

ゼオライトを担体とした新規Pd触媒の官能基選択性発現メカニズム解明を目的としたゼオライト細孔内のPd分布の解析
Analysis of Pd distribution in the pore of Pd/zeolite catalyst for the clarification of the mechanism of chemoselectivity

前川智弘^a, 吉村昌寿^b, 鈴木弘康^b, 高橋徹^a, 門口泰也^a, 佐治木弘尚^a
Tomohiro Maegawa,^a Masatoshi Yoshimura,^b Hiroyasu Suzuka,^b Tohru Takahashi,^a
Yasunari Monguchi,^a Hironao Sajiki^a

^a岐阜薬科大学 創薬化学大講座 薬品化学研究室, ^bエヌ・イー ケムキャット(株)
^aGifu Pharmaceutical University and ^bN.E.Chemcat Corporation.

我々はこれまでにゼオライトの一種であるモレキュラーシーブを担体としたPd担持型ゼオライト触媒を開発している。本触媒は複数の還元性官能基間での選択的接触還元を可能とする。選択性の発現メカニズムを明らかとすべく、XRFやXPS、XRD等の構造解析を行ったが、すべてのPdの分布状態を明らかとすることはできなかった。そこで高輝度な放射光施設でのみ可能なXAFSを用いて全てのPdの存在位置と状態を確認すべくPd-K殻吸収端近傍のXAFS測定を行った。

キーワード： Pd、官能基選択的触媒、ゼオライト、モレキュラーシーブ、XAFS

【背景と研究目的】

近年、地球規模で広がる環境負荷を可能な限り低減するいわゆる「環境に優しい化学」を目指したグリーンケミストリーの取り組みが重要視されている。特に産業界では高い化学選択性（官能基、立体あるいは位置選択性）を有する触媒または触媒反応により、目的物の収率改善、廃棄物の減量あるいは工程の短縮が可能となる。

遷移金属触媒は、溶媒に溶解して使用する均一系触媒と、担体に金属を担持させ溶媒に懸濁させる不均一系触媒に大別され、さらに金属の種類、反応条件により反応性及び選択性が異なる。不均一系触媒は均一系触媒と比較すると、反応効率が低く、反応メカニズムの解明が困難であるなどの欠点を有しているが、反応混合物からの分離が容易で、再利用も可能であることから工業的適用性に優れている。

代表的な不均一系触媒であるパラジウム炭素（Pd/C）は穏和な接触還元条件下、二重結合や三重結合、ニトロ基などの水素添加に利用されている。さらに最近では炭素-炭素結合形成反応の触媒としての適用も見出されるなどその用途は拡大している。一方、高い接触還元活性を有するために、複数の還元性官能基が共存する基質では選択的還元が困難である。また、担体である活性炭は天然由来であり、ロットの違いによって反応性が異なる場合もある。

申請者らは工業的に広く使用されているゼオライトに着目し、ゼオライトを担体とした触媒の調製を計画した。ゼオライトは古くから固体酸触媒や溶媒の脱水剤として用いられている結晶性固体であり、ゼオライトの細孔径の違いにより形状選択性を示す。

今回調製したPd担持型ゼオライト触媒は、脱水剤としての用途を持つゼオライトの一種、モレキュラーシーブを担体として0価のPdを担持させた触媒であり、複数の還元性官能基間での選択的接触還元が可能である。本触媒は金属とモレキュラーシーブの組み合わせにより、双方の特長が相加あるいは相乗的に発現することが期待される。ファインケミカル合成をはじめとする有機

合成では多くの官能基が共存する化合物を基質として反応を行うため、必要な官能基だけを変換する手法は重要である。また、耐熱性を有するモレキュラーシーブは高温処理による触媒再生、繰り返し利用可能なことから、本触媒は工業的利用にも十分耐えうるものと予想され、産業界での高いニーズが期待される。

また、反応選択性発現のメカニズムが解明できれば、それを基に触媒の構造と選択性の相関を明らかにすることで、より合理的な触媒設計が可能となる。従って、触媒に新たな選択性を付与することができ、結果として医薬品をはじめとするファインケミカル合成などにおける工程数の短縮をはじめとする効率向上に貢献する新規触媒の開発が期待される。

これまでに接触還元反応における選択性発現のメカニズムを探るため、XRF や XPS、XRD 等の構造解析を行い、ゼオライト中の Pd 金属の分布、粒子径などの分析を行った。その結果、担持された Pd の一部については解析できたが、選択性発現のメカニズムに結びつく結果は得られず、残りの Pd がどのような状態でゼオライト内に分布しているのか不明なままであった。そこで高輝度放射光施設でのみ可能な XAFS を用いて全ての Pd の存在位置と状態を明らかとすることを目的として Pd-K 殻吸収端近傍の XAFS 測定を行った。

【実験】

触媒中の Pd 量が比較的多いことから、測定には透過法を採用した。BL14B2 において、Si(111)面を用い、Pd K 殻 (22.4 keV) の XAFS 測定を行った。試料は粉末状であり、ペレットに成型あるいはディスクセルに充填し、室温・大気圧下で測定した。

担体のモレキュラーシーブは市販の 3A、4A、5A、13X を使用し、Pd 担持量が 0.5%、1%、3%、5% の Pd 担持型モレキュラーシーブ触媒をそれぞれ調製した。試料はペレット状に成形し、ペレットに成形できなかったものに対してはディスクセルに詰めて測定を行った。データ解析には、REX2000 (株式会社リガク) を使用した。

【結果および考察】

5% Pd/MS5A、5% Pd/MS4A、5% Pd/MS3A、0.5% Pd/MS5A について Pd foil や PdO などのレファレンスサンプルのデータと比較したところ、Pd foil のデータに酷似しており、Pd foil の構造をベースにフィッティングを行うことで良好なフィッティング精度が得られ、ほとんどの Pd が Pd metal として存在していることが分かった (図 1)。

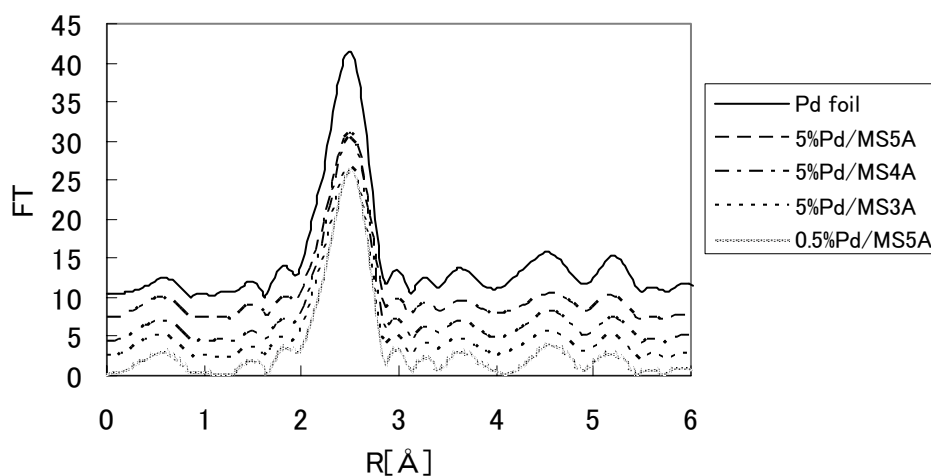


図1 各種Pd/MSのフーリエ変換後スペクトル

フィッティングによって得られた Pd 周りの配位数 (N) から Pd 粒子径を推算した。あくまで均一な Pd 粒子の存在を仮定したもので、精度の高いものではないが、いずれも N=10-11 という結果が得られ、この値は文献値¹⁾から 30Å に相当する。

また、これら Pd/MS 触媒の XANES 解析を行い、触媒中の Pd metal と 2 価の Pd の存在比を推定した。Pd metal と 2 価の Pd (PdO を使用) のスペクトルを用いてフィッティングを行ったところ、良好な結果が得られ、例えば代表的な官能基選択的触媒である 5% Pd/MS5A 触媒は 9%ほどの 2 価 Pd を含むことが明らかとなった。一方、5%Pd/MS13X においては、今回使用した調製法では 2 価の Pd はほとんど存在していないことがわかった。

以上の結果から、触媒中の Pd metal は平均値で 30Å の粒子径を有していることが分かったが、この値は通常の Pd/C 中の Pd metal の粒子径とほぼ同じであり、Pd 粒子自体の大きさで活性の違いが見られているのではないことがわかった。当初予想したゼオライトの細孔による選択性発現については、Pd 近傍に他原子の存在が確認できなかったことから、Pd が細孔内に存在しておらず、ゼオライトの分子ふるい作用によって選択性が発現した可能性は低いと考えられる。よって今回の官能基選択性は 30Å 程度の粒子径を持つ Pd metal とゼオライト骨格の空間的相互作用により発現したものと考えている。

【今後の課題】

今回の実験により、大部分の Pd の存在状態が明らかとなったが、選択性発現に結びつく直接的な証拠が得られていない。XANES の結果より、少量の 2 価 Pd が存在することが明らかとなったが、反応への関与などについては不明である。この 2 価 Pd が反応中に還元されて選択性に影響を与えている可能性も否定できないため、2 価 Pd の存在位置ならびに反応終了後の Pd 分布を測定していきたい。

また、今回の測定では Pd の平均的な存在状態が明らかとなったが、少量存在する他の Pd 種が選択性発現に影響を及ぼしている可能性もあることから、調製法などを変えながら吸着 Pd の状態を変化させて反応性の相関をとっていきたい。

【参考文献】

- 1) D. Guillelot, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, D. Bonnin, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8243.