

「硫黄修飾金」及び「硫黄修飾金に担持した環境調和型パラジウム触媒 SAPd」の構造解析

Structural Analysis of Environmentally Benign Palladium Catalyst, Sulfur-modified Au-supported Pd, SAPd

アルアミン モハンマド^a, 佐藤 隆俊^a, 新井 聡史^b,
 為則 雄祐^c, 本間 徹生^c, 周東 智^a, 有澤 光弘^a
 Mohammad Al-Amin^a, Takatoshi Sato^a, Satoshi Arai^b,
 Yusuke Tamemori^c, Tetsuo Honma^c, Satoshi Shuto^a, Mitsuhiro Arisawa^a

^a北海道大学大学院薬学研究院, ^b(株)フルヤ金属, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aHokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, ^bFuruya Metal Co. Ltd., ^cJASRI

環境調和型 Pd 触媒 SAPd の S K-edge, Pd L-edge と Au M-edge において軟 X 線 XANES 測定を行い、特に SAPd の触媒担持機構の要であると考えられる、硫黄の化学状態分析を実施した。S K-edge 実験の結果、化学的反応性は類似しているものの Pd や S の担持量の異なる第 1 世代 SAPd と第 2 世代 SAPd が共にほぼ同じ S を有しており、これらは硫酸イオンであることが分かった。さらに、SAPd の Pd M-edge 実験の結果は、バルク構造を有する Pd と一致したことから、Pd 微粒子の形態を持ち、これまでに実施した硬 X 線 XAFS 分析結果と整合することが確認された。

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]。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、ピラニア処理(H₂SO₄-H₂O₂ 処理)して得られる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)[2]。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 1 ppm 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[3]。更に、SAPd は炭素-窒素結合形成反応である Buchwald-Hartwig 反応もリガンドフリーで触媒として機能する(世界初の例)[4]。それ故、SAPd は産業界からも好評を得ているが、硫黄修飾金と SAPd の構造は未解明であり、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。本課題では硫黄修飾金を鍵化合物に据え、XAFS を用いて SAPd の構造解析にアプローチする。また、筆者らは現在 SAPd の製造方法を 2 種(便宜上、本稿では第 1 世代 SAPd、第 2 世代 SAPd と呼ぶ。)有している。何れの SAPd

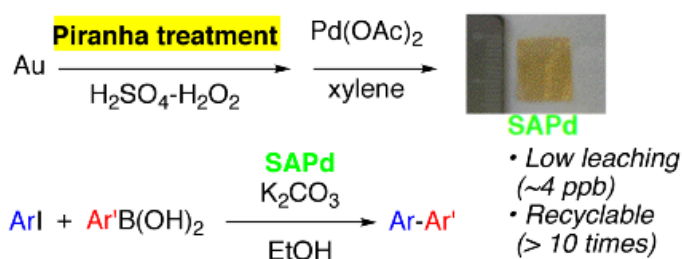


図 1. SAPd の製造方法と鈴木-宮浦カップリング反応

も化学的反応性は同じものの、担持されている Pd や硫黄の量が異なっている。本課題ではこれら S の相同性についても明らかにする。

実験：

第 1 世代ピラニア処理金基板(AuS_1)、第 2 世代ピラニア処理金基板(AuS_2)、第 1 世代 SAPd(SAPd_1)、第 2 世代 SAPd(SAPd_2)を調製した。上記 AuS(2 種類)、SAPd(2 種類)、Buchwald-Hartwig 反応とカップリング反応後の SAPd および標準試料の S K-edge、Pd L-edge と Au M-edge における吸収端近傍の X 線吸収スペクトル(XANES)の測定を BL27SU で実施した。八の字アンジュレータから放射される軟 X 線を、Si(111)チャンネルカット結晶を分光素子とする二結晶分光器を用いて単色化し、試料に照射した。基板上的試料の不均一性を考慮し、測定は、光の集光点(縦×横:15 μm ×10 μm)よりも約 150 mm 下流側に試料を配置して実施した。SAPd ならびに AuS 試料の XANES 測定は、高分子窓を X 線窓として搭載した SDD 検出器による部分蛍光収量法によって行い、また、標準試料の XANES 測定は、全電子収量法と部分蛍光収量法を同時に適応することで行った。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、粉末状試料は同じ試料ホルダ上で導電性両面テープに直接散布した。いずれの試料も真空(~1 Pa)環境下の測定容器内に導入し、XANES 測定を行った。

結果および考察：

SAPd および標準試料に対して、S K-edge 吸収端近傍において XANES 測定を行った。第 1 世代ピラニア処理金基板(AuS_1)、第 2 世代ピラニア処理金基板(AuS_2)、第 1 世代 SAPd(SAPd_1)、第 2 世代 SAPd(SAPd_2)(いずれも反応に使用する前のもの)の XANES スペクトルを、図 2 に示した。いずれの試料においても非常に類似したスペクトルが得られたことから、各世代のピラニア処理金基板ならびに SAPd は、化学的に類似環境下にある S を有していることが確認された。また、XANES スペクトルにおいて、2481.6eV に強い特徴的な共鳴構造が観測されたことから、この共鳴構造を指標として硫黄の化学形態解明を試みた。標準試料として測定した、硫酸パラジウム(PdSO₄、粉末)、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄、粉末)、過硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₈、粉末)、亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃、粉末)、チオ硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₃、粉末)、硫化パラジウム(PdS、粉末)、チオマレイン酸ナトリウム金(HO₂C-CH(SAu)-CH₂CO₂Na、粉末)の XANES スペクトルを図 3 に示す。標準試料と SAPd 試料の XANES スペクトルを比較すると、SAPd に特徴的な 2481.6 eV のピークは、硫酸イオン(SO₄²⁺)を有する分子種と一致することが明らかとなった。これらの測定の結果、硫黄修飾金及び SAPd 上の硫黄は強く酸化され、硫黄は硫酸イオンである事がわかった。硫黄の共鳴ピークに顕著な化学シフトが見られないこと、標準スペクトルと構造が良く一致していることから、金基板上においても SO₄²⁺の分子構造を保持しているとともに、硫酸イオンの酸素が金と直接相互作用をしていると推測された。

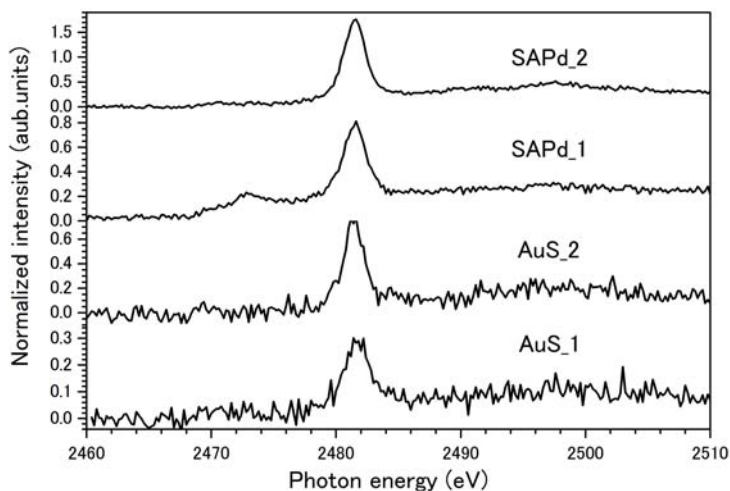


図 2. 第 1 世代ピラニア処理金基板(AuS_1)、第 2 世代ピラニア処理金基板(AuS_2)、第 1 世代 SAPd(SAPd_1)、第 2 世代 SAPd(SAPd_2)の S K-edge XANES スペクトル

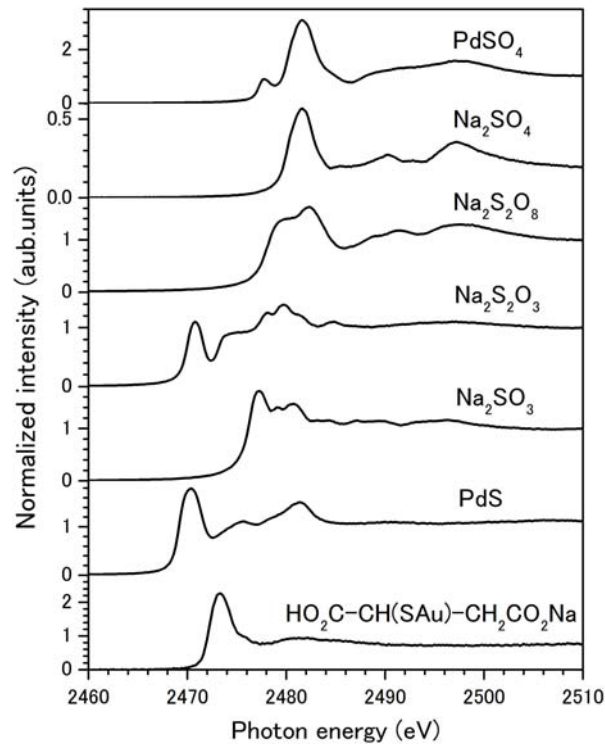


図 3. 標準試料[硫酸パラジウム(PdSO_4 、粉末)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4 、粉末)、過硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、粉末)、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3 、粉末)、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、粉末)、硫化パラジウム(PdS 、粉末)、チオマレイン酸ナトリウム金($\text{HO}_2\text{C-CH(SAu)-CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ 、粉末)]の S K-edge XANES スペクトル

次に、第 1 世代 SAPd に対して、ピラニア処理金基板、SAPd(反応前)、鈴木-宮浦カップリング反応に 10 回使用した反応後の SAPd、Buchwald-Hartwig 反応に 10 回使用した反応後の SAPd の S K-edge における XANES スペクトルの比較を図 4 に示した。第 1 世代 SAPd を鈴木-宮浦カップリング、Buchwald-Hartwig 反応の何れに付した場合でも、反応後の SAPd は反応前の SAPd と殆ど同じ S を有していることが確認された。10 回繰り返し利用したにもかかわらず、殆ど変化がないことはこの先も繰り返し反応に使用できる事を示しており、SAPd の繰り返し利用性が 10 回程度に留まるものでないことが分かった。

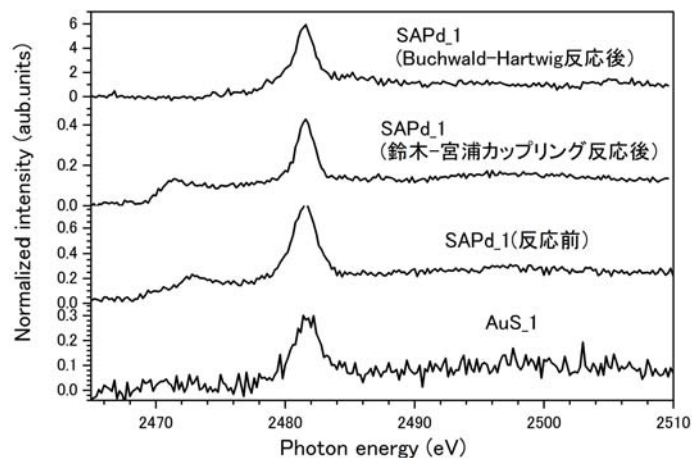


図 4. ピラニア処理金基板(AuS_1)と、反応前、鈴木-宮浦カップリング反応後、および Buchwald-Hartwig 反応後の、各 SAPd_1 に対する S K-edge の XANES スペクトルの比較

また、反応前ならびに鈴木-宮浦カップリング反応後の SAPd_1 の各スペクトルにおいて、2471～2473 eV 付近にわずかなピークが観測された。標準試料と比較すると、これらのピークは硫酸イオンが S-S 結合をもっている可能性などを示唆しているが、試料ごとのばらつきも大きいため、反応による残留有機物などが SAPd 上に硫黄に付着したものである可能性が高い。今回の測定は、異なるロットで作成した試料を比較したものであるため、今回は、同一の SAPd を対象として、形態変化の追跡実験等を実施することで、これらの構造の起源を明らかにしてゆく予定である。

さらに、SAPd および標準試料の Pd L-edge と Au M-edge についても、同様に吸収端近傍の XANES 測定を行った。Pd L-edge の XANES スペクトルからは、先の硬 X 線 XAFS による実験(2011A1835、Pd K-edge and Au L₃-edge)と平行な結果が得られた。即ち、化学的反応性は類似しているものの Pd や S の担持量の異なる第 1 世代 SAPd と第 2 世代 SAPd が共にほぼ同じ Pd を有していること、また、Pd のスペクトルはバルク構造を持つ Pd のスペクトルと類似していることから、Pd は微粒子を形成して SAPd 上に吸着しているというモデルが、軟 X 線を用いた実験においても確認された。また、Au M-edge における測定では、試料基板を構成するバルク金の構造に埋もれてしまい、SAPd と相互作用をしている金表面の情報を直接引き出すことができなかったが、この結果から SAPd 形成に関わっている Au は表面上の 1～数原子層であることが確認できた。

今後の課題：

今回の測定によって、SAPd 基板上の硫黄は硫酸イオンの形状をしていることが明らかとなった。次のビームタイムでは酸素の XAFS 実験を行い、**硫黄修飾金**上に吸着した硫酸イオンの吸着状態を明らかにするとともに、パラジウムの結合様式を解明し、硫黄修飾金及び SAPd の構造を決定したい。

参考文献：

- [1] M. Arisawa, M. Hamada, I. Takamiya, M. Shimoda, S. Tsukamoto, Y. Arakawa, A. Nishida, *Adv. Synth. Cat.*, **348**, 1063, (2006). N. Hoshiya, N. Isomura, M. Shimoda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, K. Iizuka, S. Tsukamoto, S. Shuto, M. Arisawa, *ChemCatChem*, **1**, 279, (2009). M. Shimoda, T. Konishi, K. Tateishi, T. Toujyou, S. Tsukamoto, N. Nishiwaki, M. Arisawa, N. Hoshiya, S. Shuto, N. Isomura, H. Yokota, Y. Furukawa, K. Iizuka, T. Ogiwara, Y. Isozaki, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, *J. Appl. Chem.*, **108**, 024309, (2010).
- [2] N. Hoshiya, M. Shimoda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Shuto, M. Arisawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7270, (2010).
- [3] N. Hoshiya, S. Shuto, M. Arisawa, *Adv. Synth. Cat.*, **353**, 743, (2011).
- [4] M. Al-Amin, T. Honma, N. Hoshiya, S. Shuto, M. Arisawa, *Adv. Synth. Cat.*, **354**, 1061-1068, (2012).