

酸化物表面固定化新規イリジウムダイマーの創出とその水素化触媒特性

邨次智*1・串田祐子*1*2・中井英隆*3・磯辺清*3・佐々木岳彦*2・唯美津木*1

*1 分子科学研究所 *2 東京大学大学院理学系研究科 *3 金沢大学大学院自然科学研究科

構造の規定された金属種である金属錯体を，酸化物担体表面の水酸基と選択的に反応させることによって作成した固定化金属錯体は，前駆体の金属錯体とは異なる金属配位構造を形成し，その金属配位構造に基づく特異な触媒活性を示すことが多い．我々は，金属-金属二重結合 (0.2438 nm) を有する Ir ダイマー(1) をシリカ及び γ -アルミナ表面へ固定化することを検討し，各酸化物表面上で異なる Ir ダイマー構造が形成されることを見出した．また，調製した固定化 Ir 錯体の構造を各種定量分析，FT-IR，拡散反射 UV/vis，Ir L_{III} 端 EXAFS 等の手法で構造解析し，シリカ表面上では Ir=Ir 二重重合を保持したダイマー構造(2) が形成され， γ -アルミナ表面上では 2 つの表面水酸基が架橋構造(Ir-O(Al)-Ir) で配位して，Ir-Ir 結合長が伸張して Ir-Ir 単結合を有した Ir ダイマー(3) が形成されることを明らかにした (Fig.1)．

前駆体 Ir ダイマー(1)，シリカ固定化 Ir ダイマー(2)，及び γ -アルミナ固定化 Ir ダイマー(3) は，イソプロパノール中におけるアセトフェノンの水素移動反応に対し，異なる触媒特性を発現した．343 K での同条件での水素移動反応では，前駆体 Ir ダイマー(1) (TOF (ターンオーバー頻度) = 5 h⁻¹) と比較して，シリカ固定化によって水素移動反応活性が増加した ((2) の TOF = 14 h⁻¹)． γ -アルミナ固定化 Ir ダイマー(3) は，(1) と比較して 30 倍以上の触媒活性 (TOF = 152 h⁻¹) を示し，100 万回以上の触媒サイクルが進行した．(3) はイソプロパノールと速やかに反応して Ir ヒドリドダイマー(3-H) を生成する．Ir L_{III} 端 EXAFS 等の解析から，Ir ヒドリドダイマー形成時に固定化界面の架橋 Ir-O(Al)-Ir 結合が Ir-O(Al) 単結合へと変化し，(3-H) がアセトフェノンを水素化すると元の構造(3) へと可逆的に構造変化することがわかった．Ir ダイマーと γ -アルミナ水酸基との表面配位構造が可逆的に変化することで，水素移動反応の中間体である Ir ヒドリドダイマーが形成され，水素移動反応が進行することが示唆された (Fig.1)．

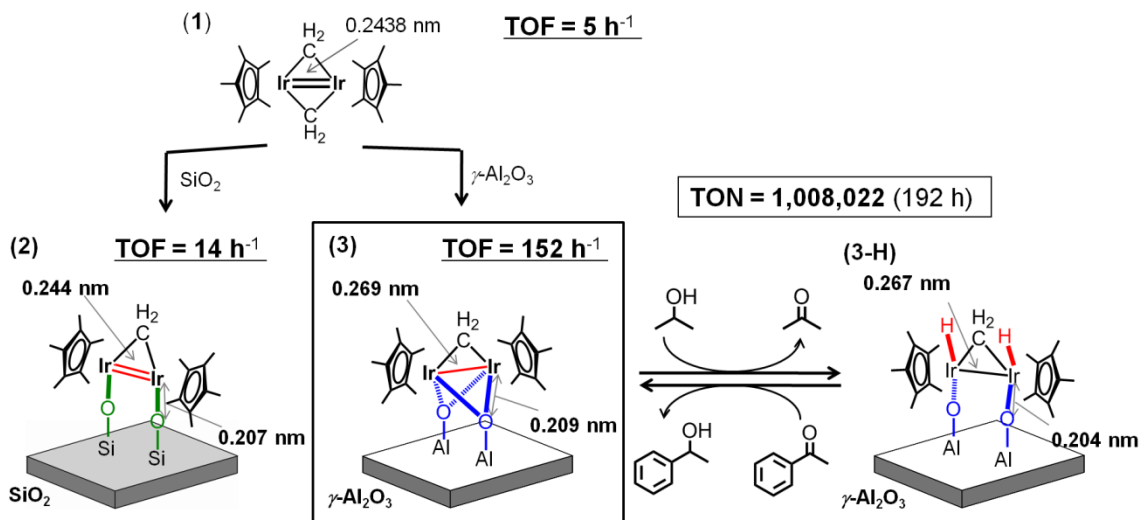


Fig. 1 Selective structural transformations of an Ir dimer (1) on SiO₂ and γ -Al₂O₃ surfaces and reversible structural changes in the γ -Al₂O₃-supported Ir dimer (3) during the catalytic cycle of acetophenone transfer hydrogenation.