

X線吸収分光による鉄アミド錯体触媒を基盤とする 木質バイオマス変換反応機構の解明

Solution-Phase in situ XAFS Analysis of Iron Complex Catalysts

高谷 光^a, 社納 貴文^a, 中谷 裕也^a, 山田 陽一^b, 佐藤 太久真^b, 北山 健司^c, 中村 正治^a
 Hikaru Takaya^a, Takafumi Shano^a, Yuya Nakatani^a, Yoichi Yamada^b, Takuma Satoh^b, Kenji Kitayama^c,
 Masaharu Nakamura^a

^a京都大学, ^b理化学研究所, ^cダイセル工業
^aKyoto University, ^bRIKEN, ^cDaicel

NMR を用いた構造解析が困難な、常磁性鉄錯体触媒を用いる酸化反応の反応機構解明を目的として、BL14B2 において鉄触媒反応の in situ XAFS 測定を行った。本測定では木質バイオマスの酸化分解の機序の解明のため、木粉およびパルプ工業から排出されるソーダリグニンの過酸化水素酸化を行い、その過程を in situ XAFS 測定 (Fe K 吸収端) によって観察し、Fe 価数および配位状態を明らかにした。

キーワード： 鉄触媒, 酸化反応, 木質バイオマス, in situ XAFS

背景と研究目的：

木質バイオマスは、持続可能な社会実現のための循環可能な化学資源として期待されている。中でも、木質中に 15–35% 含まれる木質リグニンはフェノール類縁体を基本単位として有する自然界で最も多量の芳香族化合物を含むバイオマスであり、化石資源に代わる炭素資源として期待されている。しかしながら、リグニンは、フェニルプロパノイドモノマーのラジカル重合によって形成される不規則かつ不定形、難溶性のポリマーであるため、選択的な脱重合・分子変換によって、望みの芳香族化合物を得ることは困難である。そのため、製紙業において、木材チップの脱リグニンによって得られる濃縮リグニン（パルプ黒液）は、年間 6 億トンが生産されるにも拘わらず 98% が焼却処理されて、物質生産に利用されるのはわずか 2% にすぎない。木質リグニンの精密分解によって、有用芳香族を選択的に生産することができれば、原油換算で 170 億トンを超える木質バイオマスの化学資源化によって、化石資源に依存しない将来の物質基盤となり得る。我々は、リグニン分解における上述の問題を解決するために、自然界において過酸化水素を用いて酸化的にリグニン分解を行っている白色腐朽菌に倣って、過酸化水素を用いてリグニンを精密酸化分解できる触媒の研究を行ってきた。その過程において、安価で環境調和性に優れた鉄錯体 $\text{Fe}[\text{N}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]_2$ (**1**) を用いる酸化触媒の開発に成功し、これらが 1) リグニン、セルロース、ヘミセルロースが混在する木質夾雑系において、リグニン選択的な酸化活性を示すこと、2) 過酸化水素や分子状酸素等の環境調和型酸化剤を用いたリグニン分解によって、ベンゾキノンやフェノール誘導体を与えることを見出している (式 1) [1],[2]。

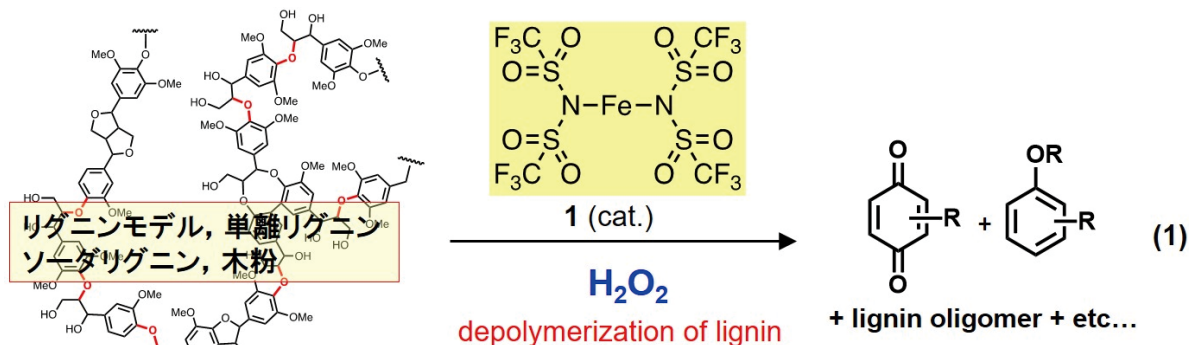


図 1. 鉄アミド錯体を触媒として用いる木質バイオマスの酸化変換反応

本反応では、鉄触媒前駆体と過酸化水素との反応によって、酸化活性種が生成していると考えられるが、想定される活性種は Fe=O をはじめとして、Fe-OOH, Fe=OH, Fe-OO-Fe, Fe-O-Fe など多岐にわたり、酸化数も II-V まで幅広い価数を取り得る。そこで、安定な触媒中間体（休止状態）の酸化数を明らかにすることを第一目的として木粉の酸化分解溶液の XAFS 測定を行った。

実験：

XAFS 測定は BL14B2 の標準的なセッティングを用い、測定対象元素は Fe で K 吸収端 (7.1 keV, Si(111) 使用) で透過法および 19SSD を用いた蛍光法によって測定を行った。ソーダリグニンおよび木粉酸化分解溶液のサンプルの調整は、それぞれの基質を 10 mol% の触媒 **1** と共に適当量の酢酸エチルに投入し、30 分間攪拌した後に、6.0 当量の 35 wt% 過酸化水素を 4 時間かけて滴下することによって封入はグローブボックスを用いてアルゴン雰囲気化において行った。反応溶液に含まれる未反応の木粉およびソーダリグニンをメンブランフィルタによってろ過した後に、当研究グループで開発した溶液セルに導入した。尚、測定に際しては、治具を取り付けた架台を XZ ステージに固定した後に、Quick XAFS によって 300 秒毎に XAFS スペクトルを測定し、得られた時系列スペクトルから鉄触媒の酸化数や構造の分析を行った。

結果および考察：

触媒 **1** と杉木粉を酢酸エチルに溶解し、過酸化水素 6 等量を 4 時間かけて滴下した後の反応溶液の XANES スペクトルを図 2 に示した。また本測定では、参照スペクトルとして各種の酸化鉄各種のスペクトルを取得し、反応溶液中の Fe 種の XANES スペクトルとの比較を行った。その結果、過酸化水素の滴下によって前駆体 Fe^{II} から酸化数増加した Fe^{III} が安定中間体として生成していること、この酸化中間体の XANES および EXAFS スペクトルの比較を行ったところ、精製している触媒中間体は Fe₂O₃, Fe₃O₄, α-FeOOH 等の酸化鉄種とは異なることが明らかとなった。現在のところ、本反応の触媒活性種は Fe^{III}-OOH あるいは Fe^{IV}=O と考えているが、今後は DFT 計算モデルによるスペクトルシミュレーション等を行い、触媒活性種および反応機構の同定と構造決定を行いたい。

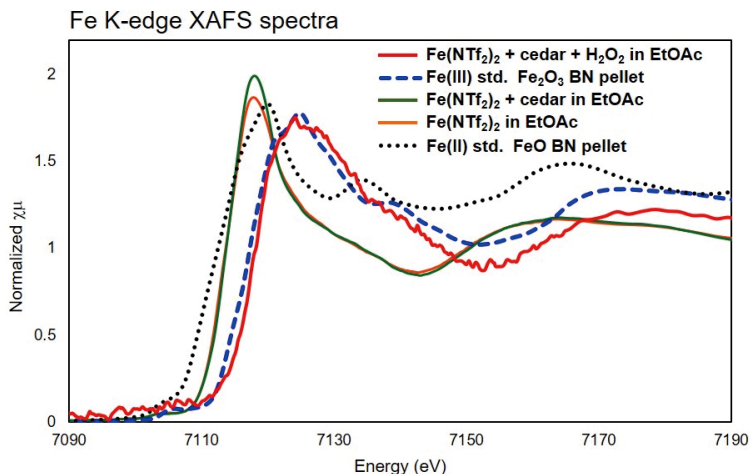


図 2. 鉄アミド錯体触媒 **1** の酸化反応中間体および各種 Fe 酸化物の XANES スペクトル

参考文献：

- [1] R. Yoshida, K. Isozaki, T. Yokoi, N. Yasuda, K. Sadakane, T. Iwamoto, H. Takaya,* M. Nakamura,* *Org. Biomol. Chem.*, **14**, 7468–7479 (2016)
- [2] K. Isozaki,* T. Yokoi, R. Yoshida, K. Ogata, D. Hashizume, N. Yasuda, K. Sadakane, H. Takaya,* M. Nakamura,* *Chem. Asian J.*, **11**, 1076–1091 (2016)
- [3] 高谷 光, 中村正治, 社納貴文, 北山健司, 「セルロース及び／又はヘミセルロースの製造方法」, 特願2018-19524
- [4] 中村正治, 高谷光, 社納貴文, 伊藤正人, “金属イミド錯体及びこれを用いた基質変換方法”, 特願2018-039105