

(様式第5号)

協同触媒作用を発現するシリカ固定化金属錯体の XAFS による 活性点構造解明

The Active Site Structure of Silica-Supported Metal Complexes for Synergistic Catalysis Probed by XAFS

本倉 健・田 旺帝・野田 寛人・斎藤 功紀・内城 将紀

Ken Motokura, Wang-Jae Chun, Hitoro Noda, Koki Saitoh, Masaki Naijo

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 錯体をシリカ表面に固定化した試料を調製し、XAFS 測定を行った。シリカ表面へ、錯体の他に有機官能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 Pd 錯体の構造は、前駆体である Pd ビスフォ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、錯体の隣接位置に導入した有機官能基は、Pd 錯体の配位構造に影響を与えないことが分かった。すなわち、有機官能基は Pd 錯体に直接作用するのではなく、基質分子と相互作用することで触媒活性を向上させていると結論した。

(English)

Silica-supported Pd complex was prepared and characterized by XAFS analysis. Co-immobilization of organic function on the SiO₂ surface enhanced its catalytic activity. The maintenance of Pd-bisphosphine complex structure after the immobilization was revealed by XAFS measurement. Co-immobilization of organic functions on same surface did not affect the structure of the Pd complex. These results indicate that the interaction between organic function and substrate molecule enhanced the catalytic activity.

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。

協同触媒作用の研究を推進していく上で、固体表面に存在している金属錯体の構造を解明することは必須である。なぜなら、①金属錯体による基質分子の活性化機構、および②同一表面での有機官能基が金属錯体構造に与える影響の有無、が明らかになるためである。

協同触媒作用を発現する触媒として、今回、新たにシリカ固定化 Pd 錯体を調製した。推定構造を Fig. 1 に示す。この触媒は、 α 水素の酸性度が低く反応が進行しづらいとされるニトロアルカンのア

リル化反応に高い活性を示すことを見出した。Pd 錯体と同一固体表面に強力なルイス塩基性をもつ DABCO を固定化・共存させると、触媒反応の活性が向上することも併せて見出した (参考文献(4))。固定化 Pd 錯体の反応促進作用と、同一固体表面に存在する DABCO と Pd 錯体との相互作用の有無を明らかにするためには、固定化 Pd 錯体の局所構造を解明する必要がある。すでに XPS および固体 NMR 測定は実施済みであるが、Pd 錯体の詳細な構造をさらに明らかにするには、XAFS 測定が強力な手段となる。

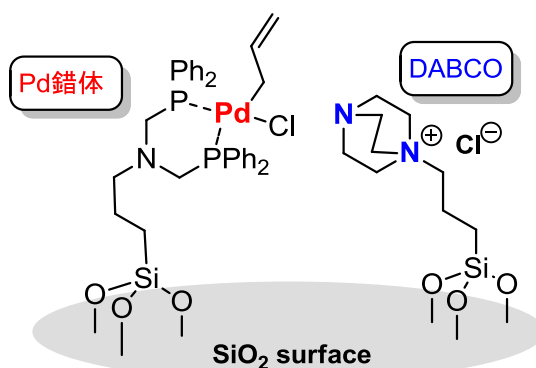


Figure 1. Proposed surface structure of SiO₂-supported Pd complex

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(Pd)のEXAFSおよびXANESスペクトル
- 試料形状: 粉末 (ペレット成型)
- 試料組成: シリカ (SiO₂) にPd錯体 (C₃₅H₄₇ClNO₃P₂PdSi) および有機官能基を導入した組成
- 金属濃度: 0.5~5.5wt%
- 測定吸収端、測定範囲、測定精度:
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

Pd K 殻 XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。XANES 立ち上がりの位置のリファレンスサンプルとの比較より、調製した触媒中の Pd 種は2価であることがわかる。この結果は事前に行った XPS 測定の結果と一致する。また、推定する触媒構造を支持する結果である。

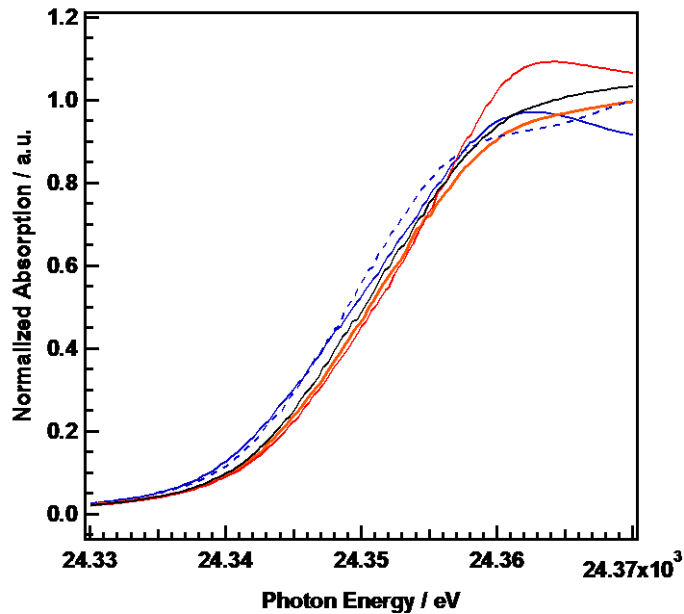


Figure 2. Pd K-edge XANES spectra for Pd^{II}O (red line), SiO₂/DABCO/PP-Pd (bold orange line), SiO₂/DABCO/PP-Pd-used-1:1 (black solid line), Pd⁰ foil (blue solid line), and Pd⁰(PPh₃)₄ (blue dash line).

Fig. 3 にシリカ固定化 Pd 錯体および前駆体錯体 THF 溶液の Pd K 殻 EXAFS スペクトルを示す。固定化 Pd 錯体に関しては、同一表面に DABCO やその他の有機分子を共存固定したものも、併せて示してある。Fig. 3 より EXAFS 振動の位相がほぼ完全に一致しており、Pd 錯体の構造は固定化の前後で変化していないといえる。さらに、Pd 錯体の構造に、共存固定した有機分子は影響を与えないと考えられる。

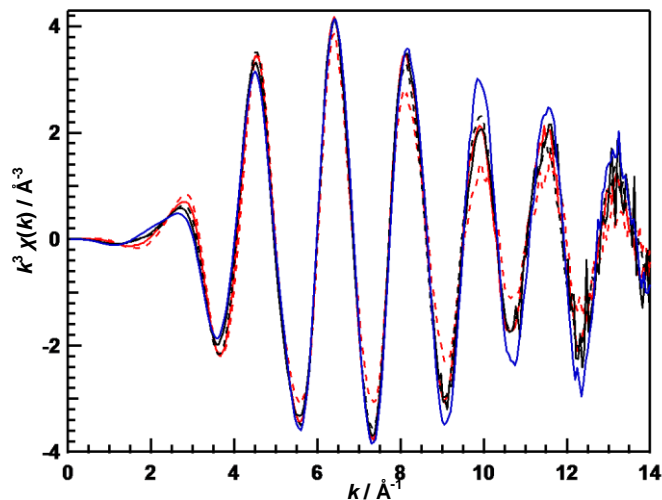


Figure 3. EXAFS spectra of SiO₂/DABCO/PP-Pd (red dash line), SiO₂/PP-Pd (red solid line), SiO₂/Me/PP-Pd (black solid line), SiO₂/Hex/PP-Pd (black dash line), and THF solution of homogeneous PP-Pd complex (blue solid line).

Table 1 にはシリカ固定化 Pd 錯体の EXAFS スペクトルのカーブフィッティング解析結果を示す。配位数はほぼ 3、結合距離は一般的な錯体中の Pd-P もしくは Pd-Cl 結合距離 (2.3 Å) とほぼ等しい値となった。この結果は、リン原子が二つ、塩素原子が一つ結合した想定する Pd 錯体の構造 (Fig. 1) を支持している。

以上より、目的の構造の錯体の固定化に成功したと考えられる。EXAFS スペクトルより、共存固定した有機分子は直接 Pd 錯体と相互作用することなく存在しているため、有機分子は錯体ではなく、基質分子と相互作用することで、反応を促進していると考えられる。

Table 1. Curve-fitting analysis of EXAFS spectra for SiO₂-supported PP-Pd complex catalysts^a

sample	shell	N^b	r^c (Å)	$\Delta\sigma^2^d$ (Å ² ×10 ⁻³)	ΔE (eV)	R_{factor} (%)
SiO ₂ /PP-Pd	Pd-P/Cl	2.6 ±0.4	2.26 ±0.01	2.80 ±0.20	-2.07 ±2.03	1.95

^a The fitting range of R -space was 1.4-2.2 Å. The k range for FT was $k = 2.8$ -15.0 Å⁻¹. ^b Coordination number. ^c Bond Length. ^d Debye-Waller factor.

5. 今後の課題

- ・カーブフィッティング結果について詳細の解析を引き続き検討する。
- ・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。
- ・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 Pd 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, 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**, in press (doi: 10.1002/cctc.201501178).

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.
- (4) 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.
- (5) 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**, in press (doi: 10.1002/cctc.201501178).

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、不均一系触媒、協同触媒作用

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(2015年度実施課題は2017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: 2016年3月)

