

「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, 新井 聡史^b, 本間 徹生^c, 為則 雄祐^c,
横山 真美^d, 石井 晃^d, 周東 智^a, 有澤 光弘^a
Mohammad Al-Amin^a, Satoshi Arai^b, Tetsuo Honma^c, Yusuke Tamenori^c,
Mami Yokoyama^d, Akira Ishii^d, 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, ^d鳥取大学大学院工学系研究科
^aHokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, ^bFuruya Metal Co. Ltd.,
^cJASRI, ^dTottori University Graduate School of Engineering

環境調和型Pd触媒SAPdの反応活性種を解析する為、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、我々が有するどの製造方法を用いても、同じ種類のOが担持されている事が分かった。また、Auと硫黄修飾金が類似したスペクトルを示すこと、これら2つの化合物のスペクトルはSAPdのスペクトルとは異なることが分かったが、酸素、金、パラジウムのピークが近接していることも明らかになった。

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、高活性で繰り返し使え、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、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、優れた繰り返し利用性(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

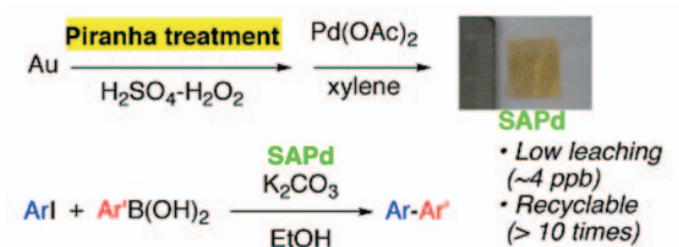


図1. SAPdの製造方法、鈴木-宮浦カップリング反応

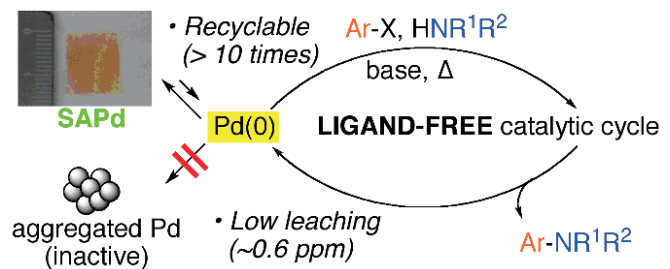


図2. SAPdを用いた Buchwald-Hartwig 反応

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]。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)[4]。それ故、SAPd は産業界からも好評を得ているが、SAPd の構造及び反応活性種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。本課題では SAPd を鍵化合物に据え、XAFS を用いて SAPd の反応活性種解析にアプローチする。

実験：

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。

結果および考察：

図3にAuメッシュ・硫黄修飾金(黒)、SAPdならびにAuPd(赤)、標準試料(青)のXASスペクトルを示す。

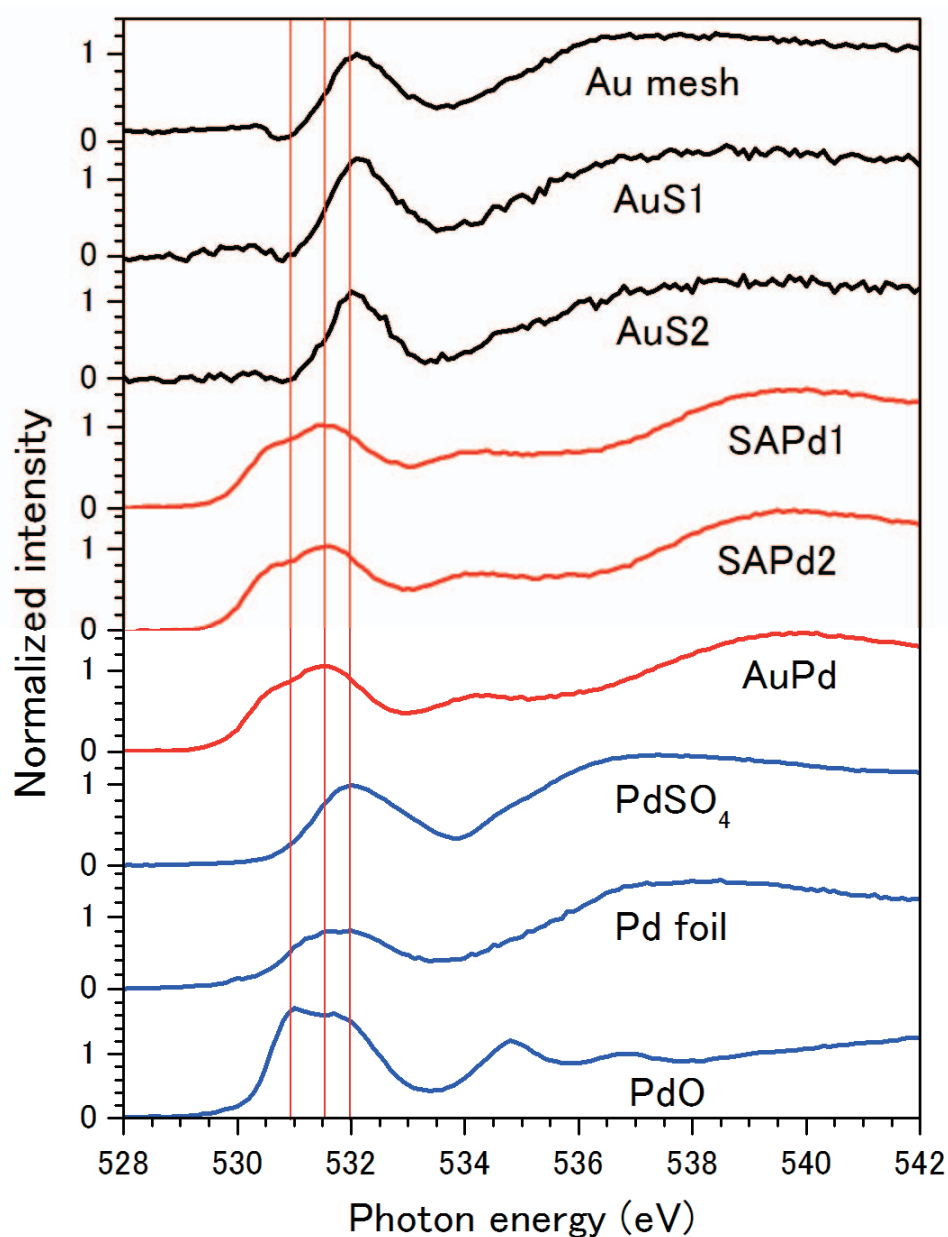


図 3. Au メッシュ・硫黄修飾金(黒)、SAPd・AuPd(赤)、標準試料(青)の XAS スペクトル

O-K吸収端におけるXAS実験の結果、硫黄修飾金はSO₄を含む標準試料と類似したスペクトルを示した。また、我々が有するどの製造方法を用いても、AuS上には同じ種類のOが担持されている事が分かった。この結果は、S-K吸収端における結果と調和的であり、硫黄修飾金上における硫黄は硫酸イオンである可能性がさらに高くなった。ただし、Auメッシュも類似したスペクトルを示しており、酸化金と硫酸のスペクトルとの類似性については今後さらなる検討が必要である。

また、異なる方法で製造したSAPdはいずれも同じスペクトルを示したことにより、製造方法に係らず、SAPd上には同じ種類の酸素が担持されていることも確認された。また、SAPdのスペクトルは、AuならびにAuSのスペクトルとは異なることが確認された。AuSのスペクトルがSO₄基を持つ分子のスペクトルと良い一致を示したのに対して、SAPdではより低エネルギー側に顕著なピークがあらわれた。この成分はPdフォイルのスペクトルと良い一致を示しており、SAPd上ではPdのナノクラスターが多量に担持されていることも調和的である。また、SAPdにおいてはPdフォイルのスペクトルよりもより低エネルギー側にも成分が観測されている。この成分はPdOと類似している。SAPdに担持されているPdナノクラスターはバルクのPdOよりも表面積が大きいため、酸素が吸着した表面成分が大きいものと推察することができる。

また、AuPdについてもSAPdと類似のスペクトルが得られたことから、SAPdと同様にPdクラスターが担持されていることが確認された。ただし、酸素、金、パラジウムの吸収端が近接していること、ならびにSに比較してPdの含有量が圧倒的に多いため、これより詳細な分析を酸素の視点から行うことは困難であった。しかしながら、今回得られた一連の結果は、これまでに我々が構築してきたSAPdのモデルと整合しており、これまでの研究結果をさらに裏付けることができるとともに、SAPdの全体構造解明に向け、大きく前進することができた。すなわち、今回の結果と前回2011B1761課題で測定したS-Kedge実験の結果を総合的に考察すると、SAPd中のアニオン種は硫酸イオンであることがほぼ確定された。

今後の課題：

SAPd のアニオン種が硫酸イオンである可能性が高まり、大きな進展をしてところであるが、SAPd の全体構造が未解明である。今後は、カウンターカチオンを含めた SAPd の構造解析を展開し、高活性 Pd 金属微粒子が SAPd 上に生成する機構について究明する。

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. Airsawa, *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. Airsawa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7270 (2010).
- [3] N. Hoshiya, S. Shuto, M. Airsawa, *Adv. Synth. Cat.* **353**, 743 (2011).
- [4] M. Al-Amin, T. Honma, N. Hoshiya, S. Shuto, M. Airsawa, *Adv. Synth. Cat.* **354**, 1061-1068 (2012).