

(様式第5号)

XAFSによるシリカ固定化金属錯体触媒の活性点構造解明 The Active Site Structure of Silica-Supported Metal Complex Catalysts Probed by XAFS

本倉 健・田 旺帝・野田 寛人
Ken Motokura, Wang Jae Chun, Hitoro Noda

東京工業大学大学院総合理工学研究科・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 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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）

Rh 錯体および In カチオンをシリカおよびシリカアルミナに導入した試料を調製し、XAFS 測定を行った。これらの試料の表面に金属種に加えてアミノ基を導入す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 Rh 錯体の詳細な構造が明らかになった。さらに、アミノ基の有無にかかわらず、Rh 錯体と In カチオンの構造は同一であることがわかった。これらの結果は、アミノ基は金属種に作用することで活性を向上させているのではなく、金属種とアミノ基の両方が基質分子と相互作用することによって触媒活性が向上しているといえる。

(English)

Silica-supported Rh complexes and In³⁺-immobilized silica-alumina were prepared and characterized by XAFS analysis. Amine-immobilization of both samples enhances their catalytic activity. Detailed structure of Rh complex on SiO₂ surface was revealed by XAFS. Amine-immobilization did not affect the structures of Rh complex and In cation. In other words, the immobilized amine did not interact with the Rh complex and In cation, directly. These results indicated that catalytic activity was increased by interaction of amines with substrate molecules.

2. 背景と目的

有機合成反応において、目的の化合物のみを高効率で合成する触媒の開発が望まれている。シリカなどの担体に固定化された触媒活性種は、反応後の分離・回収・再使用が容易であるだけでなく、固体表面における特有の触媒作用による有機合成反応の大幅な促進効果をもつことを、当研究室において見出した。

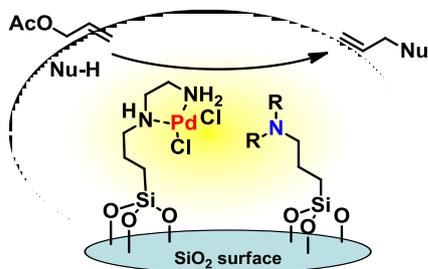


図 1. Pd 錯体とアミノ基の両方をもつシリカ表面での Tsuji-Trost 反応

この新たな触媒作用は、同一表面に固定化された Pd 錯体と有機塩基が協同的に触媒反応に作用することによって発現する（協同触媒作用、図 1）。例えば、シリカ表面に Pd 錯体とアミノ基の両方をもつ触媒を用いると、有機化合物の骨格形成において重要な炭素-炭素結合形成反応（Tsuji-Trost 反応）が収率 99%で進行した（参考文献 (1,2)）。同一反応条件において Pd 錯体のみを固定したシリカを用いると収率は 26%にとどまり、アミンのみでは目的生成物は全く得られなかった。加えて、Pd 錯体とアミンを固定せずに混合すると、収率は 6%へ低下した。これらの結果は、同一固体表面に複数の活性点を固定化することによってのみ発現する、協同触媒作用の存在を示すものである。Pd 錯体に代えて、In カチオンを導入した触媒や（参考文献 (3)）、Rh 錯体を導入した触媒においても協同触媒作用の発現が確認されている。このように、固体表面における協同触媒作用は、種々の金属活性種へ適応できる汎用性・大幅な有機反応の促進という実用性に加え、新たな触媒表面現象として学術的な魅力をも兼ね備えている。

これらの金属活性種と有機塩基の固体表面における協同触媒作用を議論するうえで、まず金属活性種の局所構造の決定は必須であり、すでに実施済みである XPS および固体 NMR 測定に加えて、XAFS 法による構造解析を行うことで、より詳細な構造決定が可能となる。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

シリカ表面に Rh 錯体を導入した試料、および、シリカアルミナ表面にインジウムカチオンを導入した試料の想定構造を図に示す。それぞれの錯体およびカチオンとともに、固体表面にアミノ基 (NR₂)を導入した試料の調製も行った。

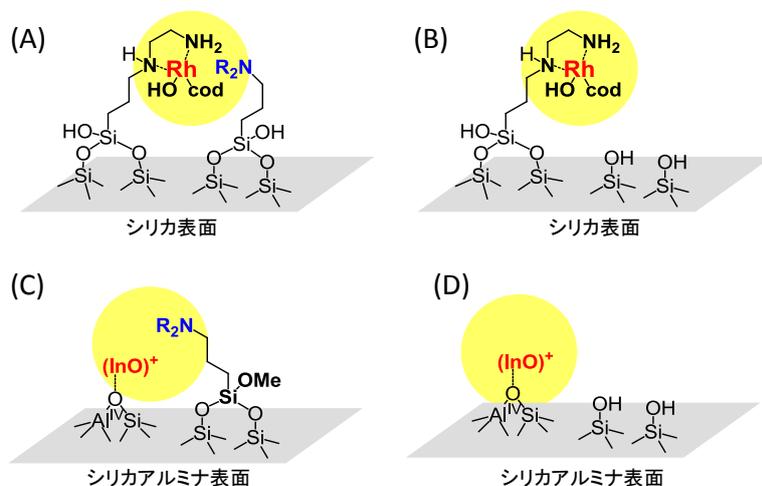


図 2. (A) Rh 錯体・アミノ基をもつ試料, (B) Rh 錯体のみを導入した試料, (C) インジウムカチオン・アミノ基をもつ試料, および (D) インジウムカチオンのみを導入した試料の推定構造

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 In)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 (SiO₂)もしくはシリカアルミナ (SiO₂-Al₂O₃) に Rh 錯体 (C₁₆H₃₃N₂O₄RhSi)もしくはインジウムカチオン((InO)⁺)および3級アミン(C₁₀H₂₅NO₃Si)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)

EXAFS: 測定範囲 22.7～24.3 keV、測定精度 1.0～6.5 eV

XANES: 測定範囲 23.17～23.31 keV、測定精度 0.45 eV

In-K (27.9 keV)

EXAFS: 測定範囲 27.4～29.0 keV、測定精度 1.0～6.5 eV

XANES: 測定範囲 27.87～28.01 keV、測定精度 0.45 eV

- データ取得に必要な測定装置：

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う。

- 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

4-1. Rh 錯体を導入した試料

目的の試料の他に、参照試料として Rh foil, Rh₂O₃, [Rh(cod)OH]₂ の測定も行った。各試料の XANES 領域のスペクトルを図3に示す。Rh 錯体を導入したシリカ (A)、実際の触媒反応に用いた試料(B)、および Rh 錯体と3級アミンを導入したシリカ (C)のスペクトルは、いずれも、1価で構造が近いと予測した Rh 錯体 [Rh(cod)OH]₂ (D) と類似した形状を示した。これに対して、Rh₂O₃ (D)および Rh foil (E) を測定した際に得られたスペクトルは、シリカ表面に導入した Rh 錯体のスペクトルと全く異なっていた。これらの結果から、シリカ表面に導入された Rh 錯体は1価であり、構造は[Rh(cod)OH]₂ 錯体に近いと考えることができる。XPS 測定からもシリカに導入された Rh 錯体が1価であることが支持されている。

さらに、シリカ表面の Rh 錯体と錯体 [Rh(cod)OH]₂ の XANES スペクトルを比較したところ、錯体で

は 23210 eV あたりに pre-edge が見られるが、触媒では見られなかった。これは Rh 周辺の配位子がシリカ固定化 Rh 錯体と均一系錯体とでは異なるためと考えられる。

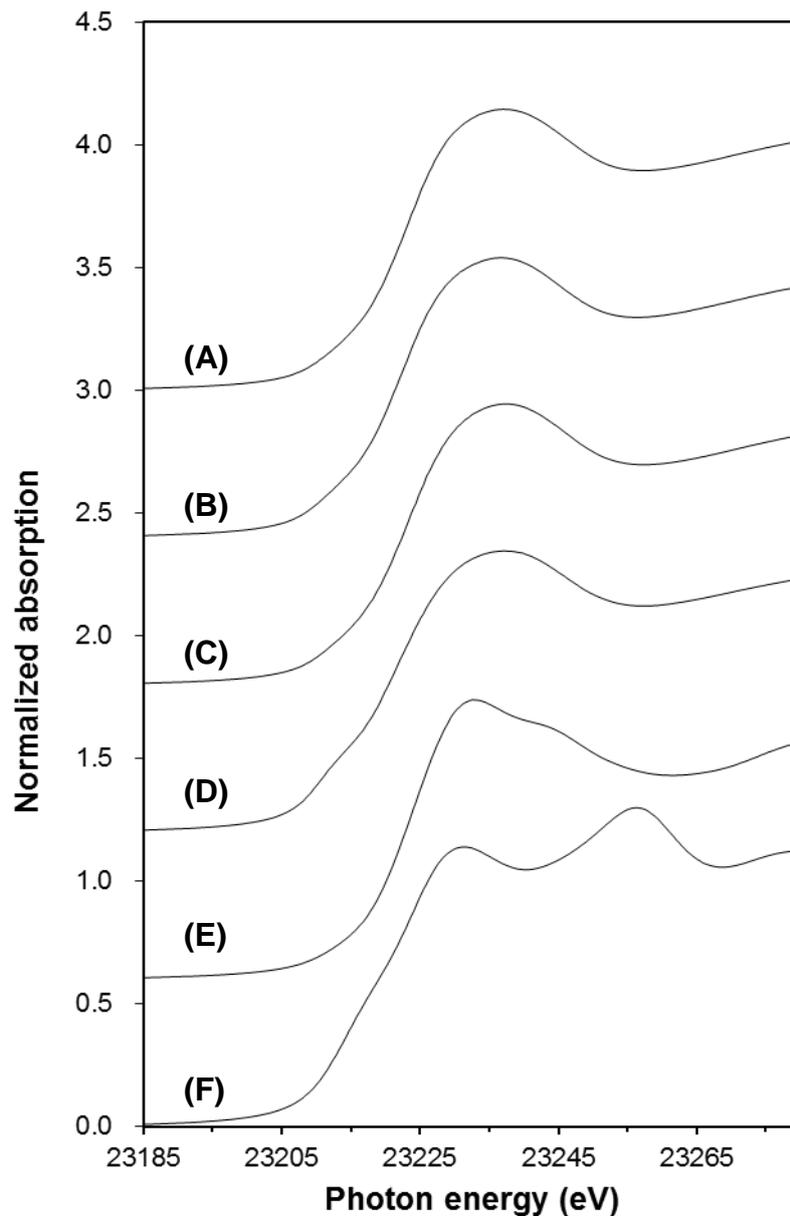


図3 Rh 錯体を導入したシリカ (A)、実際の触媒反応に用いた試料(B)、および Rh 錯体と 3 級アミンを導入したシリカ (C)、 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OH}]_2$ (D)、 Rh_2O_3 (D) および Rh foil (E) の Rh K-edge XANES スペクトル

続いて、Rh 錯体のみを導入した試料と、Rh 錯体とアミンを導入した試料において、Rh 錯体の構造に違いが無いか調べるために、EXAFS 領域における波形の比較を行った。図4に Rh 錯体とアミンを導入した試料 (黒線) および、Rh 錯体のみを導入した試料 (点線) の EXAFS スペクトルを示す。これらのスペクトルはよく一致していた。すなわち、アミンの有無による Rh 錯体構造の変化はほとんど無いと考えられる。

図5に各試料の Rh-K 殻 EXAFS のフーリエ変換スペクトルを示す。Rh 錯体と 3 級アミンを導入したシリカ (A)、実際の触媒反応に用いた試料(B)、および Rh 錯体のみを導入したシリカ(C) において、Rh-C、Rh-O、および Rh-N 結合に由来するといえるピークが 1.8 \AA 付近に見られた。このピーク位置は $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OH}]_2$ 錯体 (D) および Rh_2O_3 (E) のそれとよく一致した。

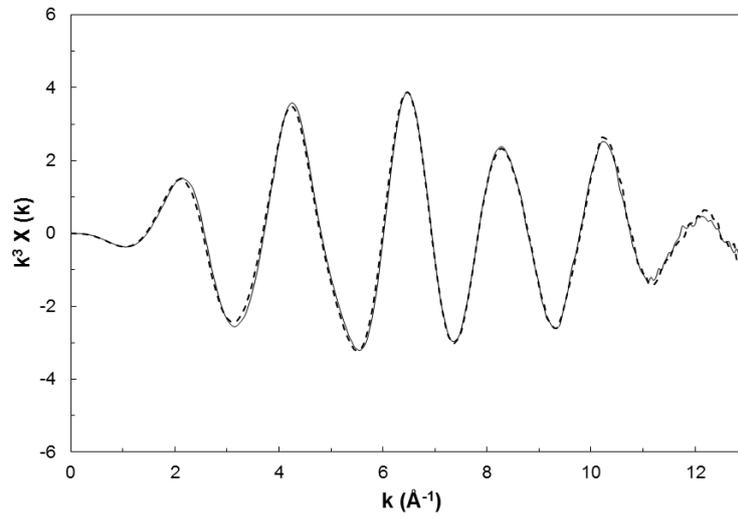


図4 Rh 錯体を導入したシリカ (点線)、および Rh 錯体と 3 級アミンを導入したシリカ (直線) の Rh K-edge EXAFS スペクトル

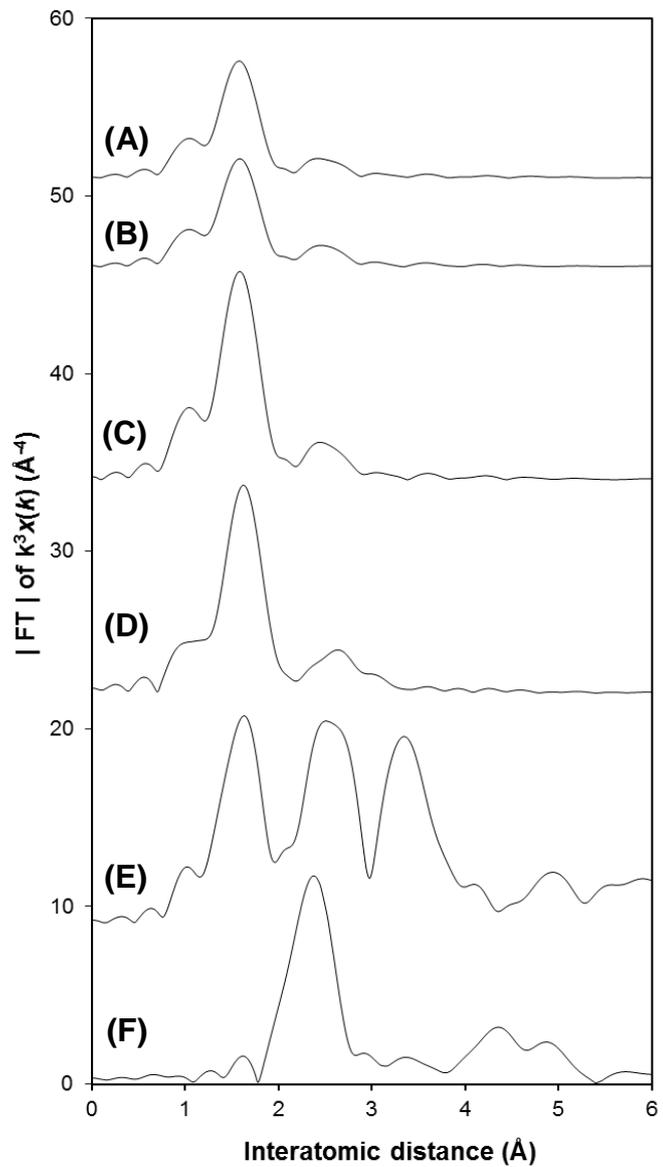


図5 Rh 錯体を導入したシリカ (A)、実際の触媒反応に用いた試料(B)、および Rh 錯体と 3 級アミンを導入したシリカ (C)、 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{OH}]_2$ (D)、 Rh_2O_3 (E) および Rh foil (F) の Rh K-edge EXAFS のフーリエ変換スペクトル

得られた Rh 錯体と 3 級アミンを導入したシリカ (A) と Rh 錯体のみを導入したシリカ (C) のフーリエ変換スペクトルの 1.2-2.0 Å の範囲において、カーブフィッティングを行い、配位数 (N), 結合距離 (R) を見積もった。得られた結果を表 1 に示す。カーブフィッティングの標準試料には、類似構造をもつ cod 錯体 [Rh(cod)OH]₂ の Rh-C 結合を用いた。いずれの試料においても配位数は 7 付近、結合距離は 2.1 Å 程度であった。

固体 NMR 測定等から Rh は図 2 (A) および (B) に示す通り、Rh の第一配位圏には、2 個の窒素原子、1 個の酸素原子および 4 個の炭素原子 (cod (シクロオクタジエン) 配位子由来) が存在すると予想している。カーブフィッティングでは Rh-C 結合としているが、Rh-C, Rh-N, および Rh-O 結合は区別が難しい。すなわち、カーブフィッティングによって得られた結果は、これらの結合の合計が 7 程度と解釈することができ、予想した構造と矛盾しないといえる。

表 1 試料のカーブフィッティング解析結果

試料	$N^{[b]}$	R (Å) ^[c]	σ^2 (Å ² ×10 ⁻³) ^[d]	χ^2/E (eV)	R_f
Rh 錯体と 3 級アミンを導入したシリカ	6.8 ± 1.5	2.10 ± 0.02	5.44 ± 1.75	-8.46 ± 3.81	0.022
Rh 錯体のみを導入したシリカ	6.8 ± 1.5	2.09 ± 0.02	5.35 ± 1.68	-10.2 ± 4.06	0.022

[a] Fitting range of R -space is 1.2–2.0 (Å), k range for Fourier transformation is 3–13 (Å⁻¹). [b] Coordination number of Rh-C bond. [c] Bond distance. [d] Debye –Waller factor.

以上より、シリカ表面に固定化された Rh 錯体は当初想定していた構造をとっており、この構造はアミノ基の有無によらず一定であることがわかった。すなわち、Rh 錯体そのみの触媒としての機能は、アミノ基の有無によらず一定であるため、アミノ基の導入による触媒活性の向上は、Rh 錯体とアミノ基がそれぞれ基質分子を活性化する協同触媒作用に基づいていると結論した。

4-2. In カチオンを導入した試料

目的の資料の他に、In₂O₃ および In(OH)₃ を測定し結果を比較した。In カチオンとアミンを導入した試料および In カチオンのみを導入した試料では、XAFS スペクトルおよび EXAFS スペクトルがほぼ一致していた。このことから、アミンの導入による In カチオン周辺構造の変化はないといえる。調製した試料の EXAFS 領域のフーリエ変換スペクトルでは、第一配位圏のみに強いピークが観測された。この結果から、In カチオンは想定通り、孤立した状態で存在していると考えられる。

5. 今後の課題

- ・ XAFS 測定によって明らかになった試料の構造と、試料の触媒作用の関連を明らかにし、より高活性・高選択性を発現する触媒の設計・調製を試みる。
- ・ Rh 錯体および In カチオンの試料において、XAFS 測定の結果を他の測定方法 (XPS, FT-IR, 固体 NMR) の結果と組み合わせることで、より詳細な構造を明らかにする。
- ・ 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金属中心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) K. Motokura, Y. Ito, H. Noda, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba “Surface Functionalization for Synergistic Catalysis: Silica-Alumina-Supported Cationic Indium and Organic Base for Cyanoethoxycarbonylation” *ChemPlusChem*, **2014**, *79*, 1053.

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, 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) K. Motokura, Y. Ito, H. Noda, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba “Surface Functionalization for Synergistic Catalysis: Silica-Alumina-Supported Cationic Indium and Organic Base for Cyanoethoxycarbonylation” *ChemPlusChem*, **2014**, *79*, 1053.

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)

ロジウム錯体、インジウムカチオン、不均一系触媒

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2014年 12月)