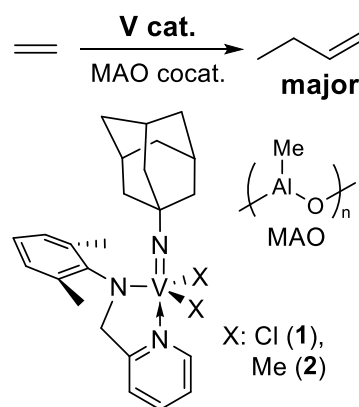


溶液XAFS手法を用いる分子触媒の活性サイト解析： バナジウム触媒によるエチレン二量化・重合

○永井 豪¹・大島真理¹・五十嵐 淳¹・堤 健¹・満留敬人²・野村琴広¹・山添誠司³

¹首都大院理工・²阪大院基礎工・³東大院理

近年、環境低負荷型の化学品合成プロセスの構築を可能とする高性能分子触媒の設計・創製に関する研究が重要・有用と認識されている。当研究Gでは一般的にオレフィンとの反応性が高いバナジウム触媒の特徴に注目し、錯体 (1) がAl助触媒存在下、エチレン二量化に高い触媒活性・選択性を示すことを報告した [1]。この反応機構を解析する目的で、活性種モデル錯体の合成と反応性や触媒溶液のESR・NMR測定を検討し、5価の錯体種が触媒反応に関与することを提唱した [2,3]。



実際の反応系中での触媒活性サイトの電子・構造情報に関する知見を得るために、SPring-8, BL01B1 で各種バナジウム種の溶液XAFS測定を検討した [3]。Figure 1の結果やEXAFSの解析結果より、触媒反応系では基本となる配位構造や酸化状態を保持し、5価のアルキルカチオン種が活性種として機能していることが明らかになった。本発表では、これらのバナジウム種の溶液XAFS測定の結果や関連触媒での最近の測定結果も併せて、本手法が分子触媒の活性サイト科学の電子・構造解析の研究に有用な手法となることを紹介したいと考えている。

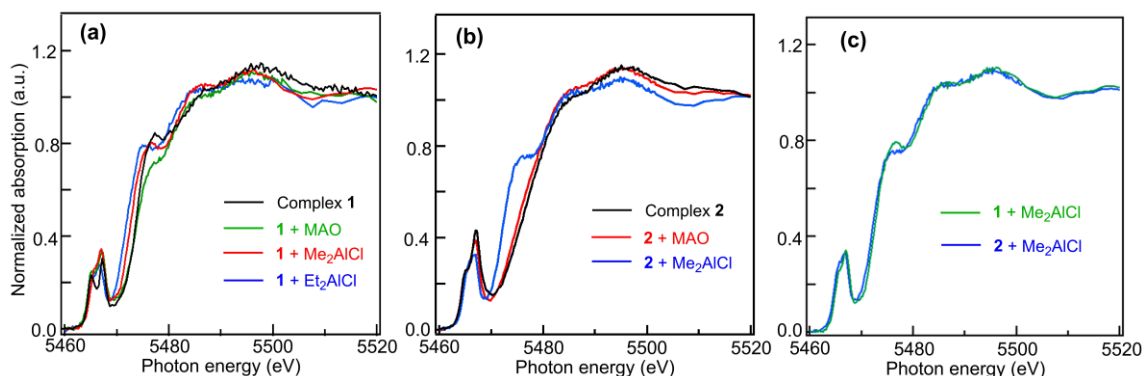


Figure 1. The solution-phase V K-edge XANES spectra (in toluene at 25 °C) for $\text{V}(\text{NAd})\text{Cl}_2(\text{L})$ (1), $\text{V}(\text{NAd})\text{Me}_2(\text{L})$ (2) [L = 2-(2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) $\text{NCH}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$] in the presence of Al cocatalyst.

[1] S. Zhang, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4960 (2010).

[2] A. Igarashi, S. Zhang, K. Nomura, *Organometallics*, **31**, 3575 (2012).

[3] K. Nomura, T. Mitsudome, A. Igarashi, G. Nagai, K. Tsutsumi, T. Ina, T. Omiya, H. Takaya, S. Yamazoe, submitted for publication (submitted revision).

Corresponding Author: K. Nomura : E-mail: ktnomura@tmu.ac.jp