針の獲得を目指した。

キーワード： 高機能材料中間体合成、触媒化学、新規触媒反応場、アルカン酸化、選択酸化、アダマンタノール

背景と研究目的：

CO₂, H₂O, N₂ などの身近に豊富に存在する小分子を化石燃料に代わるエネルギー源や、化成品原料に変換する触媒の開発は、化石資源依存からの脱却を図る人類存亡を賭けた重要な技術課題である。しかし、これらの小分子は安定であり、温和な条件下での化学変換は困難とされている。我々は、これらの反応を常温・常圧で司る酵素の構造や機能に学び、その高度な仕組みのエッセンスを抽出した酵素模倣触媒系の構築を、制御されたナノ空間構造を有するメソポーラス有機シリカ(PMO)[1][2]を利用して挑戦している[3][4]。この取り組みにより、生体触媒の特異な反応活性の本質に迫るとともに、小分子を温和な条件で資源化できる新しい触媒設計の指針を得ようと計画した。

申請者らは近年、自ら開発したピピリジン部位を骨格に有する PMO を用いてルテニウム錯体を固定化すると、安価な NaClO を酸化剤として用いた温和な反応条件下において高収率・高選択性でアダマンタンから 1-アダマンタノールが得られることを最近見出した(図 1)。しかしながら、従来の固定化手法であるグラフト法(メソポーラスシリカ担体上に導入したピピリジンを経た錯

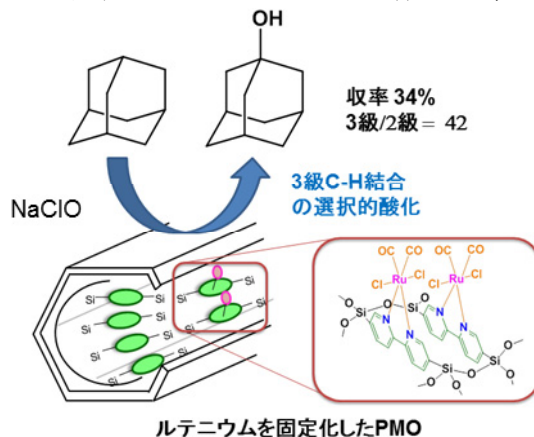


図 1. ルテニウム錯体を固定化したメソポーラス有機シリカを触媒とする
3 級 C-H 結合選択的アダマンタン酸化反応

形成)で調製した場合、触媒の再利用時に収率・選択性が徐々に低下した。触媒機能低下をもたらす構造変化を明らかにすることにより、持続的に高い機能を有する触媒の設計指針が得られると期待される。そこで、本触媒系の XAFS 構造解析により活性・選択性劣化機構を解明しようと計画した。

実験：

種々の条件でルテニウム種を固定化して作製した触媒を測定試料とした。各試料について種々の触媒反応条件下におく前後でスペクトルの比較を行った。Ru-K(22.1 keV, Si(311))の吸収端について、ガスフロー型イオンチャンバー透過法(室温あるいは 30 K)で XAFS 測定(クイックスキャン)を BL14B2 で行った。

結果と考察：

アダマンタン酸化反応の前後における触媒の構造変化を Ru-K 吸収端の XAFS 測定により比較した(図 2)。その結果、PMO 上に Ru 錯体を固定化した触媒(左)とメソポーラスシリカ MCM-41 上に導入したピピリジン基を介して Ru 錯体を固定化した触媒(右)がほぼ同様の XANES スペクトルの変化を示した。また、反応後における EXAFS 振動スペクトルにおいてもこれらの触媒間での大きな差異は観察されなかった(図 3)。

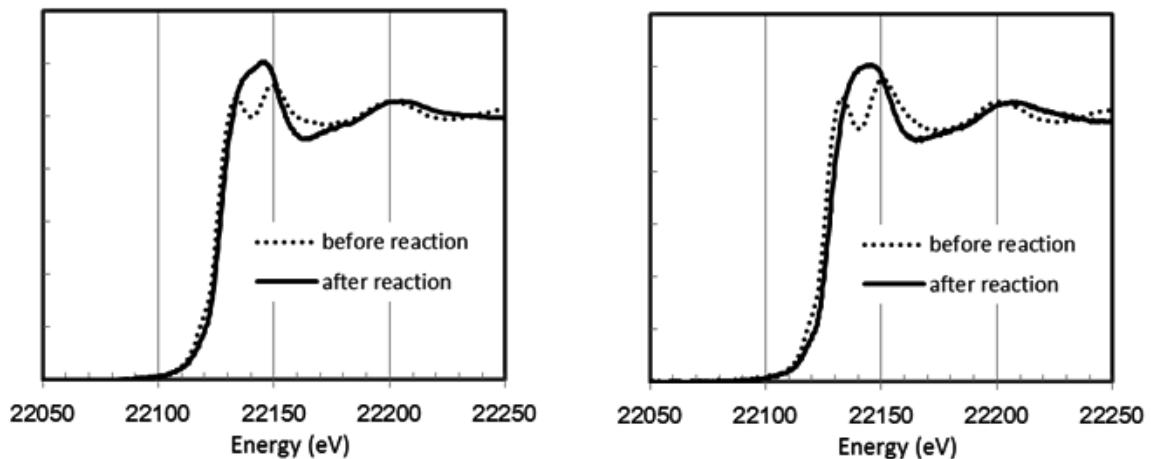


図 2. メソポーラス有機シリカ上に Ru 錯体を固定化した触媒(左)およびメソポーラスシリカ MCM-41 上に導入したピピリジン基を介して Ru 錯体を固定化した触媒(右)のアダマンタン酸化反応の前後における Ru-K 吸収端 XANES スペクトル

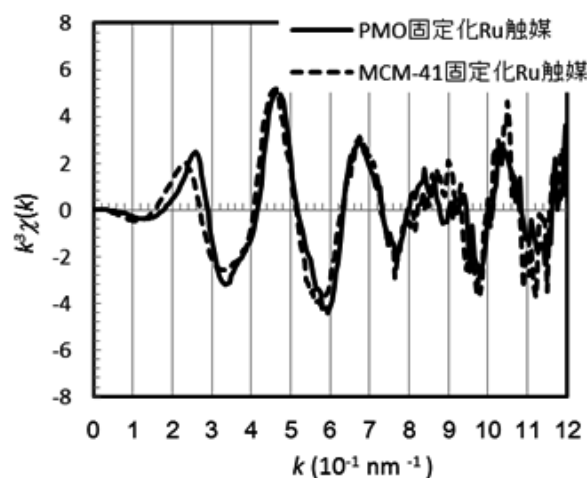


図 3. メソポーラス有機シリカおよびメソポーラスシリカ MCM-41 上に Ru 錯体を固定化した触媒のアダマンタン酸化反応後における Ru-K 吸収端 EXAFS 振動スペクトル

今回比較した2つの触媒のうち、PMO上にRu錯体を固定化した触媒は繰り返し利用時に初回と同じ活性・選択性を示すのに対し、メソポーラスシリカMCM-41上にRu錯体を固定化した触媒は著しく活性・選択性が低下する。今回のXAFS構造解析により反応後の金属種がほぼ類似しているという知見が得られたことから、金属種の構造の差異以外の要因が触媒の持続的な性能を司ることが示唆される。

今後の課題：

今回得られた知見を踏まえて、触媒の持続的な性能を司る構造要因を明らかにするとともに、より高い機能を有する触媒の開発を行う。

参考文献：

- [1] S. Inagaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9611 (1999).
- [2] S. Inagaki et al., *Nature* **416**, 304 (2002).
- [3] M. Waki et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 11667 (2011).
- [4] M. Waki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4003 (2014).