

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 周弐** 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

“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。2014年4月より開始した本プロジェクト研究では、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⁽¹⁻³⁾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分子触媒、さらには有機-無機ハイブリッド触媒⁽⁴⁻⁸⁾の開発を進めてきた。以下本稿では、錯体化学を基盤とする分子触媒および有機-無機ハイブリッド触媒の開発に関する2017年度の研究成果を紹介する。

2. 酵素模倣型錯体分子触媒

本プロジェクトでは、酸化酵素の触媒活性点である遷移金属中心に複数の芳香族性窒素ドナー(ヒスチジンのイミダゾール残基)が配位した環境を再現できる含窒素キレート配位子を用いて金属錯体触媒の開発を行ってきた。特に有機過酸を酸化剤とするアルカン酸化に関して、Tp* (図1左列)やその類縁体を配位子とするNi錯体における触媒反応機構についての先行研究⁽⁹⁾の結果を受けて、2016年度はTo^M (図1右列)を支持配位子とするNi錯体触媒を開発した⁽⁶⁾。そこで2017年度は、中心金属をCoに拡張して高性能な触媒の開発を試みた。代表的な酸素2座配位子であるacac(=アセチルアセトナト)または酸化酵素の触媒活性点構造を再現することが可能なイミダゾール基含有窒素2座キレート配位子L^{Ph} (図1下段)を第2配位

子とするTp*およびTo^M-Co(II)錯体を合成した。単結晶X線構造解析によりこれらの錯体の分子構造を決定したところ、アニオン性キレート配位子および第2配位子の立体的なかさ高さを反映して、4種類の錯体のCo中心の配位環境は異なっていた。各錯体の組成および中心金属の配位数とジオメトリーは[Co(Tp*)(acac)(NCMe)] (6配位八面体型), [Co(To^M)(acac)] (5配位三角両錐型), [Co(Tp*)(L^{Ph})] (5配位正方錐型), [Co(To^M)(L^{Ph})] (4配位四面体型)であった。これらの錯体について、有機過酸であるmCPBA(=メタクロロ過安息香酸)を酸化剤とするアルカン(=シクロヘキサン)水酸化反応に対する触媒活性を比較した。総触媒回転数の序列は[Co(Tp*)(L^{Ph})] > [Co(To^M)(acac)] > [Co(To^M)(L^{Ph})] ≈ [Co(Tp*)(acac)(NCMe)]であり、5配位構造のものが高活性であることが判明した。しかし反応初期速度の序列は[Co(To^M)(acac)] ≈ [Co(To^M)(L^{Ph})] > [Co(Tp*)(L^{Ph})] > [Co(Tp*)(acac)(NCMe)]であり、これはTo^Mの電子供与能がTp*よりも高いことに起因していると考えられる⁽¹⁰⁾。

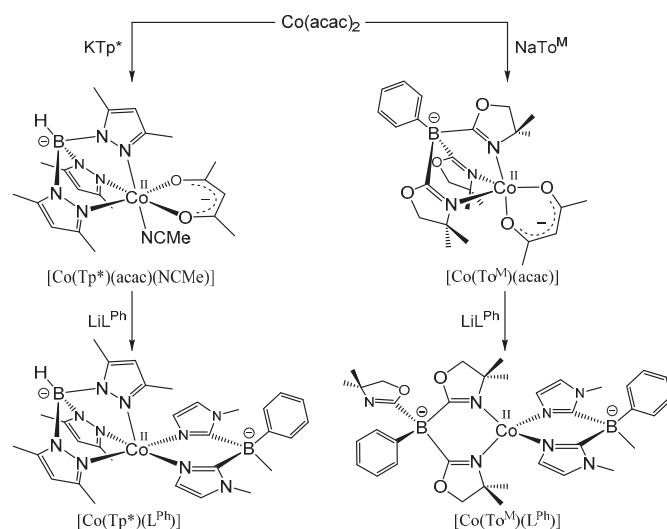


図1. アニオン性キレート配位子を有するCo錯体触媒の合成

また2016年度には中性4座キレート剤として機能するTOA^{Me}(=トリス(オキサゾリニルメチル)アミン; 図2)を配位子とするNi錯体が、同様な骨格構造を持ちピリジンが金属配位基となったTPA

*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

***特別助教 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

(=トリス(ピリジルメチル)アミン)を配位子とする錯体よりも高活性であることを明らかにした。これを受けて、2017年度は TOA^{Me} 錯体についても中心金属を拡張するとともに、mCPBA よりも安価で汎用性が高い酸化剤である過酸化水素の適用の可否を検討した。Fe, Co, Ni, Cu の塩化物 M^{II}Cl₂ と TOA^{Me} の反応により合成した錯体 [M^{II}Cl(TOA^{Me})]⁺

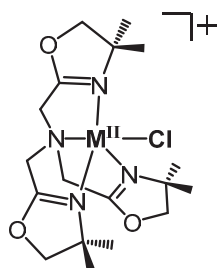


図 2. [M^{II}Cl(TOA^{Me})]⁺

(図 2)について単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定したところ、中心金属の種類に応じて配位構造が異なっていることが判明した。Fe および Co 錯体では中心金属と TOA^{Me} のアミン窒素の結合長は長く、また中心金属のジオメトリーは 5 配位三角両錐型であったのに対し、Ni および Cu 錯体では中心金属とアミン窒素の結合長は短くなっていき、ジオメトリーは 5 配位正方錐型と三角両錐型の中間的な構造であった。これらの錯体について mCPBA を酸化剤とするシクロヘキサン酸化反応に対する触媒活性を比較したところ、総触媒回転数の序列は Ni > Fe > Co >> Cu であり、いずれの金属の場合にも TPA を配位子とする錯体よりも高活性であった。さらに酸化剤を過酸化水素に替えて同様に触媒活性を比較したところ、mCPBA を酸化剤とした場合よりも大幅に効率は低下するものの、アルコールが主たる生成物として得られた。触媒に対し小過剰のアミン(脱プロトン化剤)を添加した際の活性(総触媒回転数)の序列は Cu > Ni > Fe であり、Co では過酸化水素分解反応のみが進行した。一方、アミンを添加しなかった場合、Cu および Fe 錯体では触媒活性が向上したが Ni 錯体では活性が低下した。またいずれの錯体においてもアミンを添加した場合の方がアミンを添加しなかった場合に比べて生成物に占めるアルコールの割合(アルコール選択性)が高いことが明らかとなった。このことは、アミンによる過酸化水素からの脱プロトン化が促進されて、酸化活性種もしくはその前駆体となる M-OOH 種 (= 金属-ヒドロペルオキシド錯体) が生成する一方、アミン不添加の場合には、過酸化水素の分解によるラジカル種 (= •OH および •OOH) の生成が優勢となるためと考えられる⁽¹¹⁾。以上のように、有機過酸の活性化に有効であった錯体触媒は、過酸化水素の活性化にも有効であることが明らかとなった。

3. 有機-無機ハイブリッド触媒

本プロジェクト研究の開始に先立ち、ビス(ピリジルメチル)アミン配位子(図 3; D = Py (L1))をメソ多孔性シリカ担体に担持することにより、Ni 及び Co 錯体固定化触媒^(12, 13)を開発した。そこで本プロジェクト研究においては、この固定化錯体触媒について中心金属の拡張(Fe および Mn)を図った。そして多くの酸化酵素で、1 個の Fe イオンに対して 2 つのイミダゾリル基と 1 つのカルボキシ基が配位した触媒活性点が見出されていることから、同様な配位環境を固体担体上に再現するべく、キレート配位子のピリジンの 1 つをカルボキシ基に置換した触媒(図 3; D = COO⁻ (L2))を新たに開発した。mCPBA を酸化剤とするシクロヘキサンの酸化に対する触媒活性(総触媒回転数)を比較したところ、L1 配位子の場合には Co > Ni > Fe >> Mn であり、L2 配位子では Co > Fe > Ni >> Mn であった。また中心金属が Fe の場合、L1 触媒と L2 触媒では活性に差がないものの、

アルコール選択性は L2 触媒の方が高かった。これに対し、他の金属ではすべて L1 触媒の方が高活性でアルコール選択性も高かった⁽¹⁴⁾。固定化錯体触媒は、液相均一系反応に供される金属錯体触媒を、より実用性の高い不均一系反応に適用させるための手法として反応工学的な観点から興味を集めているが、以上の結果は、錯体分子間での反応による触媒構造の変化が起こらない状況下で、中心金属と配位子の組み合わせに応じた触媒特性を明確にするものであり、触媒設計の指針となる基礎化学的にも有意義な知見である。

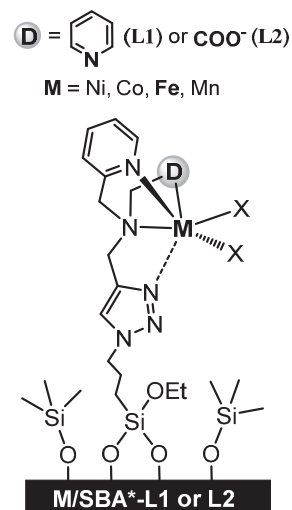


図 3. 固定化錯体触媒

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。本プロジェクト研究の最終年度である 2018 年度も引き続き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) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Naito, *Appl. Catal. B: Environ.*, 146, 221 – 226 (2014).
- (2) T. Nozawa, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, *Int. J. Hyd. Energy*, 40, 4129 – 4140 (2015).
- (3) T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Hikichi, S. Naito, *Int. J. Hyd. Energy*, 42, 168 – 176 (2017).
- (4) F. Oddon, Y. Chiba, J. Nakazawa, T. Ohta, T. Ogura, S. Hikichi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 7336 – 7339 (2015).
- (5) T. Tsuruta, T. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Chiba, A. Yoshida, S. Naito, J. Nakazawa, S. Hikichi, *Chem. Lett.*, 44, 144 – 146 (2015).
- (6) T. Takayama, J. Nakazawa, S. Hikichi, *Acta Cryst.*, C72, 842 – 845 (2016).
- (7) K. Ando, J. Nakazawa, S. Hikichi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 2603 – 2608 (2016).
- (8) A. Nakamizu, T. Kasai, J. Nakazawa, S. Hikichi, *ACS Omega.*, 2, 1025 – 1030 (2017).
- (9) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 6010 – 6013 (2013).
- (10) T. Nishiura, T. Uramoto, Y. Takiyama, J. Nakazawa, S. Hikichi, *Molecules*, 23, 1466 (2018); <https://doi.org/10.3390/molecules23061466> (open access).
- (11) I. Terao, J. Endo, N. Jozawa, J. Nakazawa, S. Hikichi, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, S16-P03 (2018 年 8 月)
- (12) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, 8, 1191 – 1199 (2013).
- (13) J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, T. D. P. Stack, Y. Naruta, S. Hikichi, *Chem. Lett.*, 42, 1197 – 1199 (2013).
- (14) J. Nakazawa, Y. Doi, S. Hikichi, *Mol. Catal.*, 443, 14 – 24 (2017).