

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

ベンゼンとカルボン酸から直接エステルを合成 二元金属酸化物クラスターによる環境調和型反応

本研究のポイント

- ・簡便な手法を用いて粒径約 1 nm の RhRu 二元酸化物クラスター触媒の調製に成功
- ・酸素分子のみを酸化剤とし、種々の置換ベンゼン・カルボン酸に適用可能な反応系を実現
- ・反応速度論的解析と理論計算によって直接エステル合成の反応機構を解明

【研究概要】

横浜国立大学 大学院工学研究院 本倉健 教授、長谷川慎吾 助教、物質・材料研究機構 原野幸治 主幹研究員らの研究グループは、簡易な調製法によって炭素担持 RhRu 二元酸化物クラスター触媒を得ることに成功しました。さらに、収差補正走査透過電子顕微鏡および X 線吸収分光によって Rh と Ru を均等に含む粒径約 1 nm の二元酸化物クラスターの形成を明らかにしました。従来の均一系触媒を用いるベンゼン類とカルボン酸の結合形成反応では一般に特殊な酸化剤が必要とされましたが、この RhRu 二元酸化物クラスター触媒は酸素のみを酸化剤として種々の置換ベンゼン・カルボン酸に適用することが可能であり、水のみを副生成物とする優れた反応系が実現されました。反応速度論的解析と理論計算によって律速過程である C-H 結合活性化の機構が明らかにされました。

本研究成果は、米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に受理され、オンライン版が 2024 年 6 月 6 日に公表されました。また、本研究は科学研究費補助金「研究活動スタート支援」「若手研究」および東京応化科学技術振興財団「第 37 回 研究費の助成」の支援を受けて実施されました。

<発表雑誌>

雑誌名：Journal of the American Chemical Society

論文題目：RhRu Bimetallic Oxide Cluster Catalysts for Cross-Dehydrogenative Coupling of Arenes and Carboxylic Acids

論文著者：Shingo Hasegawa, Koji Harano, Ken Motokura*

(長谷川慎吾 (実験・解析・論文執筆), 原野幸治 (実験・解析), 本倉健 (総括・論文執筆))

DOI : 10.1021/jacs.4c03467

【研究成果】

アレーン（ベンゼン等の芳香族炭化水素）の C-H 結合を活性化してカルボン酸と C-O 結合を形成する反応は、アリールエステルが一段階で得られる高効率な反応である。従来この反応は均一系触媒と分子状酸素以外の酸化剤を用いて実施されることが一般的であった。本研究で開発した RhRu 二元酸化物クラスター触媒 (RhRuO_x/C) を用いる手法は安価で無害な分子状酸素を酸化剤とし、水のみを副生成物とする優れた反応となる (図 1)。

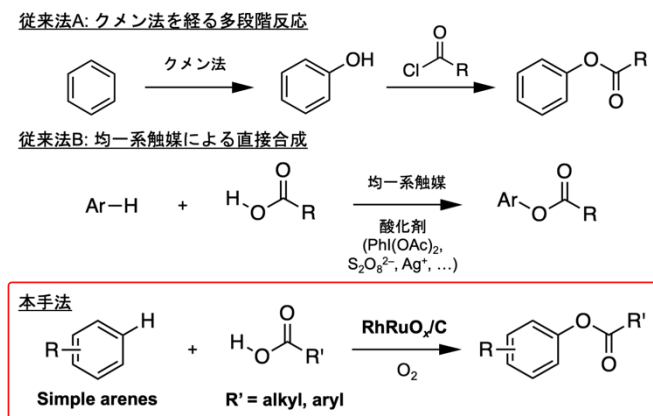


図 1. アレーンとカルボン酸の結合形成反応における従来法と本手法の比較

種々の炭素担持貴金属触媒を調製し、ベンゼンと酢酸の反応によって触媒活性を評価した結果、RhRu 触媒が特異的に高い生成物収量を示した (図 2)。この RhRu 触媒は等モル比の RhCl₃ と RuCl₃ を NaOH 存在下、エチレングリコール溶媒中で加熱することによって得られたコロイドを炭素担体に吸着させる簡便な手法によって得られた。Ru 触媒が Rh 触媒と比べて非常に低い活性を示した一方、RhRu 触媒は Rh 触媒の 2 倍以上の生成物収量を示し、Rh と Ru の顕著な相乗効果が観測された。

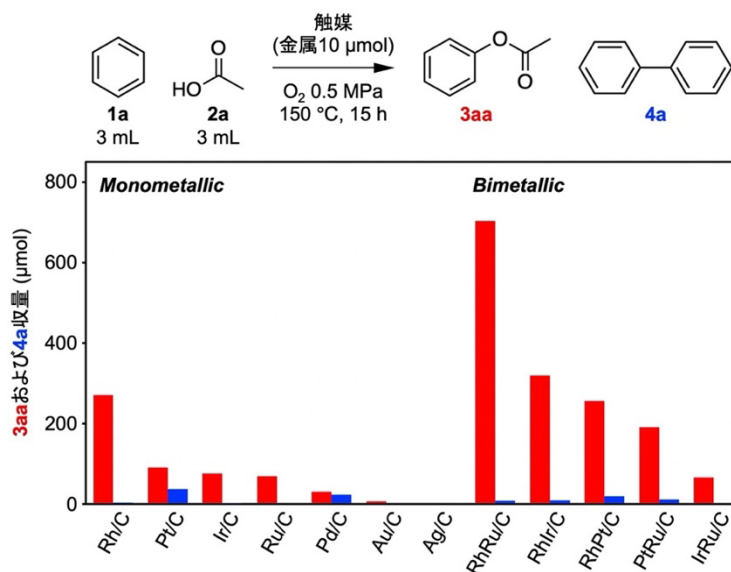


図 2. 種々の炭素担持貴金属触媒による反応結果

RhRu 触媒を HAADF-STEM^[用語 1]、EDS^[用語 2]、および XAS^[用語 3]によって分析した。図 3a は触媒の HAADF 像を、図 3b–d は元素分布を示しており、Rh と Ru が粒径 1–2 nm の同一粒子内に均一に分布していることが明らかとなった。さらに、Rh K および Ru K 吸収端 XANES^[用語 4]を測定し電子状態を調査したところ、Rh と Ru は両方とも酸化されており、酸化物クラスター (RhRuO_x) を形成していることがわかった (図 3e, 3f)。これらの実験結果から推定される RhRuO_x クラスターの構造を図 3g に示す。

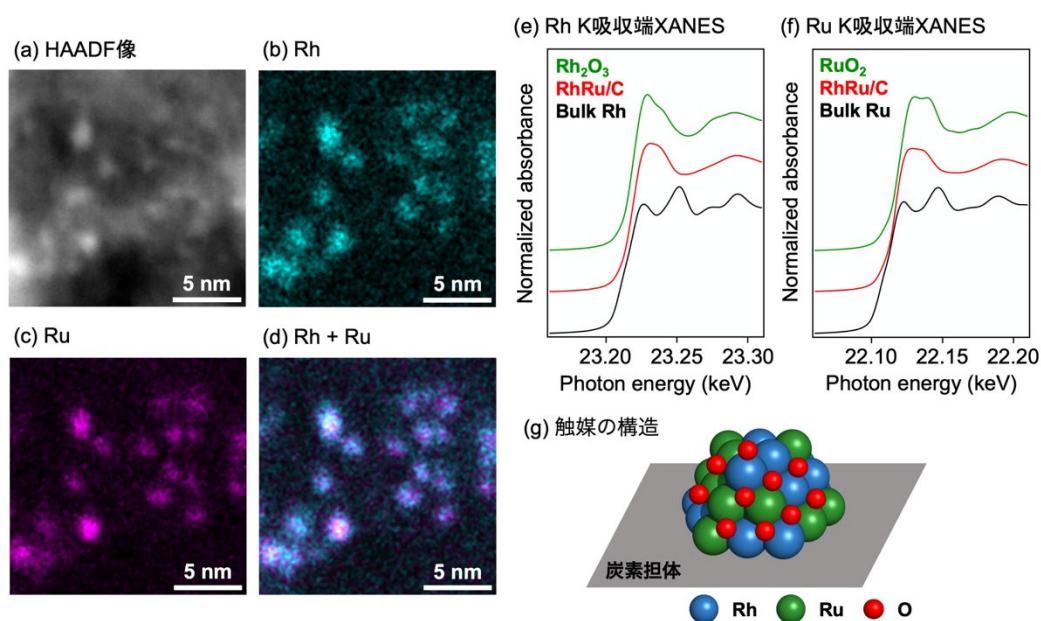


図 3. RhRu 触媒の (a) HAADF 像および元素分布: (b) Rh、(c) Ru、(d) Rh と Ru の重ね合わせ. (e) Rh K および (f) Ru K 吸収端 XANES. (g) RhRuO_x クラスター触媒の構造

ベンゼンと酢酸との反応で速度論的同位体効果^[用語 5]が観測されたことから、C–H 結合活性化が律速であることがわかった。加えて、アレーンの電子供与性置換基による反応の促進が確認されたことから、求電子的な協奏的メタル化脱プロトン化 (eCMD) 機構^[用語 6]によって C–H 結合が切断されていることが示唆された (図 4a)。密度汎関数法 (DFT) 計算^[用語 7]によってモデル酸化物クラスターによるベンゼンの C–H 結合活性化の反応経路を検討した結果、eCMD 機構による反応の進行が理論的に支持された (図 4b)。

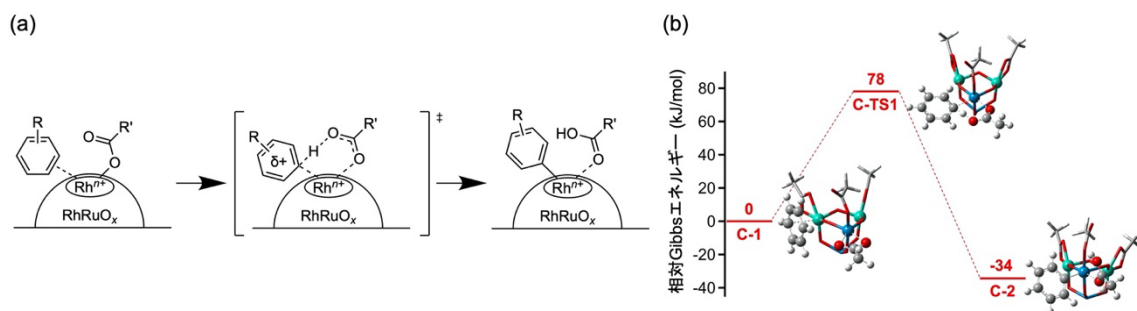


図 4. (a) eCMD 機構による C-H 結合活性化. (b) モデル RhRu 酸化物クラスターによるベンゼンの C-H 結合活性化過程の Gibbs エネルギー変化

RhRuO_x/C 触媒の基質適用性について検討した結果、分子状酸素を酸化剤とする反応条件において、種々のアレーン・カルボン酸に適用可能であることが確認された。カルボン酸については脂肪族および芳香族カルボン酸の両方に有効であった。

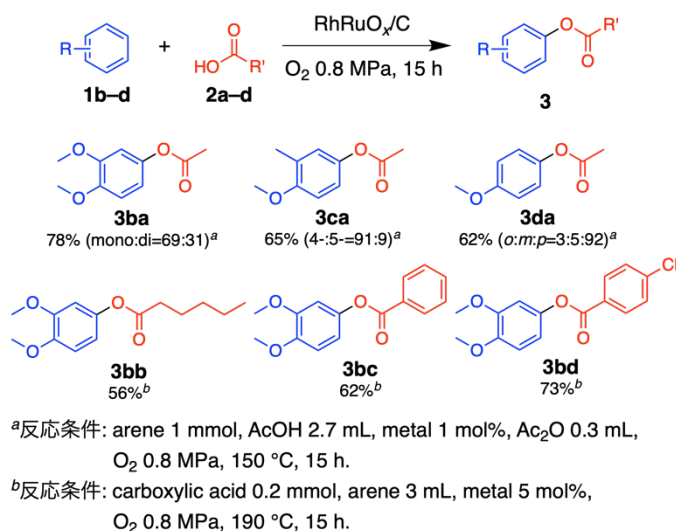


図 5. RhRuO_x/C 触媒の基質適用性

【社会的な背景】

副生成物の発生を抑制し、短工程で物質合成を実施するためには、化合物中に存在する安定な C-H 結合を直接切断して新たな C-X 結合 (X = C, O, N) を形成する必要がある。エステル結合は多くの化成品に含まれる重要な構造単位であり、通常はアルコールとカルボン酸の反応によって形成される。本研究では、アレーンの C-H 結合とカルボン酸の O-H 結合を活性化してアリアルエステルを合成する新たなエステル合成反応を、分子状酸素のみを酸化剤として進行させる新触媒 (RhRuO_x/C) を開発した。従来この反応は均一系触媒と分子状酸素以外の特殊な酸化剤を用いて実施されることが一般的であった。分子状酸素

は安価かつ無害であり水のみを副生させるため最も好ましい酸化剤であると言える。しかしながら、分子状酸素を酸化剤とする報告例は少なく、広い基質適用範囲を持つ触媒の開発が望まれていた。

【今後の展開】

今後はより温和な反応条件で動作し、さらに広い基質適用範囲を示す触媒の開発が望まれる。RhRu 二元酸化物クラスターのサイズや担体といった触媒の構造パラメーターが触媒性能や反応機構に与える影響を詳細に理解することが、触媒設計指針の確立に向けて重要であると考えている。

【謝辞】

本研究は科学研究費補助金「研究活動スタート支援」(課題番号: 22K20554)・「若手研究」(課題番号: 23K13602)・「基盤研究 (B)」(課題番号: JP23K23131)・「学術変革領域研究 (A) : メゾヒエラルキーの物質科学」(課題番号: JP23H04874)、ならびに東京応化科学技術振興財団「第 37 回 研究費の助成」の支援を受けて実施されました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。

【用語解説】

[用語 1] HAADF-STEM (高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡, High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy) : 電子線を試料に照射することで試料の拡大像を得る電子顕微鏡の一種。原子分解能での試料観察が可能であり、本研究では RhRu 二元酸化物クラスターのサイズ評価に用いた。

[用語 2] EDS (エネルギー分散 X 線分光, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) : 電子線の照射に起因して発生する試料の特性 X 線を検出することで組成を分析する手法。本研究では Rh と Ru 両元素の空間分布を調査するために用いた。

[用語 3] XAS (X 線吸収分光, X-ray Absorption Spectroscopy) : 試料に X 線を照射することで得られる X 線吸収スペクトルには元素に固有な吸収端と、それに付随する微細構造が見られる。その微細構造の解析によって元素の電子状態や配位環境を知ることができ、本研究では触媒中の Rh および Ru の状態を調査するために用いた。

[用語 4] XANES (X 線吸収端近傍構造, X-ray Absorption Near Edge Structure) : 試料の X 線吸収スペクトルにおいて吸収端から数十 eV 程度の範囲で現れる微細構造を指す。元素の電子状態や局所的対称性に関する情報を含んでおり、本研究では Rh と Ru の酸化状態を明らかにするため用いた。

[用語 5] 速度論的同位体効果 : 化学反応において、反応する分子の一部の原子を同位体に置換することで反応速度が変化する現象。置換した原子を含む結合の組み替えが反応の律

速段階となっていることを示唆する。

[用語 6] e CMD (求電子的協奏的メタル化脱プロトン化, Electrophilic Concerted Metalation Deprotonation) : 金属触媒による C-H 結合活性化機構の一種。金属-C 結合の形成と C-H 結合の切断が同時に進行する。

[用語 7] DFT (密度汎関数理論, Density Functional Theory) : 量子化学計算の手法。本研究では、触媒の理論的モデルによるベンゼンの C-H 結合活性化に伴う Gibbs エネルギー変化を計算するために用いた。

本件に関するお問い合わせ先

(研究に関すること)

横浜国立大学 大学院工学研究院 教授 本倉 健

E-mail : motokura-ken-xw@ynu.ac.jp

(報道に関すること)

横浜国立大学 総務企画部 リレーション推進課

E-mail : press@ynu.ac.jp

TEL : 045-339-3027