

■報告書■ 2005年度神奈川大学総合理学研究所助成共同研究

ナノ細孔をもつカルボン酸金属錯体をベースとした新しい固体触媒の構築と地球環境改善への展開

森 和亮^{1,2} 加藤知香¹

Novel Microporous Iron(III) Carboxylate Polymer Complexes Containing Metalloporphyrin: Synthesis and Heterogeneous Photo-oxidation Catalysis

Wasuke Mori^{1,2} and Chika Nozaki Kato¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² To whom correspondence should be addressed. E-mail: wmori@chem.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The photo-oxidation catalysis of hydrocarbons with 1 atm dioxygen in a heterogeneous system is quite an interesting objective for both academic and industrial fields. The remarkable progress of the past decade in photocatalysis has been limited to ultraviolet light instead of the more useful visible-light region. The development of visible-light photocatalysts, therefore, has become one of the most important topics in photocatalysis research today. Here, we focused on the synthesis of novel microporous iron(III) carboxylate complexes having metalloporphyrins, Fe[MTCPP] (M = Cu, Fe, Pd, Mn, Co; H₂TCPP = 4,4',4'',4'''-(21H,23H-porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis benzoic acid). The complexes were characterized by elemental analysis, TG/DTA, magnetic susceptibility, FT-IR, diffuse reflectance (DR) UV-vis, EPR, EXAFS, BET surface area, pore size distribution, and nitrogen occlusion measurements. In the DRUV-vis spectra, the iron complexes showed some adsorption bands in the visible-light region. Therefore, we demonstrated the catalytic activities of Fe[MTCPP] complexes for the photo-oxidation of hydrocarbons with 1 atm dioxygen under visible-light irradiation. Fe[PdTCPP] showed 37 turnover numbers after 3 h for the photo-oxidation of cyclohexene, which was higher than those of the other iron(III) carboxylate complexes.

Keywords: microporous iron(III) carboxylate, metalloporphyrin, photo-oxidation, visible-light irradiation

序論

可視光を利用した炭化水素の酸素酸化は、環境的・有機合成的に極めて重要である。これまで様々な光触媒が報告されているが、紫外光照射下でのみ活性を示すものがほとんどである。また最近では、色素増感剤等を利用した可視光応答型光触媒の開発がさかんに進められているが、分子レベルでの活性点構造の制御、不均一系光触媒反応での構造と反応性との相関については未だ不明瞭な点が多い。一方、我々はこれまで、フマル酸などのジカルボン酸を配位子としたロジウム(II)錯体が酢酸銅(II)一水和物型二核構造をとり、これが積層することにより均一な一次元細孔を形成することを見出してきた¹⁾。また、最近ではポルフィリンを含むテトラカルボン酸ロジウム(II)錯体がオレフィンの水素化に対し高い触媒活

性を示すことを見いだした²⁾。本研究では、Fe、Cu、Co、Pd、Mn等の種々の金属を配位した金属ポルフィリンを含むテトラカルボン酸鉄(III)錯体 Fe^{III}[MTCPP] (M = Fe^{III}, Cu^{II}, Co^{II}, Pd^{II}, Mn^{II}) (図1)に注目し、それらの錯体の物性、光触媒活性について検討したので報告する。

材料と方法

塩化鉄(III)四水和物と H₂TCPP (4,4',4'',4'''-(21H,23H-porphine-5,10,15,20-tetrayl) tetrakis benzoic acid)、Cu^{II}TCPP³⁾、Pd^{II}TCPP³⁾、Co^{II}TCPP³⁾、Mn^{II}TCPP³⁾のメタノール溶液を酸素気流下、室温で2日間攪拌することで目的物を得た。同定は元素分析、EXAFS、ESR、TG/DTA、DRUV、磁化率測定、表

表 1. ナノ細孔をもつメタロポルフィリン鉄(II)錯体を触媒としたシクロヘキサンの光酸素酸化

catalyst	reaction time(h)	TON(b)	TOF/(s ⁻¹)(c)	selectivity(%)		
				Cyclohexene oxide	2-Cyclohexen-1-one	2-Cyclohexen-1-ol
Fe ^{II} [Fe ^{II} TCPP]	1	2.66	7.4×10 ⁻⁴	2.4	79.3	18.3
	3	2.25	2.1×10 ⁻⁴	3.3	78.6	18.1
Fe ^{II} [Co ^{II} TCPP]	1	2.22	6.0×10 ⁻⁴	7.5	62.5	30.0
	3	6.18	5.7×10 ⁻⁴	4.1	70.2	25.8
Fe ^{II} [Cu ^{II} TCPP]	1	6.39	1.8×10 ⁻³	5.1	71.5	23.5
	3	14.17	1.3×10 ⁻³	3.8	72.3	23.9
Fe ^{II} [Mn ^{II} TCPP]	1	1.20	3.3×10 ⁻⁴	13.5	61.2	25.3
	3	3.25	3.0×10 ⁻⁴	5.6	76.5	17.9
Fe ^{II} [Pd ^{II} TCPP]	1	9.82	2.7×10 ⁻³	5.5	67.5	27.1
	3	36.83	3.4×10 ⁻³	4.7	69.4	26.0

a) Reaction conditions: catalyst 20 mg, cyclohexene 5 mL, ethanol 5 mL, P(O₂) = 1 atm, light irradiation (λ 400 nm), reaction temperature 25°C.
 b) Turnover number (TON)=[mol of products]/[mol of catalyst].
 c) Turnover frequency (TOF)=TON/s after 1 h

面積・細孔分布測定を用いて行った。窒素ガスによる吸蔵量測定は Faraday 型磁気天秤を用い、圧力(20 torr)、温度範囲(77-250 K)で行った。光酸化触媒反応はバッチ式で、Xe ランプ(500 W)を照射して行った。分析は、ガスクロマトグラフィー(TCD, DB-FFAP キャピラリカラム(0.53 mm × 15 m); FID, DB-WAX キャピラリカラム(0.53 mm × 15 m))と高速液体クロマトグラフィー(Shim-pack VP-ODS 150 mm L × 4.6 mm ID)で行った。

れ 1195、541、650 m²/g であった。細孔径分布測定では、いずれの錯体も 6 Å 付近に均一なナノ細孔を観測した。また、400 nm 以上の光照射下での分子状酸素によるシクロヘキサンの酸化活性を表 1 に示す。生成物は、いずれの錯体を用いた場合も 2-シクロヘキセン-1-オールと 2-シクロヘキセン-1-オンがほとんどで、シクロヘキセンオキドは 3-14% であった。このことから、本反応は主にラジカル機構で進行していると結論した。3 時間後のターンオーバー数(TON)は、Fe[Pd^{II}TCPP]の 37 が最も高く、ポルフィリン中心金属による活性序列は Pd^{II}>Cu^{II}>Co^{II}>Mn^{II}>Fe^{III}となった。これは、触媒の表面積に依存しておらず、ポルフィリン環中心の金属に依存していた。

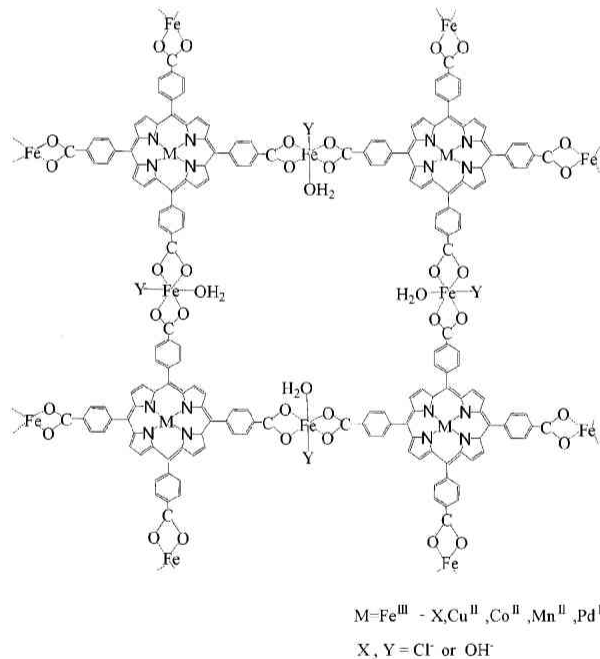


図 1. Fe[MTCPP]の推定構造.

結果と討論

Ar の等温吸着測定から得られた BET 表面積は、Fe[FeTCPP]、Fe[CuTCPP]、Fe[PdTCPP]でそれぞれ

文献

- 1) Mori W, Takamizawa S, Kato CN, Ohmura T and Sato T (2004) Molecular-level design of efficient microporous materials containing metal carboxylates: inclusion complex formation with organic polymer, gas-occlusion properties, and catalytic activities for hydrogenation of olefins. *Micropor. Mesopor. Mater.* 73: 31-46.
- 2) Sato T, Mori W, Kato CN, Ohmura T, Sato T, Yokoyama K, Takamizawa S and Naito S (2003) Microporous rhodium(II) 4,4',4''-(21H,23H-porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakisbenzoate. synthesis, nitrogen adsorption properties, and catalytic performance for hydrogenation of olefin. *Chem. Lett.*, 32: 854-855.
- 3) Sato T, Mori W, Kato CN, Yanaoka E, Kuribayashi T, Ohtera R and Shiraiishi Y (2005) Novel microporous rhodium(II) carboxylate polymer complexes containing metalloporphyrin: synthesis and catalytic performance in hydrogenation of olefin. *J. Catal.* 232:186-198.