

1. 金属クラスター触媒による炭素資源変換反応の高効率化

A Study for High Efficiency in Conversion of Carbon Resources Catalyzed by Metal Clusters

2. 福岡 淳 Atsushi Fukuoka

東京農工大学工学部 講師

Lecturer, Tokyo University of Agriculture and Technology

3. Novel mono- and dinuclear organo(siloxo)platinum complexes have been prepared and characterized. The organo(siloxo)platinum complexes are easily reduced by hydrogen under mild conditions to give fine particles of platinum. Acetic acid and benzoic acid are catalytically produced from iodomethane (or iodobenzene), carbon dioxide, and hydrogen by homogeneous ruthenium/cobalt mixed catalyst.

4.

4-1. 研究目的

本研究では新しい金属クラスター錯体、有機金属錯体を合成単離し、その構造解析を行うとともに、炭酸ガスなどの炭素資源の変換反応反応を行い高効率化を達成することを目的とした。ここで合成を試みる錯体は白金などの遷移金属上に有機配位子とケイ素、アルミニウムなどのオキシ基をもつもので、担体上の金属触媒のモデル錯体となり得る。また、炭素資源変換反応として特に炭酸ガスの固定化反応をとりあげ、高い機能をもつ触媒の開発を行うことを目的とした。

4-2. 研究経過および成果

シリカ担持白金触媒は工業的な炭化水素の変換反応で広く用いられている。しかし、白金の反応性に対するシリカの寄与については不明な点が多いので、モデル錯体により分子レベルで検討するべく研究を開始した。ここでは、Pt-O-Si結合をもち白金上に有機基がσ結合している錯体を合成し、その構造と反応性を検討した。まず、有機白金(II)錯体PtRCl(cod)とシラノールのNa塩NaOSiPh₃とのメタセシス反応から、単核の有機シロキソ白金(II)錯体PtR(OSiPh₃)(cod) (R = Me (1a), Et (1b), Ph (1c)) を新たに合成単離した。シロキソ基をもつ有機白金錯体としては初めての例である。同様に、ジシロキサンジオールのNa塩[(NaO)Ph₂Si]₂Oを用いて複核クラスター錯体{[PtMe(cod)O]}Ph₂Si]₂O (2)を合成単離した。これらの錯体の同定は赤外分光法、核磁気共鳴法、元素分析、化学反応性から行った。錯体1cについては、単結晶X線構造解析により分子構造を明らかにした。

次に、炭化水素の水素化・水素化分解に関連して、これらの新規錯体と水素の反応を検討した。錯体1aのテトラヒドロフラン溶液を1気圧の水素と1℃で反

応させると、配位子の水素化・水素化分解が起こるとともに、中心金属の白金が還元されて粒子径が約6 nmの白金超微粒子を効率よく生成することがわかった。類似の構造をもつ他の有機白金錯体と比較して、錯体**1a**では水素との反応が速やかに進行するので、シロキソ基OSiPh₃の効果により反応性が向上するものと考えられる。これはシリカ担持白金触媒上で炭化水素の水素化・水素化分解が容易に進行することを反映していると考えられる。錯体**1a**が低温で水素還元される性質を利用すると、無機担体上で白金超微粒子が温和な条件で得られることが期待されるので、現在、検討しているところである。また、複核クラスター錯体の反応性についても今後、早急に検討する予定である。

もう一つの研究課題として、本研究では炭酸ガスの炭素資源としての有効利用に関して検討を行った。その結果、ルテニウム錯体とコバルト錯体を組み合わせた新触媒系により、炭酸ガス、水素、有機ヨウ化物から対応するカルボン酸が触媒的に得られることを見いだした。すなわち、Ru₃(CO)₁₂とCo₂(CO)₈を混合した触媒を用い、N-メチルピロリドン溶媒中で炭酸ガス、水素、ヨードメタンを240℃、8時間反応させると、酢酸が触媒的に得られた。副生成物としてはメタンと一酸化炭素が検出されたが、アルコールやエステルの生成はみられなかった。また、Ru₃(CO)₁₂とCo₂(CO)₈をそれぞれ単独で用いても酢酸は生成しなかったことから、RuとCoの間に相乗効果があるものと考えられる。

さらに、ヨードメタンの代わりに、ヨードエタン、ヨードベンゼンを用いると、それぞれ対応するカルボン酸であるプロピオン酸、安息香酸が触媒的に生成した。これらの系では酢酸の生成はみられなかった。以上のことから、生成するカルボン酸のアルキル（アール）部分は、基質として加えた有機ヨウ化物によるものと考えられ、これらのカルボキシル化によりカルボン酸が生成するものと示唆される。炭酸ガスを用いた触媒的カルボキシル化によるカルボン酸合成としては初めての例である。今後は、反応条件の最適化とともに、アルコールなど他の基質でカルボキシル化が可能であるかどうかについて、検討する予定である。

4-3. 発表論文リスト

"Synthesis and Structure of Novel Organo(siloxo)platinum Complexes. Facile Reduction by Dihydrogen."

A. Fukuoka, A. Sato, Y. Mizuho, M. Hirano, and S. Komiya, *Chem. Lett.*, in press.