

均一系酸化反応におけるパラジウム触媒の構造／電子状態と触媒活性との に関する XAFS 測定研究

XAFS Study on the Relationship between Structural /Electronic State of the Palladium Catalyst and Its Activity in the Homogeneous Oxidation Reaction

奥岡 晋一, 三好 泰之, 川端 竜也, 米原 宏司
 Shin-ichi Okuoka, Yasuyuki Miyoshi, Tatsuya Kawabata, Koji Yonehara

(株)日本触媒
 NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

トリフルオロ酢酸パラジウムを酢酸ブチル溶媒に溶解させ、1-オクテンやトリフルオロ酢酸銅を共存させた場合のパラジウム及び銅の XAFS 測定を行い、パラジウムの 1-オクテンによる還元反応及び銅による再酸化反応の進行を直接観測することに成功した。また、メチレンラクトン合成反応におけるパラジウム触媒及び銅助触媒含有溶液の各反応時間における XAFS 測定も行き、触媒の状態や、その経時変化の観測も実施した。

キーワード： XAFS、パラジウム触媒、銅助触媒、均一系酸化反応、メチレンラクトン

背景と研究目的：

パラジウムを触媒に使用した炭素-酸素結合を形成するアルケン類の酸化反応は、一般に Wacker 型反応と呼ばれ、工業生産にも使用されている非常に有用な反応である[1~2]。触媒としては一般に塩化パラジウム(及び塩化銅や塩化水素が共存)が主に使用されているが、製造装置の腐食問題や昨今の環境汚染防止・環境負荷低減に対する機運の高まりから、塩素を含まない高活性触媒の開発が望まれている。このような背景を踏まえ筆者らはパラジウムカルボキシレート錯体を触媒に選定し、均一系酸化反応を利用した Wacker 型反応の開発に取り組んでいる[3~5]。しかしながら、塩化パラジウム触媒に比較すると総じて該触媒の活性は低く、また寿命も短いことから今後更なる性能向上が必須であり、これまで解明が不十分かつ困難であった有機溶液中における触媒・助触媒の状態及びその挙動究明を目的として、SPring-8 産業利用 II ビームライン BL14B2 を活用したパラジウムと銅の XAFS 測定を行った。

実験：

酢酸ブチル溶媒中におけるパラジウム/銅/1-オクテンの状態と相互作用を明らかにするため [1~2]、表 1 に示す試料溶液のパラジウムと銅の XAFS 測定を行った。

表 1.

試料	溶液
A	酸素を十分に溶存させた酢酸ブチル溶液にトリフルオロ酢酸パラジウム(濃度:約1000ppm)を溶解させた溶液
B	試料Aに1-オクテンを添加した溶液
C	試料Aにトリフルオロ酢酸銅(濃度:約1000ppm)を添加した溶液
D	試料Aに1-オクテンとトリフルオロ酢酸銅(濃度:約1000ppm)を添加した溶液
E	酸素を十分に溶存させた酢酸ブチル溶液にトリフルオロ酢酸銅(濃度:約1000ppm)を溶解させた溶液
F	試料Eにトリフルオロ酢酸パラジウム(濃度:約1000ppm)を添加した溶液
G	試料Eに1-オクテンを添加した溶液
H	試料Eに1-オクテンとトリフルオロ酢酸パラジウム(濃度:約1000ppm)を添加した溶液

また、メチレンラクトン合成反応におけるパラジウムの状態を明らかにするため[3~5]、次のような実験を行った。1 L セパラブルフラスコ(四つ口)にトリフルオロ酢酸パラジウム(6 mmol)、ステアリン酸銅(24 mmol)、トルエン(450 mL)、1-オクテン(900 mmol)を加え、酸素を液中に吹き込みながら 90 °C に加熱し、続いてアクリル酸(150 mmol)を加えてメチルラクトン合成反応を開始した。反応開始後 30 分ごとにアクリル酸(150 mmol)及び 1-オクテン(165 mmol)を添加する操作を 3 時間行い、共沸により水を除去しながら 24 時間反応を行った。反応時間 0, 2, 24 時間にサンプリングした反応液をそれぞれ試料 I, J, K とし、試料中のパラジウムの XAFS 測定を実施した。

結果と考察：

図 1 と図 2 に試料 A, B, C, D の Pd K 殻吸収端 XANES と FT-EXAFS スペクトルをそれぞれ示した。試料 A に 1-オクテンを添加した試料 B の Pd K 殻吸収端の位置は、試料 A より低エネルギー側に変化し、また FT-EXAFS のカーブフィッティングから算出した Pd-O 結合の平均配位数は、2.6 から 1.4 へと低減することが分かった。これはパラジウムに対して 1-オクテンが配位することにより、トリフルオロ酢酸配位子の一部が開裂した状態を観測しているものと考えられる。また、Pd K 殻吸収端の位置が低エネルギー側に変化した XANES スペクトルをパターンフィッティングすることにより算出したパラジウムの平均価数は 1.4 であった。次に、試料 C の XANES と FT-EXAFS スペクトルは共に試料 A のそれらと変化は見られなかったが、試料 D の Pd K 殻吸収端の位置は試料 B より高エネルギー側に変化することが明らかとなった。試料 D の XANES スペクトルをパターンフィッティングすることにより算出した Pd の平均価数は 1.6 であり、パラジウムの銅による再酸化の現象を XAFS により捉えることに成功した。

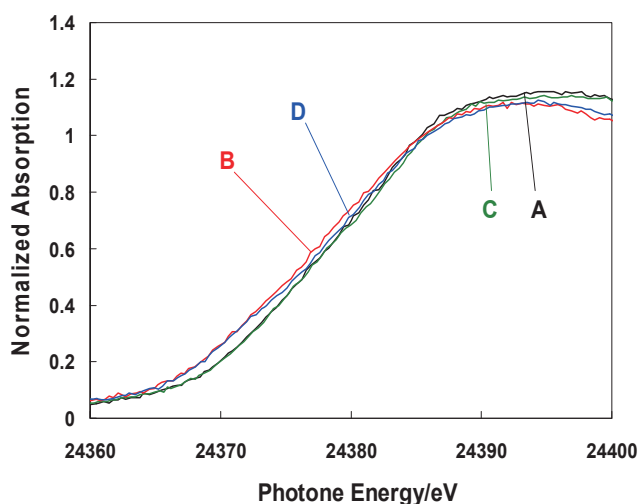


図 1. Pd K 殻吸収端 XANES スペクトル

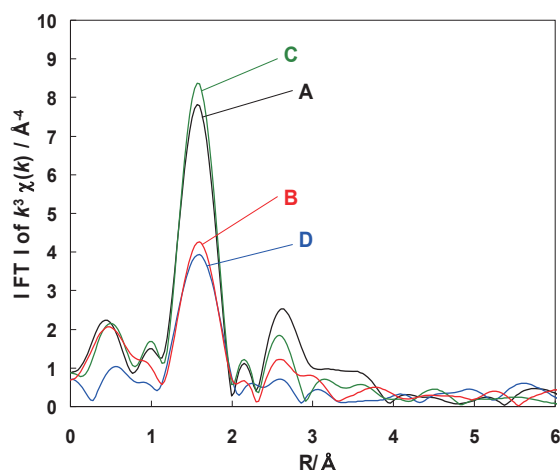


図 2. Pd K 殻吸収端 FT-EXAFS スペクトル

また、図 3 と図 4 に試料 E, F, G, H の Cu K 吸収端 XANES と FT-EXAFS スペクトルをそれぞれ示した。試料 E, F, G のスペクトルには全く変化が見られなかった。一方、トリフルオロ酢酸パラジウム及び 1-オクテンを共に添加した試料 H の場合には、Cu K 殻吸収端の位置が低エネルギー側に変化することが分かり、トリフルオロ酢酸銅は 1-オクテンがトリフルオロ酢酸パラジウムに配位した錯体に対してのみ相互作用を持つことが明らかとなった。以上のことから、溶液中におけるパラジウム/銅/アルケン間の相互作用及び金属価数の変化を世界で初めて XAFS により直接観測することに成功した。

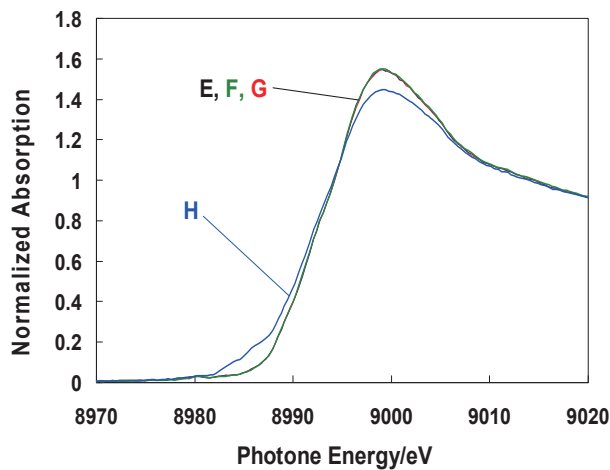


図 3. Cu K 殻吸収端 XANES スペクトル

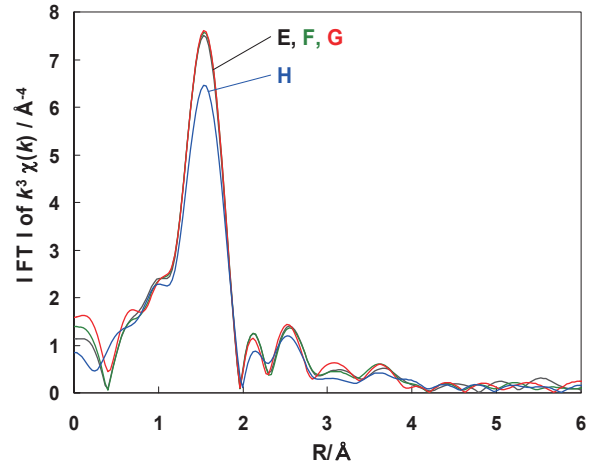


図 4. Cu K 殻吸収端 FT-EXAFS スペクトル

次に、図 5 と図 6 にメチレンラクトン合成反応の各反応時間における試料 I、J、K (I: 0 時間、J: 2 時間、K: 24 時間) および 1,3 - ビス(2,6 - ジイソプロピルフェニル)イミダゾール - 2 - イリデン(1,4 - ナフトキノン)パラジウム ダイマー錯体(図中 L: 参照化合物)(図 7)の Pd K 殻吸収端 XANES と FT-EXAFS スペクトルをそれぞれ示した。試料 I、J、K のスペクトルから反応開始と共に Pd K 殻吸収端の位置が低エネルギー側に変化した。その後反応時間によらず有意な差は見られなかった。この XANES スペクトルをパターンフィッティングすることにより算出したパラジウムの平均価数は 1.2 であり、反応を通じて一定であることが判明した。また反応液中のパラジウムは、参照化合物の XANES および FT-EXAFS スペクトル(L)と一致することが明らかとなった。反応は現在のところ、アルケンのパラジウムへの配位に続いてアクリル酸によるオキシバラーゼーションが起こり、挿入反応及び β -水素脱離反応が進行することにより、目的生成物であるメチレンラクトンが得られるものと考えている。本結果は、系中におけるパラジウム - 炭素結合及びパラジウムへの α 、 β -不飽和化合物の配位結合の存在を示すと共に、推定反応機構とも矛盾しない。

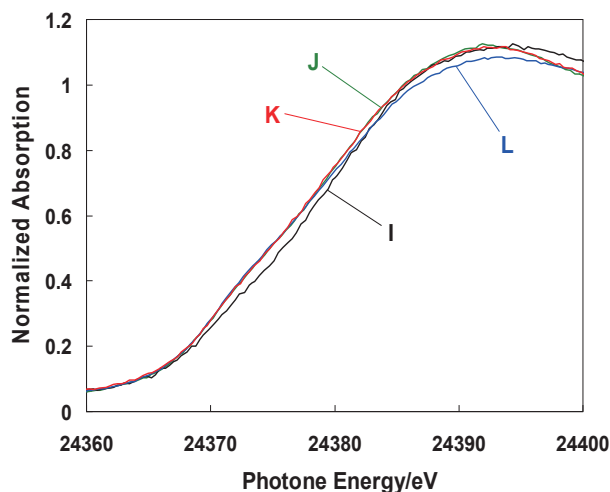


図 5. Pd K 殻吸収端 XANES スペクトル

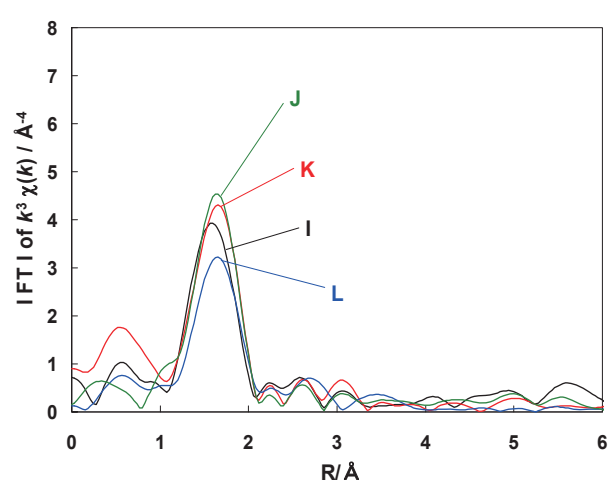


図 6. Pd K 殻吸収端 FT-EXAFS スペクトル

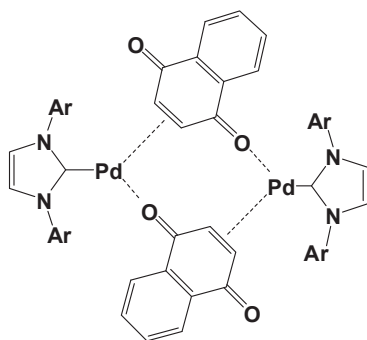


図 7. パラジウム ダイマー錯体

今後の課題：

今回得られた XAFS 測定の結果と共に、他の分析測定(MS/NMR 等)の結果も照らし合わせ、更に高活性な触媒の設計を行うことが課題である。

謝辞：

XAFS 測定及びその解析を行うにあたり、多大な御助言を頂きました田中 庸裕教授(京都大学大学院工学研究科分子工学専攻)に厚く御礼申し上げます。

参考文献：

- [1] Tsuji, J. *Palladium Reagents and Catalysts*; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, U.K., 2004.
- [2] Negishi, E., Eds. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Wiley-Interscience: New York, 2002.
- [3] 米原 宏司 WO2008/023823.
- [4] 塚島 亜希, 齊藤 周, 米原 宏司, 石田 知史, 鷺 一雄 特開 2009-209135.
- [5] 齊藤 周, 赤塚 威夫, 塚島 亜希, 米原 宏司 特開 2009-209136.