

アルケン類のアルコキシカルボニル化反応における
ジルコニア担持パラジウム触媒の Pd K 吸収端 XAFS 測定
**Pd K-edge XAFS Measurements of Zirconia-supported
Palladium Catalysts for Alkoxy carbonylation of Alkenes**

村山 美乃^a, 白倉 那桜^a, 春口一騎^a, 本間 徹生^b, 徳永 信^a, 井上 玄^c
Haruno Murayama^a, Nao Shirakura^a, Kazuki Haruguchi^a, Tetsuo Honma^b,
Makoto Tokunaga^a, Gen Inoue^c

^a 九大院理, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c 昭和電工(株)

^a Graduate School of Sciences, Kyushu University, ^b JASRI, ^c Showa Denko K.K.

アルケン類のアルコキシカルボニル化反応における位置選択性の高い不均一系触媒として、ジルコニア担持パラジウム触媒を調製し、Pd K 吸収端 XAFS 測定により、そのクラスターサイズを解析した。XANES スペクトルからは Pd の化学状態は 0 価金属であることが示唆されたが、動径構造関数では、近接するパラジウム同士の Pd-Pd 配位だけでなく、Pd-O 配位も観測された。粒子径が非常に小さいため、担体の酸素とパラジウム間の結合も観測されたものと考えられた。担持量を 3 wt% および 5 wt% とした場合でも、構成原子数が数個の金属パラジウムクラスターを高分散に担持することができた。

キーワード： ジルコニア担持パラジウム触媒, Pd K edge XAFS, パラジウムクラスター, アルコキシカルボニル化反応

背景と研究目的：

アルコキシカルボニル化反応は、安価で入手が容易な一酸化炭素とアルコールを原料として、化成品を合成す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、一酸化炭素源に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みると、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。

本反応によるカルボン酸エステル合成では、生成物にイソ体とノルマル体の異性体があるため、用途に応じて選択性を制御する必要がある。そこで、まずイソ体を選択的に生成する均一系パラジウム触媒を設計し、その知見をもとに高活性および高再利用性な不均一系触媒の開発に向けた検討を重ねてきた。塩化パラジウムを均一系触媒として用い、トリアルキルホスフィンを中心とした種々のホスフィン配位子の添加効果を系統的に調査したところ、テトラフルオロホウ酸トリ-*t*-ブチルホスフィンと *p*-トルエンスルホン酸を用いた反応系が高いイソ選択性を示すことが明らかとなった。次に、この反応系を不均一系触媒とするため、ジルコニア担持パラジウム触媒を調製し、Pd K 吸収端 XAFS によって、その構造解析を行った。これまでに担持量が 1 wt% ではパラジウム原子が 3-4 個で構成されるクラスターが担持できることを報告している[1]。これと同様の調製法により、担持量を 3 wt%、5 wt% とした際のパラジウムクラスターサイズを調べた。

実験：

硝酸パラジウム水溶液を水酸化ジルコニウムに含浸した後、乾燥と 550°C での焼成により、ジルコニア担持パラジウム触媒(PdO/ZrO₂)を調製した。パラジウム担持量は、3 wt% および 5 wt% と

した。得られた PdO/ZrO₂ をオートクレーブ中で、テトラヒドロフランと水素(2 MPa)とともに 120°C で前処理し、Pd/ZrO₂ 触媒とした。

Pd K 吸収端 XAFS 測定は、ペレットに成形した Pd/ZrO₂ 触媒を BL14B2 の光路上にセットし、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 Pd K 吸収端 XANES スペクトル (Figure (a)) を比較すると、Pd/ZrO₂ 触媒では担持量によらず、エッジエネルギーが Pd foil とほぼ同じ位置に観測された。標準試料 PdO のエッジエネルギーは Pd foil や Pd/ZrO₂ 触媒よりも高エネルギー側に観測された。このことから、Pd/ZrO₂ 触媒の Pd 種は 0 価の金属に近い化学状態であると考えられる。

また、EXAFS 振動スペクトル (Figure (b)) と動径構造関数 (Figure (c)) より、Pd/ZrO₂ 触媒には Pd-O 配位に由来するピークと Pd-Pd 配位に由来するピークのみが、それぞれ 1–2 Å と 2–3 Å に観測された。しかし、標準試料の PdO に観測されている第二配位の Pd-Pd 配位に由来するピーク (2–3.8 Å) は、Pd/ZrO₂ 触媒にはみられなかった。

これらの結果は、同様の調製、前処理で作製した 1 wt% Pd/ZrO₂ 触媒 [1] と同じであり、パラジウム原子が数個で構成される金属クラスターがジルコニア上に高分散担持されたことを示している。

今後は、今回調製した Pd/ZrO₂ 触媒にホスフィン配位子 (テトラフルオロホウ酸トリ *t*-ブチルホスフィン、*p*-トルエンスルホン酸など) を添加した不均一系触媒反応を検討し、イソ体選択性の高い触媒の開発を進める予定である。

参考文献：

- [1] T. Ishida *et al.*, *ChemSusChem*, **9**, 3441 (2016).

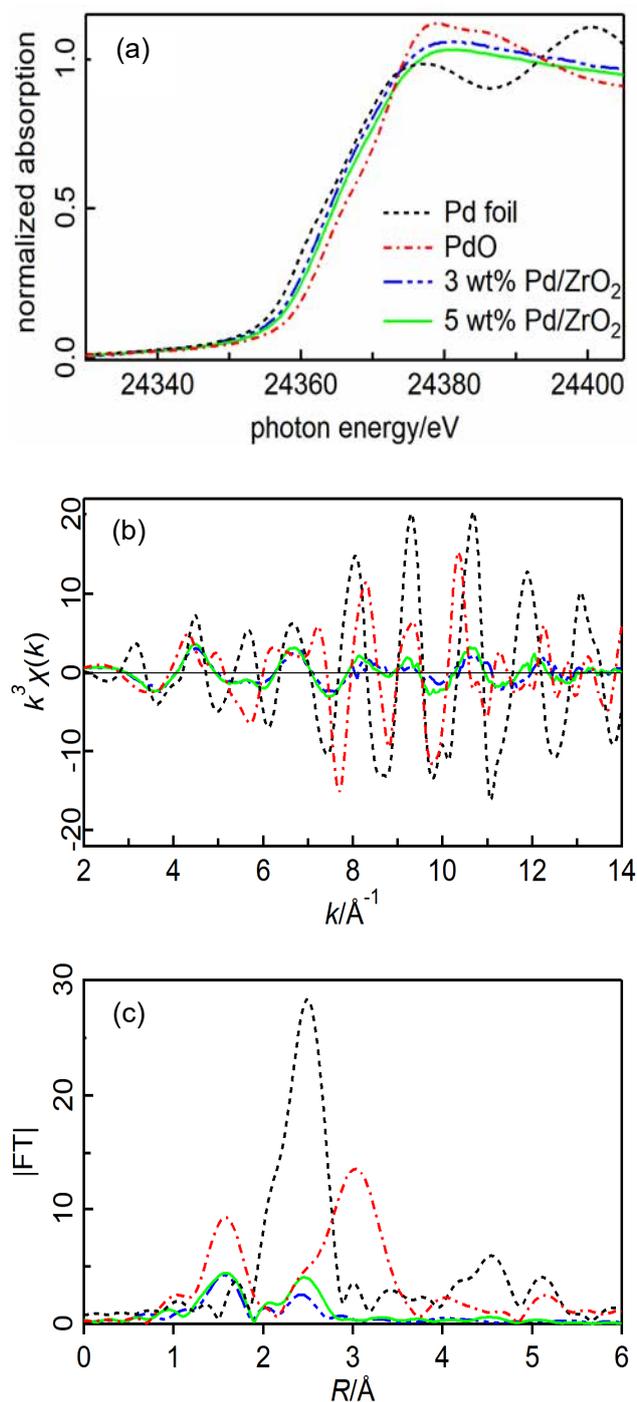


Figure (a) XANES spectra, (b) k^3 -weighted EXAFS oscillations, and (c) radial structure functions (RSFs) for Pd/ZrO₂ catalysts and reference materials ($3 \leq k \leq 13.0 \text{ \AA}^{-1}$ was used).