

課題番号：2007B1963

実施課題名：高反応選択性を発現する固体パラジウム触媒の構造解明

実験責任者所属機関及び氏名： 兵庫県立大学大学院物質理学研究科

杉村高志

使用ビームライン：BL14B2

実験結果：

1. 目的

本申請者らは選択性向上を目指して不斉固体触媒反応（図1）の研究を行ってきた中で不斉収率 92% という高選択的パラジウム触媒を見出した。この触媒は特定のパラジウム炭素を水素加温処理することにより調製できるが、その Pd 粒径は 1.5 ナノ以下と小さく、従来 5 ナノ以上の粒子を持つ触媒がよいとされてきた知見に合致しない。また、水素加温処理による触媒の変化や触媒の種類に適不適も、活性表面積測定や TEM 観測からは明らかにできなかった。そこで高選択的パラジウム触媒の特異性の原因を解明し、さらに選択性の高い触媒開発のための知見を得るために本研究を開始した。

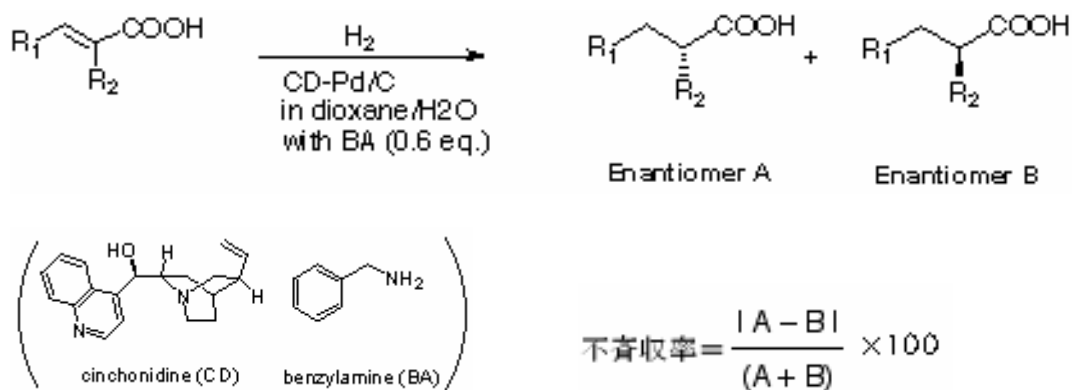


図1. 典型的な不斉固体触媒反応式と不斉収率の定義

2. 実験

測定は11月20日21日と12月9日10日の2回にわたって行った。まず1回目の測定では、測定サンプルには調整法の異なるパラジウム炭素 (Pd/C) に対して異なる前処理を行い、クイック XAFS 測定を行った。また、Pd 粒子形状の異なる

ると予想される Pd/Al₂O₃ についても測定を行った。水素処理、シンコニジン修飾、溶媒、CO 吸着の効果を見るため予備実験を除き 30 データを取得した。次に 2 回目の測定では、パラジウム金属とより結合の強い化合物としてチオール類を選び、各種触媒への吸着、分解を観測した。測定は処理直後から、計時変化を測定するとともに加熱処理も行った。計時変化を詳細に検討するため、ペルチエ素子加熱装置および攪拌装置を XAFS ステージに組み込みクイックの測定も行った。装置の外観を図 2 に示す。また、実際の触媒反応での基質や表面修飾剤の反応点への拡散を再現するため、分子サイズの異なる 4 種類のチオールを用いた。

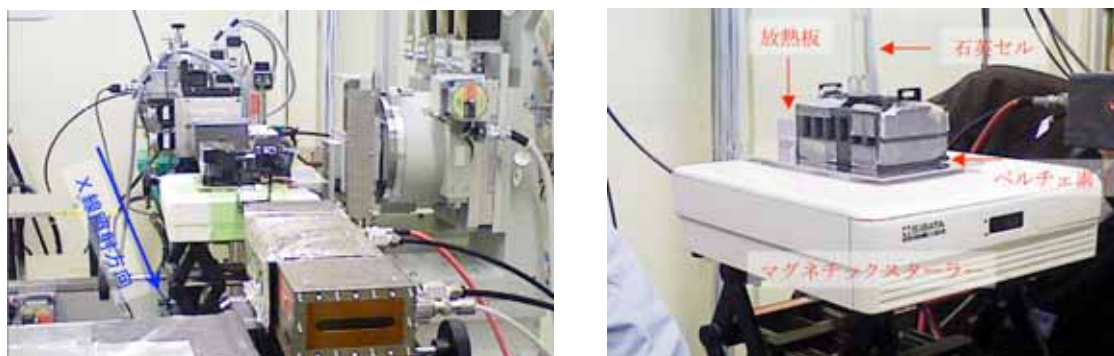


図 2 . ペルチエ素子加熱装置および攪拌装置を組み込んだ XAFS ステージ

3 . 結果

用いた触媒は活性や基質特異性、反応選択性が大きく異なるものであるが、いずれも非常に似た性質を示し、酸化度や粒状性、担持体の違いは水素気流下ではほとんど見分けが付かなくなることが分かった。また、期待していた Pd と吸着分子、担体などとの結合は観測されなかった。表 1 に最も高分散 (>85%) であり、表面状態の変化が XAFS に出やすいと考えられる 1%担持ユニフォーム型 Pd/C の結果を示す。配位数に若干の増減が見られるが顕著ではなく、さらなる詳細な検討が求められる。

表 1 . 処理条件による XAFS の違い

File Name	shell	N	R/nm	dE/eV	DW/10 ⁻³ nm	Rf/%	備考
Pd1%_wet200msQ	Pd-O	2.63	0.1993	-2.33	7.6	4.7	
	Pd-Pd	3.38	0.2782	0.78	6.9		
Pd1%-80-dioxane2_Q	Pd-Pd	7.33	0.2757	0.181	7.6	5.1	Pd-O 寄与 0.5 以下
Pd1%-80-dioxane_Q	Pd-Pd	6.88	0.2780	8.18	6.9	5.8	Pd-O 寄与 0.5 以下
Pd 1%-dioxane-none2_Q	Pd-O	2.46	0.1988	-2.61	7.0	3.3	FT 35-136nm-1
	Pd-Pd	2.99	0.2788	3.61	6.5		
Pd 1%-dioxane-none_Q	Pd-O	2.45	0.1985	-3.42	6.9	3.2	FT 35-130nm-1
	Pd-Pd	2.72	0.2785	2.38	6.1		
Pd 1%dry-dioxane2_Q	Pd-O	2.79	0.1985	-0.5	7.6	3.7	
	Pd-Pd	3.02	0.2776	2.17	6.9		
Pd 1% dry-none_200msQ	Pd-O	2.32	0.1998	0.35	6.6	3.2	
	Pd-Pd	3.17	0.2773	0.69	6.6		
Pd 1% pump-dioxane2_Q	Pd-O	2.53	0.2015	1.21	7.4	2.9	
	Pd-Pd	2.8	0.2779	-0.23	7.0		
Pd 1%pump-dioxane_Q	Pd-O	1.83	0.1991	1.14	6.1	3	
	Pd-Pd	3	0.2778	3.94	6.6		
Pd 1%pump-none_Q	Pd-O	2.77	0.1984	-2.65	7.5	5.7	
	Pd-Pd	3.21	0.2777	1.93	6.8		
	Pd-Pd	0.96	0.3063	1.09	6.9		
	Pd-Pd	1.44	0.3449	0.26	8.4		
	Pd-Pd	2.46	0.2777	-0.32	7.0		Pd metal
	Pd-Pd	0.8	0.3105	3.86	6.1		
	Pd-Pd	1.03	0.3475	1.04	7.6		
	Pd-Pd	2.3	0.2765	-3.52	7.5		
PdO	Pd-O	4	0.20176				標準物質
	Pd-Pd	4	0.303				
	Pd-Pd	8	0.34195				
Pd foil	Pd-Pd	12	0.277				標準物質

次に、チオールを用いた分子拡散性の違いに関する結果を示す。もっとも典型的な例として、図3aとbにメチルフェニルチオールを吸着したPd/Al₂O₃とPd/C触媒のEXAFSフーリエ変換スペクトルを示す。吸着と脱アルキルした2種類のPd S結合が明瞭に観察されており、また触媒間の違いもはっきり出ている。担体による分子拡散の抑制、パラジウム粒子のサイズと形状の違いを反映しているものと思われる。物性との関連を明らかにするためにはさらなるデータの集積が必要と思われる。

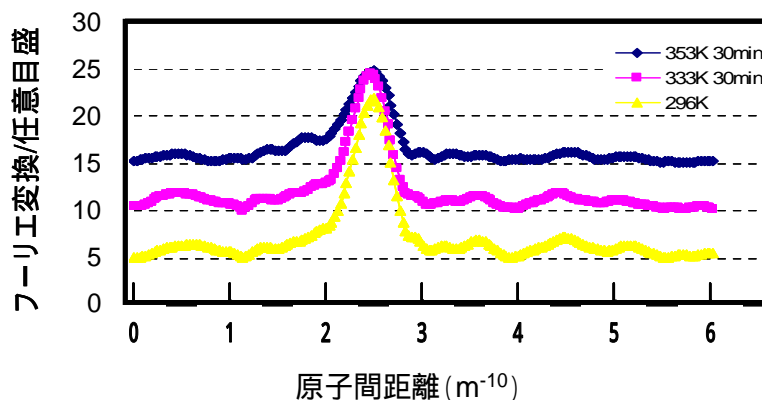


図3a チオールを吸着したPd/Al₂O₃触媒のPd K-edge EXAFSフーリエ変換スペクトル

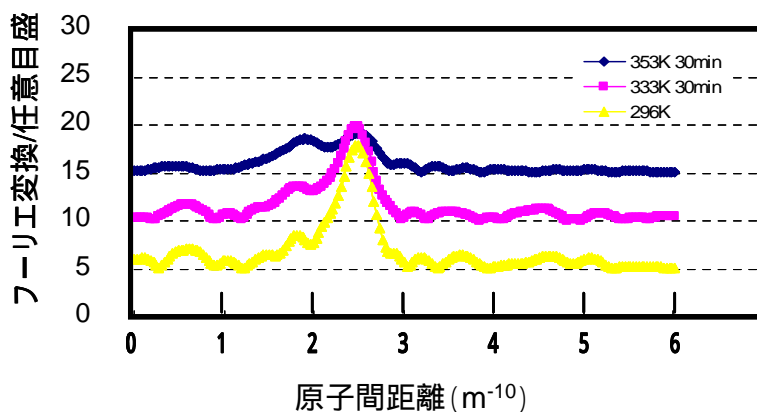


図3b チオールを吸着したPd/C触媒のPd K-edge EXAFSフーリエ変換スペクトル