

高反応選択性を発現する固体パラジウム触媒の創成と構造解明
 : 光学活性中間体合成のための実用不斉水素化触媒の開発
**Development and structural analysis of supported palladium
 catalysts for the achievement of high enantioselectivity**

杉村 高志^a, 金台燕^a, 久保田 岳志^b, 岡本 康昭^b, 本間徹生^c, 平山 明香^c
 Takashi Sugimura^a, Tae Yeon Kim^a, Takeshi Kubota^b, Yasuaki Okamoto^b,
 Tetsuo Honma^c, Sayaka Hirayama^c

^a兵庫県立大学大学院物質理学研究科, ^b島根大学総合理工学部,

^c財高輝度光科学研究センター

^aGraduate School of Material Science, University of Hyogo, ^bDepartment of Materials Science,
 Shimane University, ^cJapan Synchrotron Radiation Research Institute

現在, 高い選択性を有する不斉触媒として修飾剤を添加した担持 Pd 触媒が注目されている。しかし, 活性金属である Pd 粒子の側から不斉選択性の発現機構や担体効果を明らかにする試みはまだ多くはなされていない。本研究では不斉触媒の Pd K 端 XAFS を測定し, 還元処理による Pd 粒子の構造変化や修飾剤添加による表面 Pd 原子-修飾剤相互作用の観察について検討した。

キーワード: 不斉水素化, 固体触媒, Pd 触媒, 修飾剤

【背景と研究目的】

不斉水素化反応は医薬品等の合成において重要な反応である。図 1 に固体触媒を用いた場合の典型的な炭素-炭素二重結合の不斉水素化反応式と不斉収率の定義を示す[1-3]。我々のグループではシンコニジン (CND) で修飾したパラジウム/炭素触媒を用いると不斉収率 92% の高い不斉収率を与えることをこれまでに見出した。また, 高担持量のパラジウム/チタニアを用いても高い不斉収率が得られた。これらの触媒では修飾剤とパラジウム粒子表面との相互作用が不斉選択性の発現に大きく影響していると考えられるが, その詳細については明らかにされていない。そこで, 本研究では高分散の担持 Pd 触媒を用いて修飾剤-Pd 原子間の相互作用および修飾過程における Pd の状態変化について調べ, より高選択性をもつ触媒開発指針を明らかにすることを試みた。

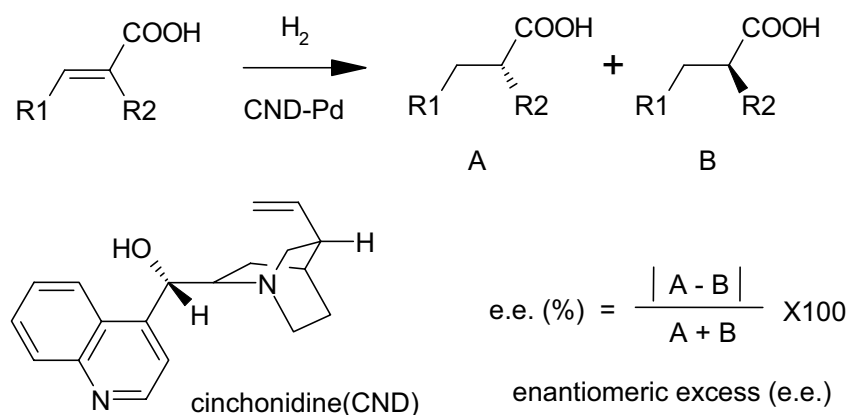


図 1. シンコニジン修飾 Pd 触媒による不斉水素化反応の例と鏡像異性体過剰率 e.e. の定義式。

【実験】

修飾剤の添加による状態変化の観察では、1wt%の Pd/SiO₂ 触媒を 473K で元処理した後に溶媒 (1,4-ジオキサン+H₂O) を加えて測定セルに封入し、Pd-K 端 XAFS 測定を行った。その後、測定セルにシンコニジン溶液を注入し、Pd の局所構造の時間変化を追跡した。修飾過程の観察の実験では、測定サンプルとしてパラジウム-活性炭触媒 (Pd/C) を用いて異なる前処理を行った。同様に試料の修飾剤添加前の Pd-K 端 XAFS 測定を行った後、添加剤であるメチルシンコニジン (Me-CND) を加え、加熱してその影響を調べた。いずれの実験においても XAFS の測定には Si(111) 分光結晶を用い、Quick-XAFS 測定モードにて行った。

【結果および考察】

修飾剤である CND と Pd 原子との相互作用を調べる目的で、CND 修飾前後での Pd の局所構造を EXAFS によって調べた。図 2 に 1wt%Pd/SiO₂ 触媒の CND 添加前後における Pd-K 端 EXAFS 振動とそのフーリエ変換を示す。修飾前のフーリエ変換には Pd-Pd 殻のピークしか現れず、Pd が金属微粒子を形成していることがわかる。しかし、修飾剤の添加 1 時間後、24 時間では修飾剤吸着にともなう Pd-N(C) のピークは現れず、Pd-Pd 殻にもほとんど変化はなかった。カーブフィットによる解析結果を表 1 に示す。いずれの試料でも Pd-Pd 配位数は約 9.5 であったことから、Pd 金属の平均粒子径は約 2.5nm であると推定された。修飾剤-Pd 相互作用を EXAFS によって観察するためにはさらに高分散な Pd 粒子をもつモデル触媒を用いる必要があると考えられる。

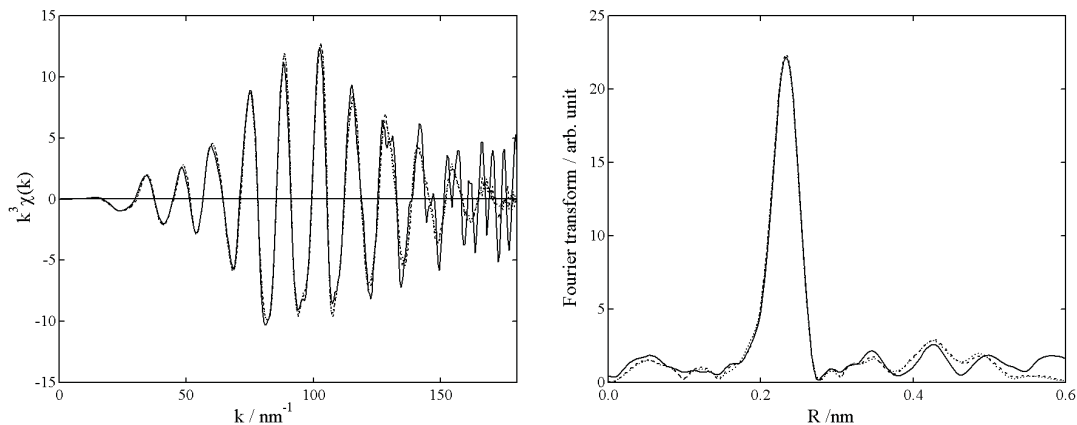


図 2. 1wt%Pd/SiO₂ 触媒の CND 添加前後における Pd-K 端 EXAFS 振動 (左) とそのフーリエ変換 (右)。点線 : CND 添加前, 破線 : CND 添加 1 時間後, 実線 : CND 添加 24 時間後。

表 1. Pd-K 端 EXAFS 解析結果から得られた CND 添加前後における 1wt%Pd/SiO₂ 触媒の構造パラメータ。

Catalysts	shell	N	R / nm	$\sigma/10^{-3}$ nm	$\Delta E/eV$	$R_f/\%$
反応前	Pd-Pd	9.9	0.2767	6.3	-2.6	0.07
CND 添加 1h	Pd-Pd	9.4	0.2770	6.2	-3.2	0.11
CND 添加 24h	Pd-Pd	9.6	0.2766	6.2	-2.5	0.06

Pd/C 触媒を用いて不斉水素化反応を行う場合、e.e. は室温排気により向上する現象が観察されたことから、真空排気およびその後の修飾剤添加により、Pd の局所構造がどのように変化するかを EXAFS によって検討した。図 3 に、触媒の予備処理なし (a) および予備真空排気あり (b) の Pd/C 触媒の Me-CND 添加前後における Pd-K 端 EXAFS フーリエ変換を示す。修飾剤添加前は予備処理によらずどちらの触媒でも Pd-O 殻と Pd-Pd 殻が観察され、酸化された Pd 粒子の存在が確認でき

る。この触媒に Me-CND を加えると、予備処理なしの場合には Pd-Pd 殻が成長し、Pd-O 殻が大きく減少したことから、修飾剤による Pd 粒子の還元が起こることがわかった。また、さらに試料を 60°C に加熱しても、Pd の粒子径はほとんど変化しなかった。一方、予備処理として真空排気を行った試料では、修飾剤添加しただけでは Pd 粒子の還元は起こらなかったが、60°C で加熱することにより Pd 粒子が還元された。これら試料の EXAFS のカーブフィットによる解析結果を表 2 に示す。予備真空排気ありでは室温で還元が進行していないことが確認できる。この触媒では触媒に吸着している水等が Pd の還元され易さや粒子径に影響を与えていると考えられる。

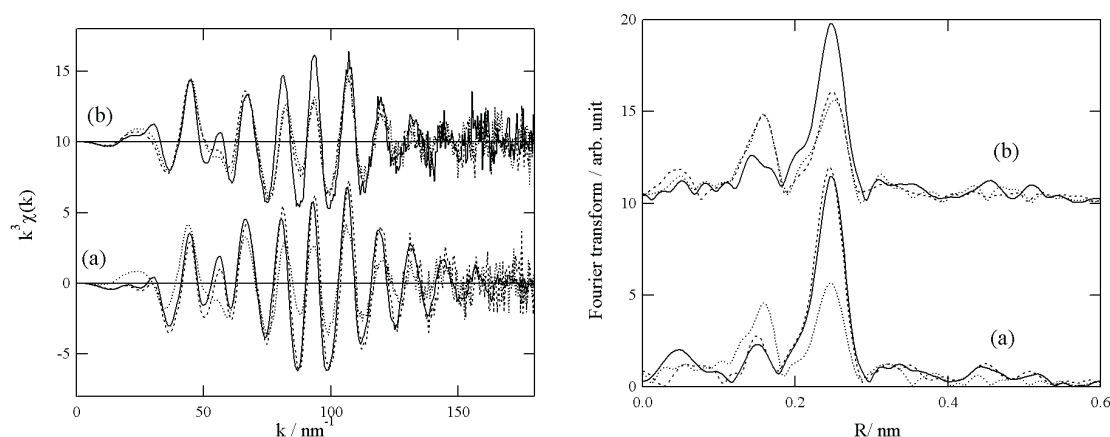


図 3. 5wt% Pd/C 触媒の Me-CND 添加前後における Pd-K 端 EXAFS 振動 (左) とそのフーリエ変換 (右)。(a) : 予備真空排気なし, (b) : 還元前予備真空排気あり。点線 : Me-CND 添加前, 破線 : Me-CND 添加, 実線 : 60°C 加熱。

表 2. Pd-K 端 EXAFS 解析結果から得られた Me-CND 添加前後における 5wt%Pd/C 触媒の構造パラメータ。

Catalysts	shell	N	R / nm	$\sigma/10^{-3}$ nm	$\Delta E/eV$	$R_f/\%$	
Pd/C wet	添加前	Pd-O	2.1	0.2002	-5.1	6.2	3.1
		Pd-Pd	3.7	0.2769	6.7	8.0	
	Me-CND	Pd-Pd	6.3	0.2767	7.0	7.3	0.8
	60°C	Pd-Pd	6.4	0.2784	6.8	7.4	0.6
Pd/C pump	添加前	Pd-O	2.3	0.2000	-1.8	6.3	3.3
		Pd-Pd	3.5	0.2767	9.2	7.8	
	Me-CND	Pd-O	2.4	0.1998	-3.4	6.4	3.5
		Pd-Pd	3.8	0.2768	7.8	7.9	
	60°C	Pd-Pd	6.8	0.2770	7.5	8.2	1.5

【今後の課題】

今回の実験では前処理条件による Pd の構造変化の違いが EXAFS によって調べることができたが、Pd 金属粒子上の Pd 原子-修飾剤の相互作用を直接とらえることはできなかった。より高分散な Pd 粒子をモデル触媒として用いるか、表面化学的手法によってこれらの問題を解決する必要があると考えられる。

【参考文献】

- [1] Y. Nitta, Topics Catal., 13 (2000) 179.
- [2] Y. Nitta, T. Kubota, Y. Okamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000) 2635.
- [3] Y. Nitta, J. Watanabe, T. Okuyama, T. Sugimura, J. Catal., 236 (2005) 164.