

金属酸化物担持金属ナノ粒子触媒の
触媒反応条件下での in-situ XAFS 測定
In-situ XAFS Measurements of Metal Oxide-supported Metal
Nanoparticles Under Catalytic Reaction Conditions

大橋 弘範^a, 川本 大祐^b, 張 振中^b, 相川 翔平^b, 相本 淳^b,
山本 裕典^b, 三瀬 善之^b, 石田 玉青^b, 本間 徹生^c,
徳永 信^b, 横山 拓史^b

Hironori Ohashi^a, Daisuke Kawamoto^b, Zhenzhong Zhang^b, Shohei Aikawa^b, Jun Aimoto^b,
Yusuke Yamamoto^b, Yoshiyuki Mise^b, Tamao Ishida^b, Tetsuo Honma^c,
Makoto Tokunaga^b, Takushi Yokoyama^b

^a九大基幹教育院, ^b九大院理, ^c(公財)高輝度光科学研究センター

^aFaculty of Arts and Science, Kyushu University, ^bGraduate School of Sciences, Kyushu University,
^cJASRI/SPring-8

ビームライン BL14B2 にて、プロピレン/O₂/He 流通下でのパラジウム触媒の触媒反応挙動を in-situ XAFS 測定により調べた。その結果、気相反応では酸化セリウム担持水酸化パラジウム触媒 (Pd(OH)₂/CeO₂) では、100°C 付近で Pd(II) の XANES スペクトルに変化が見られ、更に昇温すると Pd(II) から Pd(0) に還元されていくことが分かった。100°C 付近では 2.0 Å あたりに新たなピークが現われ、標準試料との比較より Pd-C 結合が形成されていることが示された。このことより、プロピレンが反応してπ-アリル Pd(II) 錯体が形成されていることが推測された。ブタジエンでも同様の結果が観測された。液相反応ではπ-アリル Pd(II) 種を観測するには至らなかった。

キーワード： 担持水酸化パラジウム触媒、in-situ XAFS、π-アリルパラジウム錯体

背景と研究目的：

アルケンからアリルアルコールの直接合成(直接的な酸素官能基導入)

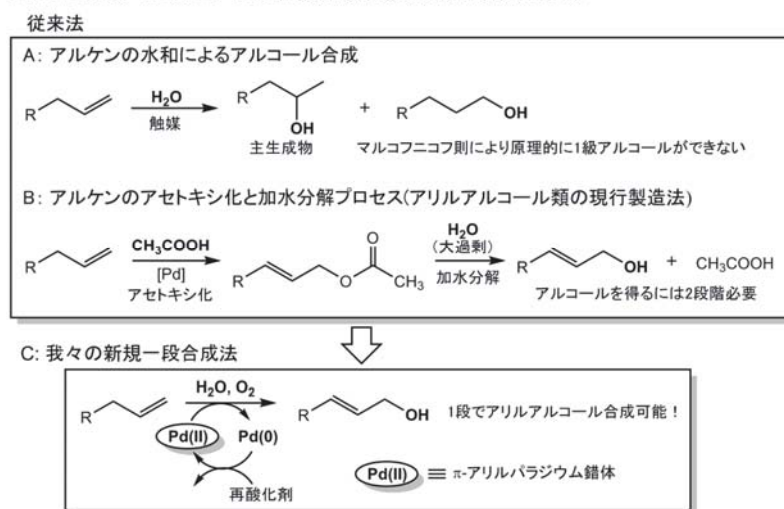


Fig.1. Synthetic route of allylic alcohols from alkenes.

アリルアルコールは年産 40 万トンであり、誘導体も含めると大量のアリルアルコール類が製造されている。一級アルコール類は末端アルケンの水和水反応 (Fig.1A) では生成できないため、アルケンのアセトキシ化と加水分解の二段階で製造されている (Fig.1B)。我々は固体触媒を用いた有機反応を開発しており、担持 Pd 触媒を用いたアルケンからアリルアルコール類の直接一段合成を見出した (Fig.1C)。この方法は反応工程を簡略化できるだけでなく、加水分解に必要な大量の水を削減できる。

この反応では Pd(II) 錯体と基質のアルケンとで活性なπ-アリルパラジウム(II)種を生成した後、水が求核剤となって反応が進行していると推測される。反応によって生成した Pd(0)を分子状酸素などの酸化剤を用いて Pd(II)に再酸化することで、触媒サイクルが成立する。

これら一連の反応機構を解明することを目的に、2013A1802 では、プロピレン/窒素ガス流通下での Pd(OH)₂/CeO₂ における Pd の価数変化を in-situ XAFS 測定により調べた。XAFS 測定から動径

構造関数を求めた結果、室温では 1.5 Å に Pd-O 結合、2.8 Å に第二配位圏の Pd-Pd、Pd-O 結合に由来するピークが見られた。プロピレンを流通させながら昇温すると 100°C 付近から徐々に 1.5、2.8 Å のピーク強度が減少し、新たに 2.5 Å に Pd foil と同じ Pd-Pd 結合に由来するピークと 2.0 Å にピークが現われた。標準試料である [PdCl(allyl)]₂、[PdCl(cinnamyl)]₂ と比較したところ、2.0 Å のピークは Pd-C 結合に由来するピークであり、π-アリルパラジウム(II)種が生成していることが示唆された。

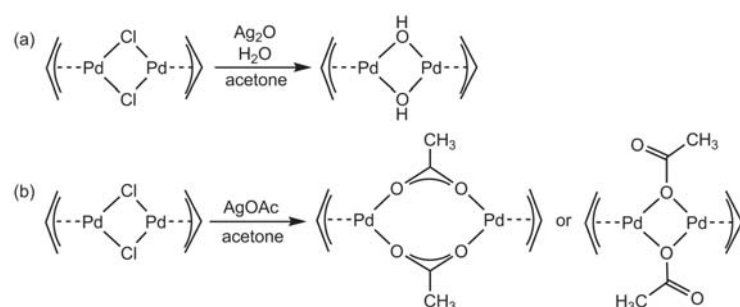
しかしながら標準試料には Pd-Cl 結合も存在しており、厳密に触媒試料と比較することが難しいため、2013B 期では、Pd-Cl 結合を持たない標準試料を新たに作成し、触媒試料との比較を行った。また、より触媒反応条件に近い気相でのプロピレン/O₂/He 流通下での in-situ XAFS 測定を行った。更に、液相でのπ-アリルパラジウム(II)種観測を目的に、in-situ XAFS 測定を行った。

実験：

【気相反応】Pd(OH)₂/CeO₂ を粉末状態で測定可能な専用の in-situ 測定ガラスセル(自作)に導入し、プロピレン(10 mL/min)、酸素(2 mL/min)、ヘリウム(40 mL/min)を流通させながら、2°C/min で昇温しながら透過法で Pd K-端の in-situ XAFS 測定を行った。スペクトルの解析には Ifeffit の Athena を用いた。

【液相反応】石英セルにビス(アセチルアセトナート)パラジウム(Pd(acac)₂)、基質としてアリルベンゼンもしくは酢酸シンナミル、配位子としてトリフェニルホスフィン(PPh₃)、溶媒として 1, 4-ジオキサン、攪拌子を入れ、石英セルの先に風船を取り付けた。これをホットマグネチックスターラーを用いて 90°C に加熱しながら攪拌し、一定時間経過後に Pd K-端の XAFS 測定を透過法で行った。

結果および考察：



Scheme 1. Synthesis of π-allyl palladium complexes.

【気相反応】Pd-Cl 結合を持たない π-アリルパラジウム標準試料は Scheme 1 に従って合成した。Scheme 1a の Cl を OH に置換した錯体は、固体にすると容易に分解し Pd 黒になるため、溶液中で XAFS 測定を行ったが、2.0 Å 付近に Pd-C 結合由来のピークが見られなかった。この理由については不明で現在検討中であるが、標準物質に対しての比較が必要

であるため、次に Cl をアセートで置換した錯体を合成した(Scheme 1b)。その結果、2.0 Å にピークが見られ、Pd-C 結合の存在が示唆されたので、これを標品に用いた(Fig.2)。

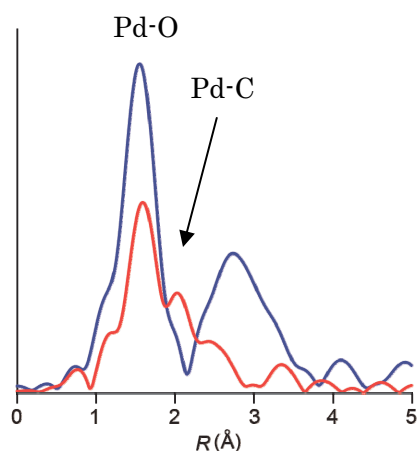


Fig.2. Radial structure functions (RSF) of (η³-allyl)-palladium acetate dimer (red) and Pd(OH)₂ (blue).

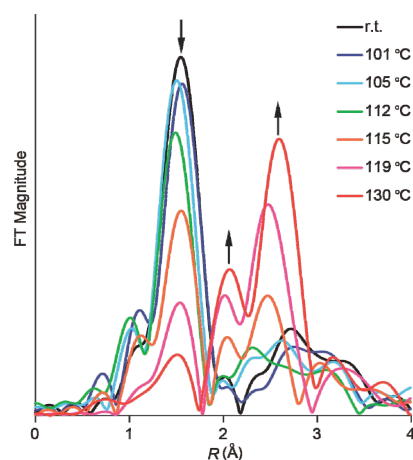


Fig.3. RSF of Pd(OH)₂/CeO₂ in a flow of C₃H₆/O₂/He.

プロピレン/O₂/He 流通下で Pd(OH)₂/CeO₂ を昇温させながら XAFS 測定を行った結果、2013A 期と同様のスペクトル変化が見られた(Fig.3)。即ち、105°C 付近から 2.0 Å のピークが大きくなり始めるとともに、Pd-O 結合由来のピーク(1.5 Å)が減少し、2.8 Å 付近の第二配位圏の Pd-Pd 結合由来のピークが徐々に大きくなった。このことから、酸素共存下でも 105°C 付近からπ-アリルパラジウム種が生成することが示唆された。プロピレンの代わりにブタジエンを用いた場合も同様の結果が観測された。

【液相反応】次に、液相中での in-situ XAFS 測定を行った。アリルベンゼンを基質とした場合では明確なスペクトル変化は見られなかったため、よりπ-アリルパラジウム種が生成しやすいと考えられる酢酸シンナミルを基質に用いて空気下実験を行った(Fig.4)。昇温していくと、1.7 Å の Pd-O 結合由来と見られるピークが少し短距離側にシフトしたが、2 Å にピークは見られず、液相中でのπ-アリルパラジウム種の観測には至らなかった(Fig.4)。

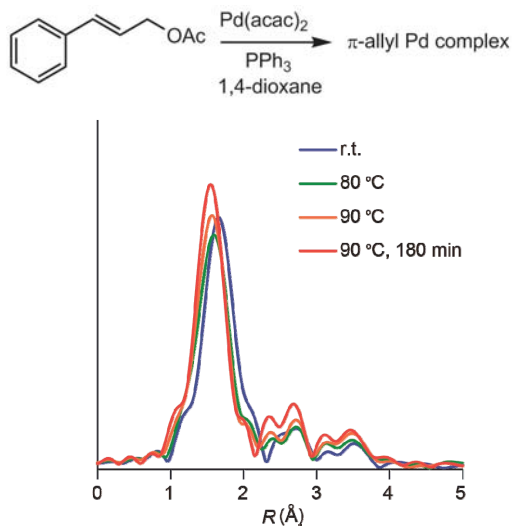


Fig.4. Radial structure functions (RSF) of Pd(acac)₂ in the presence of cinnamyl acetate and PPh₃.

今後の課題：

今回は液相での in-situ XAFS 測定を試みたが、π-アリルパラジウム種の観測には至らなかった。XAFS 測定をしやすいよう、X 線の吸収の少ない溶媒を使用したり、実際の反応条件よりも Pd 濃度が高い条件で測定したりしているので、今後は XAFS の測定条件と実際の触媒反応条件を近づける工夫をする必要がある。