

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2201152F

B L 番号：BL07

(様式第 5 号)

含硫黄多孔性樹脂に担持したパラジウム触媒の

Pd K 吸収端 XAFS による局所構造解析

Structure of palladium catalysts supported on porous organic sulfur materials by Pd
K-edge XAFS measurements

村山 美乃・沈 思テイ・徳永 信

Haruno Murayama, Siting Shen, Makoto Tokunaga

九州大学大学院理学府化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ワッカー酸化反応における不均一系触媒として、含硫黄多孔性樹脂（ポリフェニレンスルファイド; PPS）に担持したパラジウム触媒を調製し、Pd K-edge XAFS 測定により、その酸化段階と局所構造を解析した。NaBH₄ 還元の有無および反応前後で、XAFS スペクトルを比較したところ、PPS 上に固定化された Pd(II)種が活性種であることが示唆された。また、Pd-S 配位がみられなかったことから、PPS 上への Pd(II)種の固定化は、担体中の S 原子と Pd 原子との配位構造の形成によるものではないと考えられた。

(English)

Polyphenylenesulfide (PPS)-supported palladium (Pd/PPS), which are applied to Wacker oxidation reaction, were prepared by an impregnation method. The valences of Pd species on PPS and the local structures were analyzed by Pd K-edge XAFS. The active species of the Wacker oxidation of the catalysts were Pd(II) species anchored on PPS without Pd-S coordination.

2. 背景と目的

種々の化成品合成反応のなかでも、オレフィン酸化によりカルボニル化合物を合成するワッカー酸化反応は、工業的にエチレンからアセトアルデヒド、さらに酢酸を製造する重要な反応のひとつである。しかし、従来法は塩化 Pd（触媒）と塩化銅（助触媒）による均一系触媒反応であるため、Pd 種が 2 価から 0 価へと還元される際に塩酸が副生し、反応器を腐食する課題があった。これに対して、申請者らはジルコニア担持 Pd 触媒が、助触媒や酸を用いない条件で高いワッカー酸化反応活性を示すことを見出した¹。さらに、工業的製造工程では基質に対する Pd モル比（mol%）だけでなく、全触媒重量あたりの活性も触媒性能の指標となる。そこで、本研究では金属酸化物よりもかさ密度の低い含硫黄多孔性樹脂（ポリフェニレンスルファイド; PPS）に Pd を担持したところ、助触媒や酸を用いないワッカー酸化に活性を示し、触媒重量あたりの活性を向上させることができた。本課題では、PPS に固定化された Pd 種の酸化段階、局所構造を Pd K-edge XAFS によって測定し、触媒構造と活性の相関を明らかにすることで、触媒設計指針を得ることを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

PPS担持Pd触媒（Pd/PPS）は、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を前駆体とした含浸法により、パラジウム担持量8 wt%で調製した。PPSの耐熱温度を考慮し、乾燥温度80℃とした触媒をPd/PPS、さらに NaBH_4 水溶液中で還元後、同様に乾燥させた触媒をPd-red/PPSとした。これらの触媒を直径10 mmのペレットにし、測定試料とした。また、所定の条件でワッカー酸化反応を行った後に回収、洗浄した触媒（Pd/PPS-reacted, Pd-red/PPS-reacted）についても、同様に直径10 mmのペレットにし、測定試料とした。

Pd K-edge XAFSはBL07にて、室温下の透過法によりクイックスキャン測定した。スペクトル解析にはAthenaを用いた。

4. 実験結果と考察

還元処理前後の触媒のPd K-edge XANES スペクトル（Figure 1 (a)）を比較すると、 NaBH_4 還元したPd-red/PPSでは、Pd/PPSよりも吸収端エネルギーが低エネルギーに観測された。また、Pd-red/PPSとPd/PPSの吸収端エネルギーは、それぞれPd foil、 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ とほぼ同じ位置にあった。このことから、Pd-red/PPSではPd(0)種、Pd/PPSではPd(II)種が担持されているものと考えられる。また、Pd/PPSのEXAFS振動スペクトルと動径構造関数では、Pd-O配位に由来するピークが1–2 Åに観測された。このピークは、PdSで観測されるPd-S配位に由来するピーク²とはわずかに異なっていた。つまり、PPS上へのPd(II)種の固定化は、担体中のS原子とPd原子との配位構造の形成によるものではないことが明らかになった。

さらに、ワッカー酸化前後のPd K-edge XANES スペクトル（Figure 1 (b)）からは、触媒反応によってPd(II)がPd(0)へと還元されたことがわかった。本触媒では、ワッカー酸化の活性種はPd(II)であると推察される。

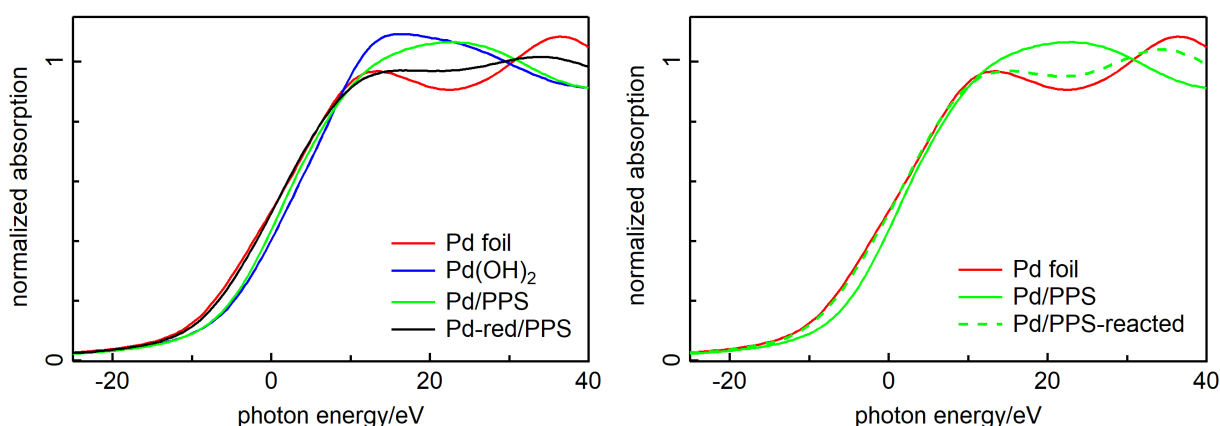


Figure 1. Pd K-edge XANES spectra for as-prepared catalysts (a) and Pd/PPS catalysts before/after reaction (b).

5. 今後の課題

動径構造関数からのカーブフィッティング解析などにより、PSS上のPd(II)種の局所構造および粒子径などの情報を得る。

6. 参考文献

- (1) “Wacker Oxidation of Terminal Alkenes Over ZrO_2 -supported Pd Nanoparticles Under Acid- and Cocatalyst-Free Conditions”, Z. Zhang, Y. Kumamoto, T. Hashiguchi, T. Mamba, H. Murayama, E. Yamamoto, T. Ishida, T. Honma, M. Tokunaga, ChemSusChem, 2017, 10, 3482-3489.
- (2) “EXAFS study on interfacial structure between Pd cluster and *n*-octadecanethiolate monolayer: formation of mixed Pd-S interlayer”, H. Murayama, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Nagata, T. Tsukuda, Chem. Phys. Lett., 2003, 376, 26-32.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

“Development of Au/TiO₂ catalysts modified with Mn and Pd catalysts supported on sulfur-bearing polymers”, Siting Shen, 九州大学大学院理学府化学専攻 修士論文, 2023 年 8 月

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

パラジウム触媒, ワッカー酸化, 透過法 XAFS

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末（2021 年 3 月 31 日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期： 2025 年 3 月）