

環状複合酸化物ナノクラスター触媒の開発

東京大学 大学院工学系研究科 鈴木康介

Development of Ring-Shaped Metal Oxide Nanocluster Catalysts

Kosuke Suzuki

School of Engineering, The University of Tokyo

約1ナノメートル径の空隙を有する環状金属酸化物の内部空隙をナノ反応場として用いて、構造、原子配列、酸化状態等が制御されたナノ酸化マンガンを導入した環状複合酸化物ナノクラスター触媒を開発し、その触媒特性を検討した。その結果、マンガン18核を導入した触媒が、酸素を酸化剤とするアルキルアレーンの酸化反応に高い活性を示すことを見出した。また、その触媒反応機構について検討を行い、本反応系では、基質の脱プロトンによって反応が開始し、内圈的な電子移動を経て基質が酸素化される特異な反応機構で反応が進行することを明らかにした。

By using a nano-sized cavity of a ring-shaped metal oxide, nanostructured manganese oxides with strictly controlled structures, atomic arrangements, and oxidation states were successfully synthesized. As a result of investigation on the catalysis of these ring-shaped metal oxide nanoclusters, the catalyst containing eighteen nuclear manganese oxide cluster showed high catalytic activity for the oxygenation reaction of alkylarenes using oxygen as an oxidant. Investigation on the reaction mechanism suggested that the reaction proceeded in a unique reaction mechanism in which the reaction is started by deprotonation of the substrate, followed by inner sphere electron transfer and oxygenation.

1. はじめに

マンガン酸化物は価数や配列が異なる様々な結晶構造が存在し、電池材料、吸着剤、触媒材料などの幅広い用途への応用が研究されている。マンガン酸化物の結晶構造や形状、粒子径、表面積等は合成手法によって制御することが可能であり、これらの因子が触媒活性や物性に大きく寄与する。特に、マンガン酸化物は分子状酸素を酸化剤に用いたアルコールやアミン、スルフィドなどの環境調和的な酸化触媒としての応用が可能である。近年、高表面積化による触媒特性の向上や、サイズや構造に依存した新規特性の実現を期待して、数ナノメートルから数十ナノメートルの大きさのナノ酸化マンガンの合成が研究されている。例えば、ナノサイズの α - MnO_2 は、高い表面積を有し、表面の触媒活性点を効率的に利用できるために、酸素を酸化剤としたアルコールやアミン、スルフィドの酸化反応に高い活性を示すことが報告されている¹⁾。しかし、結晶成長を利用した一般的な合成法では、ナノ酸化マンガンの構造、粒径、形状を均一に合成することは困難であることや、新規構造のナノ酸化マンガン合成することは困難であること等の課題がある。新規配列のナノ酸化マンガン合成できれば、構造に依存した特異な物性や触媒活性が発現すること

が期待される。

我々はこれまでに、分子状の金属酸化物(金属酸化物クラスター)を分子鋳型として用いて、触媒活性点となる金属多核構造を精密に合成する手法を開発してきた^{2,3)}。金属酸化物クラスターに種々の金属多核構造を導入することで、金属酸化物クラスター特有の酸化還元特性や酸塩基特性と導入金属が協働的に働き、特異な触媒活性や物性が発現することを見出した。また最近では、還元剤の存在下で欠損型 POM と金属イオンを反応させることにより、金属ナノクラスターの合成にも成功している^{4,5)}。本研究では特に、約1ナノメートル径の空隙を有する環状金属酸化物($[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$, **P8W48**)に着目し、内部空隙をナノ反応場として用いることで、構造、原子配列、酸化状態等を厳密に制御したナノ酸化マンガンを合成し、このように合成した環状複合酸化物ナノクラスターの触媒特性を明らかにすることを目的とした (Fig.1)。

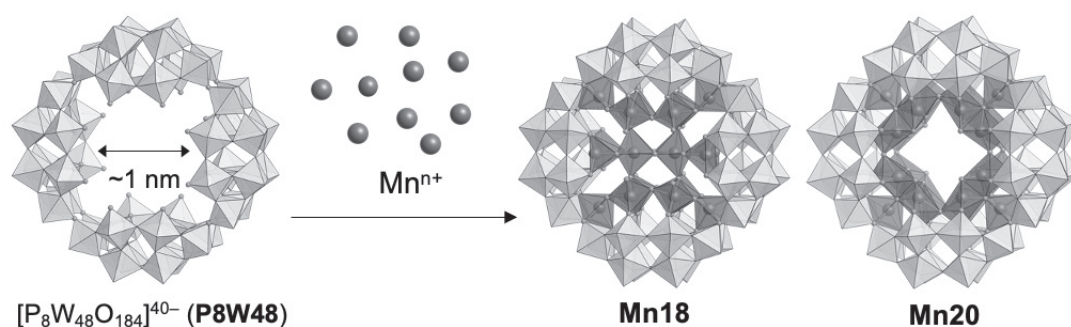


Fig. 1 Synthesis of ring-shaped metal oxide nanocluster catalysts by accumulating manganese ions (Mn^{n+}) into a ring-shaped metal oxide ($[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$, **P8W48**).

2. 結果と考察

2.1 環状複合酸化物ナノクラスターの合成

アセトニトリル中で **P8W48** のテトラブチルアンモニウム塩 (**TBA-P8W48**) と酢酸マンガン $Mn(OAc)_2$ を反応させることで、環状構造の内部に Mn^{2+} イオンが8個導入された構造 (**Mn8**) が生成する⁶⁾。本研究ではまず、ナノ酸化マンガンの合成に向けて、**TBA-P8W48** と過剰量の Mn^{2+} との反応を検討したが、環状構造内部にこれ以上のマンガンイオンは導入されなかった。そこで、環状構造内部で Mn^{2+} と Mn^{7+} の酸化還元反応を伴うナノ酸化マンガンの合成を検討した。単結晶 X 線構造解析や元素分析から、環状構造内部に **Mn18** 核からなるナノ酸化マンガン (**Mn18**) が生成したことを明らかにした (Fig.2a)。**Mn18** は、 Mn^{2+} の導入によって、**P8W48** を構成する $\{P_2W_{12}\}$ ユニット骨格内の $\{PO_4\}$ ユニットが 60 度回転し、元の α 型構造から γ 型構造に変化していた。Bond Valance Sum (BVS) 計算から、P 原子は 5 価、W 原子は 6 価であった。また、四角錐型 5 配位 Mn 二核構造を形成する 4 個の Mn 原子と、隣り合う $\{P_2W_{12}\}$ ユニット同士の結合部位のサイト(ヒンジサイト)の Mn 原子は 2 価であり、他の 10 個の Mn 原子は 3 価であった。

環状構造を構成する $\{P_2W_{12}\}$ ユニットは、金属の 2 価イオンとの反応で、骨格が α 型から γ 型へと構造変化し、**Mn8** や **Mn18** が有する 2 核構造を生成する。そこで、**TBA-P8W48** と Mn^{3+} と反応させることで、骨格を α 型に保持した状態で、構造・電子状態の異なるナノ酸化マンガンを合成することを検討した。アセトニトリル中で **TBA-P8W48** と 20 当量の $Mn(OAc)_3$ を反応させることにより、環状構造内部に **Mn20** 核からなるナノ

酸化マンガン (**Mn20**)が生成した (Fig.2a)。**Mn20** はヒンジサイトにそれぞれ1つ、4つの $\{P_2W_{12}\}$ 上にそれぞれ4つの MnO_6 構造が導入され、全体で 2×2 のトンネル状に配列した構造であった。 $\{P_2W_{12}\}$ ユニットは全て *a* 型であった。BVS 計算結果から、ヒンジサイトの Mn 原子は3価であり、中心のトンネル構造を形成する Mn 原子は、3価と4価が混在していることがわかった。

以上のように、環状金属酸化物 **P8W48** とマンガンイオンの反応により、環状構造の内部に18核および20核のマンガンからなるナノ酸化マンガンが生成し、明確な構造を有する環状複合酸化物ナノクラスターを合成することに成功した

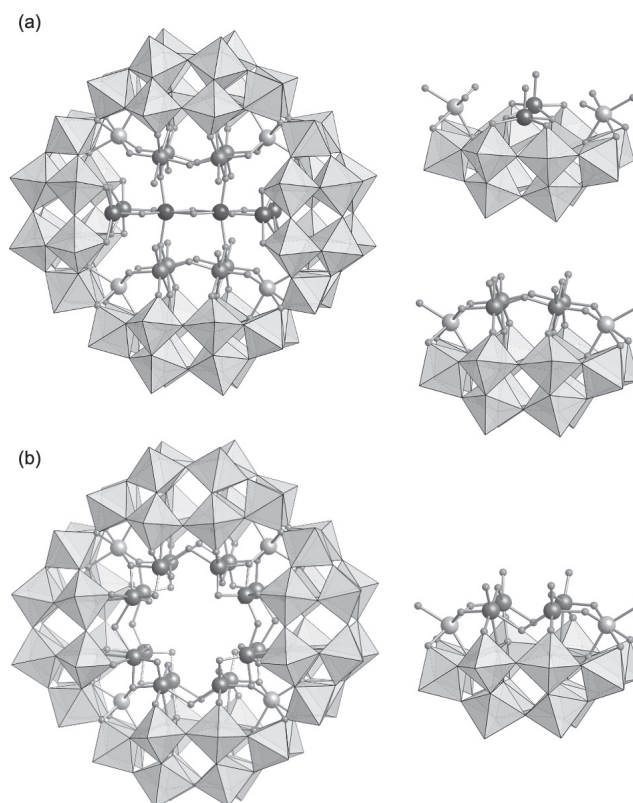


Fig.2 Crystal structures of ring-shaped metal oxide nanocluster catalysts: (a) **Mn18** and (b) **Mn20**.

2.2 環状複合酸化物ナノクラスターの触媒特性

アリアルケトン、医薬、香料等の合成中間体として有用な構造である。酸素を酸化剤として用いるアルキルアレーンの酸化反応はアリアルケトンの環境調和的な合成法として有用である。そこで、合成したナノ酸化マンガン触媒として用いてアルキルアレーンの酸素酸化反応を検討した。フルオレン (**1a**) の酸素酸化反応において、**Mn18** (0.83 mol%) の存在下では、フルオレノン (**2a**) が収率90%で生成した。**Mn18** は同マンガン量のマンガン酸化物と比較して高い活性を示した (Fig.3)。一方、**Mn20** はほとんど活性を示さなかった。

また、**Mn18** を触媒に用いた本反応系は、電子吸引性基を有するニトロフルオレン等、種々のアルキルアレーンから対応するアリアルケトンへの酸化反応に適用可能であった。一方、キサンテンやジフェニルメタンでは反応が進行しなかった。一般に、マンガン酸化物触媒によるアルキルアレーンの酸化反応は、一電子移動 (SET)、水素原子引き抜き

(HAT)で反応が進行するため、イオン化エネルギー (IE) や結合解離エネルギー (BDE) の小さいキサントフェンの酸化反応に高活性を示す。反応機構を検討するために、反応の開始段階の候補として考えられる、SET、HAT、脱プロトンの起こりやすさについて、それぞれに対応する基質のパラメーターとして、IE、BDE、pKa を比較した。IE、BDE は基質の反応性と相関がなかったが、基質のpKa と反応性に相関があることがわかった。また、**Mn18**、D₂O 存在下で **1a** のベンジル位の H 原子が D 原子に置換されたことから、本反応系では、**Mn18** による基質の脱プロトンから酸化反応が開始することがわかった。一方、ラジカル捕捉剤として TEMPO を添加した条件でフルオレンの酸素酸化を行ったところ、TEMPO がない場合と反応プロファイルが一致したことから、本反応系ではフリーラジカルの生成を経由しないことが示唆された。また、¹⁸O₂ 雰囲気下で反応を行ったところ、生成物の 80% 以上が ¹⁸O を含んでおり、この反応における主な酸素源は分子状酸素であることが変わった。

以上の結果から、反応機構を下記のように推定した (Fig. 4)。まず、**Mn18** により基質が脱プロトンを伴って Mn に配位し、内圈的な電子移動により基質の酸化が進行する。その後、分子状酸素が挿入されて酸素化が進行する。**Mn18** は本反応の活性点となる脱離しやすいアクア配位子を多数有している一方、**Mn20** はアクア配位子を持たない。そのため **Mn18** の特異的な触媒活性が実現したと考えられ、**Mn20** は **Mn18** と比較して活性が低かったと考えられる。

3. 結論

本研究では、環状金属酸化物の内部空間を用いて構造を制御したナノ酸化マンガンを作成し、環状複合酸化物ナノクラスター触媒の開発に成功した。特に、価数の異なるマンガンイオンを用いることで、構造の異なる 2 つのナノ酸化マンガン (**Mn18**、**Mn20**) を選択的に合成し、アルキルアレーンの酸素化反応において **Mn18** が高い触媒活性を示すこ

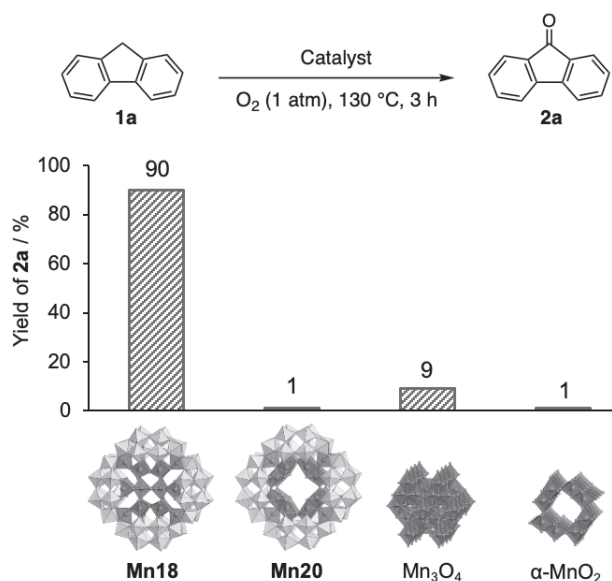


Fig.3 Catalytic oxygenation of fluorene (**1a**) to fluorenone (**2a**).

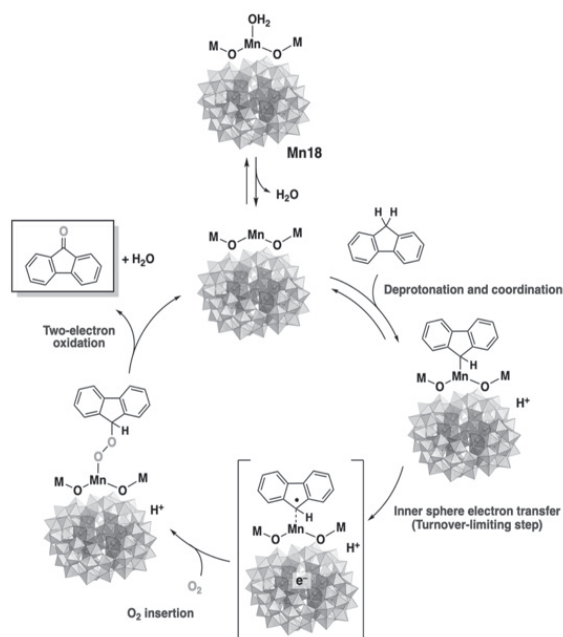


Fig.4 Plausible reaction mechanism for the oxygenation of alkylarenes by **Mn18**.

とを明らかにした。さらに、反応機構の詳細な検討を行い、本反応系では、基質の脱プロトンによって反応が開始し、内圈的な電子移動を経て基質が酸素化される特異な反応機構で反応が進行することを明らかにした。今後、本研究の知見を活かし、様々な構造や金属種からなる環状複合酸化物ナノクラスター触媒の合成とそれを利用した触媒反応への展開が期待される。

4. 謝辞

本研究は2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。この場を借りて御礼申し上げます。

5. 参考文献

- 1) Y. Miyamoto, Y. Kuroda, T. Uematsu, H. Oshikawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Suzuki, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Sci. Rep.*, 5, 15011 (2015).
- 2) K. Suzuki, F. Tang, Y. Kikukawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 5356 (2014).
- 3) T. Minato, D. Salley, N. Mizuno, K. Yamaguchi, L. Cronin, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 143, 12809 (2021).
- 4) K. Yonesato, H. Ito, H. Itakura, D. Yokogawa, T. Kikuchi, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 19550 (2019).
- 5) K. Yonesato, H. Ito, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 16361 (2020).
- 6) S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.*, 58, 7722 (2019).