

トリフェニルホスフィン-Y型ゼオライトを担体としたパラジウム触媒の XAFSによる構造解析

XAFS analysis of Pd loaded on triphenylphosphine-zeolite Y

奥村 和

工学院大学, 〒192-0015 八王子市中野町 2665-1

Kazu Okumura

Kogakuin University, Hachioji city, Tokyo, Japan

1 はじめに

シップ・イン・ボトル法は Y 型を中心とするゼオライトのスーパーケージ内に金属錯体やカルボニルクラスターを形成させる手法として広く研究されてきた。従来、Y 型ゼオライトを使用したシップ・イン・ボトル法では、12 員環で形成される細孔入口径の 0.74 nm よりも小さな分子である CO やピピリジンなどをパーツとしてスーパーケージ内に導入されてきた。これまで 0.74 nm よりも大きなサイズの分子が用いられてこなかったのは、当然のことながら、大きい分子では細孔入口を通過できず、スーパーケージに到達できないからである。しかし、構造的に柔軟な特徴を持つ分子は、たとえそのサイズが 0.74 nm よりも大きくとも、スーパーケージに到達することが予想される。そこで本研究では約 1.0 nm のサイズをもつトリフェニルホスフィン (PPh₃) を Y 型ゼオライトのスーパーケージに直接導入することを試みた (PPh₃-Y)。さらに、PPh₃-Y に Pd を担持し (Pd-PPh₃-Y)、菌頭カップリング反応および辻・トロスト反応を行い、調製直後および反応後の Pd の構造を Pd K-edge EXAFS によって分析した。

2 実験

PPh₃ と Y 型ゼオライトを乳鉢で混合し、150°C で熱処理をおこなって PPh₃-Y を調製した。さらに塩化パラジウムを PPh₃-Y に担持して Pd-PPh₃-Y を調製した。Pd-PPh₃-Y を触媒として菌頭カップリング反応、および辻・トロスト反応をおこなった。測定後の試料を溶媒で洗浄・乾燥して回収した。試料を錠剤成形器でペレット状に成形して測定をおこなった。測定は空气中、室温において NW10A においておこなった。分光結晶として Si(311) を使用し、Quick スキャンによって測定をおこなった。

3 結果および考察

Fig. 1 に Pd-PPh₃(0.3, 1.8 g)-Y の Pd K-edge EXAFS 動径分布関数を示す。0.19 nm 付近に現れたピークは Pd 近傍の P および Ph 基の C に由来するものと思われる。Pd-PPh₃(0.3 g)-Y ではこのピークが小さかったが、Pd-PPh₃(1.8 g)-Y では錯体である PdCl₂(PPh₃)₂ のスペクトルに近い形状になった。Fig. 1 に菌頭カ

ップリング反応、および辻・トロスト反応後に回収した試料の Pd K-edge EXAFS も示す。菌頭カップリング反応をおこなった試料のスペクトルには金属 Pd に由来する Pd-Pd 結合が現れたが、その強度が小さいことから、クラスター状の金属 Pd が生成しているものと考えられる。一方、辻・トロスト反応をおこなった後のスペクトルには Pd-Pd とともに Pd-O 結合が現れており、微細な PdO および金属 Pd が混在している、もしくはクラスター状の Pd の表面が酸化されているものと考えられる。

4 まとめ

本研究により、PPh₃ 担持量の多い Pd-PPh₃-Y では PdCl₂(PPh₃)₂ に類似した構造の錯体が生成していることが示唆された。一方、反応後では Pd の構造および酸化状態が変化することがわかった。

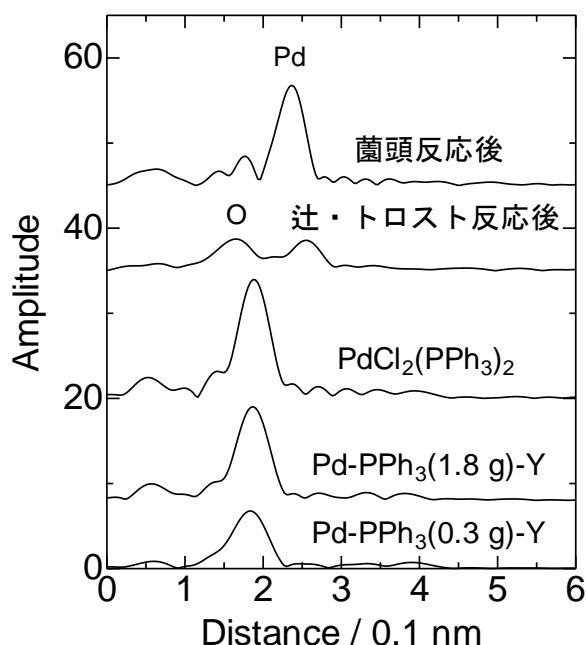


Fig. 1 調製直後および反応後の Pd-PPh₃-Y の Pd K-edge EXAFS 動径分布関数. 0.3 g および 1.8 g は PPh₃-Y 調製時における 3 g の Y 型ゼオライトに対する PPh₃ の仕込み量を示す。