

# 固定化錯体触媒の XAFS による構造解析と協同触媒作用の解明

本倉 健

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

複数の触媒活性点を導入した固体表面において、それら活性点が協奏的に基質分子を活性化し、触媒反応の速度を大幅に向上させる「不均一系協同触媒作用」が注目を集めている。本研究では、シリカ表面に Rh あるいは Pd 錯体と有機塩基を固定した触媒を調製した。調製した触媒の構造を XAFS 測定等の分光学的手法を用いて明らかにし、協同触媒作用の解明を試みた。

Rh 錯体と第三級アミノ基を固定したシリカを用いると、フェニルホウ酸の 1,4-付加反応における触媒活性が、同一表面に第三級アミノ基が存在しない場合と比較して、大幅に向上した[1]。アミノ基の存在による Rh 錯体の構造変化の有無を調べるために、調製した触媒の Rh K 殻 XAFS 測定を SAGA-LS BL07 において行った。EXAFS スペクトルの形状は、アミンの有無・固定化量に依存せず、一定であった (Fig. 1)。この結果より、同一表面のアミノ基は直接 Rh 錯体と相互作用するのではなく、Rh 錯体とともに基質分子へ協奏的に作用しているといえる。

続いて、Pd 錯体と有機官能基を同一シリカ表面に固定した触媒を開発した。有機官能基として有機強塩基 DABCO を用いると、Pd 錯体の活性が大幅に向上し、ケトエステルのアリル化反応における触媒回転数 (TON) が 100000 を超えた[2]。この値は、既報の Pd 触媒系と比較して最も高い値である。固定化 Pd 錯体の局所構造を明らかにするため、SAGA-LS BL07 において Pd K 殻 XAFS 測定を実施した。EXAFS スペクトルの Pd-P/Cl 殻の CF 解析から、Pd 錯体は構造を保ったままシリカ表面に固定されていることがわかった。一方で、DABCO 等サイズの大きな官能基を共存させると、Pd 錯体のみの場合と比較して、CF 解析時の DW 因子が増加した (Fig. 2)。Pd-P/Cl 結合距離は有機官能基の存在にほとんど影響を受けないため、DW 因子の増加は  $\sigma_{\text{static}}$  の増加、すなわち有機官能基との立体的相互作用による Pd 錯体骨格の歪みに起因する。この結果は、Pd 錯体と有機官能基がシリカ表面で近接して存在することを示しており、近接した触媒活性点が協奏的に基質分子を活性化する協同触媒作用の存在を支持している。

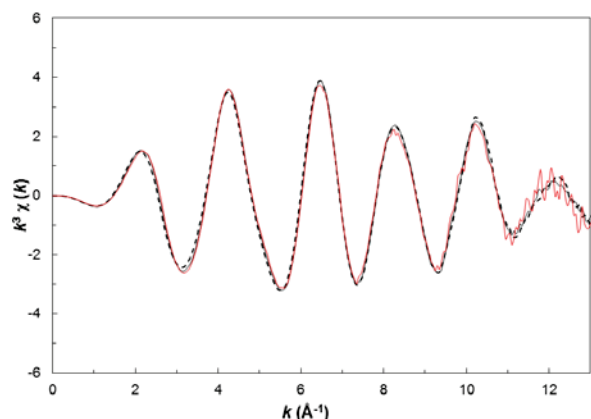


Fig. 1 EXAFS spectra of SiO<sub>2</sub>-supported Rh complex with (black and red solid lines) and without tertiary amine (black dashed)

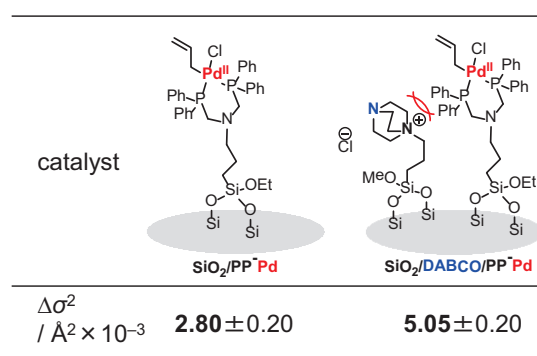


Fig. 2 Structure of SiO<sub>2</sub>-supported Pd complexes and Debye-Waller (DW) factor values

[1] H. Noda, K. Motokura, W.-J. Chun et al. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 2714.

[2] K. Motokura, K. Saitoh, H. Noda, W.-J. Chun et al. *ChemCatChem* **2016**, 8, 1386; *Catal. Sci. Technol.* **2016**, in press (DOI: 10.1039/C6CY00593D).

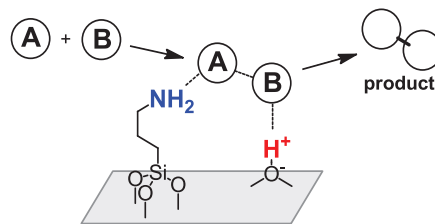
# 固定化錯体触媒のXAFSによる 構造解析と 協同触媒作用の解明

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

本倉 健

## 固体表面での協同触媒作用

### 1. 協奏効果による反応促進

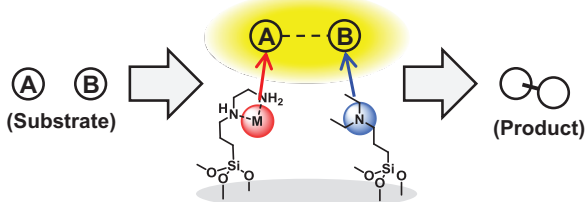


### 2. 相反する活性点の共存 (例: 酸・塩基)

アミノ基由来の塩基点と酸点との協同触媒作用:

Y. Kubota et al. *Chem. Lett.* (2003); V. S.-Y. Lin et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005)  
A. Katz et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2006); M. E. Davis et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*  
(2006); H. Kung et al. *Top. Catal.* (2008) [review]; C. W. Jones et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2012); K. Motokura et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2007), etc...

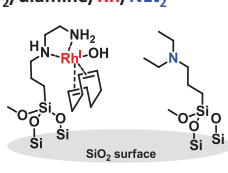
## 金属錯体と有機塩基の固体表面での協同触媒作用



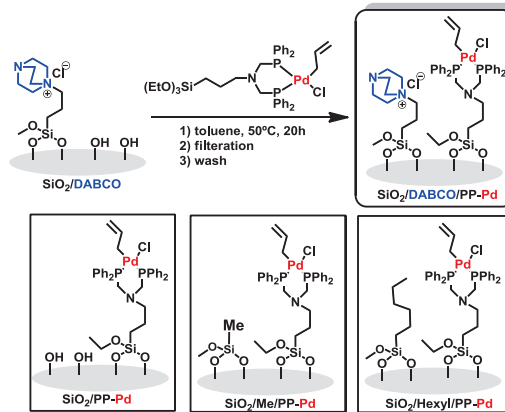
### 1. SiO<sub>2</sub>/DABCO/PP-Pd



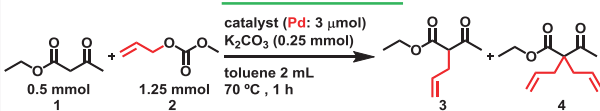
### 2. SiO<sub>2</sub>/diamine/Rh/NET<sub>3</sub>



## Pd錯体-DABCO固定化触媒の調製



## 辻-Trost反応

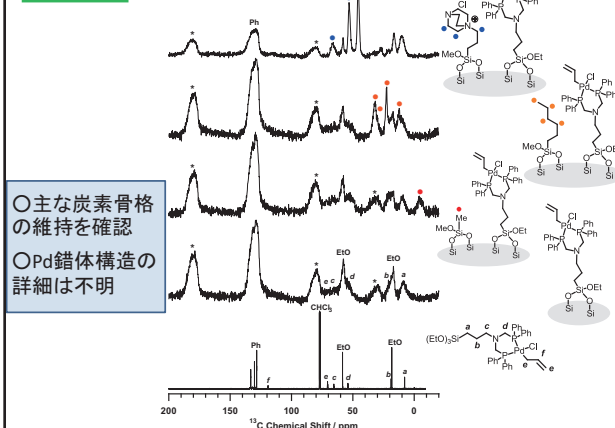


Catalyst	Conv. of 1 [%]	Yield of 3 [%]	Yield of 4 [%]	TON
SiO <sub>2</sub> /PP-Pd	98	40	49	230
SiO <sub>2</sub> /Me/PP-Pd	83	62	21	170
SiO <sub>2</sub> /Hexyl/PP-Pd	90	55	31	200
SiO <sub>2</sub> /DABCO/PP-Pd	>99	18	81	300

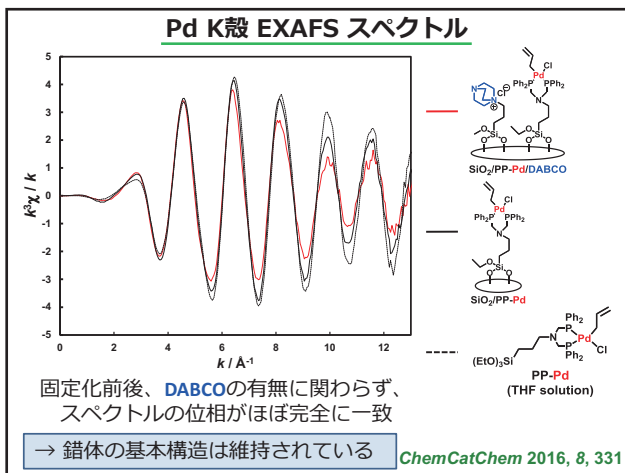
なぜPd錯体の活性が向上したのか?

→ DABCOによってPd錯体構造は影響を受けているのか??

## <sup>13</sup>C NMR



○主な炭素骨格の維持を確認  
□Pd錯体構造の詳細は不明

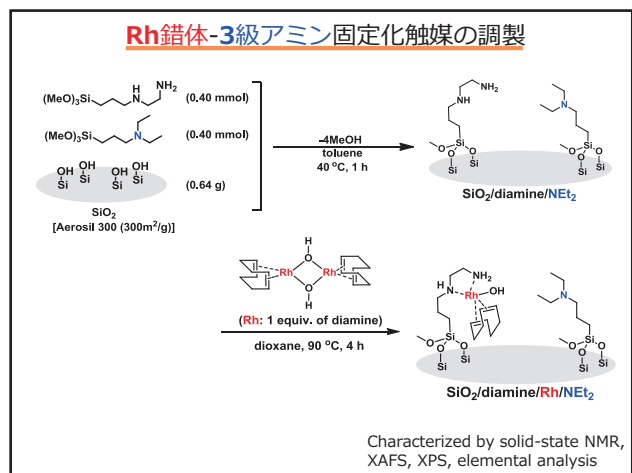
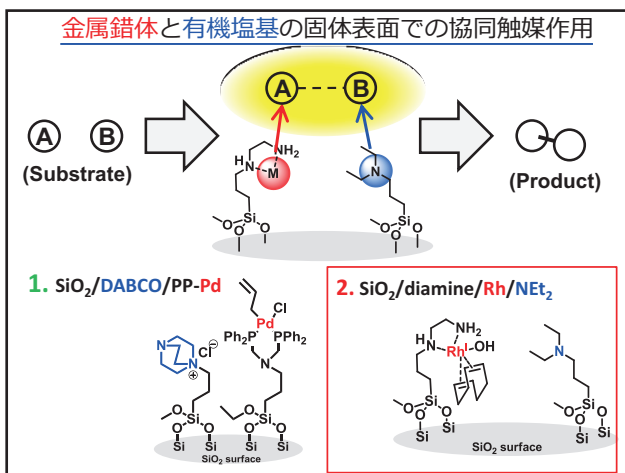
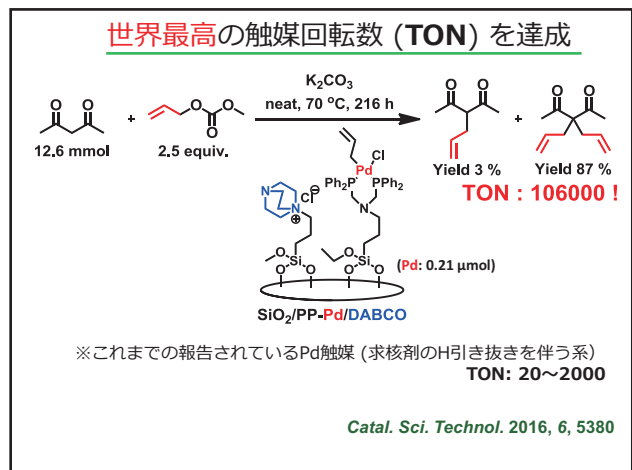
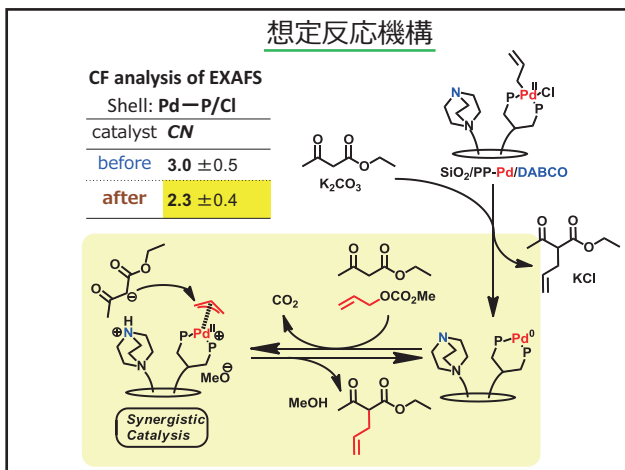


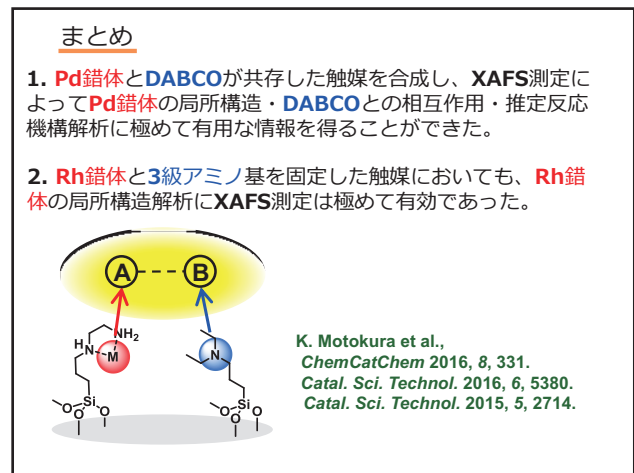
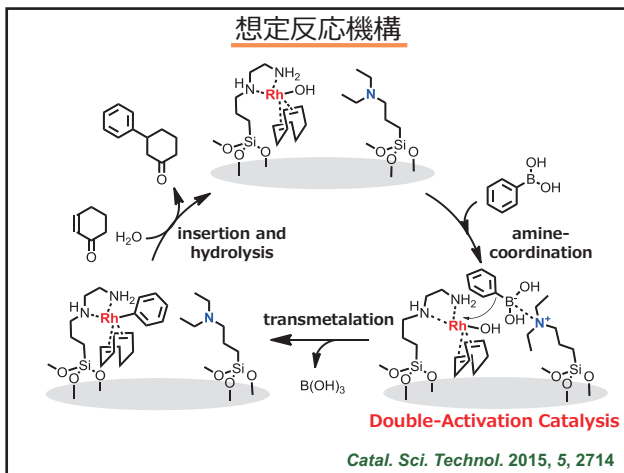
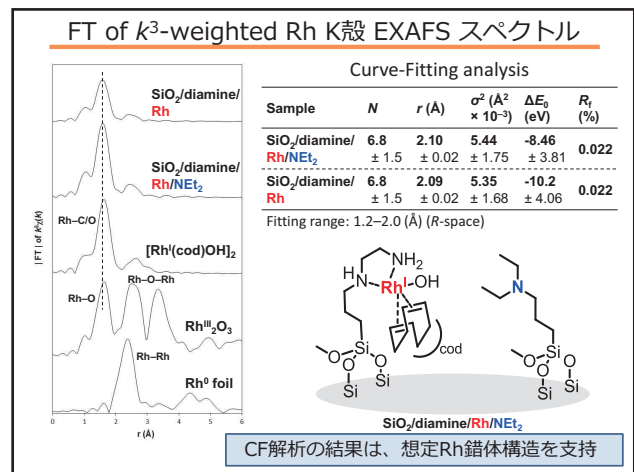
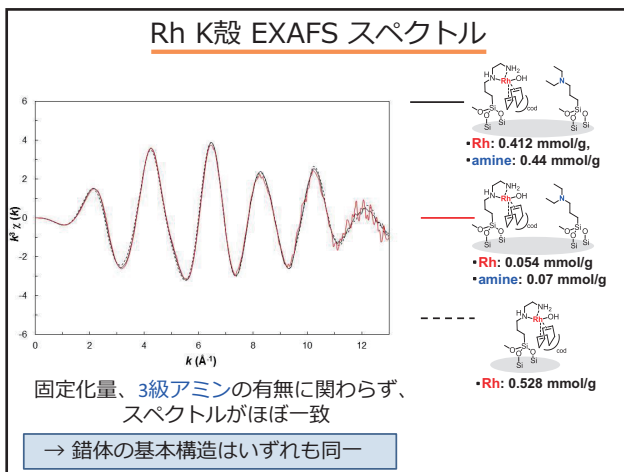
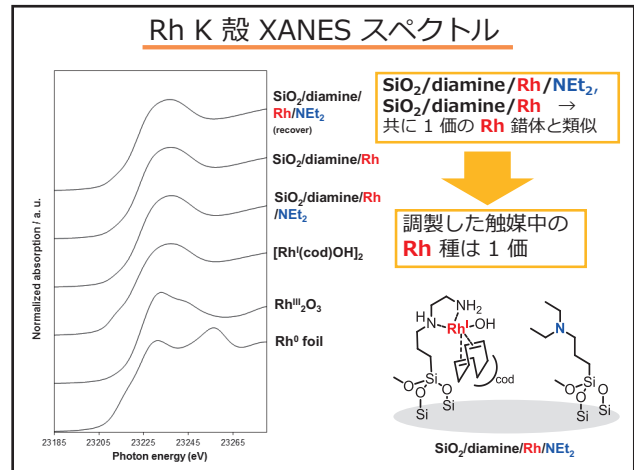
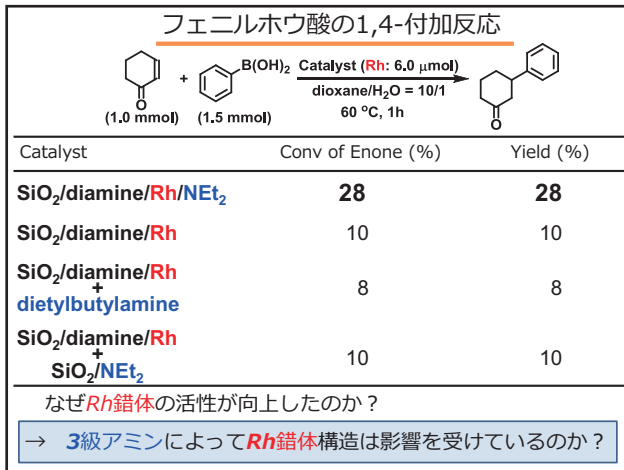
### EXAFSスペクトルのCF解析

Catalyst (Shell: Pd-P/Cl)	N	r (Å)	$\Delta\sigma^2$ ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ )	$\Delta E$ (eV)	R <sub>f</sub> factor (%)
SiO <sub>2</sub> /PP-Pd	2.6 ±0.4	2.26 ±0.01	2.80 ±0.20	-2.07 ±2.03	1.95
SiO <sub>2</sub> /Me/PP-Pd	2.6 ±0.4	2.27 ±0.01	3.63 ±0.20	-6.81 ±2.09	1.23
SiO <sub>2</sub> /Hexyl/PP-Pd	2.9 ±0.4	2.27 ±0.01	4.86 ±0.20	-3.11 ±2.00	2.87
SiO <sub>2</sub> /DABCO/PP-Pd	3.0 ±0.5	2.26 ±0.01	5.05 ±0.20	-0.61 ±1.98	3.05

$\sigma^2 = \sigma_{\text{dynamic}}^2 + \sigma_{\text{static}}^2$   
 $\sigma_{\text{static}}$ の変化 → 有機分子との立体障害による錯体骨格の歪みを示唆

DABCOとPd錯体  
は近接して存在している！





## 謝辞

岡島 敏浩 先生 (SAGA-LS)  
河本 正秀 様 (SAGA-LS)  
隅谷 和嗣 様 (SAGA-LS)

- 九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS)  
(BL-07, Proposal no. 1404015F, 1504037F)

田 旺帝 先生 (国際基督教大学)

野田 寛人 博士 (東工大)    山口 渉 助教 (東工大)  
斎藤 功紀 様 (東工大)    宮地 輝光 助教 (東工大)  
内城 将紀 様 (東工大)    馬場 俊秀 教授 (東工大)

## 謝辞

- 科学研究費補助金 (grant no. 25630362 and 15H04182)
- 新学術領域研究  
“3D活性サイト科学” (grant no. 26105003)  
“精密制御反応場” (grant no. 16H01010)

