

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750068

 研究課題名（和文）酵素インスパイアードマンガン 4 核クラスター触媒表面の創製と  
 選択酸化触媒機能創出

 研究課題名（英文）Preparation of Enzyme-inspired Mn Cluster Catalyst Surfaces and Their  
 Selective Oxidation Performances

研究代表者

邨次 智（MURATSUGU SATOSHI）

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：20545719

研究成果の概要（和文）：

Mn<sub>4</sub> 核オキソクラスターを酸化物表面に固定化することで新しい固定化 Mn クラスター触媒を調製した。この触媒はアルケン類の選択的エポキシ化反応において高い選択性を示したが、Mn 種の溶出が顕著であった。固定化 Mn クラスターの周囲に表面シリカマトリックスを積層することで、高いエポキシド選択性を維持しつつ Mn 種の溶出が効果的に抑制され、触媒安定性を著しく向上することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

New SiO<sub>2</sub>-matrix stacked Mn cluster catalysts were prepared by the attachment of a Mn tetranuclear cluster on a SiO<sub>2</sub> surface and the successive stacking of SiO<sub>2</sub> matrix overlayers around the supported Mn cluster on the SiO<sub>2</sub> surface. The surface SiO<sub>2</sub>-matrix overlayers significantly improved the stability of the supported Mn cluster and high catalytic activity, selectivity, and recyclability were achieved for the selective epoxidation of alkenes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：クラスター、マンガン、酸化物表面、固定化、触媒、シリカマトリックス、アルケン、選択酸化

## 1. 研究開始当初の背景

金属クラスターや金属ナノ粒子など、複数の金属が関与する触媒では、複数の金属サイトが協同的に働くことで反応基質の結合切断、引き続く結合形成をより有利に進行させ、単核の金属種が示さない特異な活性を発現することが多い。植物の光合成における水の 4 電子酸化 - 酸素発生反応を司る Mn<sub>4</sub> 核オキソクラスターはその一例であり、極めて高い触媒能を示す。この光合成酵素を模倣して様々な Mn<sub>4</sub> 核クラスターが合成されているものの、その多くは剛直な配位子でその 4 核構造を保っており、溶液内で配位子が外れると

クラスター骨格が壊れて分解してしまう場合が多く、Mn<sub>4</sub> 核クラスターが触媒として機能することは困難であった。

本申請者は、これまで手掛けてきた多核金属錯体の合成と電子的物性の解明の研究、酸化物表面固定化金属錯体触媒の創製の研究等を元に、Mn<sub>4</sub> 核クラスター構造からインスパイアードされた新しい Mn クラスター触媒表面を創製し、光合成反応に限定されない様々な触媒反応に展開させることを目指した。

## 2. 研究の目的

本研究では、光合成生体酵素で活性中心として働くことが知られている Mn<sub>4</sub> 核クラスター構造からインスパイアードされた Mn クラスター触媒表面を創製することを目標として、Mn<sub>4</sub> 核クラスターを酸化物表面に固定化し、表面との化学結合をうまく利用して触媒として機能する新しい Mn クラスター構造を生み出すとともに、有用触媒反応として選択酸化触媒反応へと展開することを目的とした。

### 3. 研究の方法

生体内の光合成酵素のモデル錯体の一つであるマンガン(Mn)<sub>4</sub> 核オキソクラスター、[Mn<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>7</sub>(bpy)<sub>2</sub>] ClO<sub>4</sub> (A)を SiO<sub>2</sub> 表面へ室温で固定化し、続いて 373 K、413 K で真空加熱排気を行うことで 3 種類の酸化物表面固定化 Mn クラスター触媒(B)、(C)、(D)をそれぞれ調製した。また、B にシリカマトリックスを積層したマトリックス保護 Mn クラスター触媒(E1~3)を調製した。B (0.2 g) に対しテトラメトキシシラン (TMOS、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、0.67 g)と水 (0.27 mL)を 393 K で化学気相蒸着 (CVD)を行ったのち、358 K で加熱加水分解と 373 K で加熱排気を行うことで E1 を調製した。E2 は E1 と比較して 2 倍量の TMOS と水を、E3 は E1 と同量の TMOS と水を用い、2 回積層操作を行うことで調製した。固定化された Mn クラスターの構造解析は配位子の定量分析、FT-IR、DR UV/vis、XPS、XRF、及び Mn K 端 XAFS により、シリカマトリックスの構造解析は <sup>29</sup>Si 固体 NMR、BET と TEM により行った。触媒反応としてアルケン類の選択的エポキシ化反応を選択した。反応はジクロロメタン中 283 K で、一気圧の酸素とイソブチルアルデヒド (IBA)を酸化剤として用いて行った。Mn の溶出量は ICP を用いて定量した。

### 4. 研究成果

#### (1) SiO<sub>2</sub>表面固定化 Mn クラスターの調製と構造

Mn<sub>4</sub> 核オキソクラスター A を SiO<sub>2</sub> に室温で含浸することで SiO<sub>2</sub> 表面固定化 Mn クラスター触媒 B を調製した (図 1)。B を 373 K、及び 413 K で真空加熱排気することで触媒 C、D 脱離配位子の定量分析から、前駆体 A 1 当量あたり 7 当量配位していた CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 配位子が固定化反応により脱離し、B では 5.9 当量、C では 5.1 当量、及び D では 2.8 当量と減少したことが分かった。FT-IR スペクトルにおいても固定化、加熱排気に伴う CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 配位子の脱離を支持した。Mn K-edge EXAFS の解析から、B では前駆体 A の Mn クラスターの骨格構造が一部歪んで固定化されたことが Mn...Mn 配位数解析から示唆された。加熱排気を行うに従いその歪みが大きくなることが示唆さ

れたが、Mn...Mn が近接するクラスター骨格構造は保たれていることが示唆され、DR UV/vis スペクトルからもクラスター構造が維持されていることが支持された。

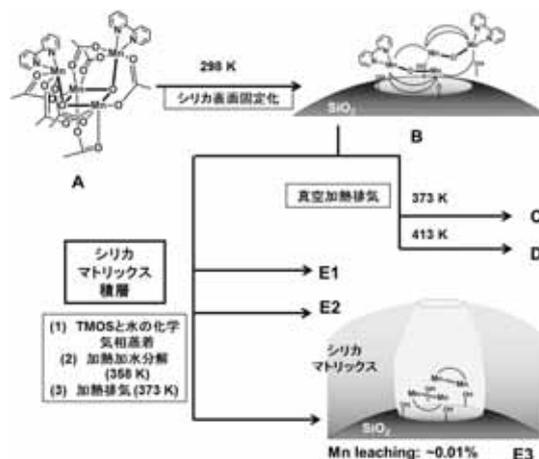


図 1. Mn<sub>4</sub> 核クラスターのシリカ表面固定化と、表面シリカマトリックス積層の調製スキーム。

#### (2) SiO<sub>2</sub>表面固定化 Mn クラスターへのシリカマトリックス積層

A を室温で含浸・固定化後、TMOS と水の CVD を行い、引き続き 358 K での加水分解及び 373 K での加熱排気により、SiO<sub>2</sub> 表面にシリカ薄層表面マトリックスを積層したマトリックス保護 Mn クラスター E1~3 を調製した (図 1)。

E1、E2、E3 で積層したシリカマトリックスの差は <sup>29</sup>Si 固体 NMR において顕著に表れた。E の NMR スペクトルのピーク面積から B のそれを差し引いた面積がシリカマトリックスの積層量と対応する。E1~3 の差分ピーク面積を比較すると、その比が E1/E2/E3 = 1/1.1/2.2 となったことから、E1 と比較して 2 倍量の TMOS を用いた場合、積層が不十分なことが示唆されたのに対し、E1 と同量の TMOS を 2 回積層した場合、積層量が回数に比例し積層が段階的に進行したことが示唆された。正味シリカマトリックスの <sup>29</sup>Si 固体 NMR スペクトルでは、どの触媒においても Q<sub>4</sub> (Si(OSi)<sub>4</sub>)、及びシラノールを含む Q<sub>3</sub> (Si(OSi)<sub>3</sub>(OH))、Q<sub>2</sub> (Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) のピークが観測されたが、E2 では Q<sub>2</sub> ピークの割合が 10%と、E3 のそれ (4%) よりも高かったことから、積層回数は重合度にも影響を与えたことが考えられた。B では Mn 2p<sub>3/2</sub>、2p<sub>1/2</sub> に対応する XPS スペクトルが観測されたが、シリカマトリックス積層後の E ではスペクトルのピーク強度が著しく減少したことから、シリカマトリックスは固定化 Mn クラスターの周囲に積層されたことが示唆された。TEM においてもシリカマトリックス積層前後において顕著な変化が観測された。E3 の配位子定量分析、Mn K-edge EXAFS 及び DR UV/vis スペクトル

より、シリカマトリックス積層後の Mn クラスタは  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、bpy 配位子の脱離により前駆体 A の構造から大幅に変化したものの、クラスタであることが示唆された。

### (3) $\text{SiO}_2$ 表面固定化 Mn クラスタの選択的エポキシ化反応活性とシリカマトリックス積層効果

$\text{SiO}_2$  固定化 Mn クラスタ-B、C、D、およびマトリックス保護 Mn クラスタ-E1~3 において、酸素/IBA を用いた選択的エポキシ化反応を検討した。 $\text{SiO}_2$  固定化 Mn クラスタ-B は、酸素/IBA を酸化剤としたトランススチルベンエポキシ化反応において、転化率 97%、96% の選択性で対応するエポキシドを生成したが、6 h の反応で 50% 近い Mn 種の溶出が見られた (Mn の溶出量: 45.8%)。C、D においても B と同様の活性と選択性を示しながら、50% 近い Mn 種の溶出が見られたことから、固定化のみでは触媒の安定性向上は難しいことが分かった。C を 5 回再利用すると、エポキシドへの転化率は Mn 種の溶出とともに、10% 以下まで大きく低下した (図 2)。

これに対し、マトリックス保護 Mn クラスタ-E のシリカマトリックスの積層量と積層条件、及び触媒反応と Mn 種の溶出量について検討したところ、E3 において、転化率 97%、91% エポキシド選択性 (31 h) でトランススチルベンエポキシ化を進行させ、且つ Mn 種の溶出を 0.01% まで抑制できることを見出した。E1、E2 では、Mn 種の溶出はそれぞれ 0.41%、0.02% となったことから、マトリックスを 2 回積層する方法が Mn 種の溶出抑制に最も効果的であることが分かった。E3 は 5 回の再利用でも転化率の低下は見られず (転化率 >90% (5 回再利用)) (図 2)、また、その過程で Mn 種の著しい溶出も見られなかった。シリカマトリックスによって、触媒である Mn 種の溶出が効果的に抑制され、高い触媒安定性と耐久性が得られることが分かった。

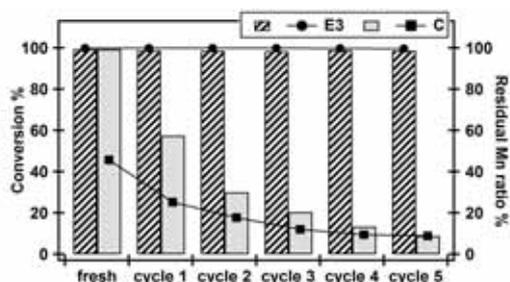


図 2. トランススチルベンエポキシ化反応におけるシリカ表面固定化 Mn クラスタ触媒 C 及びシリカマトリックス保護 Mn クラスタ触媒 E3 の再利用特性。棒グラフ: Conversion、折れ線グラフ: Residual Mn ratio。

E3 はシクロオクテン、ノルボルネンなどの

選択的エポキシ化反応も効率的に進行させた。安息香酸コレステロールのエポキシ化反応を行ったところ、E3 を用いた場合は、19:81 の比で対応する  $\alpha$  エポキシドと  $\beta$  エポキシドがそれぞれ生成し、 $\beta$  エポキシドが主生成物であった。一方、属種が関与しない自動酸化を促進する *m*CPBA を酸化剤として用いた場合は 73:27 の比であり、エポキシドが主生成物であったことから、触媒 E3 上でのエポキシ化反応過程が Mn クラスタ上で進行し、Mn が触媒活性点として働いていることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

(1) S. Muratsugu, M. H. Lim, T. Itoh, W. Thumrongpatanaraks, M. Kondo, S. Masaoka, T. S. A. Hor, M. Tada

“Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from A Grafted Trinuclear Ru Complex on  $\text{SiO}_2$  for Selective Alcohol Oxidation” *Dalton Trans.*, in press. (査読有)  
DOI: 10.1039/c3dt51142a.

(2) S. Muratsugu, M. Tada

“Molecularly Imprinted Ru-Complex Catalyst Systems Integrated on Oxide Surfaces” *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 300-311. (査読有)  
DOI: 10.1021/ar300142p.

[学会発表](計 11 件)

(1) 邨次 智

金属錯体の酸化物表面プログラミングによる触媒機能創出  
新学術領域研究 若手合同シンポジウム  
「配位プログラム」×「融合マテリアル」(招待講演)

2012 年 12 月 21 日 東京大学 (東京都)

(2) 邨次 智

金属錯体と酸化物表面を駆使した不均一系触媒の創製  
錯体化学若手の会中部支部勉強会 (招待講演)

2012 年 12 月 01 日 名古屋大学 (愛知県)

(3) 邨次 智・翁 志換・唯美津木

表面シリカマトリックスによる固定化 Mn クラスタ触媒の安定化とアルケン類の選択的エポキシ化反応特性  
第 45 回酸化反応討論会

2012 年 11 月 16 日 名古屋市立大学 (愛知県)

(4) 邨次 智

酸化物表面を媒体とした固定化金属錯体触媒の創製

第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (招待講演)

2012 年 11 月 10 日 名古屋工業大学 (愛知県)

(5) Satoshi Muratsugu

Design and Functionalization of Oxide-supported Transition Metal Complex Catalysts for Heterogeneous Catalysis  
2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2) (招待講演)

2012 年 07 月 31 日 Biopolis (SINGAPORE)

(6) 邨次 智・翁 志換・唯 美津木

表面マトリックスで保護された酸化物表面固定化 Mn クラスターの調製とそのエポキシ化反応特性

第 92 回日本化学会年会

2012 年 3 月 25 日 慶應義塾大学 (神奈川県)

(7) 邨次 智・翁 志換・唯 美津木

表面を媒体とした新しい Mn クラスター選択酸化触媒の創出

第 61 回錯体化学討論会

2011 年 9 月 17 日 岡山理科大学 (岡山県)

[ 図書 ] ( 計 2 件 )

(1) S. Muratsugu, M. Tada

“ MIPs as Catalysts and Artificial Enzymes ” in “ Imprinted Polymers: A Handbook for Academia and Industry ”  
iSmithers, in press.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

邨次 智 (MURATSUGU SATOSHI)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号 : 20545719

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者