

# 新しい環境調和型パラジウム触媒「SAPd」の パラジウムナノクラスター担持機構の解明 Structural Analysis of Environmentally Benign Recyclable Palladium Nanocluster Catalyst, Sulfur-modified Au-supported Pd, SAPd

アルアミン モハンマド<sup>a</sup>, 新井 聡史<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>, 為則 雄祐<sup>c</sup>,  
横山 真美<sup>d</sup>, 石井 晃<sup>d</sup>, 周東 智<sup>a</sup>, 有澤 光弘<sup>a</sup>  
Mohammad Al-Amin<sup>a</sup>, Satoshi Arai<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>, Yusuke Tamenori<sup>c</sup>,  
Mami Yokoyama<sup>d</sup>, Akira Ishii<sup>d</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>d</sup>鳥取大学大学院工学系研究科  
<sup>a</sup>Hokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, <sup>b</sup>Furuya Metal Co. Ltd.,  
<sup>c</sup>JASRI, <sup>d</sup>Tottori University Graduate School of Engineering

環境調和型Pd触媒SAPdの反応活性種はPdナノクラスターであるが、このPdナノクラスターを効率良く保持しているのはSAPd中の硫酸イオンであることがこれまでの研究結果から判明している。今回、本硫酸イオンに関する更なる情報収集を行うべく、XAFSを用いた元素分析実験を行った結果、硫酸イオンは炭素に直結しており、有機硫酸であることが明らかになった。

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, 2]。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)金薄膜固定化触媒として、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)[3]。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1ppm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



図1. SAPdの製造方法、鈴木-宮浦カップリング反応

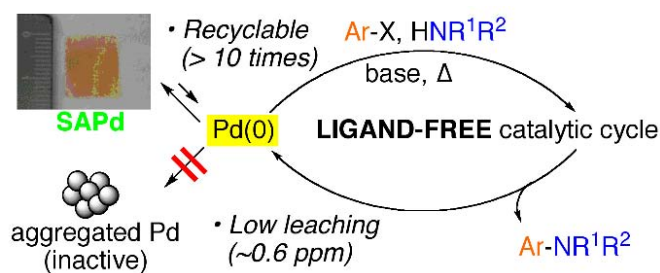


図2. SAPdを用いたBuchwald-Hartwig反応

つ、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1ppm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[4]。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)[5]。それ故、SAPd は産業界からも好評を得ているが、SAPd の触媒活性種である Pd ナノパーティクル担持機構については未解明であり、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。既に 2012A1621 課題において、製造方法や触媒活性が若干異なる SAPd、化学反応に付した後の SAPd の O-K 殻について XAFS 実験を行ったところであるが、酸素側から決定的な情報を得ることは出来なかった。そこで、本課題では、多様な XAFS を用いて SAPd の Pd ナノパーティクル担持機構解析にアプローチする。

#### 実験：

BL27SU において、SAPd の蛍光 X 線分析(XRF)ならびに X 線吸収分析(XANES)を実施した。8 の字アンジュレタから放射される軟 X 線は、回折格子型分光器を用いて単色化した後、試料に照射した。XRF 分析は、X 線窓としてポリイミド膜を搭載した、軟 X 線用シリコンドリフト検出器(SDD)を用いて実施した。回折格子型分光器で利用できる最も高エネルギー軟 X 線(2.2 keV)を照射し、SAPd 中に含まれる微量元素の元素分析を行った。今回の測定では定量分析は行わず、試料中に含まれる微量な不純物の定性評価のみを行った。BL27SU における本検出器を用いた蛍光 X 線分析の検出感度は $\sim 10\text{ppm}$ 程度である。また、XANES 分析は全電子収量法にて行った。板状試料はアルミニウム製試料ホルダ上にネジによって固定し、また、粉末状試料はペレットを作製し、同じ試料ホルダ上に導電性両面テープを用いて固定した。いずれの試料も真空( $\sim 10^{-4}\text{Pa}$ )環境下の測定容器内に導入し、測定・分析を行った。

#### 結果および考察：

環境調和型 Pd 触媒 SAPd の反応活性種は Pd ナノクラスターであるが、この Pd ナノクラスターを効率良く保持しているのは SAPd 中の硫酸イオンであることがこれまでの研究結果(2011B1761、2012A1621)から判明していることをうけ、本硫酸イオンのカウンターカチオンを探索した。SAPd に対して蛍光 X 線分析による元素分析を行ったところ、酸素以外では、炭素が多量に含まれていることが明らかとなったため、炭素の吸収端において X 線吸収分光分析を行い、その化学状態を調査した。

図 3 に SAPd(赤色)、標準試料(黒色)の C-K 殻の XAFS スペクトルを示す。285eV 付近にみられる特徴的なピークは、芳香環を持つ分子に特有な  $\pi^*$ 励起に起因するピークであることが知られている。この結果から、SAPd 中の炭素は、芳香環の形態で多量に含まれていることが分かる。この解釈の妥当性を検証するため、標準試料としてパリレン<sup>®</sup>N(キシレンポリマー)の吸収スペクトルを測定した。パリレンは、SAPd の合成過程で使用される *o*-キシレンの重合体である。SAPd に芳香環の形態で炭素が取り込まれている場合、原材料であるキシレンと構造的に強い関連を持つことが予想される。SAPd ならびにパリレンの吸収スペクトルを比較したところ、ともに 285eV 付近に強い  $\pi^*$ 励起を示すとともに、全体として類似したスペクトル構造を示したことから、SAPd 中の炭素は、主として *o*-キシレンの重合体(パリレン)に類似の高分子であると予想される。また、288 $\sim$ 290eV の領域のスペクトル構造には、SAPd とパリレンの間で違いが見られることから、*o*-キシレン重合体に加えて、他の形態を持つ炭素も混在していると考えられる。候補として、同様に SAPd の合成過程で使用される酢酸パラジウムの吸収スペクトルを測定した。酢酸パラジウムは、288eV 付近にカルボニル基の  $\pi^*$ 励起に帰属される強い吸収を示す。パリレンの吸収構造に加えて、カルボニル基の  $\pi^*$ 励起を考慮することで SAPd のスペクトル構造をほぼ説明可能であることから、SAPd 中のカウンターカチオンは、合成で使用した原材料である *o*-キシレンならびに酢酸が重合したものである可能性が高いとの結論を得た。なお、パリレンの  $\pi^*$ に見られる分裂が SAPd では不明瞭となっている。この結果は、純粋な *o*-キシレンの重合体であるパリレンと比較して、SAPd 中に存在する高分子は形・配向ともに不規則な形状をとっていることが予想され、そのためにスペクトルの微細構造がなままっているのではないかと予想される。

今回の分析により、SAPd 中のカウンターカチオンに関する大よそのモデル(図 4)を構築することができた。

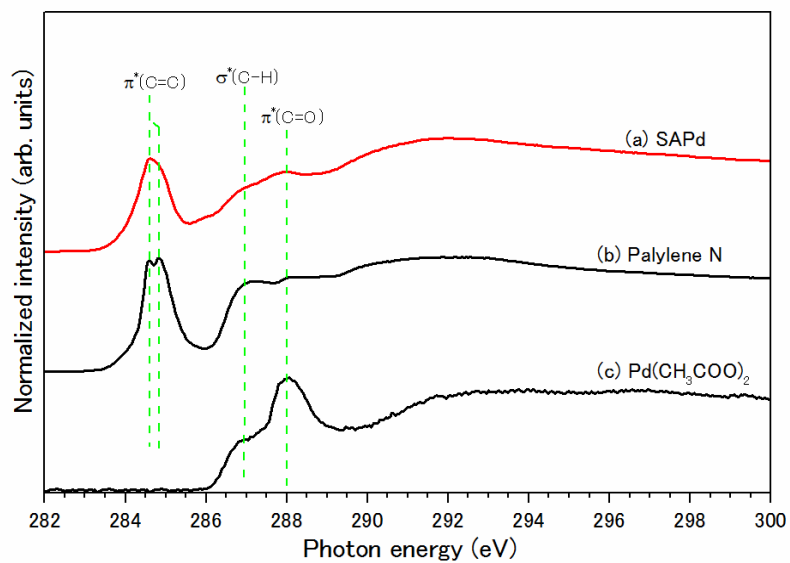


図3. SAPd などの C-K 殻 XAFS スペクトル

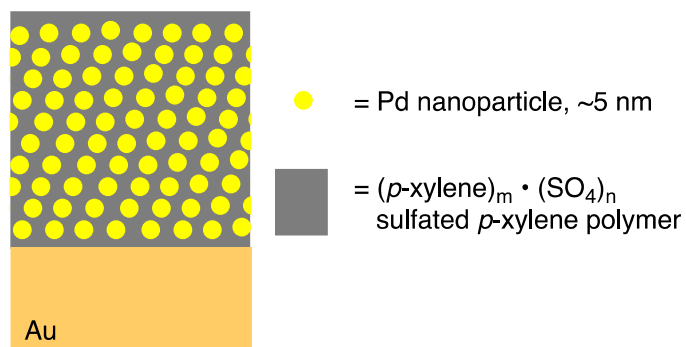


図4. SAPd の提唱モデル

参考文献：

- [1] M. Ariswa, et al., *Adv. Synth. Cat.* **348**, 1063 (2006).
- [2] N. Hoshiya, et al., *ChemCatChem* **1**, 279 (2009).
- [3] N. Hoshiya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7270 (2010).
- [4] N. Hoshiya, et al., *Adv. Synth. Cat.* **353**, 743 (2011).
- [5] M. Al-Amin, et al., *Adv. Synth. Cat.* **354**, 1061-1068 (2012).