

《 解 説 》

ゼオライト細孔内に固定化した二核銅錯体の
構造と酸化触媒作用

清水研一

名古屋大学大学院工学研究科

Cu(II) イオン交換ゼオライト触媒が、液相中での H_2O_2 によるシクロヘキサンやベンゼンの選択酸化に対して高い触媒性能を示すことを見出した。活性種の特定を目的として、各種キャラクタリゼーション (*in situ* UV-vis, *in situ* XAFS, Raman, O_2 昇温脱離) によりCu(II) 交換 Y 型ゼオライト (CuY) を H_2O_2 処理した試料の加熱時、及びシクロヘキサン/He(gas) 流通下で照射した時のCu 種と酸素種の構造変化を追跡した。本稿では上記の結果をもとに、ゼオライト内に生成する酵素の活性点に類似した酸素架橋二核銅(II) 錯体の構造、動的挙動、光反応性を解説する。 H_2O_2 処理により、ゼオライト中の単核Cu(II) イオンはbis(μ -oxo)dicopper(II) (1) 及び O_2^{2-} または HOO^- に架橋された二核Cu(II) 種 (2) に変化する。2は室温で徐々に superoxodicopper(II) 種 (3) に変化し、373 K に加熱すると3の割合が増加する。さらに473 K まで昇温すると、2および3の架橋酸素は O_2 として熱脱離し二核種が単核種に戻る。シクロヘキサン酸化反応中においても錯体2,3が形成され、光励起した錯体2,3がシクロヘキサンに対して酸化活性種として作用することで、上記光触媒反応が進行することが明らかになった。

キーワード：選択酸化、ベンゼン、シクロヘキサン、酵素模倣触媒、銅

1. はじめに

酵素模倣型触媒反応の合成化学への応用を指向した基礎研究が長年なされてきたが未だに実用に近い系は見つかっていない。例えば、温和な条件での芳香族の水酸化能を有するチロシナーゼや、アルカンの水酸化能を有するパティキュレートメタンモノオキシゲナーゼは二核 (もしくは複核) 銅錯体を活性中心に含むことが知られている。生物無機化学の研究分野ではこれらの活性中心を模倣したモデル錯体の構造・機能に関して多くの研究がなされてきたが¹⁻¹²⁾、モデル錯体は二核構造の安定化のために有機系多座配位子を用いる必要があるため、配位子自身の酸化等の理由により触媒の物質当りの活性

(ターンオーバー数 = TON) は極めて低い。一方、工業用の選択酸化反応においては、シクロヘキサンの自動酸化に代表されるように、安定性は比較的高いが活性の低い無機触媒を用いて、過酷な条件 (高温・高酸素圧下) での反応が採用されており、経済性、環境調和性の観点で改善の余地がある。このような背景のもと、最近、穏和な条件で作動する選択酸化触媒の開発を指向した酵素模倣型無機触媒の研究に注目が集まっている¹³⁻²¹⁾。二核銅錯体を活性中心に含む無機触媒も重要な研究ターゲットの一つであるが、生物無機化学におけるモデル錯体研究に比べて活性種の分子構造に関する検討例は数例に留まっている。Mizuno らのグループはCu 二核種を γ -Keggin 型タングストケイ酸に固定した均一系触媒を設計し、種々の酸化的C-C、C-N 結合形成反応に高い触媒性能を示すことを見出した¹⁹⁻²¹⁾。分光法、速度論、計算化学により本系において還元されたCu 二核種が触媒作用において重要な役割を担うことが示された。

受理日：2009年6月12日

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

名古屋大学大学院工学研究科

e-mail: kshimizu@apchem.nagoya-u.ac.jp

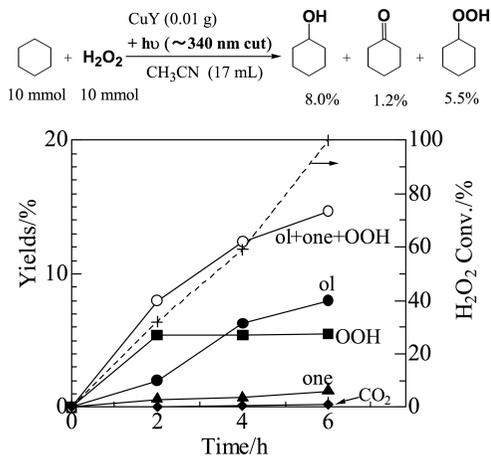


図1 CuY触媒を用いたH₂O₂によるシクロヘキサンの選択光酸化反応

銅イオン交換ゼオライト中に、酵素の活性中心のような酸化物クラスターが生成することは1990年代より複数の研究者により指摘されてきた²²⁻²⁴⁾。Iwamotoら²²⁾やHamadaら²³⁾は、NO分解反応条件下のCuMFI中において単核Cuイオン種が酸素原子に架橋された二核銅錯体に変化することを示唆する実験事実を報告している。その後、ダイマー種の形成を支持する実験結果が多く報告され²⁴⁻²⁸⁾、計算化学的にもその存在が裏付けられている^{29,30)}。この特異なCu錯体を選択酸化反応に応用できれば、穏和な条件で作動する酵素模倣型新規不均一触媒が設計できるはずである。最近、SchoonheydtらはCuMFIの単核Cu(II)種が723 Kで酸素処理することで、bis(μ-oxo)dicopper種に変化し、この錯体が448 Kでメタンの水酸化に活性を示すことを見出した²⁵⁾。TONが0.02の非触媒的な系ではあるが、ゼオライトを無機配位子として酵素模倣型選択酸化の可能性を示す興味深い結果である。

筆者らは、CuBEA及びCuY触媒中の孤立Cu(II)種がH₂O₂処理により、酸素架橋二核銅錯体に変化し、この錯体がベンゼンから二価フェノールへの光酸化、シクロヘキサンの選択光酸化に高いTONを示すことを見いだした^{27,28)}。本稿では、H₂O₂処理よりY型ゼオライト内に生成する酵素類似二核銅(II)錯体の構造解析の詳細を述べた後、この錯体を活性種とするH₂O₂によるシクロヘキサンの選択光酸化反応のメカニズムを解説する。

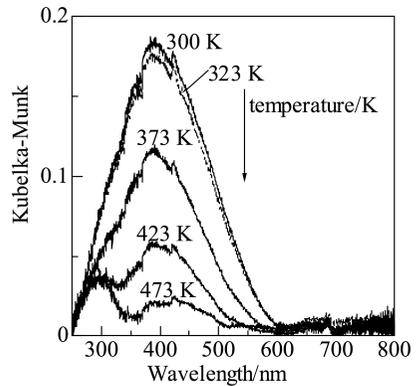


図2 CuY-H₂O₂をHe下で加熱した時の*in situ* UV-vis スペクトル (CuYとの差スペクトル)

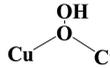
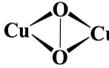
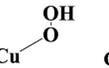
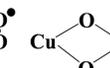
2. シクロヘキサン光酸化反応

銅イオン交換ゼオライト触媒 (CuY) はNaY型ゼオライト (Si/Al = 5.6) とCu(NO₃)₂を用いたイオン交換法により調製した。CuYを触媒に用いてシクロヘキサンのH₂O₂による光酸化を行った結果を図1に示す。反応はPYREX®製ガラス反応器に触媒0.01 g、シクロヘキサン10 mmol、30%過酸化水素水溶液 (H₂O₂ = 10 mmol)、CH₃CN溶媒17 mLを加え、空气中、室温で行った。カラーフィルターを用いて340 nm以下の波長の光をカットした条件で懸濁液に6時間照射したところ、部分酸化物であるシクロヘキサノール (収率: 8.0%)、シクロヘキサノン (1.2%)、ヒドロペルオキシシクロヘキサン (5.5%) が得られた。CO₂はほとんど生成せず、部分酸化物の合計収率は14.7%、H₂O₂有効利用率は15.3%であった。上記反応は、H₂O₂非存在下、触媒とH₂O₂存在下での暗反応、CuY非存在下でのH₂O₂による光酸化では進行しない。6時間後の全Cu当たりのTONが64に達したことも考慮すると、H₂O₂を酸化剤としたシクロヘキサン選択酸化反応がCuYの光触媒作用により進行すると結論できる。

3. H₂O₂処理後のCuYのキャラクタリゼーション

反応溶液添加直後、CuYが薄水色から薄茶色に変色した。H₂O₂溶液を滴下した場合も同様の現象が見られたことから、CuY中のCu(II)イオンがH₂O₂との反応により構造変化していることが示唆された。本試料の構造を検討するため、CuYにH₂O₂/CH₃CN溶液を滴下後、室温にて5分乾燥させた (以後、

表1 Yゼオライト中の銅(II)-酸素錯体(1,2,3)と既知構造の銅(II)錯体の分光学データ

	1	2	3						
$R_{\text{Cu-Cu}}/\text{\AA}^a$	2.83-2.91	3.28-3.30	3.28-3.30	2.95-3.11	3.2-3.4	—	No report	—	2.87
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}^b$	300,430	400	400	356-396	360 and 450	350-380	370 or 404	410	330 and 440
$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}{}^c$	—	829	1050	861-892	751	834-881	1131	1122	—
Ref.	This study	This study	This study	6,7,8	3	10,11	8,9	12	25,26

^a Cu-Cu interatomic distance.

^b The wavelength of maximum absorption for LMCT band in UV-vis spectra.

^c The wavenumber of $\nu_{\text{O-O}}$ band in Raman spectra.

H_2O_2 処理と表記)。このサンプル(以後、 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ と表記)のキャラクターゼーションをRaman, EXAFS, *in situ* UV-vis等の分光法により詳細に検討した。

Cu K-edge XAFS測定の結果、吸収端の位置は H_2O_2 処理後もほとんど変化せず、吸収端手前のCu(I)に特徴的なピークも観測されなかったことから、 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ 上のCuは二価の酸化状態である。但し、 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ の孤立Cu(II)に起因するESR強度は処理前(CuY)の値の17%に低下したことも考慮すると、Cu(II)種が近接したESR-silentなCu(II)種として存在していることが示唆される。 H_2O_2 処理直後の試料のUV-visを測定した結果を処理前の試料との差スペクトルとして図2に示す。Cu²⁺によるd-d吸収帯(850 nm付近)は H_2O_2 処理後も変化しなかったが、400 nm付近に吸収極大をもつ強い吸収と300 nm付近の片ピークが現れた。これらの吸収帯の位置は酸素種を配位した二核または単核銅(II)錯体に特徴的なLMCT(Ligand to Metal Charge Transfer)遷移(配位子の酸素から中心金属のCu²⁺への電子移動)による吸収帯(表1)に近い。ゼオライト中のCu(II)錯体に配位した酸素種の構造はRamanスペクトル(図3)により決定される。 H_2O_2 溶液をCuYに滴下した直後(wet状態)のスペクトルには H_2O_2 に起因するバンド(879 cm^{-1})が見られるが、300 Kで5分放置した試料($\text{CuY-H}_2\text{O}_2$)のスペクトルには O_2^{2-} または OOH (829 cm^{-1})と O^{2-} (1050 cm^{-1})に帰属されるバンドが出現した。30分経過すると O_2^{2-} または OOH (829 cm^{-1})の吸収は減少し、 O^{2-} (1050 cm^{-1})の吸収強度は増加した。さらに、この試料を373 Kに加熱すると両バンドの強度は減少し、473 K加熱後には完全に消失した。

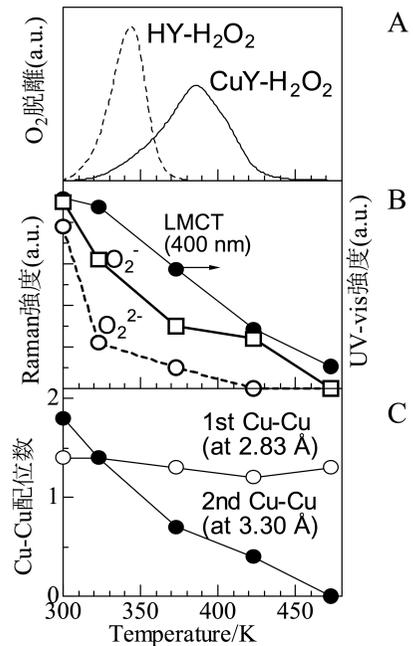


図3 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ をHe下で加熱した時の(A)酸素脱離プロファイル、(B)吸着酸素種のRaman強度、銅二核錯体のLMCTバンド強度(UV-vis)、(C)Cu-Cu配位数(EXAFS)

He流通下、10 K/minで $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ を昇温加熱し、試料から脱離する O_2 を測定したところ、310~460 Kの温度域において O_2 脱離がみとめられた(図4)。未処理のCuYからは460 K以下での O_2 脱離は確認されず、また H_2O_2 処理を行ったHY($\text{HY-H}_2\text{O}_2$)ではより低温(300~390 K)で O_2 脱離が起こった。従って、 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ からの O_2 脱離ピークは物理吸着した H_2O_2 の分解や、CuYの熱還元($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$)に起因するものではなく、Cu種と相互作用した吸着

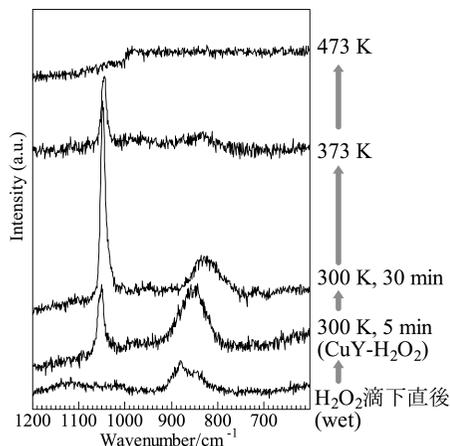


図4 CuY-H₂O₂をHe下で加熱した時のRaman スペクトル変化

酸素種に起因する。このことは、He流通下でCuY-H₂O₂を加熱した時の*in situ* UV-vis測定(図2)により確認される。400 nm付近に極大をもつ酸素-Cu(II)錯体の吸収は加熱により大幅に減少し、473 K加熱後では300 nmと430 nm付近の弱い吸収が観測された。以上の事実は、CuY-H₂O₂中のCu(II)イオンに配位した活性酸素種(O₂²⁻, OOH, O²⁻)が加熱によりO₂として脱離することを示している。

以上の検討により、H₂O₂処理後のCuYに酸素-Cu(II)錯体が生成することがわかった。Cu K-edge EXAFS(図5)より、この錯体が酸素により架橋された二核錯体か単核銅錯体のどちらの構造であるかが判別できる。CuY-H₂O₂には、処理前と同様の隣接酸素のピークに加えて、隣接Cuに帰属できるピークが新たに出現した。カーブフィッティングの結果、隣接酸素の距離(1.92 Å)、配位数(5.2~5.5)はH₂O₂処理前後でほとんど変化がなかった。隣接Cuは、距離2.83 Å(配位数1.4)と距離3.29 Å(配位数1.8)の2種類が観測された。He流通下で加熱することにより、後者の隣接Cu(距離3.29 Å)の配位数は減少し、473 Kではほぼ消失したが、前者(距離2.83 Å)の配位数は1.3とほとんど変化しなかった(図4)。これらの結果はCuY-H₂O₂中には酸素により架橋された2種類の多核Cu錯体が存在し、加熱により片方の(Cu-Cu距離3.29 Å)の錯体が単核種に熱分解することを示している。酵素模倣Cu錯体の研究分野において、酸素架橋二核Cu(II)錯体は

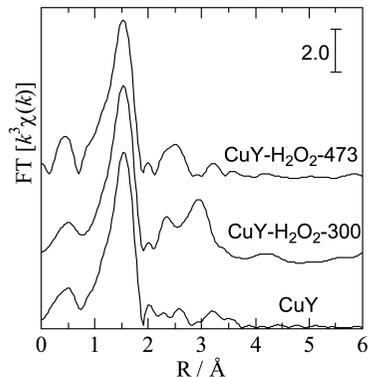


図5 Cu K-edge EXAFS

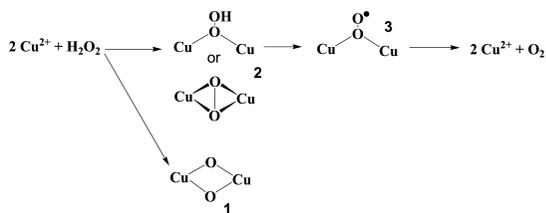


図6 Yゼオライト中の銅錯体(1,2,3)の加熱による構造変化

酸素の配位形式ごとに特徴的なCu-Cu距離を示すことが既に知られており(表1)、Cu-Cu距離が構造未知の錯体構造の推定に用いられる。本系でも、EXAFSより求めたCu-Cu距離を指紋的に用いると、CuY-H₂O₂上の2種類のCu(II)種はbis(μ-oxo)dicopper(II)(1)(距離2.83 Å, 配位数1.4)とO₂²⁻またはHOO⁻に架橋された二核Cu(II)種(2)(R_{Cu-Cu} = 3.29 Å, 配位数1.8)に帰属される。

H₂O₂処理によるCuの構造変化を図6のように考えることで、個々のキャラクター化結果は以下のように説明できる。H₂O₂処理によりCuY中の隣接する単核Cu(II)イオンが酸素種で架橋され、bis(μ-oxo)dicopper(II)(1)(R_{Cu-Cu} = 2.83 Å, λ = 300, 430 nm)とO₂²⁻またはHOO⁻に架橋された二核Cu(II)種(2)(R_{Cu-Cu} = 3.29 Å, λ = 430 nm, ν_{O-O} = 829 cm⁻¹)に変化する。2は室温で徐々にsuperoxodicopper(II)種(3)(R_{Cu-Cu} = 3.29 Å, λ = 400 nm, ν_{O-O} = 1050 cm⁻¹)に変化し、373 Kに加熱すると3の割合が増加する(図3)。さらに473 Kまで昇温すると、2および3の架橋酸素はO₂として熱脱離し(図4)、二核種(2,3)が単核種に戻

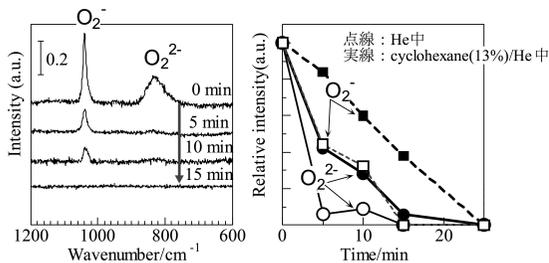


図7 CuY-H₂O₂をHe流通下で光照射 ($\lambda > 340$ nm) した時のRamanスペクトルの時間変化

ることでEXAFSの $R_{\text{Cu-Cu}} = 3.29 \text{ \AA}$ におけるCu-Cuピークは消失する。一方、**1**は比較的热安定性が高く、473 Kまで昇温してもEXAFSに変化は見られない。473 K加熱後のUV-visスペクトルに観測された300, 430 nmの吸収はbis(μ -oxo) dicopper (II) 錯体のUV-vis吸収の文献値に近いことからこのモデルが支持される。

4. 二核錯体の光反応性とシクロヘキサン光酸化反応のメカニズム

H₂O₂処理後のCuYに存在する二核Cu錯体の光反応性を検討するために、UV-vis測定を行った(図7)。CuY-H₂O₂を300 KにてHe流通下に曝しても二核Cu錯体(2,3)の酸素 \rightarrow Cu²⁺のLMCT遷移吸収(400 nm)は変化しなかったが、この状態で*in situ*反応器の外部より光照射($\lambda > 340$ nm)すると吸収強度が徐々に減少した。この結果は、二核Cu錯体(2,3)が光励起に伴って分解したと解釈できる。同一の光照射条件で、流通ガスをシクロヘキサン(13%)/He混合ガスにしてUV-vis測定を行うと、He下の場合よりも吸収強度の減少速度が大きかった。一方、暗所にてシクロヘキサン(13%)/Heに曝しても吸収スペクトルはほとんど変化しなかった。照射した光の波長域が二核Cu錯体(2,3)のLMCTバンドの波長域に含まれることを考慮すると、LMCT遷移(光励起)した二核Cu錯体(2,3)がシクロヘキサンに対して反応性を示すことがわかる。

二核Cu錯体(2,3)中の活性酸素種の光反応性をRamanスペクトルにより検討した。暗所にてシクロヘキサン(13%)/He混合ガスに曝してもRamanスペクトルはほとんど変化しなかったが、シクロヘキサン/He流通下で光照射($\lambda > 340$ nm)するとO₂⁻

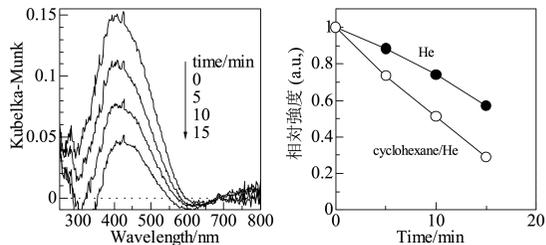


図8 CuY-H₂O₂をHe流通下で光照射 ($\lambda > 340$ nm) した時のUV-visスペクトルの時間変化

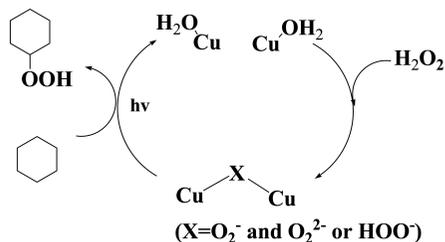


図9 CuY触媒によるシクロヘキサン光酸化反応機構

(1050 cm⁻¹), O₂²⁻またはOOH (829 cm⁻¹)に帰属されるバンドの強度が減少した(図8)。He下での光照射でもバンド強度は減少するが、シクロヘキサン/He流通下の方が減少速度が大きいため、光励起した錯体上の架橋酸素がシクロヘキサンとの反応で消費したと解釈できる。これらの結果から、二核Cu錯体(2,3)を活性種とするシクロヘキサンの光酸化反応機構を図9に提案する。はじめにCu(II)イオンがH₂O₂との反応で二核Cu(II)錯体(2,3)に変換される。これらの錯体を光照射すると架橋酸素からCu(II)へのLMCT遷移が起こる。電子遷移により求電子性が増した架橋酸素がシクロヘキサンのC-H結合を攻撃することで、ヒドロペルオキシシクロヘキサン**3**中間体が生成するものと推測している。なお、本系におけるbis(μ -oxo) dicopper (II) (**1**)の役割は不明であり、今後、ゼオライト中に単一のCu錯体を選択的に調製し反応性を検討する必要がある。

5. おわりに

酸素架橋多核金属錯体を活性中心に持つ酵素やそれらの酵素を模倣した錯体を用いた触媒的酸化反応は、無機化学、触媒化学の重要な課題であるが、分

離回収の可能な不均一系触媒による成功例はほとんど報告例がない。ほとんどの先行例は有機化合物を配位子に用いているため、反応中の配位子の酸化による触媒の失活が避けられない。本稿で紹介したゼオライトを無機配位子に用いた酸素架橋多核Cu錯体は、酸化による構造破壊（失活）の心配はない。一方、最近の、触媒化学、錯体化学の発展により酸化の対象となる化学種（アルカン、アルケン、芳香族）と各基質の選択酸化に適した錯体構造との関係が明確化されつつある。従って、今後、ゼオライト固定化多核金属錯体の合成条件（ゼオライト・遷移金属イオンの選択、前処理条件）の更なる検討により、特定の酸化反応に有効な錯体のみをゼオライト中に選択合成することが可能になれば、従来の酵素模倣錯体触媒の問題を解決した実用的なグリーン酸化プロセスの開発に発展するものと期待している。

文 献

- 1) 伊藤 忍, 触媒, **46**, 274 (2004).
- 2) R. Balasubramanian and A. C. Rosenzweig, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 573 (2007).
- 3) L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, and T. D. P. Stack, *Chem. Rev.*, **104**, 1013 (2004).
- 4) E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S. Lee, and A. E. Palmer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4571 (2001).
- 5) L. Que Jr and W. B. Tolman, *Nature*, **455**, 333 (2008).
- 6) E. Pidcock, H. V. Obias, M. Abe, H. Liang, K. D. Karlin, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1299 (1999).
- 7) K. Itoh, H. Hayashi, H. Furutachi, T. Matsumoto, S. Nagatomo, T. Tosha, S. Terada, S. Fujinami, M. Suzuki, and T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5212 (2005).
- 8) M. Kodera, Y. Tachi, S. Hirota, K. Katayama, H. Shimakoshi, K. Kano, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, Y. Naruta, and T. Kitagawa, *Chem. Lett.*, 389 (1998).
- 9) M. Mahroof-Tahir and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7599 (1992).
- 10) A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, and H. Einaga, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 798 (1998).
- 11) P. Chen, K. Fujisawa, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10177 (2000).
- 12) M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, E. Hoemann, B. Jung, S. Kaderli, and A. D. Zuberbuhler, *Inorg. Chem.*, **23**, 1800 (2003).
- 13) U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, P. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacá, and E. L. Pires, *Appl. Catal. A*, **211**, 1 (2001).
- 14) N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, and M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9267 (1998).
- 15) A. M. Kirillov, M. N. Kopylovich, M. V. Kirillova, M. Haukka, M. F. C. Guedes da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 4345 (2005).
- 16) M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, and R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1394 (2005).
- 17) P. J. Smeets, M. H. Groothaert, and R. A. Schoonheydt, *Catal. Today*, **110**, 303 (2005).
- 18) C. N. Kato, M. Hasegawa, T. Sato, A. Yoshizawa, T. Inoue, and W. Mori, *J. Catal.*, **230**, 226 (2005).
- 19) K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15304 (2008).
- 20) K. Kamata, S. Yamaguchi, M. Kotani, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 189 (2008).
- 21) K. Yamaguchi, K. Kamata, S. Yamaguchi, M. Kotani, and N. Mizuno, *N. J. Catal.*, **258**, 121 (2008).
- 22) M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W. X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, and S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9360 (1992).
- 23) H. Hamada, N. Matsubayashi, H. Shimada, Y. Kintaichi, T. Ito, and A. Nishijima, *Catal. Lett.*, **5**, 189 (1990).
- 24) Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, T. Morimoto, and M. Nagao, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1583 (1992).
- 25) M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, and R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7629 (2003).
- 26) M. H. Groothaert, K. Lievens, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, K. Pierloot, and R. A. Schoonheydt, *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 626 (2003).
- 27) K. Shimizu, R. Maruyama, T. Hatamachi, and T. Kodama, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6440 (2007).
- 28) K. Shimizu, Y. Murata, and A. Satsuma, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 19043 (2007).
- 29) B. R. Goodman, K. C. Hass, W. F. Schneider, and J. B. Adams, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10452 (1999).
- 30) T. Yumura, M. Takeuchi, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *Inorg. Chem.*, **48**, 508 (2009).

Dicopper (II) Complexes in Zeolite: Structure and its use for Catalytic Oxidation

Ken-ichi Shimizu

Department of Molecular Design and Engineering,
Graduate School of Engineering, Nagoya University

Copper (II)-exchanged zeolites act as effective catalysts for the selective photooxidation of cyclohexane and benzene with hydrogen peroxide. The structure of active species in the H₂O₂-treated copper (II)-exchanged Y zeolite (CuY-H₂O₂) was characterized by in situ UV-vis, in situ XAFS, and Raman spectroscopies. This review describes the structure, dynamic behavior, and photo-reactivity of the dicopper (II) complexes whose structure is similar to that of active species in copper-enzymes. The reaction of H₂O₂ with isolated Cu (II) ions in the zeolite yields the bis (μ -oxo)dicopper (II) (**1**) and the O₂²⁻ or HOO-bridged dicopper (II) (**2**). The complex **2** is partly converted to superoxodicopper (II) (**3**) at ambient temperature. At higher temperature, the thermal desorption of the bridged dioxygen species in the complexes **2** and **3** occurs to yield two monomeric Cu(II) complexes and O₂, while the complex **1** remains unchanged up to 473 K. Under photoirradiation the dioxygen species in complexes **2** and **3** react with cyclohexane, suggesting that this reaction step is an important step of the selective cyclohexane oxidation.

Keywords: Selective oxidation, Benzene, Cyclohexane, Enzyme-inspired catalyst, Copper