

固定化Pd錯体-有機分子触媒のXAFSによる 構造解析とアリル化反応機構の解明

本倉 健
東京工業大学

1. はじめに

固体表面へ複数の活性点を導入することで、それら活性点の協奏的触媒作用による化学反応の大幅な促進が可能となる^[1]。例えば、Pd 錯体と有機塩基の両方を同一表面に固定した触媒を用いると、医薬品・精密化学品合成において重要な求核剤のアリル化反応が大幅に促進される^[2]。これは、Pd 錯体がアリル化剤を、有機塩基が求核剤をそれぞれ活性化するためと考えられている。このような協奏的触媒作用の発現機構を明らかにするには、固体表面に存在する Pd 錯体の詳細な構造・Pd 錯体と同一表面に存在する有機分子との相互作用・基質分子との反応による Pd 錯体の構造変化と反応機構を明らかにする必要がある。

これらの背景に基づき、筆者らは独自に開発したシリカ固定化 Pd ビスホスフィン錯体 (PP-Pd)-有機塩基 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) 触媒 ($\text{SiO}_2/\text{DABCO}/\text{PP-Pd}$) の XAFS による詳細構造解析と反応機構解明を目的として研究を行った^[3]。

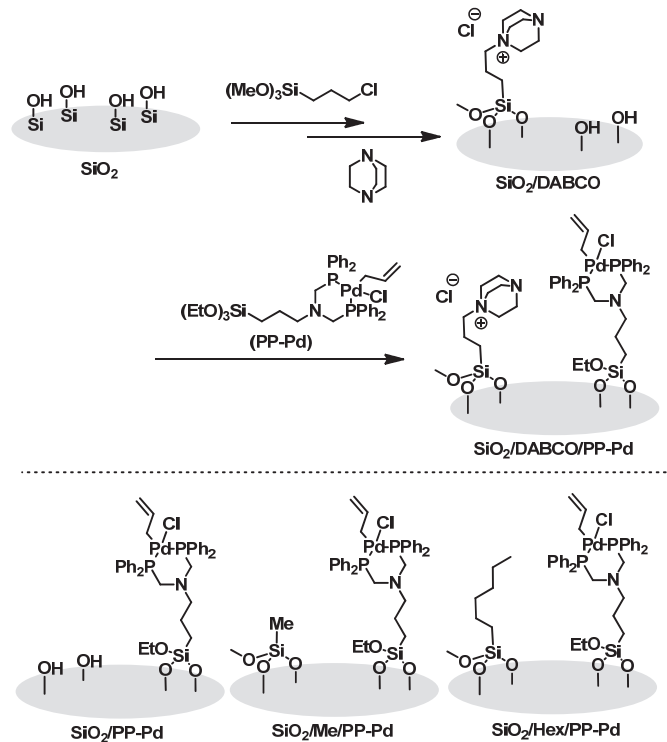
2. 結果と考察

2-1 シリカ固定化 Pd 錯体の調製

$\text{SiO}_2/\text{DABCO}/\text{PP-Pd}$ の調製法を Scheme 1 に示す。クロロプロピル基との四級化反応によって DABCO を SiO_2 表面に固定した後、シランカップリング反応によって PP-Pd 錯体を導入した。触媒構造・触媒活性を比較するために、PP-Pd のみを固定した触媒 ($\text{SiO}_2/\text{PP-Pd}$)、DABCO の代わりにメチル基もしくはヘキシル基を固定した触媒 ($\text{SiO}_2/\text{Me}/\text{PP-Pd}$, $\text{SiO}_2/\text{Hex}/\text{PP-Pd}$) も合わせて調製した。

2-2 シリカ固定化 Pd 錯体の構造解析

調製した固定化 Pd 錯体に含まれる Pd および塩素・炭素・窒素量を元素分析によって求めた。結果



Scheme 1. $\text{SiO}_2/\text{DABCO}/\text{PP-Pd}$ の調製と固定化 Pd 錯体の構造

を表 1 にまとめる。 $\text{SiO}_2/\text{DABCO}/\text{PP-Pd}$ 以外の触媒では、Pd と Cl は近い値を示しており、前駆体錯体の存在が支持される。DABCO を固定すると、Pd に対する塩素および窒素量の増加が確認された。

続いて、固定化有機分子の化学構造を確認するため、固体 NMR および XPS 測定を行った。固体 ^{13}C CP/MAS NMR 測定の結果、それぞれの触媒中に DABCO、メチル基、およびヘキシル基が存在していることがわかった。さらに、PP-Pd 錯体由来のフェニル基も確認された。 ^{31}P MAS NMR 測定では、すべてのサンプルにおいて、0 ppm 付近に強いシグナルが観測された。この結果は、固定化後もビスホスフィン配位子が Pd へ配位していることを示している。XPS 測定において、Pd は 2 価の状態が存在していることが示唆された。加えて、N1s に由来す

表 1. 各サンプルの元素分析結果

sample	element / mmol g ⁻¹			
	C	N	Cl	Pd
SiO ₂ /DABCO/PP-Pd	11.5	1.1	0.7	0.17
SiO ₂ /PP-Pd	11.9	0.4	0.3	0.28
SiO ₂ /Me/PP-Pd	9.6	0.3	0.3	0.18
SiO ₂ /Hex/PP-Pd	10.8	0.3	0.3	0.25

るシグナルが SiO₂/DABCO/PP-Pd では 399.6 eV および 402 eV に 2 種類観測された。このことは、三級および四級化されたアミノ基の両方が存在していることを示しており、DABCO が四級化された状態で固定されていることを支持している。

続いて、固定化 Pd 錯体の構造をより詳細に決定するため、Pd K-edge XAFS 測定を SAGA-LS BL07 にて行った。それぞれのサンプルのおよび前駆体 PP-Pd 錯体溶液の XANES スペクトルを図 1 に示す。固定化錯体のスペクトルは、リファレンスとして測定した PdO や Pd foil と全く異なり、PdCl₂(PPh₃)₂ と比較的類似している。さらに、前駆体 PP-Pd との比較では、固定化による XANES スペクトルの変化はほとんど観測されず、前駆体錯体の構造を維持したまま固定されていることが示された。続いて、各サンプルの EXAFS スペクトルを図 2 に、EXAFS フーリエ変換スペクトルを図 3 に示す。図 2 より、固定化前後や共存固定した有機分子の種類によらずすべてのスペクトルにおいて、位相がほぼ完全に一致していた。固定化による Pd 錯体中心構造の変化がほとんどないことが、この結果からも示された。図 3 からは、調製した触媒が Pd-P および Pd-Cl (Pd-P/Cl) 結合を有していることが示唆された。そこで、このピークに関してカーブフィッティング解析を行った。結果を表 2 にまとめる。すべてのサンプルにおいて、Pd-P/Cl 結合の平均配位数は 3 付近、結合距離は 2.26~2.27 Å となった。この結果は、Pd 錯体が二つの P 原子および一つの Cl 原子を有している想定構造と一致している。一方で、DW 因子に関しては、Pd 錯体と共存固定する有機分子のサイズが大きくなるほど、増加する傾向が見られた。すべてのサンプルにおいて結合距離はほぼ一致している

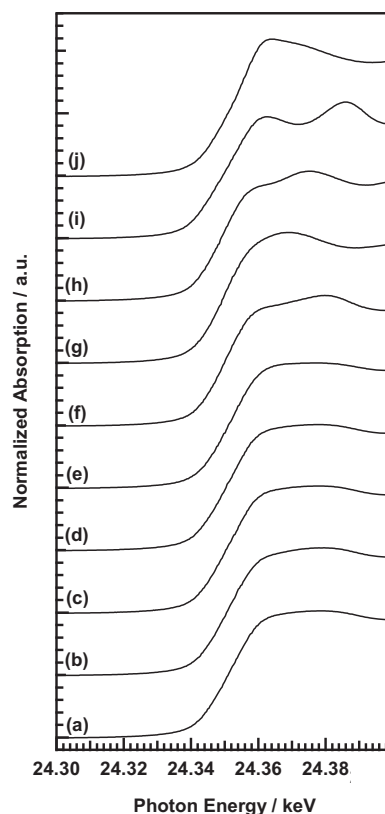


図 1. Pd K-edge XANES スペクトル: (a) SiO₂/PP-Pd, (b) SiO₂/DABCO/PP-Pd, (c) SiO₂/Me/PP-Pd, (d) SiO₂/Hex/PP-Pd, (e) PP-Pd の THF 溶液, (f) Pd^{II}Cl₂(PPh₃)₂, (g) [Pd^{II}Cl(η³-allyl)]₂, (h) Pd⁰(PPh₃)₄, (i) Pd⁰ foil, (j) Pd^{II}O.

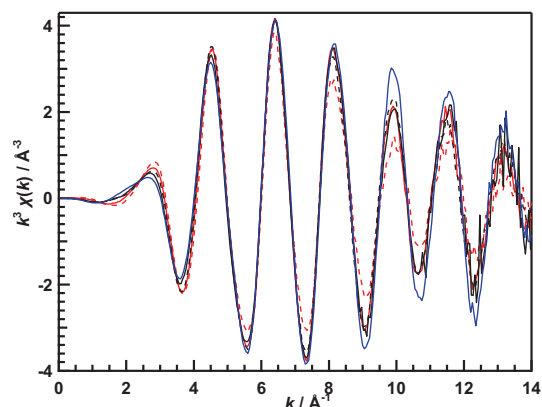


図 2. EXAFS スペクトル: SiO₂/DABCO/PP-Pd (赤点), SiO₂/PP-Pd (赤線), SiO₂/Me/PP-Pd (黒線), SiO₂/Hex/PP-Pd (黒点), PP-Pd の THF 溶液 (青線).

ため、この DW 因子の増加は結合の熱振動に由来するものではなく、錯体骨格の歪みに起因すると推定される。すなわち、共存固定された有機分子は SiO₂ 表面にて Pd 錯体と近接して存在しており、同時に触媒反応へ関与できる可能性が極めて高い。

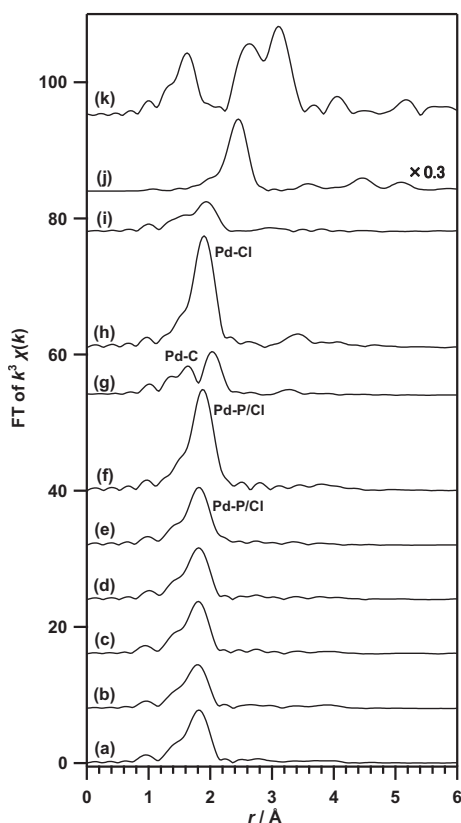


図 3. Pd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル: (a) SiO₂/PP-Pd, (b) SiO₂/DABCO/PP-Pd, (c) SiO₂/Me/PP-Pd, (d) SiO₂/Hex/PP-Pd, (e) PP-Pd の THF 溶液, (f) Pd^{II}Cl₂(PPh₃)₂, (g) [Pd^{II}Cl(η³-allyl)]₂, (h) Pd^{II}Cl₂, (i) Pd⁰(PPh₃)₄, (j) Pd⁰ foil, (k) Pd¹⁰⁰.

表 2. EXAFS スペクトルの CF 解析結果^a

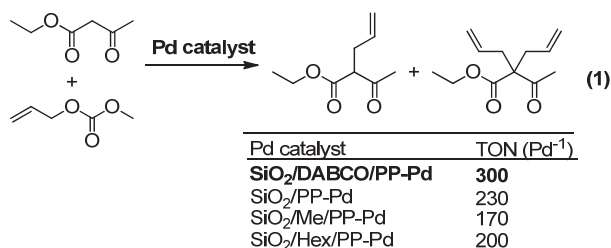
Sample	<i>N</i> ^b	<i>r</i> ^c (Å)	$\Delta\sigma^d$ (Å ² ×10 ⁻³)	ΔE (eV)
SiO ₂ /PP-Pd	2.6 ±0.4	2.26 ±0.01	2.80 ±0.20	-2.07 ±2.03
SiO ₂ /Me/PP-Pd	2.6 ±0.4	2.27 ±0.01	3.63 ±0.20	-6.81 ±2.09
SiO ₂ /Hex/PP-Pd	2.9 ±0.4	2.27 ±0.01	4.86 ±0.20	-3.11 ±2.00
SiO ₂ /DABCO/ PP-Pd	3.0 ±0.5	2.26 ±0.01	5.05 ±0.20	-0.61 ±1.98

^a $\Delta k = 2.8 \sim 15 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta r = 1.4 \sim 2.2 \text{ \AA}$, Shell: Pd-P/Cl, Rf: 1.3~3.1%. ^b 平均配位数. ^c 結合距離. ^d DW 因子.

2-3 シリカ固定化 Pd 錯体によるアリル化反応

ethyl 3-oxobutanate と allyl methyl carbonate の

反応を行った結果を式(1)に示す。DABCO を共存固定することで触媒回転数 (TON) の向上が確認された。これは、Pd 錯体に近接した DABCO が塩基触媒としてはたらし、ethyl 3-oxobutanate を活性化するためと考えられる。反応条件のさらなる改良によって、TON は最大で 100000 を超え、既存の Pd 触媒を凌駕する高活性を示すこともわかった。



さらに、反応後の触媒を回収し、EXAFS 測定を行ったところ、Pd-P/Cl 配位数が反応前の 3.0 ± 0.5 から 2.2 ± 0.3 に低下していた。この結果は、Cl の脱離による、アリル化反応の活性種である π -アリル Pd が生成する反応機構を支持している。

3. まとめ

Pd 錯体と DABCO を SiO₂ 表面に共存固定することで、アリル化反応に高活性を示す触媒を開発した。この触媒の詳細構造と反応機構を SAGA-LS BL07 における XAFS 測定によって解明し、高活性発現の要因に関する極めて重要な知見が得られた。

謝辞：本研究は科学研究費補助金 (Grant No. 26105003, 15H04182) の支援を得て行われました。

参考文献

- [1] K. Motokura, "Development of Multi-Active Site Catalysts for Surface Concerted Catalysis Aimed at One-Pot Synthesis", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2017) in press (doi:10.1246/bcsj.20160291).
- [2] H. Noda, K. Motokura, et al., "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.*, **51**, 8017 (2012)
- [3] K. Motokura, et al., "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.*, **6**, 5380 (2016).