

ジルコニア担持ルテニウム触媒のオレフィン不斉水素化反応における 活性種の *in situ* Ru K-edge XAFS による構造解析

Structure Analyses of Active Species on Supported Ru Catalysts for Enantioselective Hydrogenation of Olefins using *in situ* Ru K-edge XAFS

村山 美乃^a, 中嶋 公^a, 生武 侑也^a, 本間 徹生^b, 石田 玉青^c, 徳永 信^a, 清水 英雄^d
Haruno Murayama^a, Hiroshi Nakashima^a, Yuhya Ikutake^a, Tetsuo Honma^b, Tamao Ishida^c,
Makoto Tokunaga^a, Hideo Shimizu^d

^a九大院理, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c首都大院都市環境, ^d高砂香料工業(株)

^aGraduate School of Science, Kyushu University, ^bJASRI,

^cGraduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University,

^dTakasago International Corporation

オレフィン不斉水素化反応に高活性、高立体選択性を示す担持ルテニウム触媒の活性種構造を Ru K-edge XAFS により解析した。Ex situ 測定の結果より、ジルコニアおよびセリアに担持された高分散なルテニウム酸化物が、水素および BINAP が共存する反応条件下におかれると活性種を形成することが分かった。さらに、反応中における *in situ* 測定では、ルテニウム酸化物が反応の進行に伴って徐々に還元される様子を捉えることができた。

キーワード： ジルコニア担持ルテニウム触媒, *in situ* Ru K-edge XAFS, オレフィン不斉水素化反応

背景と研究目的：

不斉水素化反応は、ファインケミカルの合成法として有用であるが、現在のところ均一系触媒反応に限られている。工業的な実用には触媒の回収、再利用などの観点から、分離、回収の容易な固体触媒による不均一系反応の開発が望まれている。これまでに実用化されている均一系反応の触媒には、光学活性ホスフィン配位子を有したロジウム錯体やルテニウム錯体などがあり、金属と配位子の立体構造が活性、選択性のカギを握るとされているなど、すでに様々な知見が得られている。固体触媒の開発は、これらの錯体を担体上に固定化させればよいという単純なものではなく、担体最表面の原子と錯体との立体構造を適切にコントロールする必要があり、このことが不均一系触媒における不斉水素化反応の実現を難しくしている。そこで我々は、ジルコニアなどの酸化物担体とルテニウム間の相互作用を錯体における立体構造の一部とみなした担持ルテニウム触媒を調製したところ、光学活性ホスフィン配位子である BINAP の添加によりオレフィン類の不斉水素化が高い立体選択率で進行することを見出した。特に $280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ という比表面積の大きいジルコニアに担持量 1 wt% とした触媒で、イタコン酸ジエチルの不斉水素化反応が高収率、高選択率で進行することが分かった。立体選択率は最高で 95% ee に達する。また、本不斉水素化反応は、BINAP など光学活性ホスフィン配位子と液相中で混合して行うことにより選択性が発現するが、水素導入されていない ex situ XAFS 測定ではルテニウムと BINAP との錯形成は観測されなかった。このことから、水素共存の反応系中に置かれることでルテニウムは初めて活性構造を形成するものと推測される。今後、さらに高い立体選択性(理想的には 100% ee)や反応基質の適用範囲を広げていくためには、触媒活性構造を明らかにすることが必要となる。そこで、本実験課題では不斉水素化反応条件下のルテニウム局所構造を *in situ* XAFS 測定により観測し、活性構造を明らかにすることを目的とした。

実験：

塩化ルテニウムを前駆体として、含浸法により 1 wt% および 5 wt% 担持ルテニウム酸化物触媒を調製した。まず、所定量の触媒をペレットにして、調製時の触媒について透過法または蛍光法に

より Ru K-edge XAFS を測定した. さらに, 所定量の 1 wt% Ru/ZrO₂ を in situ 蛍光法 XAFS 測定用耐圧セルにセットし, そこへ反応基質 イタコン酸ジエチル, 反応溶媒 メタノール, 不斉配位子 BINAP を加えて, ビームラインのガス設備により反応容器内を窒素置換した. この状態を反応前の「N₂ 下室温」とした. その後, 同様にビームラインのガス設備により反応容器内を水素置換, さらに反応温度に加熱するなど所定の反応状態におき, それぞれの in situ Ru K-edge XAFS を BL14B2 の Si(311)二結晶モノクロメータを用い, 19 素子 Ge 半導体検出器によるクイックスキャンにて測定した. 1 スペクトルの測定時間が約 7 min となるようにして, 各反応状態を連続的に測定し, 所定の回数を積算した. XAFS データの解析は REX2000 (Rigaku Corp.)を用いて行った. また, 触媒活性の評価は, 専用の耐圧容器を用いて行い, 反応生成物の分析にはガスクロマトグラフを用いた.

結果および考察 :

まず, 各種担体上に 1 wt%または 5 wt%でルテニウム酸化物を担持した触媒の反応活性は, Table のようになった. 反応条件は触媒量 1 mol%, 反応溶媒 メタノール 2 mL, 水素圧 1 atm, 反応温度 40 °C, 反応時間 24 時間とした.

Table 担持ルテニウム触媒のイタコン酸ジエチル不斉水素化反応活性

| 担体 | 担持量 / wt% | 収率 / % | 立体選択率 / % ee |
|--------------------------------|-----------|--------|--------------|
| ZrO ₂ | 5 | 9 | 90 |
| | | 99 | 95 |
| CeO ₂ | 1 | 84 | 95 |
| Al ₂ O ₃ | | trace | - |

担持量を 1 wt%とするとジルコニアおよびセリアを担体とした場合に収率, 立体選択率共に高かった. しかしながら, ジルコニア上で担持量を 5 wt%に増加させた触媒では, ほぼ同程度の立体選択率ではあるが, 収率は大幅に低下した. さらに, 1 wt%であってもアルミナに担持した触媒では, 触媒活性が全く見られなかった. これらの触媒の不斉水素化反応前の ex situ Ru K-edge XAFS スペクトルについての比較を行った結果を Figure 1 に示す. XANES スペクトル(Figure 1 (a))はどの触媒でも RuO₂ と類似しており, Ru 酸化物として担持されていることが分かった. また, 正 4 面体構造に特有のプレッジピークが観測されなかったことから, バルク RuO₂ と同様の正 8 面体構造であると考えられる. 動径構造関数では, 不斉水素化反応活性の高かった 1 wt% ジルコニア担持触媒, セリア担持触媒では, 1.0–2.0 Å に Ru-O 結合に由来するピークしか観測されなかつ

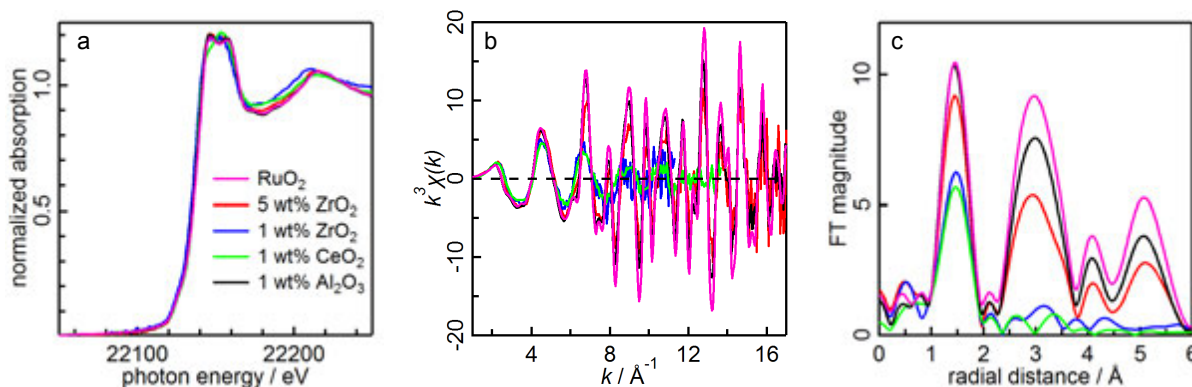


Figure 1. 各種金属酸化物担持ルテニウム触媒の XAFS スペクトル; (a) XANES, (b) $k^3\chi(k)$, (c) 動径構造関数.

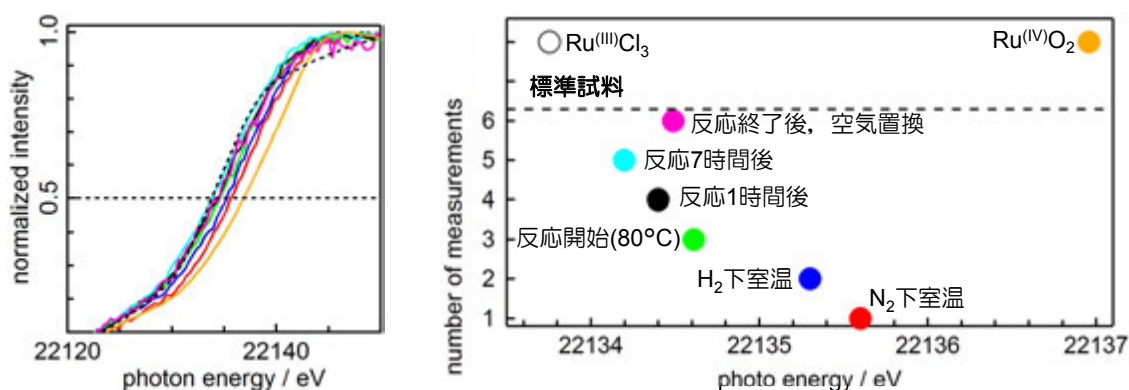


Figure 2. 触媒反応下の各過程での 1 wt%ジルコニア担持ルテニウム触媒の(a) XANES スペクトルの拡大と(b) エッジエネルギー(吸光度が 1/2 のエネルギー)のプロット

た. 一方, 低活性な 5 wt% ジルコニア担持触媒, 1 wt% アルミナ担持触媒では, Ru-O 結合に由来するピークの他に第二配位圏の Ru-O-Ru 結合に由来するピークが 2.5–4.0 Å 付近に, さらに長距離の散乱も 5.0 Å 付近に観測された. Ru-O 結合に由来する 1.0–2.0 Å に観測されたピークでは, その強度も高活性な 1wt% ジルコニア担持触媒, セリア担持触媒で小さくなっていた. これらの結果から, 高活性, 高選択性を示す触媒は, 正 8 面体 RuO₂ 類似構造のルテニウム酸化物が高分散に担持されていることが分かった.

次に, 1 wt% ジルコニア担持触媒を用いて, イタコン酸ジエチルの不斉水素化反応を行った後に回収した粉末の *ex situ* Ru K-edge XAFS も同様に測定したが, 反応前のスペクトルとの差異は見られなかった. 水素および BINAP が共存する反応系中に置かれることによって初めてルテニウム酸化物は, 活性構造を形成するものと推測される. このことは BINAP の有無だけでなく, 反応温度や水素圧によって立体選択性が大きく変化したことから裏付けられる. そこで, 不斉水素化反応中の各過程において, XANES スペクトルの比較を行った結果を Figure 2 に示す. Ru K-edge XANES スペクトルでは, ルテニウムの価数が減少するに従って, 吸収端のエッジ位置が低エネルギーにシフトすることが知られている[1]. 測定した触媒のスペクトルを RuO₂ 標準試料と比較すると, 窒素下におかれた触媒は 4 価よりもやや還元状態にあり, さらに, 水素置換, 反応開始から 1 時間後, 7 時間後と進むにつれて, ますます還元が進行していくことが分かった. このときのルテニウムの価数は, 4 価と 3 価の間であった. また, 反応終了後に反応容器内の水素を空気に置換すると, ルテニウムの酸化状態はわずかながら酸化されることも分かった. 均一系触媒における本反応のルテニウム活性種の価数が 2 価であることと比較すると, 本触媒では担持されたルテニウム酸化物の一部が反応条件下において, 還元されて活性種となったのではないかと推察される.

参考文献:

- [1] C. I. Hiley, M. R. Lees, J. M. Fisher, D. Thompsett, S. Agrestini, R. I. Smith, R. I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 4423 (2014).