

グリーンイノベーションの基盤となるナノ構造制御触媒の開発研究

引地 史郎* 内藤 周次** 上田 渉* 中澤 順***
Shigeo T. Oyama**** 宮尾 敏広***** 赤間 弘***** 星野 真樹*****

Development of Nano-structure Controlled Catalysts for Green Innovation

Shiro HIKICHI* Shuichi NAITO** Wataru UEDA* Jun NAKAZAWA***
Shigeo T. Oyama**** Toshihiro MIYAO***** Hiroshi AKAMA***** Masaki HOSHINO*****

1. プロジェクト研究の概要

2014年4月より開始した本プロジェクト研究⁽¹⁾では、再生可能エネルギー創出反応の効率向上やグリーン化学合成の達成に資する“革新的触媒技術”の確立を目指して、バイオマス資源の有用化学物質への転換反応に活性な触媒⁽²⁻⁵⁾や、炭化水素資源の環境調和型酸化プロセスに適用するための酵素模倣型錯体触媒や有機-無機ハイブリッド触媒^(6,7)の開発を進めてきた。これまで開発してきた触媒は、金属元素が持つ触媒性能を極限まで引き出すべく、金属触媒活性点およびその周辺構造がサブナノ～ナノスケールで精緻に設計・制御されたものや、天然の高性能触媒である酵素のエッセンスを取り入れた分子設計が施されたものであり、それらをベースに様々な機能を併せ持つ触媒デバイスの構築を目指している。

“革新的触媒技術”の研究は、将来にわたる持続的成長社会の発展を図る上で必須な、安定的なエネルギー供給体制の構築と低炭素社会の実現を目指したグリーンイノベーションを推し進める上で重要な研究課題である。本プロジェクトにおいては、2014年度から2015年度にかけて、クリーンエネルギーソースである水素を、化石燃料資源ではなくバイオマスから製造することを目的とした触媒の開発を実施してきた。

一方で石油や天然ガス等の化石燃料資源は依然として重要なエネルギーソースならびに化学原料となっていることから、2014年度のプロジェクト開始以来、炭化水素類の化学変換効率の向上を図りつつ、エネルギーの過剰消費や環境負荷物質排出を抑制した環境調和型物質変換プロセスを構築するための触媒についての研究を継続している。具体的には、きわめて温和な条件でも炭化水素類への酸

素添加反応を触媒する遷移金属含有酸化酵素の触媒活性点とそれを取り巻く環境に想を得て、酵素と同様な活性を有しながら、たんぱく質を主成分とする酵素よりも安定性に優れた人工的な触媒素子、すなわち“人工酵素”の構築を目指している。この目標達成のため、①酵素の触媒活性点において遷移金属イオンの支持体となっているアミノ酸残基群と同様な働きをする有機分子配位子の精密分子設計に基づく酵素模倣型錯体触媒の開発、および②触媒活性点を固体担体に固定した有機-無機ハイブリッド触媒における、反応場の3次元構造及び親・疎水性の制御を検討している。以下本稿では、錯体化学を基盤とする酸化触媒の開発に関する2016年度の研究成果の概要を紹介する。

2. 酵素模倣型錯体触媒

引地らは、本プロジェクト開始以前に Tp^{R} (図1(a)) を配位子とする Ni 錯体が有機過酸を酸化剤とするアルカン水酸化に触媒活性を示し、錯体の分子構造と触媒特性の相関の解明、および反応中間体の検出・同定に基づく反応機構の考察を行ってきた⁽⁸⁾。そこで本プロジェクトにおいては、触媒活性の向上を目指して Tp^{R} 錯体と同様な分子構造を形成しつつ、電子的特性に摂動を加えられる To^{M} (図1(b)) の適用を検討した。触媒前駆体の出発原料となる Ni(II)-クロロ錯体の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした⁽⁹⁾。この錯体に *m*-クロロ安息香酸イオン (*m*CBA) を反応させることにより得た Ni(II)-*m*CBA 錯体を触媒前駆体とした場合、 $\text{Tp}^{\text{M}2}$ を配位子とする Ni 錯体よりも大幅な反応初期速度の向上が認められた。さらに4座キレート剤として機能するトリス (オキサゾリニルメチル) アミン TOA^{Me} (図1(c)) を配位子とするニッケル錯体は、同様な骨格構造を持つトリス (ピリジルメチル) アミン TPA (図1(d)) を配位子とする錯体よりも高活性であることを見出した。これは To^{M} や TOA^{Me} において金属に直接配位しているオキサゾリニル基の高い電子供与能によるものと考えられ、オキサゾリン誘導体がアルカン酸化に活性な錯体触媒の配位子として適用可能であることが明らかになった。

また本プロジェクトで検討してきた、酸素分子活性化能を有する Fe および Co 錯体⁽⁶⁾や、固定化 Fe 錯体触媒⁽⁷⁾では、酵素における金属配位基の一種であるイミダゾールを含むアニオン性二座キレート配位子 L^{X} (図1(e)) が用いられてきた。そこで L^{X} を用いて種々の金属錯体を調製して触媒特性を精査してきた。その結果、

*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

**客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

***助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

****教授 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

Professor, Dept. of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo

*****教授 山梨大学燃料電池研究センター

Professor, Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi

*****主任研究員 日産自動車総合研究所

Senior Researcher, Nissan Research Center, Nissan Motor Corporation

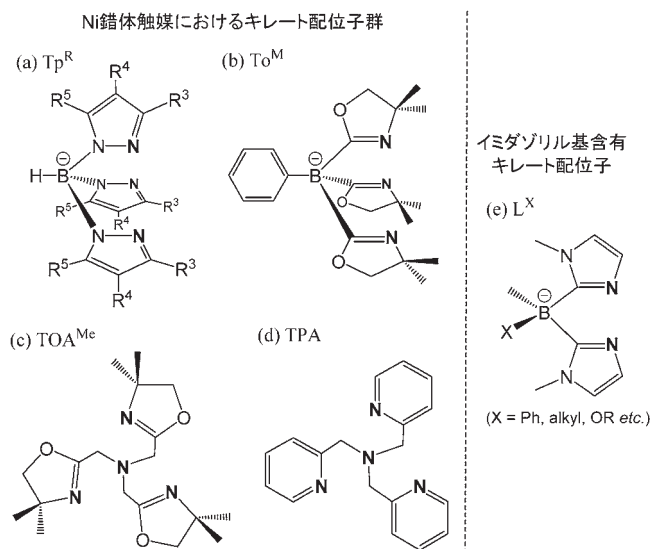


図1. 錯体触媒におけるキレート配位子

L^{Ph} を配位子とする Pd(II)-ヒドロキソ錯体がアルコール類の酸素酸化反応に対して活性であることを明らかにした⁽¹⁰⁾.

3. 有機-無機ハイブリッド触媒

上記の Tp^{R} 配位子におけるホウ素上のヒドリド基をアリル基に置換した allyl- Tp^{CF_3} を開発し、これを昨年度まで開発してきた有機-無機ハイブリッド触媒における担体と同様の手法⁽⁷⁾ で調製した、有機チオール (-SH) 基修飾メソ多孔性シリカゲル担体に固定することに成功した。この Tp^{CF_3} 配位子固定化担体に Co(II) 塩を反応させることにより得た固定化 Co 錯体触媒について、担体上に構築されている錯体種の構造を明らかにするために固体拡散反射 UV-vis スペクトルを測定したところ、 Tp^{CF_3} 配位子とシリカゲルの連結基となっているチオール基修飾量や、 Tp^{CF_3} が連結されなかった残留チオール基の有無に応じて Co 中心の構造 (配位数) が異なることが判明した。チオール基修飾量が少ない担体上では、主に4配位 Co 錯体種が形成されていた。一方チオール基修飾量が多い場合には、チオール基の約3割に Tp^{CF_3} が連結しておらず、この残留チオール基をアシル化した場合に生じる Co 錯体は5配位種に帰属されたのに対して、残留チオール基をアシル化した場合には5配位種と6配位 Co 錯体種が共存していた。調製した触媒は *tert*-BuOOH を酸化剤とするアルケンの酸化に対して活性であった。いずれの触媒を用いてもアリル位酸化が優先的に進行していた。Co 原子1個当たりの活性 (触媒回転数; TON) は残留チオール基をアシル化処理したものの方が高く、またチオール基修飾量が少ないものの方が高活性であった。また担体に固定していない Co(II)-ブromo 錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{allyl-Tp}^{\text{CF}_3})(\text{Br})]$ や CoBr_2 を液相均一系反応に供した場合よりも、固定化錯体触媒の方が高活性であった⁽¹¹⁾。本研究の結果は、錯体分子触媒を適切な条件で固定することで、触媒間での反応による失活が抑制できるとともに、担体表面の官能基の導入量やその状態に応じて触媒活性点構造を精密に制御することも可能であることを示している。

ところで前年度開発に成功した、チオール基修飾メソ多孔性チタノシリケート (Siの一部を Ti(IV) イオンに置換したシリカゲル) を担体とする Au ナノ粒子触媒は、Au 活性点でのアルコールの酸

素酸化に伴って過酸化水素が生成し、この過酸化水素が Ti(IV) で活性化されることでアルケンへの酸素添加反応が進行する⁽¹⁾ものの、アルコール酸化活性に比してアルケン酸化活性は極めて低いことが判明した。その原因は Au ナノ粒子に隣接する Ti(IV) が少ないためであると考えられたが、担体調製時に Si に対する Ti(IV) 前駆体の仕込み比 (物質質量比) を増加させると、Si と Ti(IV) の安定な配位構造が異なるためにメソポーラスチタノシリケート自体が形成されなくなってしまうことが明らかとなった。そこで Au ナノ粒子と錯体触媒活性点からなる触媒デバイスを設計した。2016年度は、Au ナノ粒子固定に必須なチオール基と、アルキニル ($-\text{C}\equiv\text{CH}$) 基を含むキレート配位子と担体の連結基となるアジド ($-\text{N}_3$) 基の双方で修飾したメソ多孔性シリカゲル担体を開発した。このチオール基-アジド基修飾メソ多孔性シリカゲルに対して先にキレート配位子 (アルキニル含有ビス (ピリジルメチル) アミン) を固定した後に Au ナノ粒子の固定を行ったところ、固定されていた配位子が分解してしまっ。一方、Au ナノ粒子を固定した後に同じキレート配位子を固定することは可能であることが判明した。このキレート配位子に適切な遷移金属イオンを作用させることで、新規触媒デバイスの構築が期待される。

4. 結言

以上の通り、サブナノ~ナノスケールでの構造制御に基づく酸化触媒の開発が継続中である。2017年度以降も活性点の構造と触媒特性の相関解明と、触媒活性の向上を目指した研究を推進していく計画である。

参考文献

- (1) 引地史郎, 内藤周次, 上田渉, 吉田暁弘, 中澤順, S.T. Oyama, 宮尾敏弘, 赤間弘, 星野真樹, 神奈川大学工学研究所報, 39, 155-156 (2016).
- (2) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Naito, Appl. Catal. B: Environ., 146, 221-226 (2014).
- (3) T. Nozawa, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, Int. J. Hyd. Energy, 40, 4129-4140 (2015).
- (4) S. Naito, T. Nozawa, S. Hikichi, アメリカ電気化学会第229回年会, Z03-2135 (招待講演) (2016年5月).
- (5) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, Int. J. Hyd. Energy, 42, 168-176 (2017).
- (6) F. Odon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi, Angew. Chem. Int. Ed., 54, 7336-7339 (2015).
- (7) T. Tsuruta, T. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Chiba, A. Yoshida, S. Naito, J. Nakazawa, S. Hikichi, Chem. Lett., 44, 144-146 (2015).
- (8) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, J. Am. Chem. Soc., 135, 6010-6013 (2013).
- (9) T. Takayama, J. Nakazawa, S. Hikichi, Acta Cryst., C72, 842-845 (2016).
- (10) K. Ando, J. Nakazawa, S. Hikichi, Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 2603-2608 (2016).
- (11) A. Nakamizu, T. Kasai, J. Nakazawa, S. Hikichi, ACS Omega, 2, 1025-1030 (2017).