

(様式第5号)

固体表面における金属錯体-有機分子協奏的触媒作用の XAFSによる解明 Concerted Catalysis between Metal Complex and Organic Functionality on Solid Surface Probed by XAFS

本倉 健・田 旺帝・池田 まりか・前田 恭吾
Ken Motokura, Wang-Jae Chun, Marika Ikeda, Kyogo Maeda

東京工業大学物質理工学院・国際基督教大学教養学部
Tokyo Institute of Technology・International Christian University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Pd 錯体および Rh 錯体をシリカ表面に固定した試料を調製し、XAFS 測定を行った。これらの触媒では、錯体に加えて他の官能基を導入する、あるいは担体として用いるメソポーラスシリカの細孔径を変化させることで、触媒活性が向上することがわかっている。XAFS 測定の結果、導入された Pd 錯体の構造は、担体の細孔径に依存せず、前駆体である Pd ビスフオスフィン錯体構造を保っていることが明らかになった。さらに、Rh 錯体の構造は共存固定した有機官能基の有無の影響を受けなかった。これらの結果から、Pd 錯体・Rh 錯体が関与する、触媒反応機構を推定した。

(English)

SiO₂-supported Pd and Rh complex catalysts were prepared and characterized by XAFS. The supported catalyst possessing both metal complex and organic functional groups show higher activity than the catalyst with only metal complex. Also, the use of mesoporous silica support is effective for promotion of reactions. XAFS analysis revealed that the Pd complex structure was not affected by the pore diameter of support. Additionally, the structure of Rh complex was maintained after immobilization of organic functionalities. The catalytic reaction mechanism was proposed based on these characterization results.

2. 背景と目的

有機合成反応を効率よく進行させるためには、新たな触媒作用の創出が必要である。筆者らはこれまでに、固体表面でのみ特異的に発現する「協同触媒作用」に関する研究を行ってきた（参考文献(1~3)）。この触媒作用は、同一固体表面に集積された金属錯体および有機官能基が協同的に基質分子を活性化することによって、目的の触媒反応を大幅に促進するものである。

金属錯体と有機官能基として、これまでに Pd 錯体と有機塩基との協同触媒作用を見出してきた。Pd 錯体は、メソポーラス担体に固定すると、その触媒活性が細孔サイズに応じて変化することがわかっている（参考文献(4)）。そこで、メソポーラスシリカの細孔サイズが固定化 Pd 錯体の構造に与える影響を明らかにするために、Pd K-edge XAFS 測定を行った。

加えて、SiO₂ 表面へ Rh 錯体を直接固定した触媒を合成した。この触媒は、オレフィンのヒドロシ

リル化反応に極めて高い活性を示す。さらに、Rh 錯体に加えて有機アミンを固定することで、触媒活性がより向上することがわかっている。アミンと Rh 錯体との相互作用を観測する、および触媒反応中の Rh 錯体の構造を調べるため、Rh K-edge XAFS 測定を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

シリカ表面にPd錯体およびRh錯体を導入した種々の試料を調製した。

取得したデータの種類、測定範囲、測定精度等は以下の通り：

取得した実験データの種類：

○シリカ上に固定化した金属種 (Rh 及び Pd) の EXAFS および XANES スペクトル

試料形状：粉末 (ペレット成型可能)

試料組成：

○シリカ (SiO_2) に Rh 錯体 ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Rh}_2$) もしくは Pd 錯体 ($\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{ClNO}_3\text{P}_2\text{PdSi}$) および 3 級アミン ($\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{Si}$) を導入した組成

金属濃度：0.5～5.5wt%

測定吸収端、測定範囲、測定精度：

Rh-K (23.2 keV)

k-range：～15, SAGA-LS で行う標準的な XAFS 測定の精度.

Pd-K (24.4 keV)

k-range：～15, SAGA-LS で行う標準的な XAFS 測定の精度.

・データ取得に使用した測定装置：

透過法 XAFS 計測システム

ガスフロー型イオンチャンバー

・測定方法：

透過法 XAFS

試料はペレットをあらかじめ成型したものをセンターに持ち込み、測定に用いた。

試料組成、測定吸収端から見積もって適正な厚みの試料を予め作製した。エネルギー軸の校正には、金属箔あるいは窒化ホウ素で希釈した標準試料の吸収端の位置を用いた。

積算は最低でも 2 回行い、X 線による試料損傷の有無を確認した。積算を行いながらスペクトル処理 (スペクトルの合算、ベースライン処理、フーリエ変換等) を並行して行い、十分な質のスペクトルが得られた時点で、次の試料の測定に移行した。

・レイアウト：測定試料を X 線ビーム位置に置く。位置の最適化はレーザーおよび吸光度を確認しながら行った。

・解析方法：得られたデータは解析ソフト (Athena および REX2000) を用いて解析した。

4. 実験結果と考察

様々な細孔径をもつメソポーラスシリカに Pd 錯体と第三級アミンを固定したサンプル (MS/NEt₃/PP-Pd) において、Pd K-Edge EXAFS 測定を行った。結果を Fig. 1 に示す。メソポーラスシリカの合成の際に用いた第一級アミン (鑄型分子) のサイズをその炭素鎖長に従い、C8~C18 と表す。細孔径は、C8: 1.6, C10: 1.9, C12: 2.3, C18: 3.1 nm である。加えて、より細孔径の大きな SBA-15, SBA-16 も担体として用いた。Fig 1. より明らかなように、これらサンプルの EXAFS 振動はほぼ一致している。従って、担体としたメソポーラスシリカの細孔サイズは、Pd 錯体の、少なくとも第一配位圏の局所構造には影響を与えていないと考えられる。一方で、これらの触媒では、アリル化反応の活性は異なっていることがわかっている (参考文献(4))。これらの結果より、細孔径が変化することで Pd 錯体が構造変化し触媒活性が変化したのではなく、Pd 錯体と、Pd 錯体の第一配位圏よりも外に存在する第三級アミンとの位置関係の変化によって、触媒活性が変化したものと思われる。

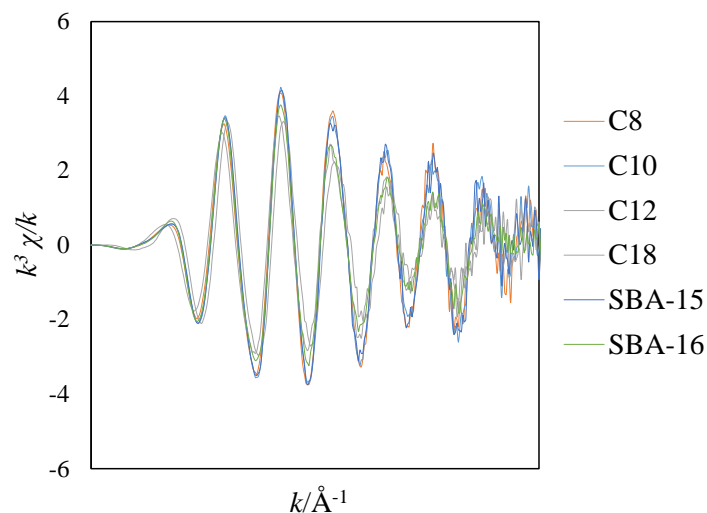


Figure 1. EXAFS spectra of MS/NEt₂/PP-PdPd.

つづいて、Fig. 2 に SiO₂ 表面に Rh 錯体を固定した触媒の EXAFS スペクトルを示す。アミンが存在するとき (SiO₂/Rh-NEt₂) と、Rh のみ固定した触媒 (SiO₂/Rh) を比較すると、ほぼ EXAFS 振動が一致していることがわかる。この結果は、アミンの Rh に対する直接的な配位は存在せず、Rh 錯体の周辺構造がほぼ一致していることを示している。これらのスペクトルは、リファレンスで測定した Rh ダイマー [Rh(OH)(cod)]₂ と類似しているため、SiO₂ 表面の Rh 種は、シクロオクタジエン配位子 (cod) と二つの酸素原子を第一配位圏に有している可能性が高い。すなわち、シリカ表面の酸素原子と Rh との結合の存在が示唆される。

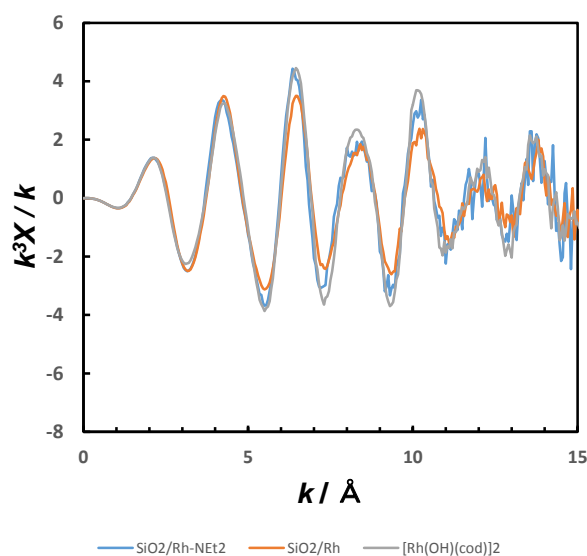


Figure 2. EXAFS spectra of SiO₂/Rh-NEt₂, SiO₂/Rh, and [Rh(OH)(cod)]₂.

最後に、触媒反応前後での固定化 Rh 触媒の EXAFS スペクトルを Fig. 3 に示す。反応前後において EXAFS スペクトルに明確な変化はなく、反応前の状態が維持されていることがわかる。この結果は、Rh 錯体は触媒反応後も活性な状態を維持していることを示しており、調製した触媒が高活性を示すことと対応している。反応機構に関しては、反応中のスペクトルの解析をさらに進めることで、何らかの情報が得られると考えている。

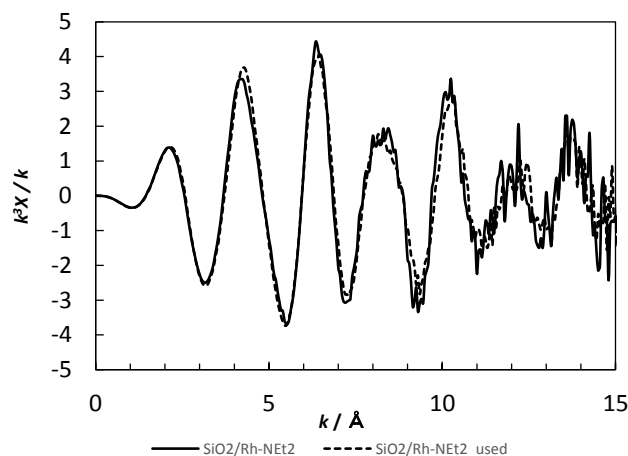


Figure 3. EXAFS spectra of SiO₂/Rh-NET₂ and used SiO₂/Rh-NET₂.

5. 今後の課題

- ・カーブフィッティング解析を行い、Pd および Rh の周辺構造を調査する。
- ・触媒反応中のスペクトルをさらに解析し、反応機構に関する知見を得る。
- ・低温での XAFS 測定を行うことで、第一配位圏よりも遠い位置に存在すると思われるアミノ基と Pd 錯体および Rh 錯体との相互作用を明らかにする。

6. 参考文献

- (1) H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba “Heterogeneous Synergistic Catalysis of a Pd Complex and an Amine on a Silica Surface for Acceleration of the Tsuji-Trost Reaction” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8017.
- (2) H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba “Efficient Allylation of Nucleophiles Catalyzed by a Bifunctional Heterogeneous Palladium Complex-Tertiary Amine System” *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, 973.
- (3) H. Noda, K. Motokura, W.-J. Chun, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba “Heterogeneous Double-Activation Catalysis: Rh Complex and Tertiary Amine on Same Solid Surface for the 1,4-Addition Reaction of Aryl- and Alkylboronic Acids” *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 2714.
- (4) K. Motokura, M. Ikeda, M. Nambo, W.-J. Chun, K. Nakajima, S. Tanaka “Concerted Catalysis in Tight Spaces: Palladium-Catalyzed Allylation Reactions Accelerated by Accumulated Active Sites in Mesoporous Silica” *ChemCatChem*, **2017**, accepted. (DOI: 10.1002/cctc.201700439).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- (1) H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba “Heterogeneous Synergistic Catalysis of a Pd Complex and an Amine on a Silica Surface for Acceleration of the Tsuji-Trost Reaction” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8017.
- (2) H. Noda, K. Motokura, W.-J. Chun, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba “Heterogeneous Double-Activation Catalysis: Rh Complex and Tertiary Amine on Same Solid Surface for the 1,4-Addition Reaction of Aryl- and Alkylboronic Acids” *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 2714.
- (3) K. Motokura, K. Saitoh, H. Noda, Y. Uemura, W.-J. Chun, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba “Co-immobilization of a Palladium-bisphosphine Complex and Strong Organic Base on a Silica Surface for Heterogeneous Synergistic Catalysis” *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 331.
- (4) K. Motokura, K. Saitoh, H. Noda, W.-J. Chun, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba “A Pd-Bisphosphine Complex and Organic Functionalities Immobilized on the Same SiO₂ Surface: Detailed Characterization and Its Use as an Efficient Catalyst for Allylation” *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 5380.
- (5) K. Motokura, M. Ikeda, M. Nambo, W.-J. Chun, K. Nakajima, S. Tanaka “Concerted Catalysis in Tight Spaces: Palladium-Catalyzed Allylation Reactions Accelerated by Accumulated Active Sites in Mesoporous Silica” *ChemCatChem*, **2017**, accepted. (DOI: 10.1002/cctc.201700439).

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

パラジウム錯体、ロジウム錯体、不均一系触媒

9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期：2018年3月)