

オペランド XAFS 測定による Ni 触媒を用いたアルキンとアルコールの カップリングにおける反応中間体の構造解析：反応中間体の精密構造解 析に基づく触媒機構解明と不斉配位子設計

Operando XAFS Measurement of the Intermediate in Coupling Reaction of Alkynes and Alcohols with Ni Catalyst for the development of Asymmetric Reaction

藤原 恭平^a, 村野 峻平^b, 杉山 雅弘^b, 倉橋 拓也^b
Kyohei Fujiwara^a, Syunpei Murano^b, Masahiro Sugiyama^b, Takuya Kurahashi^b

^a(株)味の素, ^b 京都大学
^aAjinomoto Co. Ltd., ^b Kyoto university

アリルアルコールは、化学工業的に需要が高い化合物であり、香料および農薬、薬品などの原料・中間体として、さまざまな用途に使用される産業的に重要なものが多く、世界需要は年間約40万トンと推測されている。したがって効率的に製造する方法の開発が求められている。これまでの研究開発で、希少金属のパラジウムではなく、より安価なニッケルを触媒とする反応により、アルキンとアルコールを出発原料として、一段階で直接的にアリルアルコールが合成できることを見いだしている。この反応では、酸化剤や還元剤などの添加が不要な酸化還元調和型生産プロセスであり、不要な副生成物が生じない理想的な合成手法である。また反応は、大気圧下かつ室温という緩和な反応条件下で進行する。この開発した反応を用いることにより、様々な置換様式のアリルアルコールを製造することも可能である。本課題研究では、安価・安全・低毒性なニッケルを触媒とするアリルアルコールの合成法に関して、溶液 XAFS 測定と理論化学計算を融合した触媒反応機構の解析を実施し、不斉触媒反応の実現を検討した。具体的には触媒反応の中間体構造を明らかにして、この情報を基にして量子化学計算方法を最適化したのちに、不斉配位子の理論化学的探索を実施した。本課題研究により、医薬・農薬などの様々な生理活性物質の重要中間体などに多用される不斉アリルアルコールの効率合成が達成できることになる。

キーワード：溶液 XAFS, in situ XAFS, operando XAFS, DFT

背景と研究目的：

アリルアルコールの従来の合成方法としては、ジアリルエーテルをパラジウム触媒により加水分解する方法がある。しかし、加水分解を起こすためには大量の水が必要であり、また反応後に水を除去するには莫大なエネルギーが必要である。一方、アルケン化合物を出発原料とする方法としては、プロピレンをパラジウム触媒と酢酸の存在下で酸素により酸化して酢酸アリルを合成した後に、得られた酢酸アリルを加水分解することによりアリルアルコールを得る方法がある。しかし、反応中間物として酢酸アリルが一旦合成された後に、さらに少なくとも二段階の反応工程が必要となる。また、プロピレンから酢酸アリルを合成する際に 100~300 °Cかつ約 1 MPa という高温高压条件が必要であり、製造コストが高い。このような現状に鑑み、緩和な反応条件のもと一段階の反応により、アリルアルコールを製造する方法の開発を実施してきた。これまでに、安価なニッケルを触媒とする反応で、アルキンとアルコールを出発原料として、一段階で直接的にアリルアルコールが合成できることを見出している。本申請課題では、触媒反応の中間体構造を明らかにして、この情報を基にして量子化学計算方法を最適化したのちに、不斉配位子の理論化学的探索を実施した。

実験：

グローブボックスを用いて、アルゴン雰囲気下において調製した触媒反応溶液を流体セルに封入し、温度調整可能なセルホルダーに固定した。サンプル温度が 25 °C になる様に調整して、XAFS 測定を行った。測定条件は Ni K-edge での標準的な X 線エネルギーを用いた。検出器はイオンチェンバーを用いた。試料濃度については実際の触媒反応と同じ濃度 (12.5 mM) を用いた。なお、グローブボックスについては BL14B2 の側室に設置されたものを利用した。

結果および考察：

測定に先立ち、触媒反応において想定される触媒活性種の構造を理論化学計算により求めた (Figure 1)。ニッケルに配位子とアルキンおよびアルコール、アルデヒドが配位したモデルの最安定配位座構造を探索した (Figure 2)。これを用いてスペクトルシミュレーションを実施し、Ni K-edge の XAFS 測定により得た実測スペクトルとのフィッティングを検討した (Figure 2, black; observed, red; simulated)。具体的な XAFS 測定方法は次の通りである。グローブボックスの中で、Ni(cod)₂ 錯体と IPr 配位子をベンゼンに溶解させた後に、ベンジルアルコール、4-オクチンを加え攪拌した。得られた溶液をシリンジフィルタで濾過した後に溶液セルに封入した。この様にして調整した溶液セルを実験ハッチ内に設置した温度調整可能なセルホルダーに固定して XAFS 測定を行なった。その結果、実際に測定した EXAFS および XANES スペクトルは、ニッケルに配位子とアルキン、アルコールおよびアルデヒドが各一分子配位したモデルによるシミュレーションスペクトルと高い一致性を示すことがわかった ($R_{\text{factor}} = 0.22\%$)。この際、理論化学計算によって構造最適化した錯体構造を基にして、XAFS 理論計算 (FEFF) から求めた散乱経路に対応した EXAFS 振動をシミュレーションしたスペクトルに対して、実測した EXAFS にフィッティングすることで、理論化学計算より求めた構造の妥当性を精査した。また XANES に関しても、FPMS および MXAN を利用したシミュレーションを実施し、実測した XANES にフィッティングすることで理論化学計算により得られた構造の妥当性を精査した。すなわち XAFS 測定を実施したニッケル錯体の構造に関して、EXAFS および XANES を利用することで理論化学計算から示唆される溶液構造の妥当性を評価した。この結果を基にして、反応機構に関して理論化学計算を実施し、不斉配位子の合理的設計が可能となった。

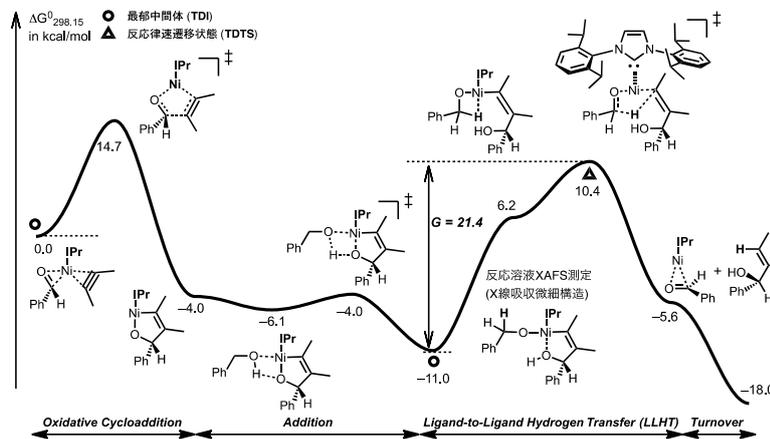


Figure 1. Energy Diagram

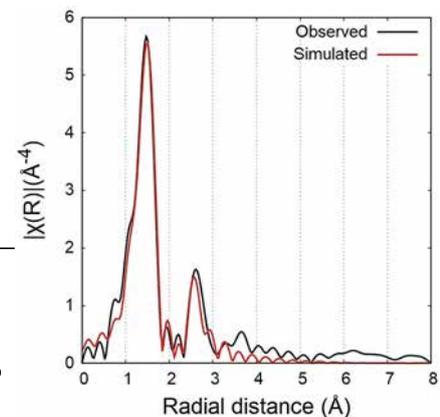


Figure 2. Ni-K Edge EXAFS

今後の課題：

これまでに得られた結果と研究方法を活用することで、様々な不斉触媒反応における配位子の精密設計を検討していきたい。また、これらの研究実施により、3d 遷移金属錯体を活用する均一系触媒反応の設計における XAFS 測定の有効性を示していきたい。3d 遷移金属錯体の溶液 XAFS 測定と量子化学計算に基づき、最適触媒の設計を行い、『元素の理解に基づいた新しい触媒反応の開発』を目指す。