

***In situ* Rh K 吸収端 XAFS 測定による  
アルケン類のアルコキシカルボニル化反応における  
均一系ロジウム触媒の構造解析  
Structure Analysis of Rhodium Complex Catalysts for  
Alkoxy carbonylation of Alkenes by *in situ* Rh K-edge XAFS**

村山 美乃<sup>a</sup>、白倉 那桜<sup>a</sup>、本間 徹生<sup>b</sup>、徳永 信<sup>a</sup>、細木 康弘<sup>c</sup>  
Haruno Murayama<sup>a</sup>, Nao Shirakura<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>, Makoto Tokunaga<sup>a</sup>, Yasuhiro Hosogi<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 九大院理、<sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター、<sup>c</sup> 昭和電工(株)  
<sup>a</sup> Graduate School of Sciences, Kyushu University, <sup>b</sup> JASRI, <sup>c</sup> Showa Denko K.K.

アルコキシカルボニル化反応における均一系ロジウム触媒として、ジカルボニル（アセチルアセトナト）ロジウム(I)錯体とヘキサロジウム(0)ヘキサデカカルボニル錯体の配位構造を *in situ* Rh K-edge XAFS 測定により検討した。種々の条件下での Rh K-edge XANES スペクトルを比較したところ、どちらのロジウム錯体でも添加した塩基性配位子と一酸化炭素、反応基質が配位した活性種が形成されていた。また、前駆体となるロジウム錯体の構造によらず、触媒反応中の XANES スペクトルはほぼ同じであったことから、活性種の構造は同一であることも分かった。

**キーワード：** ロジウム錯体、*in situ* Rh K-edge XANES、アルコキシカルボニル化反応、塩基性配位子

**背景と研究目的：**

アルコキシカルボニル化反応は一酸化炭素を原料とした化成品の合成に応用される化学工業的にも有用な反応のひとつである。本研究では、一酸化炭素源として廃プラスチックをリサイクルして得られる合成ガスを利用するという、資源の再利用化も目指している。しかし、日本国内でリサイクルされている廃プラスチック全体で見ると、資源循環は 20%にも満たず、そのほとんどが海外輸出やサーマルリサイクルとなっているという現状がある。今後、廃プラスチックを同等かそれ以上の高付加価値のある化成品へと変換するケミカルリサイクルを推進するために、アルケン類のカルボニル化反応は重要な役割を果たすと期待される。

本反応系ではこれまでに  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  など主に Co 種を触媒とした検討が重ねられてきた[1]が、収率や再現性に課題があり、高収率、高選択的に目的化合物を得る触媒の開発には至っていない。本研究では、種々の化成品合成反応を探索するなかで、金属錯体のスクリーニングをしたところ、パラジウムやロジウムの錯体を触媒とすると、アルコキシカルボニル化反応が進行することを見出した。特に、カルボニル配位子をもつロジウム錯体を触媒として、2,2'-ビピリジルなどの塩基性配位子を添加し、一酸化炭素圧を 1-5 気圧とする反応条件において、高選択的に目的化合物が得られることがわかった。さらに、工業的実用化に値する高収率、高選択性を実現するには、触媒活性中心となるロジウムに配位する添加配位子の立体的環境を最適化する必要がある。そこで、本研究では、ロジウムへの窒素の配位構造の変化とロジウムの価数変化を反応条件下で、Rh K 吸収端 XAFS により観測し、触媒活性、選択性との相関を明らかにすることを目的とした。

**実験：**

ロジウム錯体として、ジカルボニル（アセチルアセトナト）ロジウム(I)  $(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2)$  錯体とヘキサロジウム(0)ヘキサデカカルボニル  $(\text{Rh}_6(\text{CO})_{16})$  錯体、また、塩基性配位子には、4,4'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビピリジル(*t*-Bu-bpy)を用いた。測定試料は、(1) ペレットに成形した粉末状ロジウム錯体、(2) 反応溶媒（THF 水溶液）に溶解したロジウム錯体（ロジウム濃度； $0.0225 \text{ mol L}^{-1}$ ）、(3) 塩基性配位子を添加したロジウム錯体溶液、(4) 所定量の塩基性配位子、反応基質、一酸化炭素とと

もに、オートクレーブに密封したロジウム錯体溶液とした。反応温度は 60°C、反応時間は 6 時間とした。

Rh K 吸収端 XAFS は、BL14B2 の Si(311) 二結晶モノクロメータを用い、クイックスキャンにより透過法で測定した。XAFS スペクトルの解析には Athena を用いた。

### 結果および考察：

各試料の Rh K 吸収端 XANES スペクトル(Figure)を比較すると、粉末状 (試料 1) と THF 水溶液中 (試料 2)には、大きな違いはみられなかったが、塩基性配位子を添加し、反応温度に加熱 (試料 3)することで、明らかなスペクトルの変化がみられた。このことから、溶媒中の THF および H<sub>2</sub>O のロジウムへの配位はおこらないが、加熱によってカルボニル配位子またはアセチルアセトナト配位子が塩基性配位子に置換されたと考えられる。また、試料 (3)を室温に戻しても、スペクトルは変化せず、塩基性配位子は脱離しないこともわかった。

試料(4)では、さらに試料(3)からのスペクトル変化が観測され、反応条件下では、塩基性配位子だけでなく、一酸化炭素、反応基質もロジウムに配位していると思われる。その後、触媒反応中にはスペクトルの変化は観測されなかった。この際に、Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> 錯体と Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 錯体のどちらを触媒前駆体とした場合にも、触媒反応中のスペクトルは同じであり、塩基性配位子、一酸化炭素、反応基質が配位した活性種の構造はほぼ同一と推察される。このことから、活性種は単核のロジウム錯体と考えられる。しかし、動径分布関数では 0.1 nm–0.2 nm 付近だけでなく、0.2 nm–0.3 nm 付近にもピークが観測された。このことは、今回の反応条件下では、ロジウムの一部が 0 価に還元されてしまっていることを示唆していると思われる。

今後、0 価ロジウムを生じないように反応条件を最適化することで、ロジウムあたりの活性向上が期待できる。

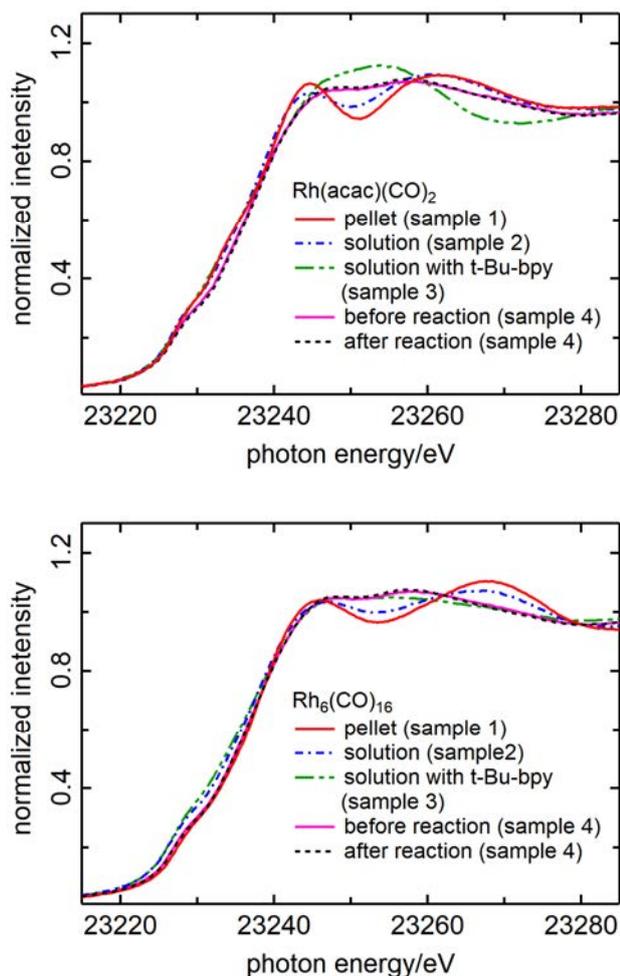


Figure. *In situ* Rh K-edge XANES spectra for homogeneous Rh catalysts under various conditions.

### 参考文献：

- [1] A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1876 (1968).