

アルコール酸化を促進するメソポーラス有機シリカ固定化モリブデン-銅錯体触媒の XAFS 構造解析

XAFS Structural Analysis of Molybdenum-Copper Complexes-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica Catalyzing Alcohol Oxidation

前川 佳史^a, 脇 稔^a, 猪飼 正道^a, 山口 渉^a, 石川 理史^b, 稲垣 伸二^a
Yoshifumi Maegawa^a, Minoru Waki^a, Masamichi Ikai^a, Sho Yamaguchi^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

分子状酸素を用いたアルコール酸化反応に対して活性を示す銅/モリブデン固定化ビピリジン架橋メソポーラス有機シリカ (Cu/Mo-BPy-PMO) の Mo 中心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、BPy-PMO 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。Cu 錯体を共担持した場合でも Mo 錯体の高酸化状態は保持された。EXAFS 解析から、均一系錯体の MoO₂Cl₂(bpy)とは異なり、Mo-BPy-PMO および Cu/Mo-BPy-PMO の Mo 錯体は、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、アルコール酸化、モリブデン錯体

背景と研究目的：

アルコール酸化反応によるカルボニル化合物の合成は、有機合成において最も重要な官能基変換反応のひとつである。中でも、クリーンで安価なアルコール酸化法として、分子状酸素を用いた触媒的アルコール選択酸化法が注目されている。通常、高い触媒活性を発現するには、貴金属の使用が不可欠だったが、近年では、銅(Cu)等を中心とした卑金属錯体を用いても良好な活性を示すことが報告されている。しかし、これらの触媒は、触媒的に反応サイクルを完結させるため、塩基等の添加物を加えなければならない、均一系触媒ゆえに反応後の回収・再使用が困難という問題がある。したがって、分子状酸素と安価で採掘量の多い卑金属元素からなる固体触媒を用い、添加物を必要としないアルコール酸化反応の開発は、未だチャレンジングな課題といえる。

これまでに我々は、ビピリジン配位子で架橋したメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO)を開発し、固定化担体に用いることで、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]。本研究では、アルコール酸化を触媒し得る卑金属元素としてモリブデン(Mo)に着目した。高酸化数の均一系 Mo 触媒は、高いルイス酸性を示すため、エポキシ化反応などの酸化反応に高い活性を示す。均一系 Mo 触媒は、アルコール酸化への使用も期待できるが、アルコール酸化条件において触媒の凝集が起こるため不活性である。そこで今回我々は、BPy-PMO の規則配列したビピリジン配位

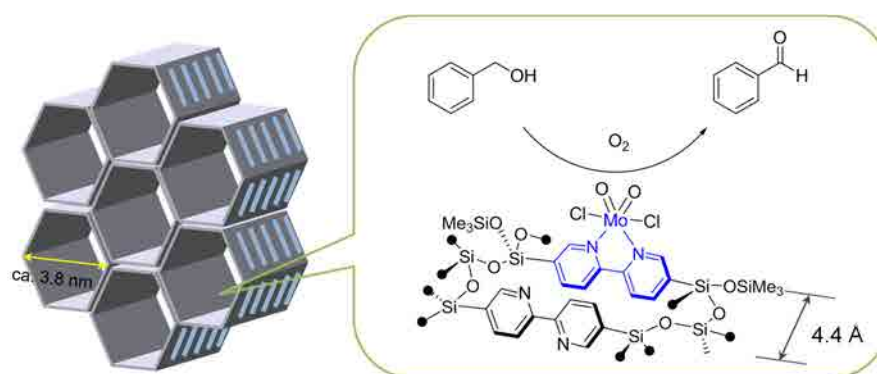


図 1. Mo-BPy-PMO を用いたベンジルアルコールの空気酸化反応

子を活用することで高酸化数の Mo(VI)錯体を孤立した状態で担持できれば、アルコール酸化に適用できると予想した。さらにレドックス特性を示す Cu 錯体を Mo と近接した状態で固定化できれば、ベンジルアルコールを酸化した Mo 錯体の再酸化が Cu 錯体/O₂ を介して円滑に進行させることができるかと期待した。

このような背景のもと、我々は高酸化数 Mo 錯体および Cu 錯体を BPy-PMO 細孔表面に固定化した Mo-BPy-PMO ならびに Cu/Mo-BPy-PMO を合成し、分子状酸素を用いたベンジルアルコールの酸化反応に適用した。まず、Mo-BPy-PMO を用いた場合、反応は円滑に進行し、ベンズアルデヒドが良好な収率で得られた(図 1)。一方、均一系 Mo 触媒(MoO₂Cl₂(bpy))を用いた場合は、ほぼ不活性だった。MoO₂Cl₂(bpy)は、反応直後に赤紫色の沈殿を生成し、触媒の凝集により反応が不活化されたと考えられた。Cu/Mo-BPy-PMO の場合、細孔表面の Cu 錯体の固定化濃度が高濃度になると、Mo-BPy-PMO に比べて触媒活性が向上することがわかった。触媒活性の向上の要因として、ベンジルアルコールを酸化した Mo 錯体の再酸化が Cu 錯体/O₂ を介して効率的に進行したことが考えられる。しかし、Cu 錯体の固定化による Mo 錯体の局所構造の変化や、特異な Mo-Cu 複核錯体が形成している可能性は否定できない。そこで本利用課題において、Cu/Mo-BPy-PMO の高触媒活性発現の要因を探るため、Cu 錯体の固定化濃度が異なる Cu/Mo-BPy-PMO を合成し、反応使用前の触媒について XAFS 測定を行った。

実験：

細孔表面のシラノール基をトリメチルシリル化した BPy-PMO に、BPy-PMO に含まれるピピリジン基の総量に対して 10 mol% Mo の MoO₂Cl₂ を作用させ、Mo-BPy-PMO を調製した(図 2)。さらに、Mo-BPy-PMO に対して、様々な仕込み比で CuCl₂ を作用させ、Cu 錯体を同時に固定化した x% Cu/Mo-BPy-PMO を調製した(x=6, 20, 28, 33, 52, 63% : x は、BPy-PMO に含まれるピピリジン基の総量に対する Cu 錯体のモル比を表す)(図 2)。

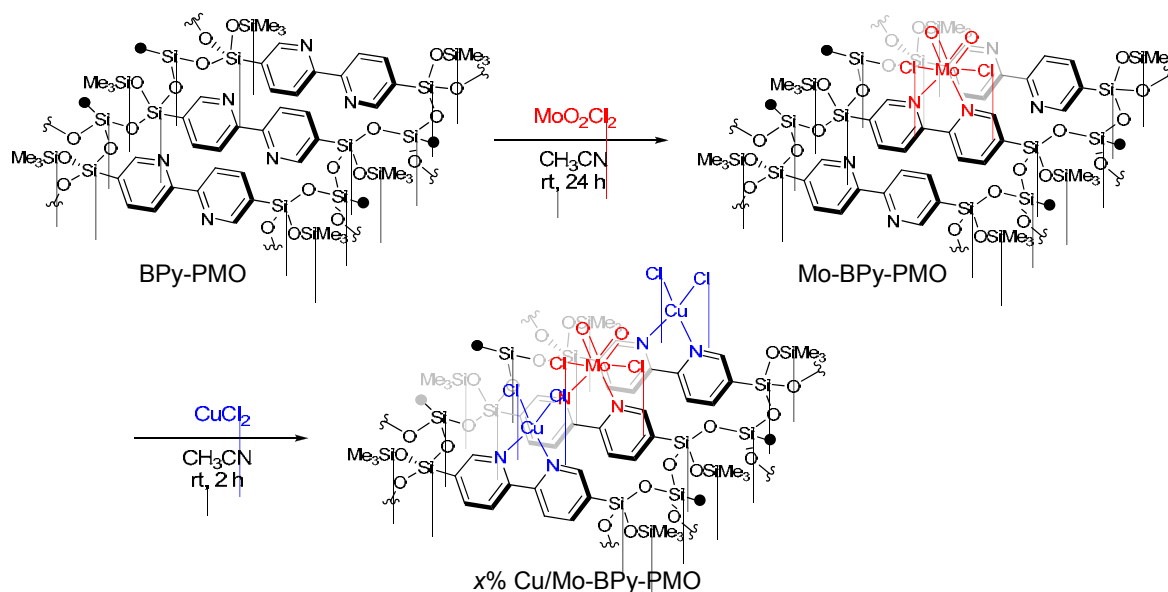


図 2. Mo-BPy-PMO および x% Cu/Mo-BPy-PMO の合成スキーム

Mo-BPy-PMO および x% Cu/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 MoO₂Cl₂(bpy)を用い、リファレンスとして MoO₂、MoCl₅、MoO₃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 3a に、Mo-BPy-PMO、MoO₂Cl₂(bpy)、MoO₃、MoCl₅ および MoO₂ の XANES スペクトルを示す。Mo-BPy-PMO は、Mo(VI)のリファレンスとして用いた MoO₃、標品の MoO₂Cl₂(bpy)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 MoO₂、Mo(V)の MoCl₅ がショルダーピークを示さないことから、Mo-BPy-PMO の酸化状態は、Mo(VI)であると考えられる。XANES スペクトル形状を比較した場合、Mo-BPy-PMO と MoO₂Cl₂(bpy)で、わずかな差があることがわかった。図 3b に、Mo-BPy-PMO および x% Cu/Mo-BPy-PMO の XANES スペクトルを示す。Cu 錯体の固定化濃度に因らず、x% Cu/Mo-BPy-PMO の XANES スペクトルは、Mo-BPy-PMO のスペクトルとほぼ一致した。いずれの試料もショルダーピークが観察されていることから、Cu 錯体を固定化後においても、Mo 錯体は高価数状態であることがわかった。

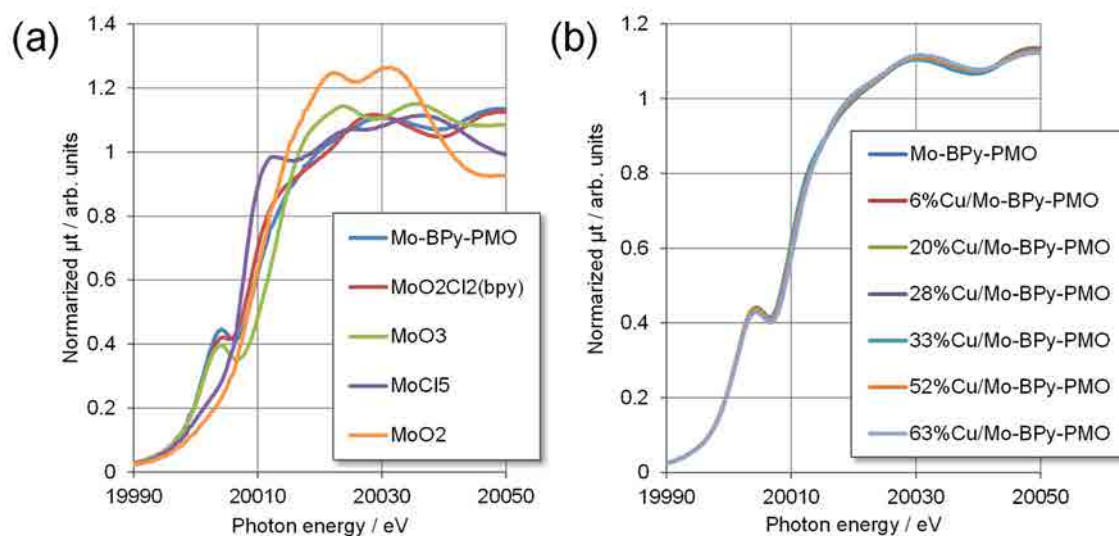


図 3. (a) Mo-BPy-PMO, MoO₂Cl₂(bpy), MoO₃, MoCl₅, MoO₂ の Mo K 端 XANES スペクトル、(b) Mo-BPy-PMO および x% Cu/Mo-BPy-PMO (x=6, 20, 28, 33, 52, 63) の Mo K 端 XANES スペクトル

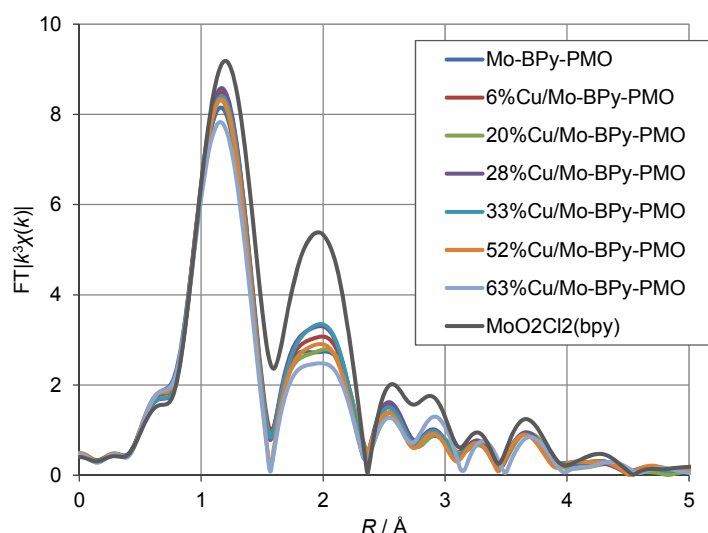


図 4. Mo-BPy-PMO、x% Cu/Mo-BPy-PMO (x=6, 20, 28, 33, 52, 63) および MoO₂Cl₂(bpy) の Mo K 端 EXAFS フーリエ変換

図 4 に、Mo-BPy-PMO、x% Cu/Mo-BPy-PMO および MoO₂Cl₂(bpy) の EXAFS フーリエ変換を示す。いずれの試料も、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が、Mo-BPy-PMO と $x\%$ Cu/Mo-BPy-PMO の場合、MoO₂Cl₂(bpy)に比べて弱いことがわかった。このことは、Mo-Cl 結合のクロリド配位子が少ないことを意味する。したがって、Mo-BPy-PMO および $x\%$ Cu/Mo-BPy-PMO の Mo 錯体の一部は、クロリド配位子が脱離した Mo 局所構造を形成していると考えられる。Mo-BPy-PMO に比べて $x\%$ Cu/Mo-BPy-PMO の Mo-Cl 結合に由来するピーク強度の大小に幅はあるものの、Cu 錯体の固定化量の大小と関係性がないことがわかった。ベンジルアルコールの空気酸化反応に対して、Cu 錯体の固定化量が $x = 33\%$ を超えると、触媒活性の向上が見られた。今回調製した PMO 触媒の XANES スペクトルおよび EXAFS フーリエ変換の結果を鑑みると、Cu 錯体の固定化による触媒活性の向上の要因として想定した、Mo 錯体の局所構造の大きな変化や特異な Mo-Cu 複核錯体の形成でないと推察できる。本系の場合、Mo 錯体の局所構造に影響を与えることなく、Cu 錯体を様々な濃度で固定化できていると考えられる。Cu 錯体の固定化量が $x = 33\%$ を超えると、Mo 錯体に隣接するビピリジン基に Cu 錯体が形成されることになる。この近接された触媒環境であれば、Mo 錯体と Cu 錯体の協同効果、すなわち、ベンジルアルコール酸化後の Mo(IV) 錯体の再酸化が近接する Cu 錯体を介して効率的に進行させることができる可能性がある。今後、更に反応機構を解明していく予定である。

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).