

「硫黄修飾金」及び「硫黄修飾金に担持した環境調和型
パラジウム触媒 SAPd」の構造解析
Structural Analysis of Environmentally Benign Palladium Catalyst,
Sulfur-modified Au-supported Pd, SAPd

アルアミン モハンマド^a, 佐藤 隆俊^a, 星谷 尚亨^b, 本間 徹生^c, 周東 智^a, 有澤 光弘^a
Mohammad Al-Amin^a, Takatoshi Sato^a, Naoyuki Hoshiya^b, Tetsuo Honma^c,
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
^aHokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, ^bFuruya Metal Co. Ltd., ^cJASRI

環境調和型 Pd 触媒 SAPd の Pd K-edge と Au L₃-edge について吸収端近傍の XANES 測定を行った。Pd K-edge 実験の結果、化学的反応性は類似しているものの Pd や S の担持量の異なる第 1 世代 SAPd と第 2 世代 SAPd が共にほぼ同じ Pd を有していることが分かった。さらに、SAPd の Au L₃-edge 実験の結果、SAPd 形成に関わっている Au は表面上の 1~数原子層であることがわかった。

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に、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、ヒ素の有害物を含有する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

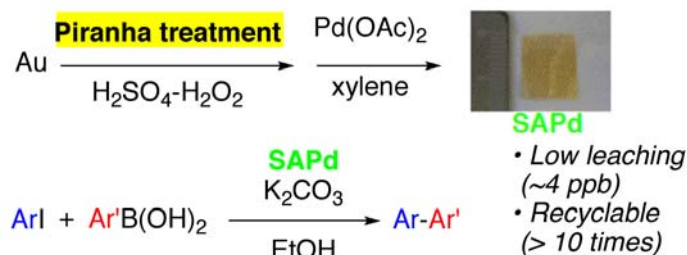


図 1. SAPd の製造方法

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、優れた繰り返し利用性(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]。それ故、SAPd は産業界からも好評を得ているが、硫黄修飾金と SAPd の構造は未解明であり、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。本課題では硫黄修飾金を鍵化合物に据え、XAFS を用いて SAPd の構造解析にアプローチする。また、筆者らは現在 SAPd の製造方法を 2 種(便宜上、本稿では第 1 世代 SAPd、第 2 世代 SAPd と呼ぶ。)有している。何れの SAPd も化学的反応性は同じものの、担持されている Pd や硫黄の量が異なっている。本課題ではこれら Pd の相同性についても明らかにする。

実験：

SAPdおよび標品のPd K-edgeとAu L₃-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。Au L₃-edgeにおけるSAPdの測定は、転換電子収量法により行った。標品は、両吸収端ともに透過法により測定を行った。

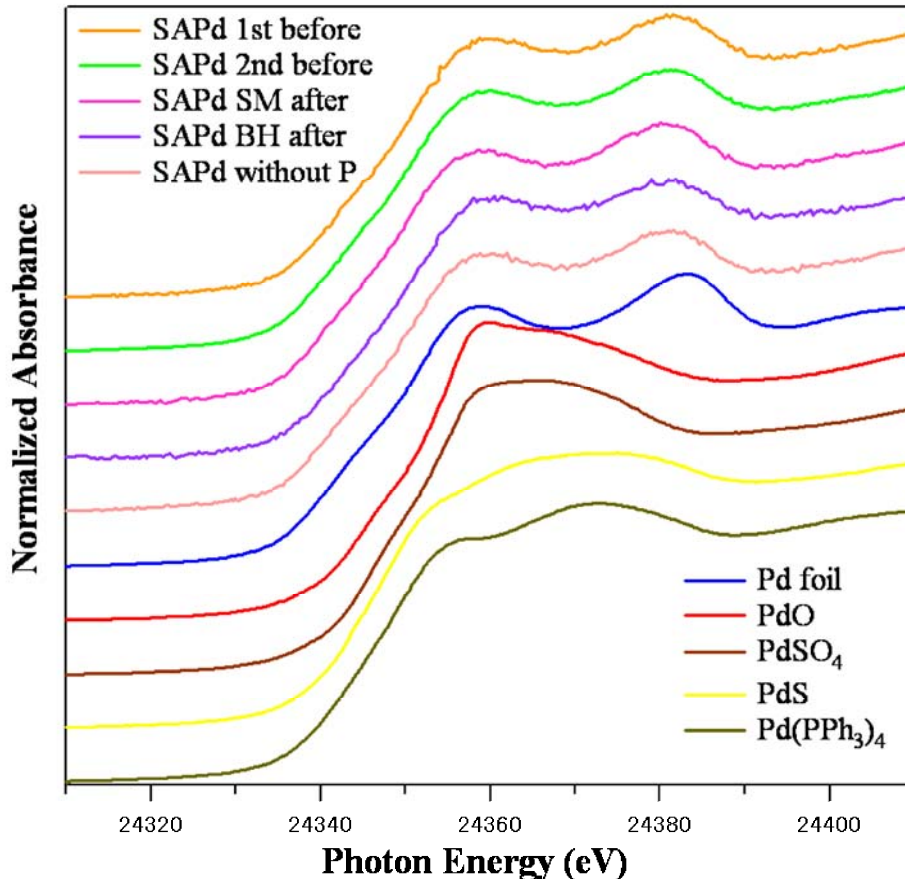


図2. Pd K-edge XANES スペクトル

まず、SAPdおよび標品のPd K-edgeについて吸収端近傍のXANES測定を行った。即ち、用いた試料は、第1世代SAPd(反応の使用する前のもの)、第2世代SAPd(反応に使用する前のもの)、鈴木—宮浦カップリングに10回使用したSAPd、Buchwald-Hartwig反応に10回使用したSAPd、ピラニア処理(濃硫酸と過酸化水素の混合液処理)をせずに作製した金基板に担持したパラジウムである。これらは全て板状であり、蛍光法を用いて測定した(2.5°傾、揺動有、スリットサイズ5 mm)。また、標品として、金属パラジウム(Pd、板状)、酸化パラジウム(PdO、粉末)、硫化パラジウム(PdS、粉末)、硫酸パラジウム(PdSO₄、粉末)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(Pd(PPh₃)₄、粉末)を採用し、透過法により測定した(図2)。

次に、SAPd及び標品のAu L₃-edgeについて吸収端近傍のXANES測定を行った。即ち、用いた試料は、Au on Mica、ピラニア処理済Au on Mica(第1世代)、ピラニア処理済Au on Mica(第2世代)である。これらは全て板状であり、転換電子収量法により測定した(5°傾、揺動有)また、標品として、金属金(Au、板状)、酸化金(Au₂O₃、粉末)、塩化金(AuCl、粉末)を用い、透過法により測定した(図3)。

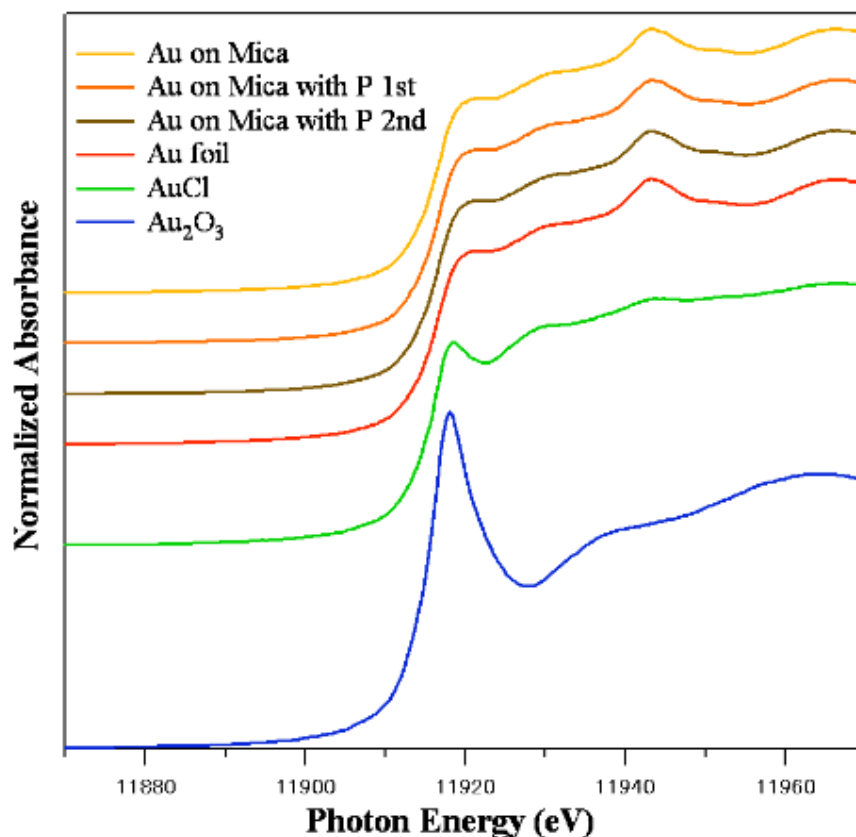


図 3. Au L₃-edge XANES スペクトル

結果および考察：

まず、図 2 に示した通り、SAPd および標品の Pd K-edge XANES スペクトルから、第 1 世代 SAPd も第 2 世代 SAPd も殆ど同じ Pd を有していることが分かった。

また、第 1 世代 SAPd を鈴木—宮浦カップリング、Buchwald-Hartwig 反応の何れに付した場合でも、反応後の SAPd は反応前の SAPd と殆ど同じ Pd を有していることも分かった。10 回繰り返し利用したにもかかわらず、殆ど変化がないことはこの先も繰り返し反応に使用できる事を示しており、SAPd の繰り返し利用性が 10 回程度に留まるものでないことが分かった。

更に、硫黄修飾してない金基板に直接 Pd を担持した場合でも上記 SAPd と同様のデータが得られた。本 Pd は Pd クロスカップリングに繰り返し付すと、徐々に収率が低下し、通常の SAPd よりも触媒活性に劣るものであるが、SAPd 作製時の硫黄修飾の意義、SAPd の構造を考察する上で重要な知見である。

次に、図 3 に SAPd および標品の Au L₃-edge XANES スペクトルを示した通り、SAPd 形成に関わっている Au は表面上の 1~数原子層であることがわかった。今後はより薄い金上に SAPd を作製したサンプルを調整することが望ましい。

今後の課題：

BL27SU(2011B)において SAPd の S K-edge および Pd L-edge について XAFS 実験を行い、第 1 世代 SAPd、第 2 世代 SAPd、反応使用後の SAPd の構造解析を遂行する。更に、SAPd を用いた Pd クロスカップリングにより得られる生成物中あるいは反応溶液中の Pd を解析し、反応活性種を解明する。

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. Arisawa, *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. Arisawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7270, (2010).
- [3] N. Hoshiya, S. Shuto, M. Arisawa, *Adv. Synth. Cat.*, **353**, 743, (2011).