

# Y型ゼオライト細孔に直接導入したトリフェニルホスフィンを配位子とする パラジウム錯体の XAFS による構造解析

## XAFS Analysis of the Pd Complex Loaded on the Pores of 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, 2665-1 Nakano-machi, Hachioji, Tokyo, 192-0015, 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などを形成させる手法として広く利用されている。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 よりも小さな分子が使用されてきた。しかし、柔軟な構造を持つ分子を使用すれば、たとえそのサイズが 0.74 nm よりも大きな分子でも、スーパーケージ内に嵩高い分子が導入できることが予想される。そこで約 1.0 nm のサイズをもつトリフェニルホスフィン分子をシップ・イン・ボトル法によって、Y 型ゼオライトのスーパーケージに導入し (PPh<sub>3</sub>-Y)、さらに PPh<sub>3</sub>-Y に Pd を導入して (Pd-PPh<sub>3</sub>-Y)、その触媒作用および Pd 周囲の局所構造を Pd K-edge EXAFS によって検討した。

### 2 実験

3 g の NaY ゼオライト (東ソー, HSZ-390HUA, H 型, Si/Al<sub>2</sub> = 500) と 0.05 – 3.6 g の PPh<sub>3</sub> を混合し、耐熱性ガラス瓶をもちいて 150 °C で 24 時間熱処理をおこなった (PPh<sub>3</sub>-Y)。熱処理した試料は 100 mL のトルエンで 5 回洗浄したのち、空气中で乾燥させた。塩化パラジウムを原料としてアセトニトリル中で還流することで、Pd を PPh<sub>3</sub>-Y に担持した。Pd の仕込み量は 1.0 wt% である。Pd K-edge XAFS は試料をペレット状に成形し、室温・空气中で QXAFS 法によって測定した。

### 3 結果および考察

PPh<sub>3</sub>-Y の IR を測定したところ、1437, 1481, 1587 cm<sup>-1</sup> にベンゼン環の C-C 伸縮に由来するピークが現れたことから、PPh<sub>3</sub> が細孔内に導入されたものと考えられる。PPh<sub>3</sub> の Ph-P-Ph 角が熱振動により変動し、角度が狭くなった際に 12 員環の入口をすり抜けて、PPh<sub>3</sub> がスーパーケージ中に到達したものと予想される。その波数は担持していない PPh<sub>3</sub> に比べ、5 cm<sup>-1</sup> 高波数側にシフトしていた。これらのピークの強度は PPh<sub>3</sub> の導入量の増加に伴って増加した。TG を測定したところ、担持していない PPh<sub>3</sub> では 512 K ですべての PPh<sub>3</sub> が脱離したのに対し、PPh<sub>3</sub>-Y では 908 K まで脱離が持続し、細孔内に導入された PPh<sub>3</sub> が脱離しにくいことが分かった。PPh<sub>3</sub> 担持量は、PPh<sub>3</sub> の仕

込み量の増加の増加にともなって増大したが、調製の際に 1.2 g の PPh<sub>3</sub> を使用した場合に 21 wt% で飽和した。Y 型ゼオライトの単位格子には 8 個のスーパーケージが存在することを考慮すると、PPh<sub>3</sub> の担持量が 21 wt% では、平均約 1.5 個の PPh<sub>3</sub> が各スーパーケージに導入されたものと考えられる。Pd-PPh<sub>3</sub>-Y を触媒として辻-トロスト反応を行ったところ、PPh<sub>3</sub> 担持量の増大に伴い、急激に TOF が増大した。Fig. 1 に反応前後に測定した Pd K-edge EXAFS 動径分布関数を示す。反応前の試料では 0.18 nm 付近に Pd-Cl または Pd-P 結合が現れており Y 型ゼオライトの細孔中で錯体が形成していることがわかった。しかし、反応後の試料の試料では、0.16 および 0.27 nm 付近にそれぞれ Pd-O、Pd-Pd に帰属されるピークが現れた。したがって、Pd-PPh<sub>3</sub>-Y のスーパーケージ中で形成された PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 錯体が反応中に分解し、実施には PdO または Pd クラスタとして反応しているものと推察される [1]。

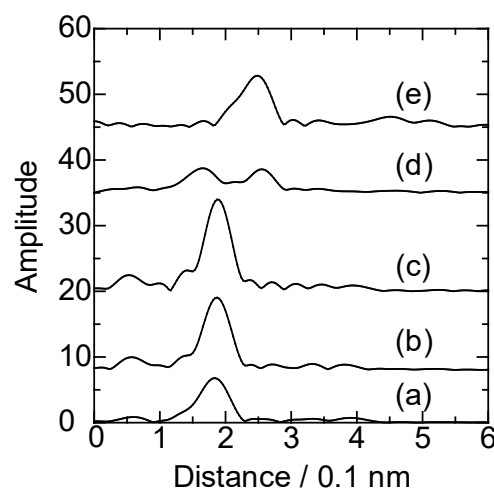


Fig. 1 : Pd-PPh<sub>3</sub>-Y 触媒および錯体の Pd K-edge EXAFS 動径分布関数. (a) 調製直後(PPh<sub>3</sub> 担持量:8.2 wt%), (b) 調製直後 (PPh<sub>3</sub> 担持量:21 wt%), (c) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 錯体, (d) (b)の辻・トロスト反応後, (e) Pd foil×0.3.

### 参考文献

[1] K. Okumura, Masakazu Nakanishi, Hiromitsu Takaba, *Microporous Mesoporous Mater.* **241**, 400 (2017).

\* okmr@cc.kogakuin.ac.jp