

メソポーラスシリカ固定化 Pd 錯体の XAFS による構造解析と 求核剤アリル化反応における触媒作用

XAFS Characterization of Pd Complex Immobilized on Mesoporous Silica and Its Catalysis for Allylation of Nucleophiles

本倉健^{1,*}, 上村洋平², 田 旺帝³

¹ 東京工業大学, 〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259 G1-19

² ユトレヒト大学, Universiteitsweg 99, 3584 CG Utrecht, The Netherlands

³ 国際基督教大学, 〒181-8585 東京都三鷹市大沢 3-10-2

Ken MOTOKURA^{1,*}, Yohei UEMURA², and Wang-Jae CHUN³

¹ Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, 226-8502, Japan

² Utrecht University, Universiteitsweg 99, 3584 CG Utrecht, The Netherlands

³ International Christian University, 3-10-2 Osawa, Mitaka, Tokyo 181-8585, Japan

1 はじめに

求核剤のアリル化反応 (Eq. 1) は、別名「辻-トロスト反応」とも呼ばれ、ファインケミカルズ合成における有用な反応である。この反応は Pd 触媒によって進行する。アリルメチルカーボネート、ハロゲン化アリル、酢酸アリル等がアリル化剤として用いられているが、これらのアリル化剤を利用すると脱離基 (X) に由来する副生成物が目的のアリル化生成物と当量以上生成する (図 1)。そこで、水のみが反応の副生成物となる「アリルアルコール」をアリル化剤に用いる合成手法の確立が求められている (図 1)。しかしながら、アリルアルコールの OH 基は脱離基としての反応性が極めて低いため、アリルアルコールの反応を効率よく進行させる新たな Pd 触媒の開発が切望されている。

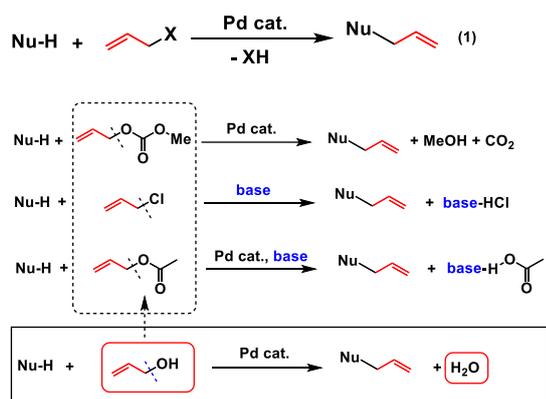


図 1 : 種々のアリル化剤を用いる反応とアリルアルコールを用いる反応との副生成物比較

本研究では、ビスホスフィン配位子をもつ Pd 錯体をメソポーラスシリカ表面に固定した触媒が、アリルアルコールを用いる反応に高活性を示すことを見出した[1]。Pd K-edge XAFS 測定によって、固定化錯体の局所構造および触媒反応機構の解明を行うだけ

でなく、メソポーラス担体表面が Pd 錯体構造に与える微細な影響を観測することに成功した[2]。

2 実験

メソポーラスシリカ固定化 Pd 錯体 (MS/PP-Pd) は、前駆体錯体 (PP-Pd) とメソポーラスシリカ (MS) 表面のシラノール基とのシランカップリング反応によって合成した (図 2)。触媒反応では、ガラス製反応器に求核剤とアリルアルコール、炭酸カリウムを加え、所定の温度・時間攪拌した。

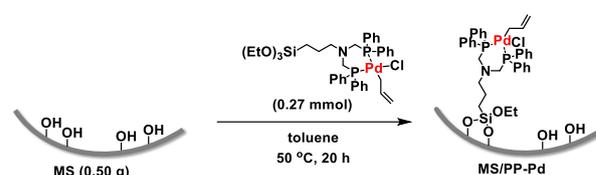


図 2 : シランカップリング反応による MS/PP-Pd の調製

Pd K-edge XAFS 測定は KEK-PF BL-NW10A にて、透過法にて行った。測定は、室温 (300 K) あるいは、クライオを用いて 200, 100, 50, 25 K にて行い、スペクトルの変化を観測した。

3 結果および考察

MS/PP-Pd を用いてケトエステルとアリルアルコールの反応を行った[1]。結果を図 3 にまとめる。MS/PP-Pd がこの反応に高い活性を示したのに対して、固定化前の均一系錯体 PP-Pd の活性は 9 分の 1 程度であった。担体表面の Si-OH 基を除去することによって (MS(cal)/PP-Pd: 焼成によって除去, MS/PP-Pd-cap: キヤッピング反応によって除去) 触媒活性が低下することが分かったため、アリルアルコールと表面の Si-OH 基が水素結合を形成し、OH 基の脱離が促されていると予想される。

MS/PP-Pd の局所構造に関する情報を得るため、Pd K-edge XAFS 測定を行った。図 4 には得られた

EXAFS スペクトルを示す。室温での測定結果より、基本的な局所構造は、担体の細孔径サイズに依存しないことが分かった。MS/PP-Pd の EXAFS スペクトルの形状は、固定化前の PP-Pd のスペクトルともほぼ一致していることもわかっており、錯体構造を維持したまま MS に固定されていることがわかる。

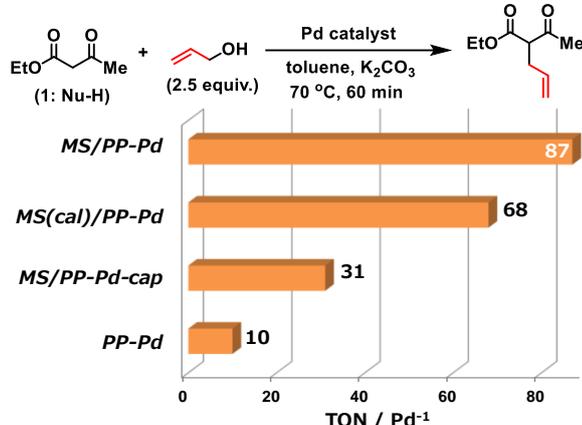


図3：Pd触媒のアリル化反応活性比較

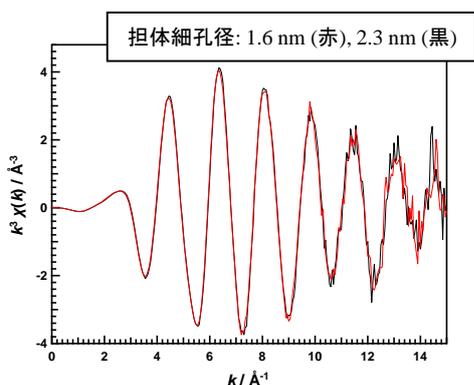


図4：MS/PP-PdのPd K-edge EXAFS スペクトル

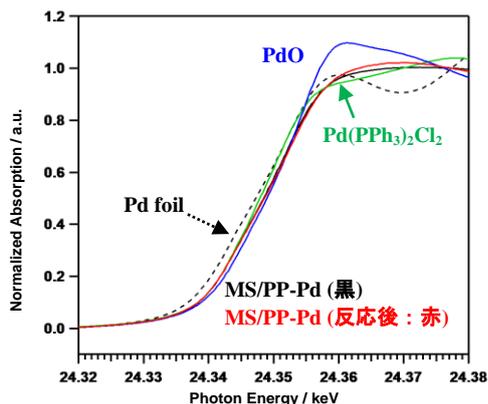


図5：MS/PP-PdのPd K-edge XANES スペクトル

図5にはアリル化反応前後のMS/PP-PdのPd K-edge XANES スペクトルを示す。両者のスペクトルの立ち上がり位置がほぼ一致しており、Pd(0) foil よりも Pd(II)O のそれに近いことから、反応後も Pd は 2 価を維持しているといえる。一方で、反応前後で EXAFS スペクトルは大きく変化した(図6)。CF 解

析より、反応後の Pd 種は Pd-P/Cl 結合由来の配位数の減少が確認されており、Cl の脱離によってπ-アリル Pd 錯体が形成されていると考えられる。

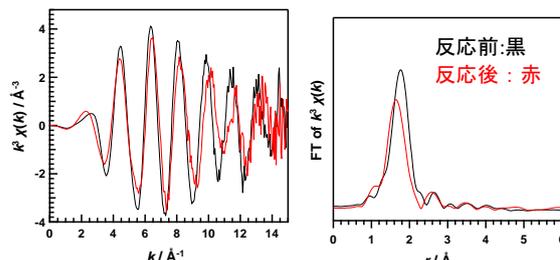


図6：MS/PP-PdのPd K-edge EXAFS および EXAFS フーリエ変換スペクトル

さらに詳細な固定化Pd錯体構造の解析のために、Pd 錯体の局所構造がメソポーラスシリカ細孔径の影響を受ける可能性を予測し、温度可変 Pd K-edge XAFS 測定を行った[2]。得られたスペクトルのCF解析を行い、測定温度が DW 値へ与える影響を調べた。その結果、0 K に外挿した際の DW 値は細孔を持たないシリカ担体のとき、最も大きくなることが分かった。固定化された Pd 錯体は担体表面と何らかの相互作用を有しており、このことは錯体と表面官能基との協奏的な触媒作用の存在を示唆している。

4 まとめ

室温及び温度可変条件での Pd K-edge XAFS 測定によって、アリル化反応に高活性な MS/PP-Pd 触媒の局所構造解析、反応機構解明および担体との微弱な相互作用解析を実現した。得られた構造情報を基に、さらなる高活性触媒の開発を試みる。

謝辞

共に測定に取り組んだ、池田まりか様(東工大)、福田拓磨様(東工大)に感謝申し上げます。本研究は科学研究費補助金(18H04242, 26105003)の支援を受けて行われました。

参考文献

- [1] K. Motokura, M. Ikeda, M. Kim, K. Nakajima, S. Kawashima, M. Nambo, W.-J. Chun, S. Tanaka, *ChemCatChem* **10**, 4536 (2018)
- [2] K. Motokura, T. Fukuda, Y. Uemura, D. Matsumura, M. Ikeda, M. Nambo, W.-J. Chun, *Catalysts* **8**, 106 (2018)

成果

- 平成 31 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞(本倉健)「機能集積型触媒の開発と高効率合成反応に関する研究」
- ChemCatChem (2018) が Front Cover に選出。

* motokura.k.ab@m.titech.ac.jp

