

鈴木カップリング用固定化分子触媒の開発 Palladium Complex Catalyst Immobilized on Modified Silica and Its Application to Suzuki Coupling Reaction

水崎 智照, 小松 晃, 吉村 昌寿, 高木 由紀夫
Tomoteru Mizusaki, Akira Komatsu, Masatoshi Yoshimura, Yukio Takagi

エヌ・イー ケムキャット(株)
N.E. Chemcat Corporation

今回我々は鈴木カップリング反応に特化した「リガンド固定化分子触媒」の開発に成功し、クロロアリール化合物とボロン酸化合物との鈴木カップリング反応へと本触媒を適用した(図1)。反応前後におけるPdの電子状態の変化をXAFS測定により調査した結果、パラジウムと近傍のリガンド活性部位(NあるいはP)との位置関係により、Pdクラスター化の進行に明確な差が現れることを見出し、触媒構造と反応性の相関性を明らかとした。

キーワード： Palladium、Heterogeneous Catalyst、Suzuki Coupling

背景と研究目的：

遷移金属錯体などの分子触媒を有機ポリマーや無機多孔体に結合させた固定化分子触媒は、触媒のリサイクル、触媒成分の生成物中への混入の抑制、流通反応系への利用などの点で注目され盛んに研究が行われている。しかしながら固定化による分子触媒の性能低下がしばしば問題となり、分子触媒と同等の活性・選択性をいかに発現されるかが大きな課題であった。今回弊社の研究グループは(独)産業技術総合研究所とマイクロ化学プロセス技術研究組合との共同研究により、シリカ表面を有機リガンド化合物で修飾し、さらにパラジウム錯体を固定化した新規固定化分子触媒^[1]の調製に成功し(図1)鈴木カップリング反応への適用を試みた。その結果、リガンド部位を種々変換することにより低反応基質であるアリールクロライド化合物とボロン酸化合物との鈴木カップリング反応が進行することを見出した^[2]。今回の測定では、鈴木カップリング反応の活性点であるパラジウムと近傍のリガンド部位との触媒表面上における構造及び位置関係をXAFS測定により明らかにし、触媒活性との相関性を調査した。

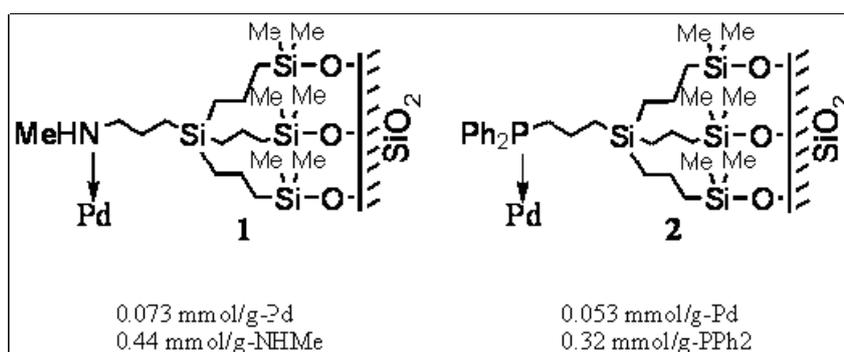


図1. リガンド固定化分子触媒

実験：

触媒担体にはシリカ粉末を用い、パラジウム含有量：0.050 - 0.075 mmol/g、有機リガンド含有量：0.300 - 0.450 mmol/gとなるよう触媒を調製した。鈴木カップリング反応の反応条件として、芳香族ハロゲン化物に p-クロロアニソール(3.0 mmol)、ホウ素化合物にフェニルボロン酸(3.3 mmol)、本触媒1あるいは2(図1)(0.6 mol%)、塩基にリン酸カリウム(3.9 mmol)、溶媒にジオキサン(6 mL)を用い、反応温度 100℃、6時間にて検討を行った(図2)。反応後、触媒を分離し、メ

タノール(25 mL)で洗浄した後、減圧下 100℃で 3 時間乾燥させ、使用済み触媒を得た。触媒活性評価は GC 内標法で定量し、目的生成物の収率(%)を算出した。XAFS 測定は、産業利用ビームライン BL14B2 を利用した。触媒はプラスチック製 UV セルに充填後、透過法にて測定し、データ解析には REX2000 Ver.2.5.7 (リガク) を使用した。

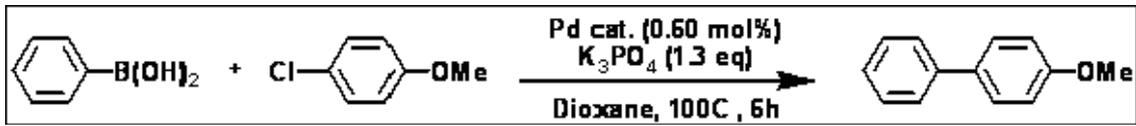


図 2. 鈴木カップリング反応

結果および考察：

EXAFS 測定で得られた本触媒の Pd-K 端におけるフーリエ変換後のスペクトルを図 3 に示す。また得られたスペクトルに対し、カーブフィッティングにより求めた Pd 周りの O、N、P 及び Pd の配位状態と鈴木カップリング反応による反応収率(%)との相関性を調査した。反応使用前の触媒 1 においては Pd-O、Pd-N、触媒 2 においては Pd-O、Pd-P の単核 Pd が多く存在しており、Pd-Pd はほとんど存在してないことが判明した。一方反応使用後の触媒 1 では、Pd-Pd すなわち Pd クラスターが大幅に成長しており、急速な触媒劣化が進んでいることが推察された。実際鈴木カップリング反応における反応収率は 0%であった。また触媒 2 においては、一部 Pd クラスターの生成が確認されるものの、触媒 1 に比べ Pd 粒子成長の度合いは小さく、Pd-O、Pd-P がある程度残存していることが確認できた (反応収率は 23%であった)。これらの結果から p-クロロアニソールとフェニルボロン酸との鈴木カップリング反応において、Pd クラスター化が鈴木カップリング活性の失活に大きく寄与することが推察された。また反応メカニズムの観点から考察すると、還元的脱離後の Pd 活性種 (おそらく 0 価 Pd) は N 系リガンド存在下では十分な安定化を受けられず、容易にクラスター化し触媒性能を失ってしまうと考えられる。一方 P 系リガンドが存在する場合には、クラスター化を抑制し、再び酸化的付加へと反応サイクルを進行させる (2 価 Pd を保持する) 効果が働いていることが本結果から予想できる。

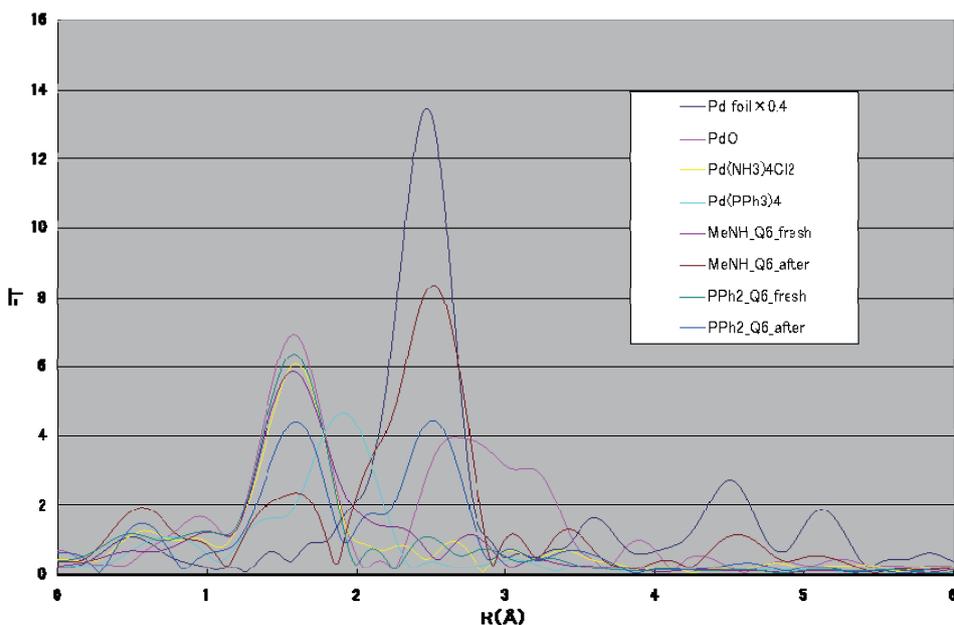


図 3. XAFS (フーリエ変換スペクトル)

今後の課題：

今回の測定結果から、パラジウムと近傍のリガンド活性部位 (N あるいは P) がクロロアリアル化合物とボロン酸化合物との鈴木カップリング反応に及ぼす影響、すなわち触媒構造と反応性の相関性、及びその原因を明らかとすることができた。クロロアリアル基質の鈴木カップリング反応を進行させるには、還元的脱離後の Pd(0) がクラスター化するのを抑制するような触媒設計や適切な触媒使用方法の開発が重要な課題である。今後は、この観点からリガンド構造の再設計・Pd ソースや反応条件の影響を検討する予定である。

参考文献：

[1] WO 2009-110531

[2] N. Fukaya, et al., Chem. Lett. **39**, 402 (2010)