

ゼオライトに担持した原子状パラジウム触媒の XAFS による構造解析 Structural Analysis of Atomic-Pd Loaded on Zeolites by XAFS

奥村 和
Kazu Okumura

鳥取大学
Tottori University

o-キシレンを溶媒とし、6%水素をバブリングしながら反応することにより、Pd(NH₃)₄Cl₂/USY 触媒が鈴木・宮浦カップリング反応に対して、極めて高い活性を示すことを見出した。Pd-K および L₃-edge XAFS により、*o*-キシレン中で水素バブリングすることで、正電荷を帯びた原子状の金属 Pd が形成することが分かった。USY に存在する骨格外アルミニウムに強められたブレンステッド酸点の量と構造および触媒活性に相関性が見られたことから、USY に存在する強い酸点が原子状 Pd を安定化するために、Pd/USY が高活性を発現したものと考えられた。

Suzuki-Miyaura coupling reaction was performed over the Pd/USY catalyst. We found that the Pd/USY exhibited extremely high activity when bubbling with 6% H₂ were applied to the reaction before and during reactions. Pd-K and L₃ edge XAFS analysis revealed the formation of atomic Pd with cationic character in *o*-xylene. Furthermore, catalytic activity of Pd/USY prepared under different steaming conditions was correlated with the strong Brønsted acid sites arisen from extra-framework Al, which was characterized by the peak appeared at 3598 cm⁻¹ in IR spectra. Based on these data, atomic Pd anchored on the strong Brønsted acid site of USY zeolite was ascribed to the active species.

背景と研究目的： 鈴木・宮浦反応や Heck 反応に代表されるクロスカップリング反応は有機 EL 素子、液晶や医薬品の原料といった機能性材料を合成するうえで重要な反応であり、これらの反応に対して pincer 型などのフォスフィン配位子を有する数多くの均一系 Pd 錯体触媒が開発されている。しかし Pd 錯体では、配位子の合成過程が必要であり、生成物からの Pd の分離が困難であるという問題がある。一方、担持 Pd 触媒に関する研究もなされているが、調製や分離が容易である反面、均一系触媒にくらべ、一般的には低活性である。その大きな要因は、Pd の分散度が低く構造が不均一であるためであろう。しかし最適な担体や溶媒を選択し、活性点の構造および電子状態を精密に制御することができれば、Pd の機能を最大限に発揮させ、高活性が得られるものと期待できる。USY ゼオライトは直径 1.3 nm のスーパーケージを有し、その空間はいわばナノサイズのフラスコとみなすことができる。また USY には骨格外アルミニウムに起因する強酸点を有しており、USY を調製する際のスチーミングの条件を変えることで、その酸性質をチューニングすることが可能である。これまで我々は Pd/USY を触媒とし

て反応前に室温で反応溶液中に水素をバブリングすることにより、鈴木・宮浦反応が著しく向上することを報告した。本研究では、*o*-キシレン中で水素をバブリングすることにより形成される USY 中での活性 Pd 種のキャラクタリゼーションを XAFS 法によりおこない、USY ゼオライトの細孔内に形成される Pd の構造と触媒活性との相関性を調べることを目的とした。

実験： NH₄-Y(HSZ-320NAA, Si/Al₂ = 5.5)を窒素で希釈した 18%H₂O によりスチーミングして調製した USY を Pd の担体として使用した。調製した USY は一旦 NH₄型とし、573 K で焼成したのち、Pd(NH₃)₄Cl₂ を原料とし、室温でのイオン交換法によって Pd を USY に導入した。Pd 担持量は 0.4 wt%である。Pd K-edge EXAFS は SPring-8 BL01B1、Pd L₃-edge XANES は立命館大学 SR センターBL10 において測定した。

結果、および、考察： Fig. 1 に Pd/USY を触媒とした、プロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応での経時変化を示した。6%水素をバブリングしながら反応を行ったところ、30 分でプロモベンゼンの転化率が 88%に達し、1.5 時間で反応は終了した()。

反応終了時の TON は 13,000,000 に達し、Pd/USY が短時間で顕著な活性を示すことを見出した。一方、水素をバブリングしない場合には TON = 30,000 であり、水素バブリングした場合に比べ活性が非常に低かった()。

Pd/USY 触媒の Pd-K edge EXAFS フーリエ変換スペクトルを Fig. 2(a)に示した。調製直後の試料のスペクトルは Pd(NH₃)₄Cl₂ と一致した。Pd/USY に室温で 6%水素を流通させると、金属 Pd-Pd のピークが 0.25 nm に現れており、約 13 核の Pd クラスタが形成された。一方、*o*-キシレン中で 110 において 6% 水素をバブリングした試料では、Pd-N や Pd-Pd に帰属されるピークは現れず、USY ゼオライトの格子の Pd-O_f および Pd-Al_f に帰属される小さなピークが観測された。この結果から、USY の細孔内で原子状に分散した Pd 種が形成しているものと考えられる。この原子状 Pd はキシレンに浸漬した状態では空気中でも安定であり、原子状 Pd の *o*-キシレンによる安定化効果が認められた。Pd/USY、及び 0, 2, 4 価の標準試料の Pd-L₃ edge XANES を Fig. 2(b) に示す。キシレン中で水素をバブリングした Pd/USY のスペクトルは Pd foil と類似していたが、ホワイトラインの強度はやや強く、高エネルギー側にシフトしていた。XANES の強度から Pd の価数は約+0.3 価であると見積もられ、USY の細孔内で形成された原子状 Pd が、わずかにプラスのチャージを帯びていることがわかった。以上の結果と酸性質に関する検討の知見から、Fig.3 のような構造の原子状 Pd が鈴木・宮浦反応に対する高活性種であると考えられる。

今後の課題： Pd/USY 触媒が鈴木・宮浦反応に対して高活性を発現するには、*o*-キシレンを溶媒として用いることが必須である。本実験で得られた成果と *o*-キシレン、Pd、USY 構造を含めた計算化学を利用したモデリングにより、詳細な活性点の成因や構造がさらに明確になるであろう。

論文発表状況・特許状況

- [1] Kazu Okumura, Takuya Tomiyama, Shizuyo Okuda, Hiroyuki Yoshida, Miki Niwa, submitted.
- [2] 奥村和・富山卓哉・丹羽幹, 触媒 52 (2010), 110.
- [3] 奥村和: "触媒調製ハンドブック, Pd/USY", エヌ・ティー・エス, 東京, 2010.
- [4] 奥村和・富山卓哉・丹羽幹, 第 105 回触媒討論会 (口頭発表).
- [5] 奥村 和, 丹羽 幹, 松井公佑, 圓見佳謙, 富山卓哉, 奥田静代, PCT/JP2010/52739, ゼオライト-パラジウム複合体, その複合体を含む触

媒, およびその触媒を用いるカップリング化合物の製造方法

参考文献

- 1) Kazu Okumura, Hirotsuke Matsui, Takuya Tomiyama, Takashi Sanada, Tetsuo Honma, Sayaka Hirayama and Miki Niwa, ChemPhysChem 10 (2009), 3265.

キーワード

- ・鈴木・宮浦カップリング反応
- ハロゲン化アリアルとフェニルボロン酸誘導体をクロスカップリングさせ、ビフェニル誘導体を得る反応。
- ・USY ゼオライト
- 超安定化 Y 型ゼオライトの略称。Y 型ゼオライトをスチーミングなどにより脱アルミさせ、構造を安定化させたゼオライト。強酸点を有し、主に石油の分解に用いられている。

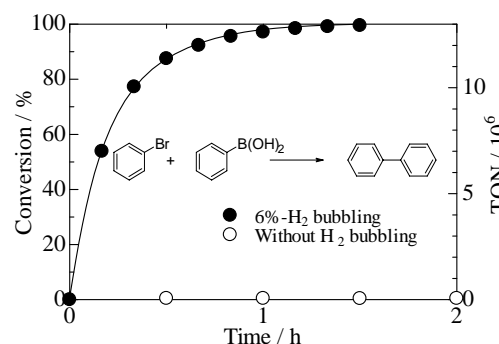


Fig. 1. Time course change in the conversion of bromobenzene over 0.4 wt%-Pd/USY with or without 6%-H₂ bubbling. USY was prepared by steaming of NH₄-Y at 823 K for 10 h with 18%H₂O.

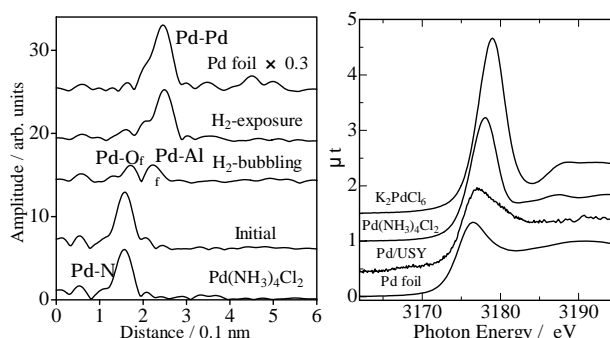


Fig. 2 (a) Pd-K edge EXAFS Fourier transforms of Pd/USY, (b) Pd-L₃ edge XANES of Pd/USY treated with bubbling-H₂ in *o*-xylene at 383 K and reference samples.

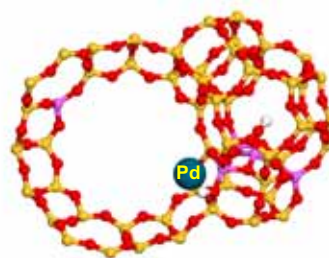


Fig. 3. Proposed model structure of the atomic Pd anchored on the strong Brønsted site of USY zeolite.