

メソポーラス有機シリカ固定化モリブデン錯体触媒の XAFS 構造解析 XAFS Structural Analysis of Molybdenum Complex-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica

前川 佳史^a, 脇 稔^a, 猪飼 正道^a, 石川 理史^b, 稲垣 伸二^a
Yoshifumi Maegawa^a, Minoru Waki^a, Masamichi Ikai^a, Satoshi Ishikawa^b, Shinji Inagaki^a

^a株式会社 豊田中央研究所, ^b神奈川大学
^a Toyota Central R&D Laboratories., Inc., ^b Kanagawa University

ビピリジンを骨格有機基としたメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) の細孔表面に固定化した Mo 錯体の局所構造を明らかにするため、XAFS 測定を実施した。Mo K 端 XANES スペクトルから、細孔表面に固定化した Mo 錯体は、高酸化数の Mo(VI) 錯体であることがわかった。また、SEM-EDX による組成分析と EXAFS 解析から、均一系錯体の MoO₂Cl₂(bpy) とは異なり、Mo-Cl 結合数が少ない局所構造を有することが示唆された。

キーワード： メソポーラス有機シリカ、XANES、EXAFS、酸化触媒、モリブデン錯体

背景と研究目的：

近年、グリーンケミストリーの観点から、均一系触媒ではなく、不均一触媒いわゆる固体触媒を用いた触媒プロセスが注目されている。ごく最近、固体触媒を充填した触媒カラムを用いた連続フロー合成において、複数の触媒カラムを連結させることで、出発原料から一挙に医薬品へ変換できるフロー精密有機合成が報告され、産業界も大いに注目している。医薬品製造の場合、高難度な物質変換反応を駆使するため、これまで均一系金属触媒を用いたバッチ法を繰り返すことで行われてきた。金属触媒の使用は、最終生成物の医薬品への金属種の混入を伴うため、医薬品製造において敬遠されている一方、優れた均一系金属触媒を固体化することができれば、フロー精密有機合成触媒として医薬品製造分野で幅広く活用できると考えられる。

これまでに我々は、ビピリジン部位を有するメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) を開発し、固定化担体を用いることで、優れた不均一系触媒を合成できることを報告している[1,2]。最近我々は、様々な有機合成反応に使用できる金属種として、Mo に着目している。特に、高酸化数の Mo 錯体はその高いルイス酸性から種々の触媒反応に活性を示し、その利用について広く注目されている。最近ではグリーンケミストリーへの関心の高まりから、触媒の回収、再利用の容易な、固体触媒としての Mo 錯体の利用に関心が高まっている。しかし、高酸化数の Mo 錯体の固体化は困難であり、これまで優れた触媒活性を示す固体触媒の報告例はわずかである[3,4]。

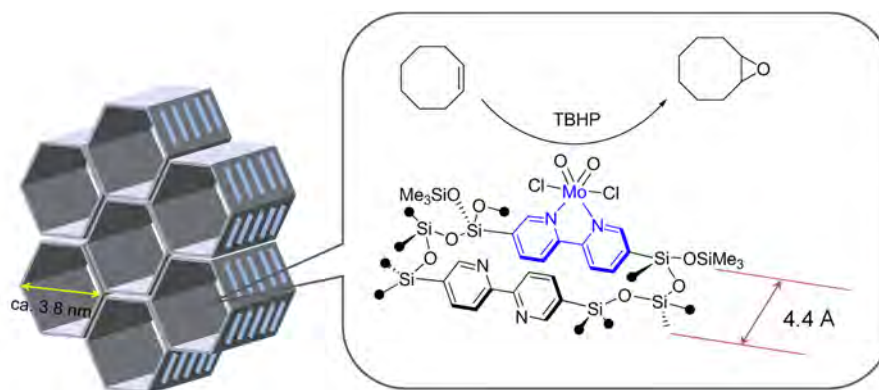


図 1. Mo-BPy-PMO-TMS を用いたシクロオクテンのエポキシ化反応

このような背景のもと、我々は BPy-PMO 細孔表面への高酸化数 Mo 錯体の固定化を目指した。BPy-PMO 細孔表面のシラノール基をトリメチルシリル(TMS)基で化学修飾した BPy-PMO-TMS に MoO_2Cl_2 を作用させ、 MoO_2Cl_2 固定化 BPy-PMO-TMS (Mo-BPy-PMO-TMS) を合成した。得られた Mo-BPy-PMO-TMS をオレフィン類の酸化反応に適用したところ、優れた触媒活性を示すことがわかった(図 1)。この触媒活性は、均一系触媒 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})$ と比べて同等レベルであり、既報の不均一系触媒に比べて高いことがわかった。また、Mo-BPy-PMO-TMS の Mo 固定化量を増減させた場合でも、Mo 当たりの触媒回転頻度はほぼ一定であり、高い触媒活性を示すことがわかった。これら Mo-BPy-PMO-TMS の触媒作用は、細孔表面に形成された Mo 錯体の高酸化数(ルイス酸性)に由来すると考えられるが、これまでに Mo の酸化状態が明らかになっていない。また、固定化後も高い触媒活性が発現する要因の一つとして、細孔表面に形成された Mo 錯体の局所構造が均一系触媒に類似している可能性が挙げられる。Mo 固定化 BPy-PMO 触媒が高い活性を発現する要因を探るため、XAFS 測定を行った。

実験：

BPy-PMO-TMS に対して様々な仕込み比で MoO_2Cl_2 を作用させ、Mo 錯体を固定化した $x\%$ Mo-BPy-PMO-TMS を調製した($x = 5, 10, 20, 23\%$: x は、BPy-PMO に含まれるビピリジン基の総量に対する Mo 錯体のモル比を表す)。 $x\%$ Mo-BPy-PMO-TMS (50~75 mg) をアルミ製板セル(直径 6 mm×厚み 5 mm~7 mm)に充填した。比較試料として均一系錯体の $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})$ を用い、リファレンスとして MoO_2 、 MoCl_5 、 MoO_3 を用いた。これらは、適宜 BN で希釈し、アルミ製板セル(同上)に充填して、XAFS 測定に用いた。

SPring-8 のビームライン BL14B2 において、Si(311)二結晶分光器で単色化された X 線を用い、透過法(室温)にて Mo K 端(20.0 keV)XAFS 測定を実施した。EXAFS スペクトルのデータ処理は Athena を用いた。EXAFS 振動 $\chi(k)$ に k^3 の重みをかけ、 $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$ の領域においてフーリエ変換し、動径構造関数を得た。

結果および考察：

図 2 に、10% Mo-BPy-PMO-TMS、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})$ 、 MoO_3 、 MoCl_5 および MoO_2 の XANES スペクトルを示す。10% Mo-BPy-PMO-TMS と $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})$ の場合、Mo(VI)のリファレンスとして用いた MoO_3 と同様、いずれも 20004 eV 付近に特徴的なショルダーピークが観測された。Mo(IV)の MoO_2 、Mo(V)の MoCl_5 は、ショルダーピークを示さなかった。このことから、10% Mo-BPy-PMO-TMS と $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})$ の Mo の酸化状態は、Mo(VI)であると考えられる。一方、10% Mo-BPy-PMO-TMS の XANES スペクトルは、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})$ と比較した場合、わずかな差があることがわかった。

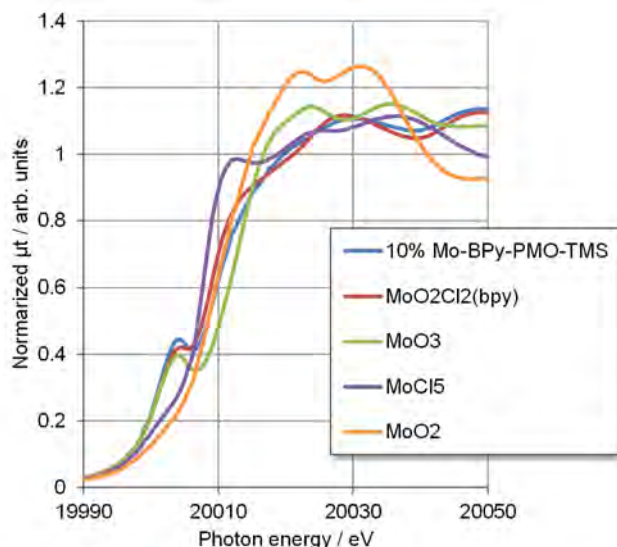


図 2. 10% Mo-BPy-PMO-TMS, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})$, MoO_3 , MoCl_5 , MoO_2 の Mo K 端 XANES スペクトル

図3に、10% Mo-BPy-PMO-TMS および MoO₂Cl₂(bpy)の EXAFS フーリエ変換を示す。いずれの場合も、約 1.2 Å に Mo=O 結合、2.0 Å 付近に Mo-N 結合および Mo-Cl 結合に由来するピークが観察された。しかし、2.0 Å 付近に観察されるピーク強度は、MoO₂Cl₂(bpy)に比べて 10% Mo-BPy-PMO-TMS の方が弱いことがわかった。10% Mo-BPy-PMO-TMS について、SEM-EDX(走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法)による組成分析を行った結果、10% Mo-BPy-PMO-TMS の Mo/Cl 比は、理論値の 2 を下回っていることがわかった。このことは、Mo-Cl 結合のクロリド配位子が脱離していることを意味する。したがって、EXAFS フーリエ変換のピーク強度の低下は、Mo-Cl 結合数の減少に由来すると考えられる。

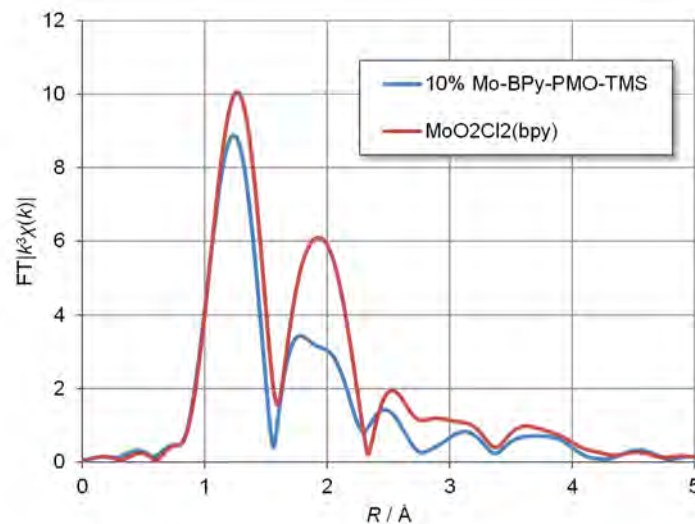


図3. 10% Mo-BPy-PMO-TMS および MoO₂Cl₂(bpy)の Mo K 端 EXAFS フーリエ変換

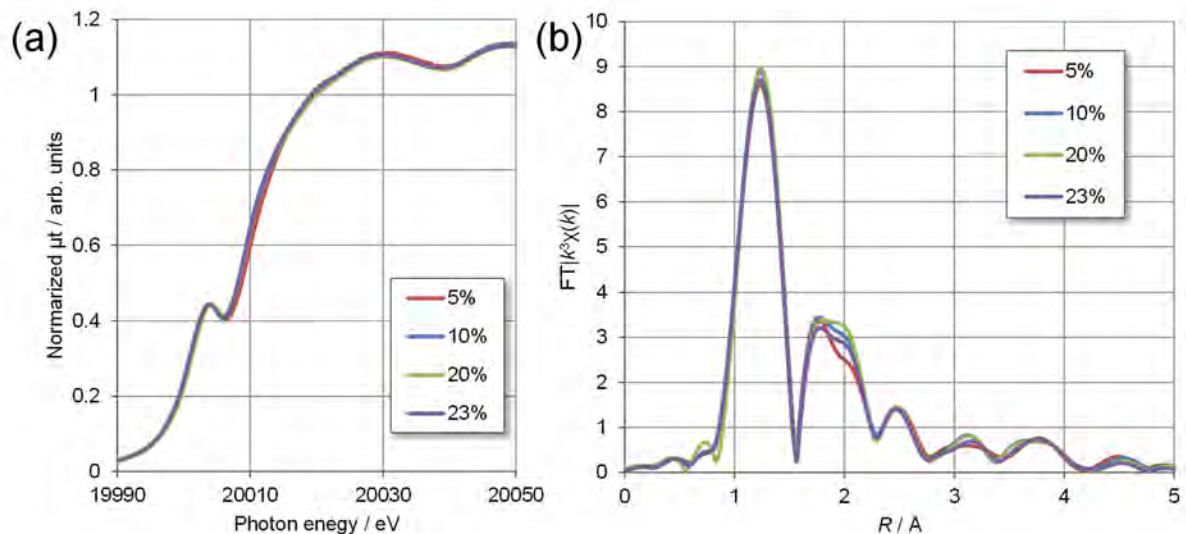


図4. $x\%$ Mo-BPy-PMO-TMS ($x=5, 10, 20, 23$)の (a) Mo K 端 XANES スペクトル, (b) EXAFS フーリエ変換

図4に、細孔表面の Mo 錯体の固定化量が異なる $x\%$ Mo-BPy-PMO-TMS の XANES スペクトルと EXAFS フーリエ変換を示す。細孔表面に MoO₂Cl₂を高濃度に固定化した場合でも、XANES スペクトルと EXAFS フーリエ変換に大きな差がなかった。このことから、BPy-PMO-TMS を固定化担体に用いると、Mo 中心の局所構造に影響を与えることなく高酸化数の Mo(VI)錯体を細孔表面に高濃度に固定化できることが分かった。BPy-PMO-TMS の細孔表面のピピリジン基は、適度な距離間隔(約 4.4 Å)で規則的に配列しているため、不用な相互作用を受けることなく Mo 錯体が形

成されると考えられる。また、Mo-BPy-PMO-TMS の細孔径は約 3.8 nm あり、反応基質や生成物を細孔内外にスムーズに拡散させることができる。BPy-PMO-TMS の構造的長を生かすことで、Mo 固定化量を増減させた場合でも、高い触媒活性が発現できたと考えられる。

参考文献：

- [1] M. Waki, Y. Maegawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003 (2014).
- [2] Y. Maegawa et al., *Dalton Trans.*, **44**, 13007 (2015).
- [3] K. Leus et al., *J. Catal.*, **316**, 201 (2014).
- [4] C. D. Nunes et al., *J. Mater. Chem.* **12**, 1735 (2002).