

令和 2 年 9 月 10 日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19101

研究課題名(和文)レドックス活性錯体のシングルサイト触媒化による高効率なメタノールの光脱水素化

研究課題名(英文)Photochemical dehydration of methanol by single-site-catalyst derived from redox-active metal complex

研究代表者

張 浩徹 (Chand, Ho-Chol)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：MeOH中におけるMapHと補助配位子との反応性及び光脱水素化に与える効果を定量的に明らかにした。特に、常磁性FeapHとtBuNCにより形成される新たな反磁性錯体種の形成が光安定化に寄与し、FeapH単体よりも水素生成活性を3.9倍向上することを見出した。以上の結果は、apH配位子を脱離させず、反磁性化する錯体設計がMeOHの光脱水素化反応の高活性化に有効である可能性を示す。続いて本研究では二種の分子性アルミノシリケートクラスターから前処理を必要としない5種のゼオライトの合成に成功し、今後分子性脱水素触媒をシングルサイト触媒として担持可能なホスト骨格の新輝合成にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メタノールの脱水素反応はその学術的意義に加え、POM等の製造において重要である。特に脱水条件化における光脱水素はその独創性に特徴がある。本研究では、我々が見いだしたアミノフェノレート錯体の触媒活性を向上すべく、分子内因子として、置換基、金属種そして補助配位子の選定を検討した結果、従来の触媒に比べ4倍の触媒能の向上に成功した。その過程にこれらの因子が与える効果について分子レベルで明らかにできたことは今後の触媒設計に有意義な知見で有る。さらに、シングルサイト触媒化を指向し、独自の多孔性担体の合成法の開発に成功したことから、今後シングルサイト光触媒化の実現に向け重要な知見を得られたと考える。

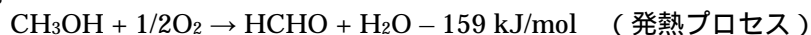
研究成果の概要(英文)：In this work, we quantitatively revealed the relation between photochemical dehydration activity of MeOH via aminophenolato metal complexes and their co-ligands. We found that the complexation of M/apH unit with co-ligand depend on the nature of M and co-ligand. In particular, the activity increases up to 3.9 times when M = Fe with tBuCN as co-ligand with strong sigma-donation ability. These results would contribute towards the construction of single-site dehydration catalysis based on transition metal complexes with ligands with electron/proton pooling properties. In addition to these results, we also succeed in developing new synthesis method of aluminosilicate zeolite which would be useful as host for molecular catalyst. We found that a molecular cluster with six Si and a Al atom afforded zeolite L and W at around 160 degreeC under hydrothermal condition. It is noteworthy that this processes do not need any pretreatment of precursors which is needed in the conventional methods.

研究分野：金属錯体化学

キーワード：メタノール 光脱水素 錯体触媒 シングルサイト触媒 光反応 アルミノシリケート 分子前駆体

1. 研究開始当初の背景

2016年のMeOH需要は世界で7,500万トンであり、その28%である2,100万トンがホルマリンの原料とされている(化学経済2017年3月増刊号)。ホルマリン製造は、1)銀または銅触媒による酸化的脱水素または、2)Fe/Mo複合酸化物触媒による酸化が工業的に使用されるが、爆発限界を避けるため、1)はMeOH過剰条件で600~720にて、2)は空気過剰条件下350~450で行われる。1)はまずMeOHの脱水素が起こるが発生した水素は酸化されて水になる(下式)。



一方、2)は脱水素を経由せずにCH₃OHが酸化されてHCHOとH₂Oを生成する。いずれにしても、HCHOは副生した水と容易に反応してメチレングリコールとなる。メチレングリコールは高濃度では容易に脱水縮合してポリマー化するため、通常は35~38%のホルマリンに調整される。ホルマリンには種々の用途があるが、日本国内においては、最大用途がPOM(約30%)、次いでユリア・メラミン系接着剤(約15%)の原料として使用される。POM製造においてはHCHO(g)あるいは1,3,5-トリオキサン(HCHOの環状三量体)がモノマーとして使用される。重合反応で高分子量ポリマーを得るにはモノマーを無水化する必要があるが、原料のホルマリンは多量の水を含むため、この水分離(濃縮、抽出、蒸留)に多大なエネルギーを必要とする。また、MeOHからホルマリンを得る工程においては、上述のような高温条件を必要とするために多くの燃料が必要な他、その燃焼によりCO₂を放出する。したがって、POM製造工業においては、MeOHの脱水素により直接HCHO(g)とH₂が得られる工法が望まれてきたが、一般に脱水素触媒反応は吸熱反応であるため、1)のような水素の燃焼を伴わないと反応を十分に進めることができないとされていた。また、脱水素反応では600以上の高温が必要とされ、多大なエネルギーが必要なことに変わりなかった。

このような背景から中低温MTFプロセスは、永く望まれてきているが1888年の工業化以降、革新的なブレイクスルーは達成されていない。一方我々は、レドックス活性配位子を含む化学を展開する中で、電子・プロトンプーリング可能なアミノフェノレート(ap)とFe(II)からなる錯体触媒が、室温で均一系として世界最高の量子収率($\Phi_{\text{HCHO}} = 4.8\%$)でMeOH_{anh}(l)→HCHO + H₂(g)を駆動することを見出した(Nat. Commun., 2016, 7, 12333)。この反応は有機骨格からの光水素ラジカル発生機構により進行し、現在Mnや有機骨格への置換基導入により $\Phi_{\text{HCHO}} = 6.8\%$ まで改良されている。一方、現状反応は均一系であること、活性が低い(TON = 14/d)ことに加え、中低温MTFへの応用には至っていない。以上の背景から探索期間内において、(1)均一系におけるPRC性能の向上因子探索を踏まえ(2)PRCの無機担体への固定化による中低温光併用型MTF反応の実現が必要と考えた。また室温・光駆動型PRCは代表者らのグループにより見出された新規系であり、物質における独創性に加え、これをHCHO(g)の直接合成に利用する着想と方法論も挑戦的と考え本課題を申請するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、申請者らが見出した光レドックス活性錯体触媒(Photo-Redox-active Catalyst, PRC)を無機担体へと固定化することで、HCHOがMeOHと付加体を形成しない光併用型MTF触媒を開発する。これにより、光を利用した新しい反応プロセス開発に資する独創的シーズ研究を展開する。その具体的課題を以下に記す。

(1) PRC触媒の設計

我々がNature Commun.(2016)に発表したPRC触媒の肝は、電子及びプロトンプーリング可能な有機骨格(Proton/Electron Pooling Ligand, PEPL)と、Fe(II)等の非貴金属イオンとの融合にある。これらはUV光照射により水素ラジカルを発生(実証済)し、続くMeOHからの水素引抜きによりH₂とHCHOを触媒的に与える。本研究では初報のFe(II)系に加え、Mn(II)錯体も活性を示し、且つ量子収率が4.8%(Fe(II))から6.8%(Mn(II))へと上昇することを確認している。この知見を基に、sブロック及び3d金属を中心に、dd及び無輻射失活を抑制しつつ高活性を示す金属イオンを選定する。また、これらの基本骨格を利用したPEPLの最適化を図る。置換基の導入やヘテロ環への変換は、HOMO-LUMOギャップやS₁状態及びN-Hを活性化する励起状態への円錐公差確率を変調し、均一系・室温におけるMTF反応活性を最適化する化学因子を見いだす。

(2) PRCの無機担体への固定化

HCHOは130以上ではMeOHとの付加体を生成せず分離側に反応が進行する。そのため、本研究では本PRCを中低温でのMTF反応に応用すべく、シリカやMCM表面のターミナル酸素、または担体への異種金属のドーピングにより固定化(Chem. Rev., 2016, 116, 323他)する。担体としては、(i)光透過性、(ii)熱的・機械的安定性、(iii)高い表面積、(iv)化学的安定性、(v)経済性に加え(vi)PRCの固定に必要な十分な量の固定化サイトが求められるため、メソポーラス担体を中心にその新規合成法の開発も含め検討する。

3. 研究の方法

窒素雰囲気下、 $[M^{II}(H_2O)_6](ClO_4)_2$ ($M = Mg, Fe, Co, Zn$)と二当量の apH_2 および水酸化テトラブチルアンモニウム (TBAOH)を MeOH 中、混合することで各金属の apH 錯体 **MapH** を得た。また、**MapH** と補助配位子(ホスフィン ($-PR_3$), アミン ($-NR_3$), イソシアニド ($-RNC$), カルボニル ($-CO$), シアノ ($-CN^-$))の MeOH 溶液を種々の濃度 (0.66-6.6 mM)で混合し、UV-vis および 1H NMR スペクトルにより分析した。これら MeOH 溶液に光照射 ($\lambda_{ex} = 289 \pm 10$ nm)を行い、気相成分を GC により分析した。

続いて分子性触媒を担持する多孔性担体の合成においては、ゼオライト骨格中に見出される Al と六つの Si からなるスピロ環状型骨格から構築される $[pyH][Al\{OSiPh_2(OSiPh_2)_2O\}_2]$ ($pyH =$ pyridinium, $AlSi_6$)及び double 4-Ring (D4R)型骨格を有し、かつ加水分解を起こし得る末端 OH 基を持つ $(NMe_4)_4[Al_4Si_4(OH)_8O_{12}] \cdot 24H_2O$ (**TMA- Al_4Si_4**), を KOH 共存下に於て水熱反応させた。生成物の同定は PXRD, ICP, IR, TG-DTA 等により行った。

4. 研究成果

(1) PRC 触媒の設計

MeOH- d_4 中での 1H NMR スペクトルにおいて、**MapH** ($M = Fe, Co$)はフリーの apH_2 とは異なる、常磁性錯体種の形成を示すブロードニングしたシグナルを与えた。一方、**MapH** ($M = Mg, Zn$)は apH_2 より低磁場側にシグナルを示し、錯形成による apH の電子密度の低下を示唆した。また、結晶構造解析により **CoapH** は **FeapH** と同様の分子構造を示した。

MapH ($M = Fe, Co$)と tBuNC を $x : 1-x$ ($0 < x < 1$)の濃度比で混合した際の UV-vis 吸収スペクトルにおいて、350-600 nm に複雑な変化が現れたことから、 tBuNC と Fe, Co の相互作用による複数の錯体種の形成を示唆した。一方 $M = Co$ の場合、315 nm の吸光度における Job プロットが $x = 0.5$ で一つの頂点を示した事から、 $Co : ^tBuNC = 1 : 1$ での新たな錯体の形成が示唆された。一方 $M = Fe$ の場合の Job プロットから、単純な置換反応に加え apH の脱離などの複数の反応が競合していることが明らかとなった。その他の M と L の組み合わせでは、**FeapH** + tBuNC と同様に複数の競合反応の進行が示された。

CoapH と tBuNC の MeOH- d_4 混合溶液は芳香族領域にブロードな 1H NMR スペクトルを与え、**CoapH** 単独とは異なることから新たな錯体種は常磁性であることを示唆する。一方 **FeapH** は tBuNC と混合するとフリーの apH_2 配位子のシグナルに加え、**FeapH** とは異なるシャープなシグナルを芳香族領域に示した。 apH 配位子と tBuNC 配位子由来のシグナルの積分比から、 apH と tBuNC 配位子が 1 : 1 で配位した反磁性錯体種を形成する事が明らかになった。一方 PEt_3 および NBu_3 を用いた場合はブロードなスペクトルが得られた事から、 tBuNC が $Fe(II)$ の配位子場分裂を拡大し、低スピン電子状態を安定化するのに適当であることを示す。また、**MapH** ($M = Mg, Zn$)においては tBuNC との反応後、 apH の脱離に由来するスペクトルを示した。 apH の脱離は $^tBuNC > NBu_3 > PEt_3$ の順で促進される傾向にあったが、 M の d 電子数には単純に依存せず、 $Zn(d^0) > Mg(d^0) \sim Fe(d^6) > Co(d^7)$ の順で起こりやすいことが明らかになった。

各 MeOH 溶液に六時間の紫外光照射を行うと、 apH_2 は 0.4 mol、**MapH** ($M = Mg, Fe, Co, Zn$)はそれぞれ 2.7, 1.2, 0.7, 1.1 mol の水素を生成した。 apH_2 は光反応後に全て 2,3-ジヒドロベンゾオキサゾールへと分解していたのに対し、**MapH** を形成することで分解が一部抑制されたことが水素生成の高活性化の要因と考えられる。特に遷移金属錯体ではない **MgapH** の場合に水素生成量が大きく向上した。同様の光反応を **MapH** ($M = Mg, Zn$)と tBuNC の混合溶液で行うと、混合時点における apH の脱離により **MapH** のみの場合に比べ水素生成量が低下した。一方、**CoapH** に tBuNC を添加してもほとんど水素生成活性は向上しなかったのに対し、**FeapH** では水素発生量が 3.9 倍増大した。光反応後も反磁性錯体の残存が 1H NMR により確認されたこと、および反磁性化しない PEt_3 や NBu_3 の添加では tBuNC の場合より水素発生量の向上が小さかったことから、反磁性種形成による光安定性の向上が水素生成の高活性化に重要であることが示唆された。

(2) PRC の無機担体への固定化

分子性前駆体として $AlSi_6$ を用い塩基および酸条件下での水熱反応を行なった。塩基として KOH を添加し 160-200 °C で反応させるとアルミノケイ酸塩ゼオライトである K 型 Zeolite L と Zeolite W、およびアルミノケイ酸カリウム的一种である Megakalsilite がそれぞれ選択的に生成することを明らかにした。KOH を共存させると $AlSi_6$ が AlO_4^{5-} あるいは SiO_4^{4-} 単位まで完全に分解される機構か、Si-Ph 結合のみが選択的に開裂しシラノールを経て縮合する二つの機構が推定された。また酸として HCl を共存させ水熱反応を行なったところ、ゼオライトなどの結晶性無機酸化物は得られず Ph 基が残存したポリシロキサン系の重合体が生成したことが示唆された。酸共存下では $AlSi_6$ 中の Al-O 結合が優先的に開裂し、生成したシラノールを経て重合体が形成される機構と、一部の Si-Ph 結語のみが選択的に開裂して $AlSi_6$ 骨格を保持した Ph 基残存重合体が形成される機構の二つが推定された。本研究で得られたゼオライトは従来法に比べ、前処理を必要としないばかりでなく、ゼオライト L, W の選択的生成という観点でも優位点を有す。また得られたゼオライトは従来法と同等の比表面積を持つことも確かめられたこと、またその表面に分子性錯体と反応しうる活性サイトを持つことが知られているため、メタノールの脱水素触媒

を担持しうることも期待された。

一方、 $\text{MA-Al}_4\text{Si}_4$ とそのカチオン交換体 $\text{K-Al}_4\text{Si}_4$ 及び $\text{Na-Al}_4\text{Si}_4$ を合成し、 $\text{Na-Al}_4\text{Si}_4$ は $800\text{ }^\circ\text{C}$ の加熱により *carnegieite* を、一方 $\text{TMA-Al}_4\text{Si}_4$ は NaOH 及び KOH 共存下での水熱反応により *LTA*, *SOD* 及び *EDI* 型ゼオライトを与えることを明らかにした。以上の結果及び *LTL* 及び *MER* 型ゼオライトを与える先行研究から、*MP* 種により生成するアルミノシリケートを制御可能であることが示される。

(3) 結論

本研究ではまず、 MeOH 中におけるアミノフェノレート錯体骨格への補助配位子 *L* の効果に加え、 MeOH の光脱水素化に与える影響を検討した。 MapH と *L* を混合すると、*M* と *L* の組み合わせに依存して *L* の配位による新たな錯体種の形成と *apH* 配位子の脱離平衡が存在することが明らかとなった。また、常磁性 FeapH と補助配位子 *t*BuNC の組み合わせが新たな反磁性錯体種を与えるとともに、この反磁性錯体種の形成は光安定化に寄与し、 FeapH 単体よりも水素生成活性を 3.9 倍向上することを見出した。以上の結果は、*apH* 配位子を脱離させず、反磁性化する錯体設計が MeOH の光脱水素化に有効であることを示す。更に本研究では分子性触媒を担持しうる多孔性担体の新規合成法の開発に取り組み、分子前駆体を用いた直接的かつ簡便で選択的なゼオライト合成に世界で初めて成功した。今後はこれらの多孔性担体の生成機構の解明に加え、生成する多孔性担体の構造及び分子性触媒との複合化によるシングルサイト触媒とそれを用いた反応開発を展開する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shota Yamada Takeshi Matsumoto Ho-Chol Chang	4. 巻 in press
2. 論文標題 The Impact of Group 10 Metals on the Solvent induced Disproportionation of o Semiquinonato Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201900172	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Takeshi、Uchijo Daiki、Koike Takuji、Namiki Ryoya、Chang Ho-Chol	4. 巻 8
2. 論文標題 Direct Photochemical C-H Carboxylation of Aromatic Diamines with CO ₂ under Electron-Donor- and Base-free Conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-018-33060-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeshi Matsumoto, Risa Yamamoto, Masanori Wakizaka, Akinobu Nakada, Ho-Chol Chang	4. 巻 in press
2. 論文標題 Molecular Insights into the Ligand-Based Six-Proton and -Electron Transfer Processes Between Tris-ortho-Phenylenediamines and Tris-ortho-Benzoquinodiimines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202001873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Molecular-level Mechanism of External Stimuli-induced Disproportionation of Group 10 Metal Complexes with Semiquinonato
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Choi Chang
2. 発表標題 Solvent-induced Disproportionation of Group 10 Metal Complexes with o-Semiquinonato
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Choi Chang
2. 発表標題 Study on the Solvent-induced Disproportionation of Semiquinonato Complexes with Redox-active ligand
3. 学会等名 International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小池 翔太、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 o-アミノフェノラート3d金属錯体が示すメタノールの光脱水素化における補助配位子効
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小池 翔太、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 レドックス活性錯体によるメタノールの光脱水素反応の制御
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部 叶、小池 翔太、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 二置換芳香族アミン/アルコール/チオール類のCO ₂ 下における光化学反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉 暁、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 分子性ケイ素及びアルミニウム錯体を用いたSi/Alリン酸骨格の構築
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋 良季、秋澤 秀明、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 電子吸引基を有する新規o-フェニレンジアミンFe(II)錯体の合成と光反
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ho-Choi Chang
2. 発表標題 Redox-active Ligands as Photo-responsive Electron/Proton Poolers
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本剛、内城大貴、小池拓司、阿部叶、小池翔太、張浩徹
2. 発表標題 CO ₂ 下においてo-フェニレンジアミン鉄(II)錯体が示す光化学的 C-H カルボキシ化反応
3. 学会等名 第30回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小池 翔太、松本 剛、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 2-アミノフェノレート錯体によるメタノールの光脱水素化に対する軸配位子効果
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会 名古屋大学・名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉 暁、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 分子性 Si/Al 多核錯体を用いたゼオライト骨格の構築
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム 宮崎
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉 暁、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 分子性 Si/Al 多核錯体を用いたゼオライト骨格の構築
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会 名古屋
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akira Imaizumi, Akinobu Nakada, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Construction of Aluminosilicate Frameworks from a Molecular Precursor
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7) 2019/10/15-18 in Kuala Lumpur, Malaysia (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉 暁、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 分子性Si/Al多核錯体を用いたZeolite LおよびZeolite W骨格の構築
3. 学会等名 第26回ゼオライト夏の学校 大学セミナーハウス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本 賢弥・今泉 暁・中田 明伸・張 浩徹
2. 発表標題 Double-4-Ring型分子性Si/Alクラスターの熱化学的性質
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)、東京理科大学
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 PHOTOCHEMICAL HYDROGEN EVOLUTION FROM MOLECULAR IRON COMPLEXES WITH PHENYLENEDIAMINES
3. 学会等名 1st Int. Symposium "Hydrogenomics" combined with 14th Int. Symposium "Hydrogen & Energy" (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 New Challenges in the Molecular Functional Chemistry of Redox-active Ligands
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, China (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 New Challenges in the Molecular Functional Chemistry of Redox-active Ligands
3. 学会等名 Symposium of Functional Coordination Chemistry 2019, China
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	松本 剛 (Matsumoto Takeshi) (40564109)	東京工業大学・科学技術創成研究院・研究員 (12608)	
研究 分担者	中田 明伸 (Nakda Akinobu) (20845531)	中央大学・理工学部・助教 (32641)	