

「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

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

アルアミン モハンマド<sup>a</sup>, 佐藤 隆俊<sup>a</sup>, 新井 聡史<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>, 周東 智<sup>a</sup>, 有澤 光弘<sup>a</sup>  
 Mohammad Al-Amin<sup>a</sup>, Takatoshi Sato<sup>a</sup>, Satoshi Arai<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>,  
 Satoshi Shuto<sup>a</sup>, Mitsuhiro Arisawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>北海道大学大学院薬学研究院, <sup>b</sup>(株)フルヤ金属, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Hokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, <sup>b</sup>Furuya Metal Co. Ltd., <sup>c</sup>JASRI

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 を有していることが分かった。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分かり、SAPd がリリース&キャッチ機構を有する事が XAFS 実験からも示唆された。

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]。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、

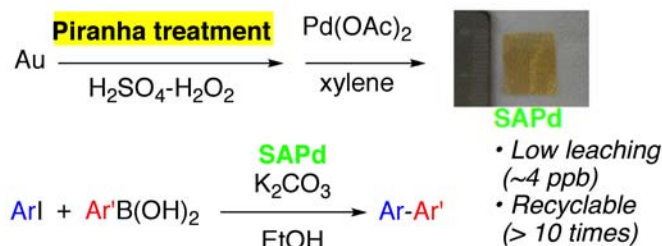


図 1. SAPd の製造方法、鈴木-宮浦カップリング

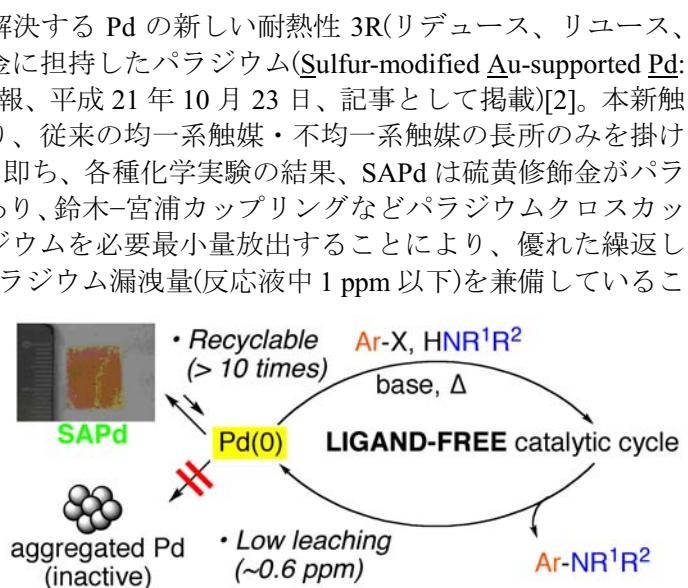


図 2. SAPd を用いた Buchwald-Hartwig 反応

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：**

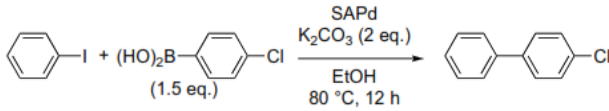


図 3. 鈴木-宮浦カップリング粗生成物

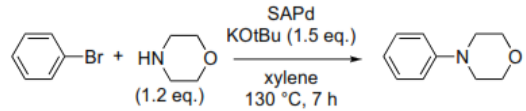


図 4. Buchwald-Hartwig 反応粗生成物

「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)。

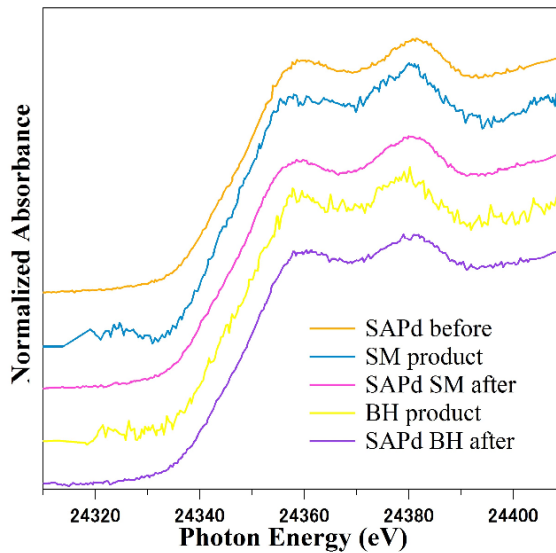


図 6. Pd クロスカップリング粗生成物及び SAPd の Pd K-edge XANES スペクトル

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 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、反応後で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&キャッチ機構を指示するデータと言える(図 2)。

#### 今後の課題：

Pd 低漏洩性は SAPd の優れた特徴ではあるが、生成物中の Pd 含有量が謹少である為(0.45 ppm と 2.75 ppm)、今回測定したデータは S/N 比が悪いという問題点を有している。誌上発表する為には、更にマシンタイムタイムを確保しデータを取り直す必要がある。

#### 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).
- [4] M. Al-Amin, T. Honma, N. Hoshiya, S. Shuto, M. Arisawa, *Adv. Synth. Cat.*, **354**, 1061-1068, (2012).