

「硫黄修飾金に担持した環境調和型パラジウム触媒SAPd」の 反応活性種解析II

Structural Analysis of Actual Active Species of Environmentally Benign Palladium Catalyst, Sulfur-modified Au-supported Pd, SAPd II

アルアミン モハンマド^a, 新井 聡史^b, 本間 徹生^c,
横山 真美^d, 石井 晃^d, 周東 智^a, 有澤 光弘^a
Mohammad Al-Amin^a, Satoshi Arai^b, Tetsuo Honma^c,
Mami Yokoyama^d, Akira Ishii^d, Satoshi Shuto^a, Mitsuhiro Arisawa^a

^a北海道大学大学院薬学研究院, ^b(株)フルヤ金属,
^c(公財)高輝度光科学研究センター, ^d鳥取大学大学院工学系研究科
^aHokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, ^bFuruya Metal Co. Ltd.,
^cJASRI, ^dTottori University Graduate School of Engineering

環境調和型Pd触媒SAPdの反応活性種を解析する為、SAPdを用いて鈴木-宮浦カップリング及びBuchwald-Hartwig反応を行ったときに生成する反応粗生成物のPd K-edgeについて吸収端近傍のXANES測定を行った。その結果、両生成物がほぼ同じPdを有していることを示す有用なデータを取得することが出来た。さらに、このPd種は「反応前のSAPd」及び「反応後のSAPd」と同じPd金属微粒子である事が確定した。実際の合成で使用されているAuメッシュ状試料についてもPd金属微粒子の存在が確認され、これまでの分析結果と整合した結果を得ることができた。

キーワード： 環境調和型触媒、XAFS

背景と研究目的：

地球温暖化を緩和する為、温室効果ガスの排出抑制を可能とする環境調和型製造技術が求められている。太陽電池材料、色素、医薬品の製造にPd触媒は幅広く使われているが、高活性で繰り返し使え、反応系内に漏洩するPd量の少ない固定化技術は開発されていない。筆者は半導体担持型Pd触媒の開発を行い、数々の成果をあげてきたがガリウム、ヒ素の有害物を含むことが問題であった [1]。最近、この問題を解決するPdの新しい耐熱性3R(リデュース、リユース、リサイクル)金薄膜固定化触媒、硫黄修飾金に担持したパラジウム(Sulfur-modified Au-supported Pd: SAPd、図1)の開発に成功した(化学工業日報、平成21年10月23日、記事として掲載)[2]。本新触媒の要は筆者が発見した**硫黄修飾金**であり、従来の均一系触媒・不均一系触媒の長所のみを掛け合わせた、全く新しい概念の触



図1. SAPdの製造方法、鈴木-宮浦カップリング反応

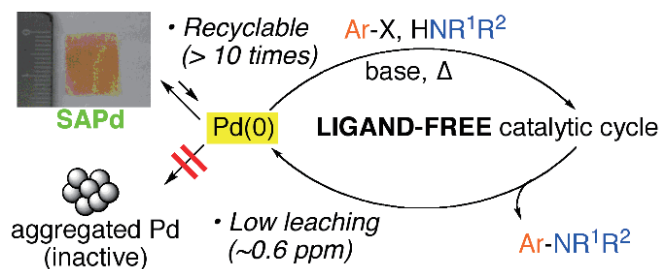


図2. SAPdを用いたBuchwald-Hartwig反応

媒である。即ち、各種化学実験の結果、SAPd は硫黄修飾金がパラジウムを強固に固定した不均一系触媒であり、鈴木-宮浦カップリングなどパラジウムクロスカップリング反応系中に高活性な均一系パラジウムを必要最小量放出することにより、優れた繰返し利用性(数十回以上)と文献史上最少量のパラジウム漏洩量(反応液中 1 ppm 以下)を兼備していることが明らかになった。また、筆者らは鈴木-宮浦カップリングにおける SAPd の反応機構、液層コンビナトリアルケミストリーへの応用についても明らかにしている [3]。SAPd を用いれば、炭素-窒素結合形成反応である Buchwald-Hartwig 反応もリガンドフリーで進行する(世界初の例、図 2)[4]。それ故、SAPd は産業界からも好評を得ているが、SAPd の構造及び反応活性種については未解明であり、更なる SAPd の発展(Pd 以外の触媒金属定着への応用、更に高活性な SAPd の創製)が困難な状況であった。本課題では SAPd を鍵化合物に据え、XAFS を用いて SAPd の反応活性種解析にアプローチする。

実験：

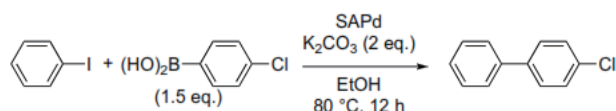


図 3. 鈴木-宮浦カップリング粗生成物

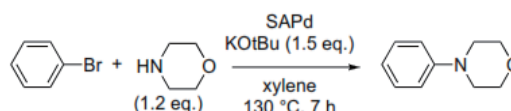


図 4. Buchwald-Hartwig 反応粗生成物

「SAPd を用いて作成した鈴木-宮浦カップリング粗生成物約 2 g (Pd 含有量=0.45 ppm、図 3)」と「SAPd を用いて作成した Buchwald-Hartwig 反応粗生成物約 2 g (Pd 含有量=2.75 ppm、図 4)」を特製ホルダー(図 5)に静置し、これらの Pd K-edge における吸収端近傍の X 線吸収スペクトル(XANES)の測定を産業利用 II ビームライン BL14B2 で実施した。分光結晶には Si(311)を用いた。Pd K-edge における SAPd の測定は、19 素子 Ge 半導体検出器を使用した蛍光法により行った(2.5° 傾、揺動有、スリットサイズ 5 mm)。



図 5. 特製試料ホルダー

結果および考察：

Pd K-edge 実験の結果、鈴木-宮浦カップリング、Buchwald-Hartwig 反応の何れに付した粗生成物も殆ど同じ Pd を有していることが分かった(図 6)。

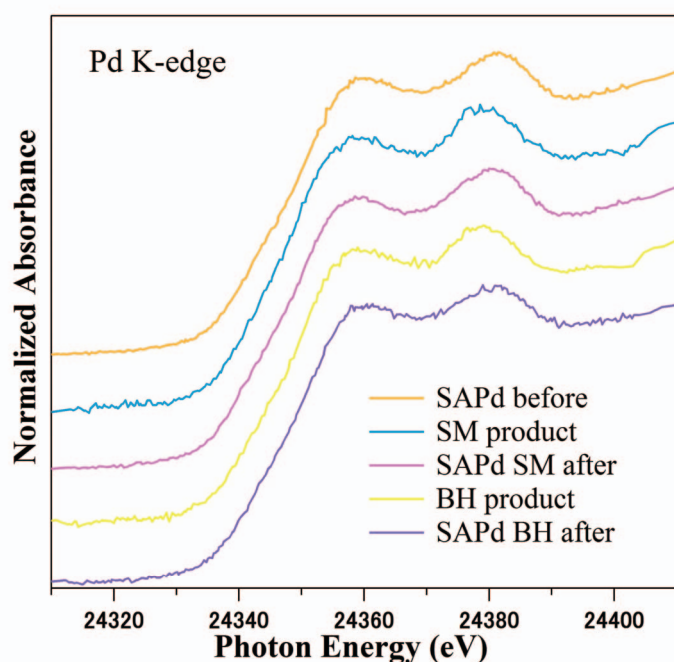


図 6. Pd クロスカップリング粗生成物及び SAPd の Pd K-edge XANES スペクトル

- SAPd before: 反応に付す前の SAPd
- SM product: 鈴木-宮浦カップリング粗生成物
- SAPd SM after: 鈴木-宮浦カップリングに付した後の SAPd
- BH product: Buchwald-Hartwig 反応粗生成物
- SAPd BH after: Buchwald-Hartwig 反応に付した後の SAPd

また、これらのスペクトルを前回 2011B1952 課題で測定したスペクトルと比較したところ、S/N 比の問題が解決されており、両生成物がほぼ同じ Pd を有していることを確定する有用なデータを取得することが出来た。さらに、これらのスペクトルを前々回 2011A1835 課題で測定した「反応に付す前の SAPd」及び「反応に付した後の SAPd」のスペクトルと比較したところ、全て殆ど同一である事が分かった。このことは、SAPd に担持された Pd 種(Pd 金属微粒子)が反応系中でも、反応後も変わらないことを意味しており、他の実験から示唆されている SAPd のリリース&キャッチ機構を支持するデータと言える(図2)。

一方、これまでは分析用にマイカ基板上に作成したSAPdを対象に分析を進めてきたが、今回のビームタイムでは実際の合成で使用されているAuメッシュ状試料についても分析を行い、これまでに蓄積してきたモデル試料に対する分析結果・SAPdの構造モデルの適用が可能かどうか評価を行った。分析の結果、メッシュ試料についてもPd金属微粒子の存在が確認され、これまでの分析結果と整合した結果を得ることができた(図7)。

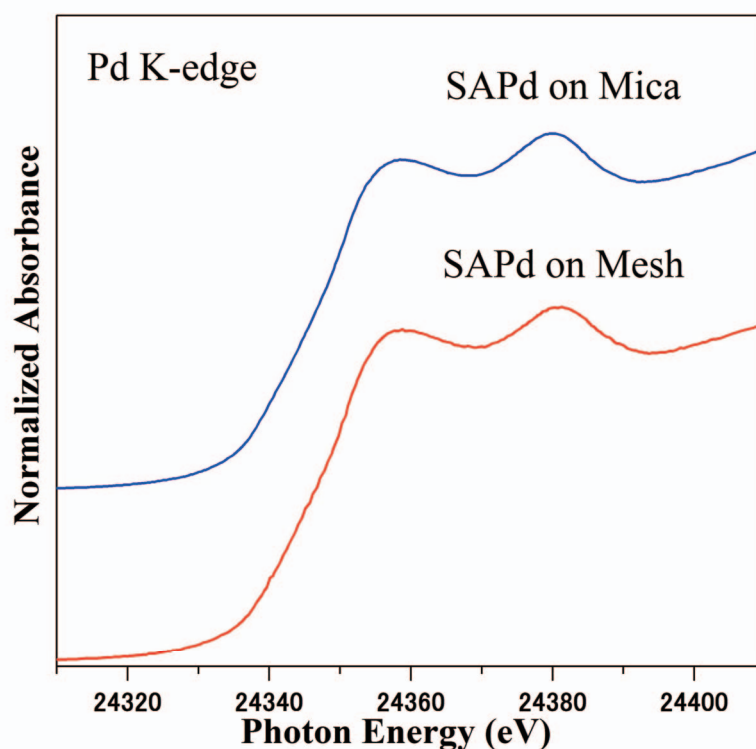


図7. Mica-Au 上 SAPd と mesh-Au 上 SAPd の Pd K-edge XANES スペクトル

今後の課題：

SAPd の触媒活性種が Pd 金属微粒子であることが分かり大きな進展をしているところであるが、SAPd の全体構造が未解明である。今後は、SAPd の構造解析を展開し、高活性 Pd 金属微粒子が SAPd 上に生成する機構について究明する。

参考文献：

- [1] M. Arisawa, M. Hamada, I. Takamiya, M. Shimoda, S. Tsukamoto, Y. Arakawa, A. Nishida, *Adv. Synth. Cat.* **348**, 1063 (2006). N. Hoshiya, N. Isomura, M. Shimoda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, K. Iizuka, S. Tsukamoto, S. Shuto, M. Airsawa, *ChemCatChem* **1**, 279 (2009). M. Shimoda, T. Konishi, K. Tateishi, T. Toujyou, S. Tsukamoto, N. Nishiwaki, M. Arisawa, N. Hoshiya, S. Shuto, N. Isomura, H. Yokota, Y. Furukawa, K. Iizuka, T. Ogiwara, Y. Isozaki, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, *J. Appl. Chem.* **108**, 024309 (2010).
- [2] N. Hoshiya, M. Shimoda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Shuto, M. Airsawa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7270 (2010).
- [3] N. Hoshiya, S. Shuto, M. Arisawa, *Adv. Synth. Cat.* **353**, 743 (2011).
- [4] M. Al-Amin, T. Honma, N. Hoshiya, S. Shuto, M. Arisawa, *Adv. Synth. Cat.* **354**, 1061-1068 (2012).