

スチレン類二量化に有効な鉄シリカ触媒の XAFS 法による構造解析

山本 孝, 菊池 淳, 岡田咲紀, 山下和秀, 佐田知沙, 今井昭二, 三好徳和, 和田 眞

XAFS Characterization of Active Fe Species in Fe₂O₃-SiO₂ Catalyst for Styrene Dimerization

Takashi YAMAMOTO, Makoto KIKUCHI, Saki OKADA, Kazuhide YAMASHITA,
Chisa SADA, Shoji IMAI, Norikazu MIYOSHI and Makoto WADA



スチレン類二量化に有効な鉄シリカ触媒の XAFS 法による構造解析

山本 孝 , 菊池 淳* , 岡田咲紀** , 山下和秀** ,
佐田知沙** , 今井昭二 , 三好徳和 , 和田 眞**

XAFS Characterization of Active Fe Species in Fe₂O₃-SiO₂ Catalyst for Styrene Dimerization

Takashi YAMAMOTO , Makoto KIKUCHI* , Saki OKADA** , Kazuhide YAMASHITA** ,
Chisa SADA** , Shoji IMAI, Norikazu MIYOSHI and Makoto WADA**

Institute of Socio-Arts and Science, The University of Tokushima, Tokushima 770-8502, Japan

* Institute of Socio Techno Sciences, The University of Tokushima Graduate School,
Minamijosanjima-cho, Tokushima, Tokushima 770-8506, Japan

** Department of Mathematical and Material Science, Faculty of Integrated Arts and Sciences, The
University of Tokushima, Tokushima 770-8502, Japan

Corresponding author: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

(Received 29 December 2010, Accepted 10 January 2011)

Iron ion-promoted silica solid acid catalysts active for α -methylstyrene dimerization were characterized by XRD and Fe K-edge XANES/EXAFS spectroscopic techniques. The possible active species were proposed. The 1 mol % of iron to Si was incorporated in catalyst samples, which was prepared by sol-gel process using iron chloride and tetraethylorthosilicate (TEOS) as the sources. The incorporated trivalent iron species were characterized as tetrahedral FeO_xCl_{4-x}, and excess loaded species were aggregated to form α -Fe₂O₃ during drying process at 403 K. The fraction of [FeO_xCl_{4-x}], [FeCl₆] and [FeO₆] species in the catalyst samples were determined by the least-squares analysis of XANES.

[Key words] Iron ion, Silica, Solid acid catalyst, XAFS, α -methylstyrene dimerization

α -メチルスチレン二量化反応に活性を示す鉄ゾル - ゲル法にて調製した鉄シリカ触媒をX線回折およびX線吸収分光法により評価した。触媒中鉄種の存在状態は仕込み Si/Fe 比に依存し, 100 以上では四面体 FeO_xCl_{4-x} 種, 50 以下では α -Fe₂O₃ 凝集種が主成分であり, その存在比を XANES 解析により求めた。シリカマトリクスに捕捉された孤立 FeO_xCl_{4-x} が活性種として機能し, 固体酸性質を発現する機構について論じた。

[キーワード] 鉄イオン, シリカ, 固体酸触媒, XAFS, α -メチルスチレン二量化

徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 徳島県徳島市南常三島町 1-1 〒770-8502

連絡著者: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

* 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 徳島県徳島市南常三島町 2-1 〒770-8506

** 徳島大学総合科学部 徳島県徳島市南常三島町 1-1 〒770-8502

1. はじめに

環境に配慮した有機合成手法，中でも分子内の特定の官能基の活性化を経由する精密有機合成手法の開発は医薬中間体化合物の合成，あるいは高機能性材料開発において強く求められている．これら次世代の環境低負荷型プロセスへの転換（スイッチング）の一つとして，均一系反応手法から不均一系反応手法への拡張・転換が挙げられる¹⁻³．また一方，反応活性中心の貴金属種から卑金属種へのスイッチングはコスト・資源問題を解決する上で必須の課題となっている．クラーク数上位に位置する鉄（Fe），ケイ素（Si）および酸素（O）は地球上に広く分布し入手容易な元素群であり，元素戦略の観点からもこれら元素を活用した新しい有機合成手法の開発は意義深い．特に均一系においては，安価で低毒性な鉄塩を触媒とする反応開発が注目されている^{4,5}．

菊池らは近年，塩化鉄とテトラエトキシシラン（TEOS）を393 Kでゲル化し，焼成することなく調製した鉄シリカ触媒がメチルスチレン類の二量化反応を穏和な条件下で促進することを見いだした⁶．また添加剤の追加で逐次的な環化反応の制御にも成功しており，これらは均一系では，一般的に高価な遷移金属錯体を触媒とする反応が報告されているのみである^{7,8}．さらに本反応を足がかりにスチレン類のヒドロアリール化反応および単純アルケン類のヒドロアリール化反応が本触媒系で効率よく促進されることを見出している（Fig.1）^{6,9}．本手法は焼成操作を伴わない調製法であること，固体酸として利用すること，用いる金属が安価かつ低毒性であることが特徴である．TEOSを原料とするゾル-ゲル法は不純物の少ない高表面積多孔質シリカを調製する手法であり，異元素の金属アルコキッドを共存させることによる複合酸化物調製は，固体触媒の調製法の一つとして広く利

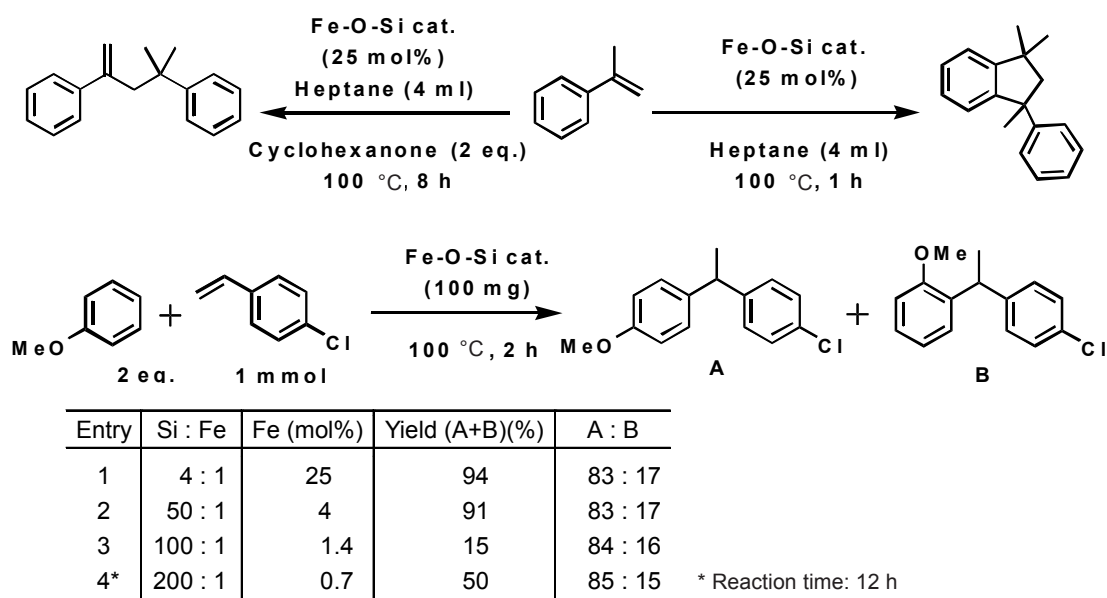


Fig.1 Catalysis of iron-silica catalyst samples^{6,9}.

用されている。ゾル-ゲル法をシリカ-酸化鉄系の調製に利用した例としては酸化鉄ナノ粒子創成を主眼とした研究が多数報告されているが¹⁰⁻¹⁶⁾, 触媒調製法として用いた例¹⁶⁻¹⁹⁾は限定されており, さらに未焼成のまま活性試験に供している例は稀有である。シリカ担持酸化鉄触媒では, メタン²⁰⁻²²⁾, ベンゼン²³⁾, メタノール²⁴⁾の部分酸化, プテン類²⁵⁾の酸化的脱水素など, 主に酸化性能が利用されてきたが, 酸塩基性の活用は水性ガスシフト反応¹⁷⁾の例にとどまる。本研究では固体酸触媒として機能する鉄シリカ触媒のXRDおよびFe K殻XAFSによる構造解析を行い, 鉄種が凝集体を形成しているのか, 塩化物として固定化されているのか, シリカ骨格中に同型置換しているのかを検討し, 活性点構造を明らかにすることを目的とし, 検討を行った。

2. 実験

2.1 測定試料

まず所定量の FeCl_3 (関東化学, > 96%) およびテトラエトキシシラン (東京化成) 0.2 molのエタノール-0.01M HCl 80 ml (1:1 v/v) 混合溶液を343 Kで1 h 攪拌後, 393 Kまで昇温して4 h 攪拌させた。生じたゲルをろ過, エタノール洗浄後, 403 Kで6 h 乾燥させることにより仕込み鉄量に応じて淡黄色から赤褐色まで色相の異なる鉄シリカ触媒を得た (FS-X(w))。またゲル化後, 溶媒を423 Kまで加熱して留去, 403 Kで6 h 乾燥させた試料も調製した (FS-X)。参照試料としてFeO (Aldrich), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (関東化学), $\alpha\text{-FeOOH}$ (関東化学), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (関東化学), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (レアメタリック) および FePO_4 を用いた。 FePO_4 はX線の非晶質であった $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ナカライテスク) を空气中973 Kで6 h 焼成し, 三

方晶系の結晶構造を有していることを確認後, 参照試料として測定に供した。

2.2 キャラクターリゼーション

鉄の含有量はX線吸収分光装置 (理学, R-XAS Looper) を用い, X線吸光度より決定した。Cu K α XRDパターンはRINT2000 (理学) を用い, 印加電圧30 kV, 管電流20 mA, 走査速度2°/minにて測定した。Fe K殻XAFSスペクトルはSPring-8 BL01B1²⁶⁾にてSi(111)二結晶分光器を用い, 室温下, 透過法, クイックモードにて測定した (課題番号2010A1334)。鉄含有量が3重量%以下の触媒試料はライトル検出器を用いた蛍光法にて測定した。XAFSスペクトルの解析はREX2000²⁷⁾ ver.2.5.9にて行った。XANESスペクトルの成分分析はMicrosoft Excel 2003を用い, 最小二乗法にて行った。

3. 結果

3.1 物性評価

Table 1に触媒の物性値および α -メチルスチレン二量化反応の活性試験結果をまとめた。Fe含有量はエタノール洗浄を行ったFS-X(w)シリーズの触媒では約2 mol%が上限であった。未洗浄であるFS-XシリーズのFe含有量は仕込み通りであった。調製した鉄-シリカ触媒を用いて α -メチルスチレン二量化反応を行ったところ, 反応温度373 Kではすべての触媒上で二量化体が速やかに生成し, 逐次的な異性化および分子内環化体であるインダン誘導体の生成が観察された。酸化体, 塩素化体は検出されなかった。リーチングテストとしてFS-X(w)シリーズの触媒を用い, 反応開始1 h後に反応液を分取, 濾別したところ, 液層成分のみでは反応は進行しなかった (Fig. 2)。典型的な固体強酸である非

Table 1 Physical properties of catalyst samples.

| Entry | Catalyst | Fe-content | | Color | Conv. (%) ^b | | |
|-------|--|------------|-------|--------------------|------------------------|-------|-----|
| | | wt% | Si/Fe | | 373 K | 353 K | |
| 1 | FS-I(w) | 1.8 | 37 | (4) ^a | redish brown | 78 | 35 |
| 2 | FS-I | 14 | 4.4 | | brown | 89 | |
| 3 | FS-II(w) | 1.4 | 46 | (10) ^a | redish brown | 96 | 59 |
| 4 | FS-II | 7.6 | 8.3 | | brown | 96 | |
| 5 | FS-III(w) | 3.9 | 16 | (20) ^a | redish brown | 87 | 47 |
| 6 | FS-III | 4.0 | 16 | | redish brown | 82 | |
| 7 | FS-IV(w) | 0.7 | 99 | (50) ^a | ivory | 82 | 31 |
| 8 | FS-IV | 1.8 | 37 | | redish brown | 92 | |
| 9 | FS-V(w) | 0.9 | 77 | (100) ^a | ivory | 77 | 11 |
| 10 | FS-V | 1.0 | 68 | | ivory | | |
| 11 | FS-VI(w) | 0.4 | 170 | (200) ^a | ivory | 79 | 13 |
| 12 | FS-VI | 0.4 | 160 | | ivory | 82 | |
| 13 | FeCl ₃ (1mol%) | | | | yellow | | 100 |
| 14 | SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (13wt%; JRC-SAL-2) | | | | white | 72 | 2.4 |

^aAtomic ratio of mother gel solution. ^bCatalyst: 100 mg, α -methylstyrene: 1 mmol, heptane: 4 mL, reaction time: 1 h. Air.

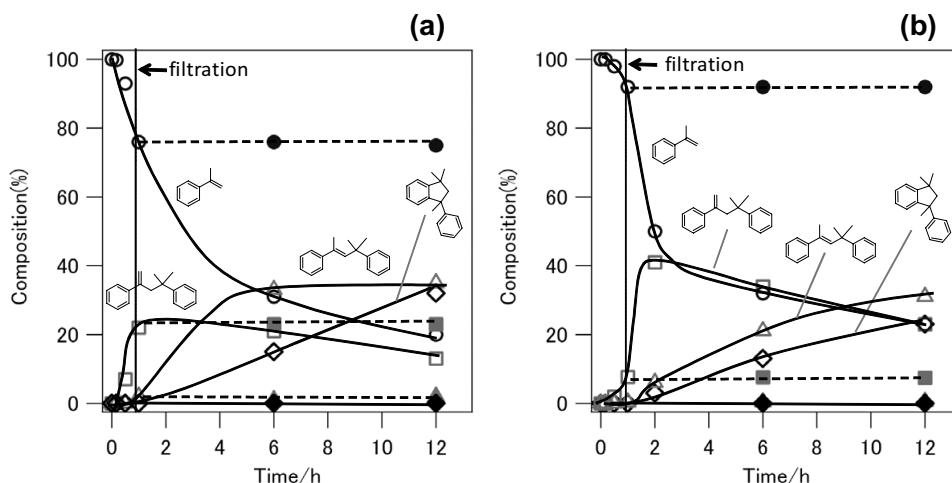


Fig.2 Results of α -methylstyrene dimerization over Fe-SiO₂ catalyst (a) FS-I(w) and (b) FS-VI(w) at 353 K. Catalyst: 100 mg, α -methylstyrene: 1 mmol, heptanes: 5 mL. The 3 mL of reaction media was filtered to remove catalyst at the reaction time 1 h, and the filtrate liquid phase was kept at 353 K. Solid line: in the presence of Fe-SiO₂ catalyst; dashed line: in the absence of catalyst.

晶質シリカアルミナでは、反応温度 353 K では反応がほとんど進行しなかった。一方、本反応は触媒調製に用いた FeCl₃ 上でも迅速に進行し

た (Entry 13)。

Fig.3 に鉄シリカ触媒の XRD パターンを示す。全ての触媒には非晶質シリカに起因する八

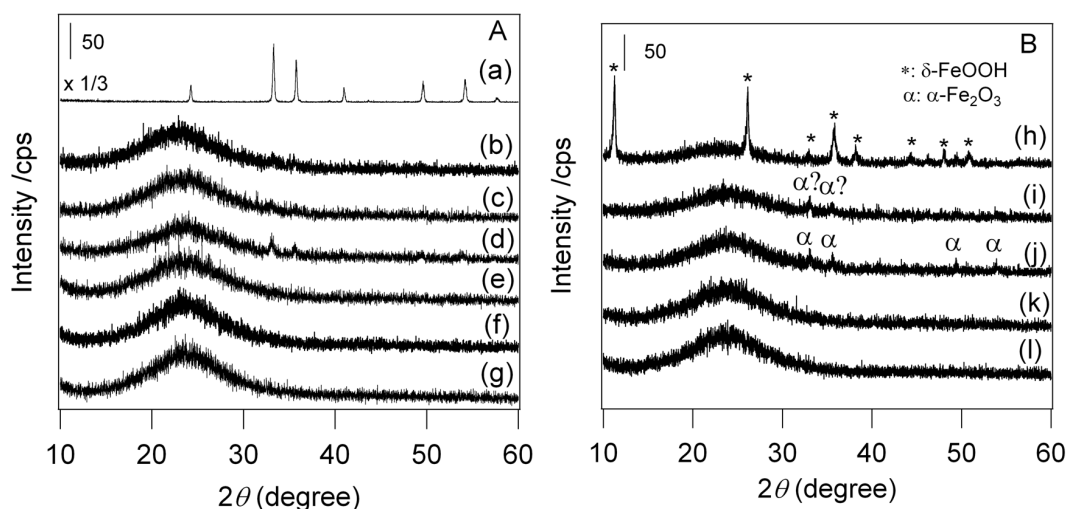


Fig.3 Cu K α XRD pattern of (a) α -Fe $_2$ O $_3$, iron silica catalysts (b) FS-I(w), (c) FS-II(w), (d) FS-III(w), (e) FS-IV(w), (d) FS-V(w), (g) FS-VI(w); (h) FS-I, (i) FS-II, (j) FS-III, (k) FS-IV, and (l) FS-V.

ローが23度付近に観察された。FS-I(w), -II(w), -II, -III(w), -IIIでは痕跡程度の α -Fe $_2$ O $_3$ ，FS-Iでは δ -FeOOHに帰属される回折線がハローに重畳して観察された。仕込み鉄量が少ないSi/Fe > 50の触媒では鉄化合物に起因する回折線は観察されなかった。

3.2 EXAFS

Fig.4にFS-X(w)のFe K殻EXAFSスペクトルおよびフーリエ変換して得た動径構造関数を示す。FS-I(w), -II(w), -III(w)のEXAFSスペクトルの形状は α -Fe $_2$ O $_3$ と類似し、動径構造関数には明確な第二配位圏のピークが2 Å以遠に観察された。仕込み鉄量がSi/Fe 100であるFS-V(w), -VI(w)のEXAFSスペクトルには8 Å $^{-1}$ 付近にいわゆるbeat nodeが観察された。その動径構造には2 Åより短距離に二本のピークが観察されており、第二配位圏に起因するピークは不明瞭であった。FS-I(w)では、X線吸収スペクトルの7720 eV付近にCo K殻の吸収端に起因する小ピークが存在した

ため、EXAFS スペクトルは $k = 12 \text{ \AA}^{-1}$ 以遠は解析不可能であった。原料として用いたFeCl $_3$ のEXAFSスペクトル中にも同様のスパイクが確認された。

エタノール未洗浄であるFS-Xシリーズでは、FS-I, -II, -IIIの動径構造関数はきわめて類似し、第二配位圏も明瞭に確認された。これら3試料の7 Å $^{-1}$ より低波数領域のEXAFS スペクトルに着目すると、XRDにて δ -FeOOH相が確認されたFS-Iの形状が測定した標準試料のものと大きく異なっており、FS-IIはFS-IとFS-IIIの中間の形状を示した。

3.3 XANES

鉄シリカ触媒および鉄化合物のFe K殻XANESスペクトルをFig.5に示す。鉄シリカ触媒の見かけ上の吸収端エネルギーは参照試料として用いた三価化合物のものと同じであった。7112 eV付近のプリエッジピークはFS-V(w), -VI(w)が最も高強度であり、鉄種が酸素四面体中心に位置す

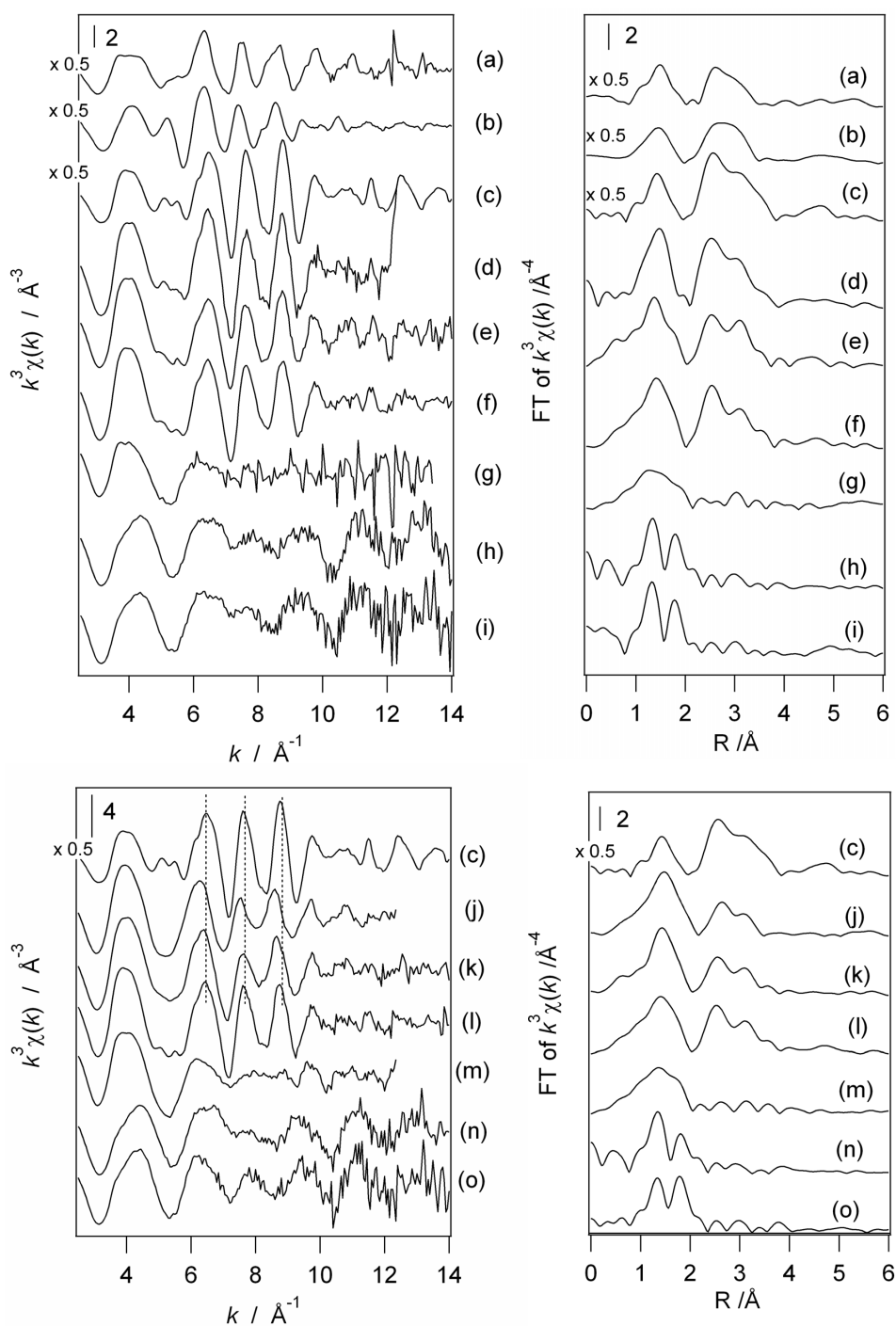


Fig.4 Fe K-edge k^3 -weighted EXAFS spectra of Fe compounds and Fe-SiO₂ catalysts, and their Fourier transforms. (a) α -FeOOH, (b) γ -Fe₂O₃, (c) α -Fe₂O₃, iron silica catalysts (d) FS-I(w), (e) FS-II(w), (f) FS-III(w), (g) FS-IV(w), (h) FS-V(w), (i) FS-VI(w); (j) FS-I, (k) FS-II, (l) FS-III, (m) FS-IV, (n) FS-V, and (o) FS-VI.

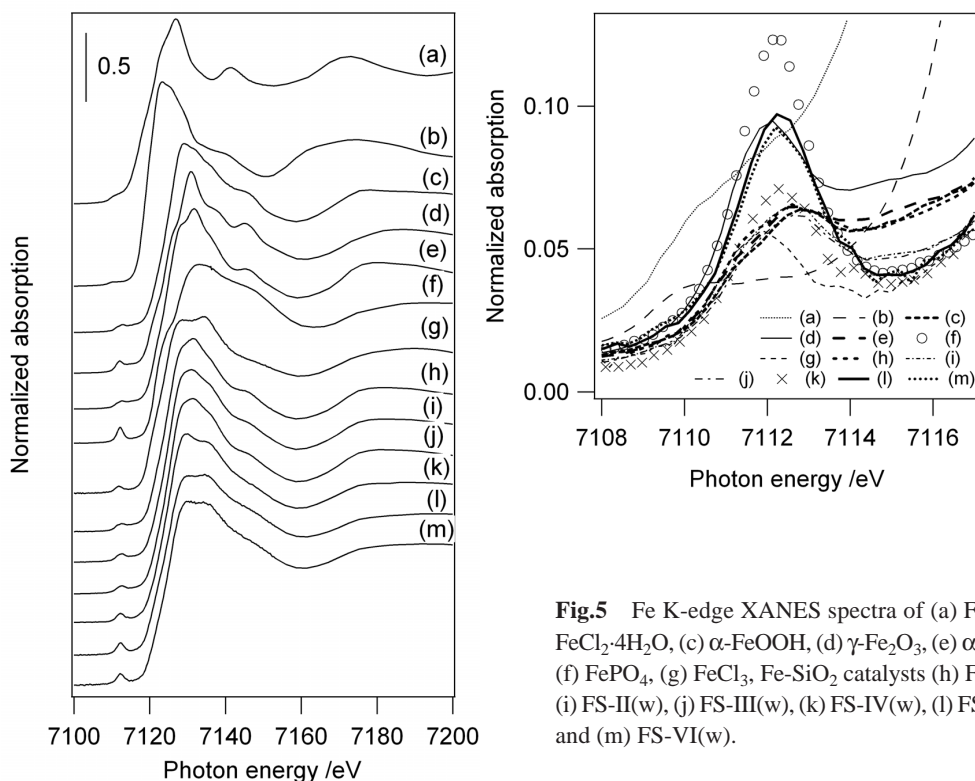


Fig.5 Fe K-edge XANES spectra of (a) FeO, (b) FeCl₂·4H₂O, (c) α-FeOOH, (d) γ-Fe₂O₃, (e) α-Fe₂O₃, (f) FePO₄, (g) FeCl₃, Fe-SiO₂ catalysts (h) FS-I(w), (i) FS-II(w), (j) FS-III(w), (k) FS-IV(w), (l) FS-V(w), and (m) FS-VI(w).

るFePO₄の2/3程度であった。触媒のプリエッジピーク強度は仕込みFe量が増加すると低下したが、FeO₆ユニットより構成されるFeOOHおよびα-Fe₂O₃のものより高強度であった。

4. 考 察

4.1 含有鉄種の濃度依存性

まず、触媒中の鉄種の価数は、鉄シリカ触媒と標準物質のXANESスペクトルでの見かけ上の吸収端エネルギー位置から三価であると判断される。鉄シリカ触媒の鉄源として用いたFeCl₃はエタノールに容易に溶解する。エタノール洗浄を調製時に施した触媒では鉄含有量に上限が存在したことから、ゲル化する際にシリカマトリクスと結合・固定化されうる鉄種はおよそ1 mol%であると考えられる。シリカマトリクスと

結合しない余剰の鉄種は溶媒を留去するとFeCl₃として析出することは乾燥処理を行わなかった試料のXAFS解析により確認している。この析出物が403 Kでの乾燥時にδ-FeOOHまたはα-Fe₂O₃種を形成すると考えられる。またエタノール洗浄を行った触媒群のなかでも仕込み鉄量が多いFS-I(w)、-II(w)および-III(w)では、α-Fe₂O₃の生成がXRDおよびEXAFSにより示されている。本触媒では、最高処理温度が403 Kと低温であるにもかかわらずα-Fe₂O₃が生成している。しかし液相にて373 Kでも塩化鉄からα-Fe₂O₃が生成する過程を詳細に解析した例が報告されている²⁸⁾。またゾル-ゲル法によるγ-Fe₂O₃微粒子-シリカナノ複合体調製を目指した研究にも、鉄源として塩化鉄を用いるとα-Fe₂O₃が選択的に生成すると報告されている¹²⁾。本研究でも同様の

機構で α -Fe₂O₃が生成していると考えられる。各種Fe₂O₃およびFeOOHの動径構造関数は類似しており判別は困難であるが、EXAFSでは容易に判別可能であった。

Fig.2に示した通り、反応系から触媒を濾別した液層成分のみを加熱しても生成物が増加しなかったことから、 α -メチルスチレン二量化反応活性は不均一系触媒作用によるものであり、溶出したFe種の寄与は無視しうることは明らかである。FS-V(w)、VI(w)では動径構造関数に第二配位圏は観察されないことから、これら二触媒の反応活性種はシリカに固定された孤立鉄種に関連したサイトであると推察される。

4.2 孤立鉄種の局所構造

Fe K 殻 XANES に観察されるプリエッジピークは3d軌道と4p軌道からなる混成軌道中のp成分への電気双極子遷移によるものである。対称性からp軌道への電気双極子遷移を主に反映するプリエッジピーク面積は対称性に敏感であることは広く知られており、様々な鉄化合物でも6, 5, 4配位の順でプリエッジ強度が増加することが実験および計算科学的研究により示されている²⁹⁻³¹。著者は3d遷移金属のXANESスペクトルでは、酸素四面体中心に位置する3d遷移金属のプリエッジピーク強度は元素種や酸化数によらずピーク強度はd電子数で整理可能であること、また塩素四面体中心の局所構造を有する化学種では同一元素でも酸素四面体中心のものよりピーク高さが低くなることを総説にて報告している^{32, 33}。Fig.5に示すように、FS-I(w)、-II(w)および-III(w)のXANESスペクトルの形状は α -Fe₂O₃と類似しているが、プリエッジピークはFeOOHおよび α -Fe₂O₃のものより高強度であった。高強度となる原因として触媒中の鉄種が α -Fe₂O₃中の鉄種より歪む、あるいは八面体種と四面体種が混在している可能性が考えられる。まず、FS-I(w)、-II(w)および-III(w)のEXAFSスペクトルの形状の類似性から、触媒中の鉄種の主成分は α -Fe₂O₃であることは明らかである。非晶質、結晶いずれの場合もSiO₂中のSi種は酸素四面体中心に位置している(超高压相であるスティショバイトをのぞく)。Fe種がシリカ相中のSiサイトと同型置換すれば、その局所構造は石英型のFePO₄と類似したものとなり、XANESの形状も同様に類似したものになると考えられる。実際に鉄イオンがゼオライト骨格内に導入されたFe-MFI^{34, 35}およびFe-MOR³⁶では、プリエツ

ルでは、酸素四面体中心に位置する3d遷移金属のプリエッジピーク強度は元素種や酸化数によらずピーク強度はd電子数で整理可能であること、また塩素四面体中心の局所構造を有する化学種では同一元素でも酸素四面体中心のものよりピーク高さが低くなることを総説にて報告している^{32, 33}。Fig.5に示すように、FS-I(w)、-II(w)および-III(w)のXANESスペクトルの形状は α -Fe₂O₃と類似しているが、プリエッジピークはFeOOHおよび α -Fe₂O₃のものより高強度であった。高強度となる原因として触媒中の鉄種が α -Fe₂O₃中の鉄種より歪む、あるいは八面体種と四面体種が混在している可能性が考えられる。まず、FS-I(w)、-II(w)および-III(w)のEXAFSスペクトルの形状の類似性から、触媒中の鉄種の主成分は α -Fe₂O₃であることは明らかである。非晶質、結晶いずれの場合もSiO₂中のSi種は酸素四面体中心に位置している(超高压相であるスティショバイトをのぞく)。Fe種がシリカ相中のSiサイトと同型置換すれば、その局所構造は石英型のFePO₄と類似したものとなり、XANESの形状も同様に類似したものになると考えられる。実際に鉄イオンがゼオライト骨格内に導入されたFe-MFI^{34, 35}およびFe-MOR³⁶では、プリエツ

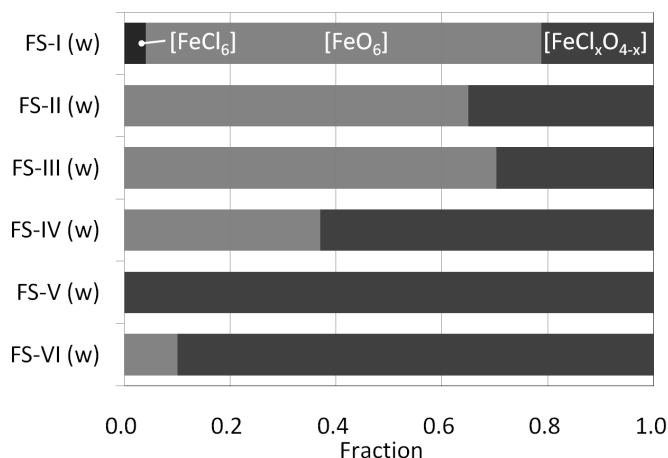


Fig.6 Composition of iron species in iron silica catalysts obtained by least-squares fitting for Fe K-edge XANES spectra.

ジ高さを含むXANESスペクトルの形状は FePO_4 のものと類似している。しかしFS-V(w), -VI(w)のプリエッジピーク強度は FePO_4 より低く(Fig.5), その原因として鉄種が塩素を含む $\text{FeO}_x\text{Cl}_{4-x}$ 四面体であるか $[\text{FeO}_4]$ と $[\text{FeO}_6]$, さらに $[\text{FeCl}_6]$ 種の混合状態のいずれかであると考えられる。この検証のため、プリエッジピーク強度が最も高いFS-V(w)が $\text{FeO}_x\text{Cl}_{4-x}$ 単一種のモデルスペクトルと仮定し、FS-VI(w)について A: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{FePO}_4 + \text{FeCl}_3$, B: $\text{FeO}_x\text{Cl}_{4-x} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の2パターンで最小二乗フィットを行った。その結果パターンAの解析残差はBのものより4倍大きく、FS-VI(w)中の鉄種の主成分は $\text{FeO}_x\text{Cl}_{4-x}$ であると判断された。FS-V(w), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および FeCl_3 をモデルスペクトルとして最小二乗法により解析し、FS-I(w), -II(w), -III(w)ではおよそ70%が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として存在し、FS-VI(w)は90%以上が四面体の化学種である結果を得た (Fig.6)。

FS-V(w)および -VI(w)のEXAFSスペクトルには上述の通り、 $k = 8 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に beat-node が観察される。EXAFSの基本公式の振動成分は、散乱原子の位相シフトが同じであれば結合距離の差

を Δr とすると $k_{\text{node}} \Delta r = \pi/2$ が成立するときには節を持つことが知られている³⁷⁾。観察された beat node が同一散乱原子に起因しているのであれば、結合距離差約 0.20 \AA の二種類の結合対が存在することになる。そこで二種類のFe-O対が存在していると仮定してカーブフィット解析を行ったが、数学的解は結合距離、配位数ともに不適切に大きく、妥当な解析値を得ることはできなかった(Fig.7)。Fe-Cl, Fe-Oの二種類の結合対が存在するモデルで解析したところ、Fe-O対、Fe-Cl対がそれぞれ2個存在する FeO_2Cl_2 モデルで収束し、上記を支持する結果を得た。以上より α -メチルスチレン二量化反応には FeO_2Cl_2 種が関与していると結論された。

EXAFS 解析からは明確なFe-O-Si対を観測することはできなかったが、 $\text{FeO}_x\text{Cl}_{4-x}$ 種中のFe-O対を構成する酸素原子は、シリカマトリクスと架橋構造を形成して固定化されていると考えている。Fe-MFI^{34,35)}およびFe-MOR³⁶⁾では鉄種は SiO_4 ユニットのSiと同型置換して FeO_4 種を形成し、高いプリエッジピークを示すことが他の研究グループにより確認されている。一方、

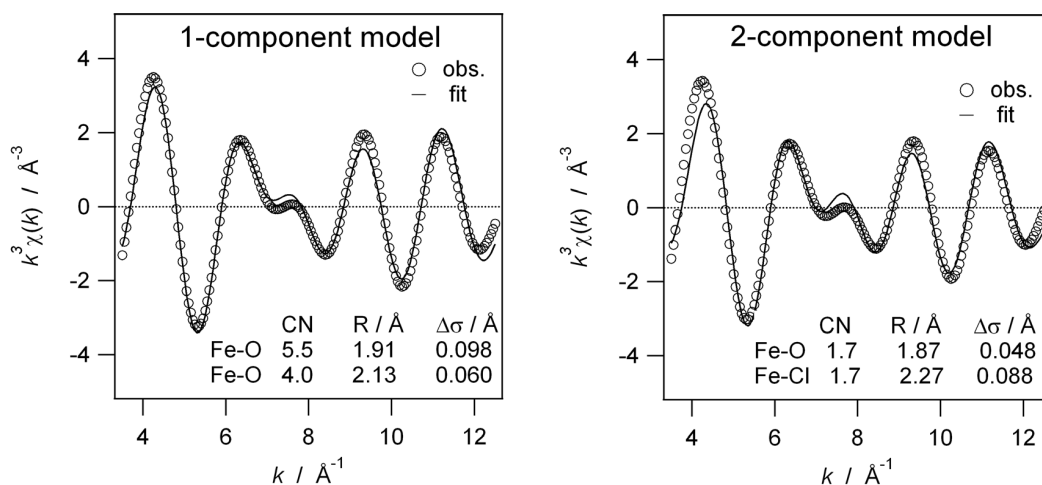


Fig.7 Results of curve fitting analysis for Fe K-edge EXAFS of Fe-SiO₂ catalyst with 1- or 2 component model.

TEOSおよび硝酸鉄を前駆体とするゾルゲル法にて、シリカマトリクス内に γ -Fe₂O₃ナノ粒子を調製する研究が多くなされている¹⁰⁻¹⁶。四配位種の存在に言及している例^{17,24}もあるが、主成分は酸化鉄ナノ粒子である。一方、Guglielmiらは鉄エトキシドFe(OEt)₃とTEOSを原料として調製された母ゲル中の鉄種は313K乾燥ではT_dであることをMössbauer分光法による解析にて示しており³⁸、上記の例でも母ゲル中には少なからず四面体配位が存在すると予想される。またBarickらは1073 K以上で加熱したFe³⁺含有シリカガラスでは、鉄種は四面体配位種を形成すると提案している³⁹。さらにLópezらはFeCl₂およびTEOSを原料として調製された鉄-シリカ複合体のIRおよびUV-VISスペクトルを利用した解析を行い、573 K焼成までは[Fe(H₂O)_xCl_{6-x}]種が存在し、873 K焼成にて鉄種はシリカネットワークに取り込まれて四面体種を形成する機構を提案している⁴⁰。本研究で用いたFS-V(w)、-VI(w)ではゾルゲル法を行った温度が393 Kかつ乾燥時の処理温度が最高403 Kと低かったため、酸化鉄ナノ粒子が形成せず、Fe-Cl結合が残っていたと考えられる。また既往のゾル-ゲル法で調製した鉄-シリカ系材料のXAFS解析に関する研究^{18,41}では焼成体を解析対象としており、また鉄源として硝酸鉄を原料として用いたため、Fe-Cl対を有する四面体配位種が未確認であったと考えられる。

5. まとめと今後の展望

スチレン二量化反応は、 α -Fe₂O₃では不活性であること、含有量の低いFS-VI(w)でも速やかにスチレン類二量化反応が進行することから、活性種はEXAFS解析より求められたケイ素-酸素マトリクスに高分散状態で捕捉された四面体

FeO₂Cl₂種に関連したサイトであることが明らかとなった。四面体FeO₂Cl₂種は仕込み鉄量がシリコンに対して1 mol%までは主成分であり、それ以上の仕込みでは α -Fe₂O₃種が生成することが明らかとなった。

不均一系触媒によるスチレン類二量化反応は、酸型ゼオライト⁴²⁻⁴⁴、イオン交換樹脂系触媒⁴⁵⁻⁴⁷、リン酸塩⁴⁸などBrønsted酸点を有する固体触媒により促進されることが報告されている。鉄シリケートゼオライト上にはBrønsted酸点が存在すること^{34,49}がトリノ大グループにより報告されている。Grigor'evaらはプロトン型ゼオライト(H-MFI)および鉄含有ゼオライト(鉄として2 wt%、Si/Al = 60)を α -メチルスチレン転換反応に用い、窒素雰囲気下での反応により高い二量化選択性を示すことを報告している⁴⁴。彼らは活性試験を空気中で行うと α -メチルスチレンの酸化体が生成することを合わせて報告しているが、本実験では検出されておらず、活性種が異なることが示唆される。シリカマトリクス中にFe³⁺種が四面体配位で捕捉されれば、シリカ-アルミナ等と類似した電荷補償をプロトンで行う機構⁵⁰でBrønsted酸点が形成され、反応に関与することが考えられる。一方、典型的なLewis酸として有機合成反応に多用されているFeCl₃でも本反応に対する活性は極めて高い(Table 1, Entry 13)。シリカに固定化されたFeO₂Cl₂からClが脱離すればLewis酸としても機能することが予想されるものの、Brønsted、Lewis酸点が実際に存在するかに関して現在は未検証である。本触媒はBrønsted酸点を有する典型的な固体強酸シリカアルミナより高い活性を示すことからLewis酸として機能していると予想している。しかしながら活性種として機能する酸点に関する直接的な証拠は現時点では不足

しており、反応系の拡張、他の分光手法による更なる評価が必要である。

参考文献

- 1) A.Corma, H.Garcia: *Chem. Rev.*, **103**, 4307 (2003).
- 2) M.Onaka, T.Seki, Y.Masui: *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **63**, 492 (2005).
- 3) A.Corma, H.Garcia: *Adv. Syn. Catal.*, **348**, 1391 (2006).
- 4) C.Bolm, J.Legros, J.Le Paih, L.Zani: *Chem. Rev.*, **104**, 6217 (2004).
- 5) A.Furstner, R.Martin: *Chem. Lett.*, **34**, 624 (2005).
- 6) 菊池 淳, 渡辺崇史, 三好徳和, 和田眞: 第90回日本化学会春季年会予稿集, **90**, 2PB (2010).
- 7) T.Tsuchimoto, S.Kamiyama, R.Negoro, E.Shirakawa, Y.Kawakami: *Chem. Commun.*, 852 (2003).
- 8) M.Higashimura, K.Imamura, Y.Yokogawa, T.Sakakibara: *Chem. Lett.*, **33**, 728 (2004).
- 9) M.Kikuchi, N.Miyoshi, M.Wada: *manuscript in preparation*,
- 10) M.P.Morales, T.Gonzalez-Carreno, C.J.Serna: *J. Mater. Res.*, **7**, 2538 (1992).
- 11) T.Sugimoto, K.Sakata: *J. Colloid Interf. Sci.*, **152**, 587 (1992).
- 12) F.delMonte, M.P.Morales, D.Levy, A.Fernandez, M.Ocana, A.Roig, E.Molins, K.Ogrady, C.J.Serna: *Langmuir*, **13**, 3627 (1997).
- 13) G.Ennas, A.Musinu, G.Piccaluga, D.Zedda, D.Gatteschi, C.Sangregorio, J.L.Stanger, G.Concas, G.Spano: *Chem. Mater.*, **10**, 495 (1998).
- 14) Y.Lu, Y.D.Yin, B.T.Mayers, Y.N.Xia: *Nano Lett.*, **2**, 183 (2002).
- 15) K.M. S.Khalil, S.A.Makhlouf: *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 3767 (2008).
- 16) M.Raileanu, M.Crisan, A.Braileanu, N.Dragan, M.Zaharescu, C.Stan, D.Predoi, V.Kuncser, V.E.Marinescu, S.M.Hodorogea: *J. Non-Crystall. Solids*, **354**, 624 (2008).
- 17) C.R.F.D.Lund, J.A.Dumesic: *J. Phys. Chem.*, **86**, 130 (1982).
- 18) T.Ida, H.Tsuiki, A.Ueno, K.Tohji, Y.Udagawa, K.Iwai, H.Sano: *J. Catal.*, **106**, 428 (1987).
- 19) M.A.Ermakova, D.Y.Ermakov: *Catal. Today*, **77**, 225 (2002).
- 20) T.Kobayashi, N.Guilhaume, J.Miki, N.Kitamura, M.Haruta: *Catal. Today*, **32**, 171 (1996).
- 21) A.Parmaliana, F.Arena, F.Frusteri, A.Martinez-Arias, M.L.Granados, J.L.G.Fierro: *Appl. Catal. A*, **226**, 163 (2002).
- 22) F.Arena, G.Gatti, G.Martra, S.Coluccia, L.Stievano, L.Spadaro, P.Famulari, A.Parmaliana: *J. Catal.*, **231**, 365 (2005).
- 23) J.A.Botas, J.A.Melero, F.Martinez, M.I.Pariante: *Catal. Today*, **149**, 334 (2010).
- 24) C.T.Wang, S.H.Ro: *Appl. Catal. A*, **285**, 196 (2005).
- 25) B.L.Yang, F.Hong, H.H.Kung: *J. Phys. Chem.*, **88**, 2531 (1984).
- 26) T.Uruga, H.Tanida, Y.Yoneda, K.Takeshita, S.Emura, M.Takahashi, M.Harada, Y.Nishihata, Y.Kubozono, T.Tanaka, T.Yamamoto, H.Maeda, O.Kamishima, Y.Takabayashi, Y.Nakata, H.Kimura, S.Goto, T.Ishikawa: *J. Synchrotron Radiat.*, **6**, 143 (1999).
- 27) T.Taguchi, T.Ozawa, H.Yashiro: *Physica Scripta*, **T115**, 205 (2005).
- 28) T.Sugimoto, A.Muramatsu: *J. Colloid Interf. Sci.*, **184**, 626 (1996).
- 29) A.L.Roe, D.J.Schneider, R.J.Mayer, J.W.Pyrz, J.Widom, L.Que: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1676 (1984).
- 30) T.E.Westre, P.Kennepohl, J.G.DeWitt, B.Hedman, K.O.Hodgson, E.I.Solomon: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6297 (1997).
- 31) W.E.Jackson, F.Farges, M.Yeager, P.A.Mabrouk, S.Rossano, G.A.Waychunas, E.I.Solomon, G.E.Brown: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 4315 (2005).
- 32) 山本 孝: X線分析の進歩, **38**, 45 (2007).
- 33) T.Yamamoto: *X-Ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008).
- 34) S.Bordiga, R.Buzzoni, F.Geobaldo, C.Lamberti, E.Giamello, A.Zecchina, G.Leofanti, G.Petrini, G.Tozzola, G.Vlaic: *J. Catal.*, **158**, 486 (1996).
- 35) G.Berlier, G.Spoto, S.Bordiga, G.Ricchiardi, P.

- Fisicaro, A.Zecchina, I.Rossetti, E.Selli, L.Forni, E. Giamello, C.Lamberti: *J. Catal.*, **208**, 64 (2002).
- 36) H.Aritani, S.Nishimura, M.Tamai, T.Yamamoto, T. Tanaka, A.Nakahira: *Chem. Mater.*, **14**, 562 (2002).
- 37) G.Martens, P.Rabe, N.Schwentner, A.Werner: *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1411 (1977).
- 38) M.Guglielmi, G.Principi: *J. Non-Crystal. Solids*, **48**, 161 (1982).
- 39) K.C.Barick, B.Varaprasad, B.P.Singh, D.Bahadur: *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 3693 (2005).
- 40) J.M.T.López, T.Zamudio, M.Villa: *Mater. Chem. Phys.*, **30**, 161 (1992).
- 41) A.Corrias, G.Ennas, G.Mountjoy, G.Paschina: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1045 (2000).
- 42) H.Kurokawa, M.Ohta, K.Sugiyama, H.Miura: *Appl. Catal. A*, **202**, 147 (2000).
- 43) N.G.Grigor'eva, R.R.Galyautdinova, E.A.Paukshtis, B.I.Kutepov, M.I.Tselyutina, U.M.Dzhemilev: *Petrol. Chem.*, **46**, 332 (2006).
- 44) N.G.Grigor'eva, R.R.Galyautdinova, A.V. Vosmerikov, L.L.Korobitsina, B.I.Kutepov, U.M.Dzhemilev: *Petrol. Chem.*, **48**, 366 (2008).
- 45) B.Chaudhuri, M.M.Sharma: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1757 (1989).
- 46) Q.Sun, W.E.Farneth, M.A.Harmer: *J. Catal.*, **164**, 62 (1996).
- 47) M.Fujiwara, K.Kuraoka, T.Yazawa, Q.Xu, M.Tanaka, Y.Souma: *Chem. Commun.*, 1523 (2000).
- 48) G.N.Kirichenko, N.G.Grigor'eva, V.I.Glazunova, U. M.Dzhemilev: *Petrol. Chem.*, **49**, 306 (2009).
- 49) A.Zecchina, F.Geobaldo, C.Lamberti, S.Bordiga, G. T.Palomino, C.O.Arean: *Catal. Lett.*, **42**, 25 (1996).
- 50) K.Tanabe, M.Misono, Y.Ono, H.Hattori: "New Solid Acids and Bases", (1989), (Tokyo, Kodansha).