

(様式第5号)

固定化金属ナノ粒子と有機分子の協奏的触媒作用の XAFS による 解明

Concerted Catalysis between Supported Metal Nanoparticle and Organic Functionality Probed by XAFS

本倉 健・小林 留奈・田 旺帝

Ken Motokura, Runa Kobayashi・Wang-Jae Chun

横浜国立大学大学院理工学府・国際基督教大学教養学部

Yokohama National University・International Christian 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）

シリカ表面に固定したPd錯体を還元して調製したPdナノ粒子触媒は、含侵担持によって調製した触媒と比べて、アルコールの脱水素反応に活性を示す。本研究では、このPdナノ粒子の構造をXAFS測定によって明らかにした。Pd K-edge XAFS測定の結果、Pd錯体から調製した触媒は、通常の場合で担持した触媒と異なり、Pd-PdおよびPd-N結合の存在が示された。触媒構造の違いが活性に影響を与えていると予想される。

(English)

Silica-supported Pd nanoparticles catalyst prepared from reduction of surface Pd complex showed higher catalytic activity for oxidative dehydrogenation of alcohols than the Pd catalyst prepared by conventionally impregnation method. In this work, the supported Pd catalysts were characterized by XAFS analysis. Pd K-edge XAFS measurement indicates that the catalyst from surface Pd complex possesses both Pd-Pd and Pd-N bonds, while only Pd-Pd bond was detected in the conventionally prepared catalyst. It can be expected that the differences of Pd catalyst structure affects their catalytic performance.

2. 背景と目的

金属錯体や金属ナノ粒子の触媒作用と、固体表面に存在する官能基・固定化された有機分子の機能を組み合わせた協奏的触媒作用の発現が注目されている[1]。例えば、固体表面に存在するPd錯体と有機塩基触媒を用いると、Tsuji-Trost型のアリル化反応に高活性を示す不均一系触媒を開発することができる[2]。

本研究では固体表面に固定されたPd錯体触媒を還元しPdナノ粒子を調製することで、電子供与性の配位子とPdナノ粒子が近接位置に存在する触媒構造を構築し、触媒反応の促進を目指した。この触媒の構造を明らかにするため、XAFSを用いるキャラクタリゼーションを実施した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

触媒の調製方法を図 1 に示す。ジアミンを配位子にもつ Pd 錯体をシリカ担体表面に固定し (SiO₂/diamine/Pd)、還元剤を添加することで Pd ナノ粒子を担体表面に形成させた (SiO₂/diamine/Pd NPs)。これによって、Pd ナノ粒子とジアミンが固体表面で近接した位置に存在し、ジアミンは塩基性を有する有機分子であるため、例えばアルコールの脱水素反応において Pd ナノ粒子がヒドリドをジアミンがプロトンを引き抜くような、協奏的な触媒作用の発現を期待した。

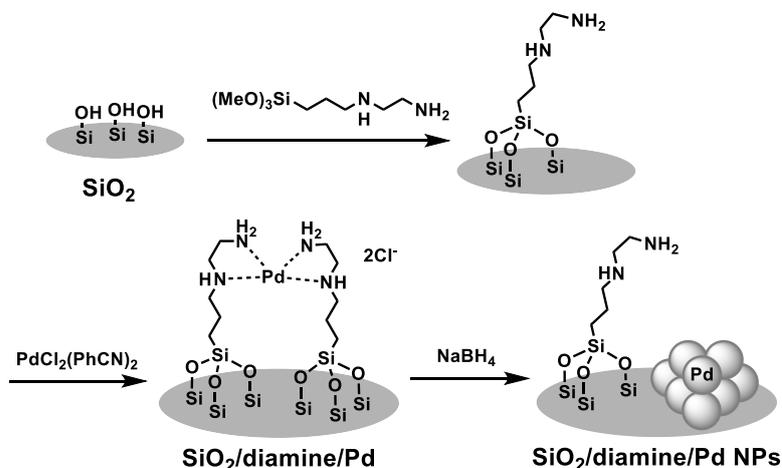


図1. SiO₂/diamine/Pd NPsの調製方法

XAFS測定手法は下記の通り：

- ・透過法XAFS計測システム、ガスフロー型イオンチャンバー
- ・測定方法：透過法XAFS

試料はペレットをあらかじめ成型しセンターに持ち込み、測定に用いる。

試料組成、測定吸収端から見積もって適正な厚みの試料を予め作製しておく。エネルギー軸の校正には、金属箔あるいは窒化ホウ素で希釈した標準試料の吸収端の位置を用いる。

積算は最低でも2回行い、X線による試料損傷の有無を確認する。積算を行いながらスペクトル処理 (スペクトルの合算、ベースライン処理、フーリエ変換等) を並行して行い、十分な質のスペクトルが得られた時点で、次の試料の測定に移行する。

レイアウト：測定試料をX線ビーム位置に置く。位置の最適化は吸光度を確認しながら行う。

- ・試料シリカ上に固定化した金属種(Pd)のEXAFSおよびXANESスペクトル

試料形状：粉末 (ペレット成型可能、揮発性・腐食性などは無し。空气中で安定)

試料組成：シリカ (SiO₂)にPd錯体(C35H47ClNO3P2PdSi)を導入した組成

金属濃度：0.5～5.5wt%

- ・測定吸収端、測定範囲、測定精度：Pd-K (24.4 keV)

4. 実験結果と考察

調製したSiO₂/diamine/Pd NPs触媒を用いて1-phenylethanolの酸化的脱水素反応を行ったところ

(図2)、収率82%でacetophenoneが得られた。還元前の錯体 (SiO₂/diamine/Pd) はほとんど活性を示さなかった。一方で、Pd錯体を前駆体としない手法で調製した触媒では収率はわずか5%であった。以上の結果から、表面Pd錯体の還元によって調製した触媒は、通常的手法で調製されるPdナノ粒子よりも高活性であることが示された。近接位置に存在するアミノ基の効果による反応促進も期待される。

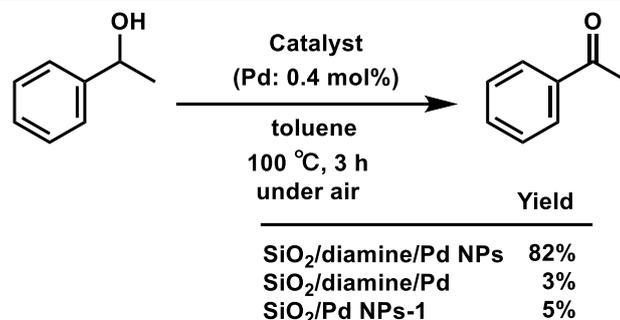


図2. 固定化Pd触媒によるacetophenoneの酸化的脱水素反応

調製した触媒のPd K-edge XAFS測定結果を図3にまとめる。XANESスペクトルより、ジアミンを持たないシリカ担体表面において、還元剤を用いてPd粒子を調製した触媒 (SiO₂/Pd NPs) では金属パラジウムに類似したスペクトルが得られたのに対して、SiO₂/diamine/Pd NPsでは2価のPd錯体に類似したスペクトルが観測された。次に、FT-EXAFSスペクトルから、SiO₂/Pd NPsにはPd-Pd結合に由来するピークが明確に観測されたが、SiO₂/diamine/Pd NPsではこのピークは弱く、Pd-N結合の存在も示された。触媒反応の前後では、いずれの触媒にもほとんど変化が見られなかった。

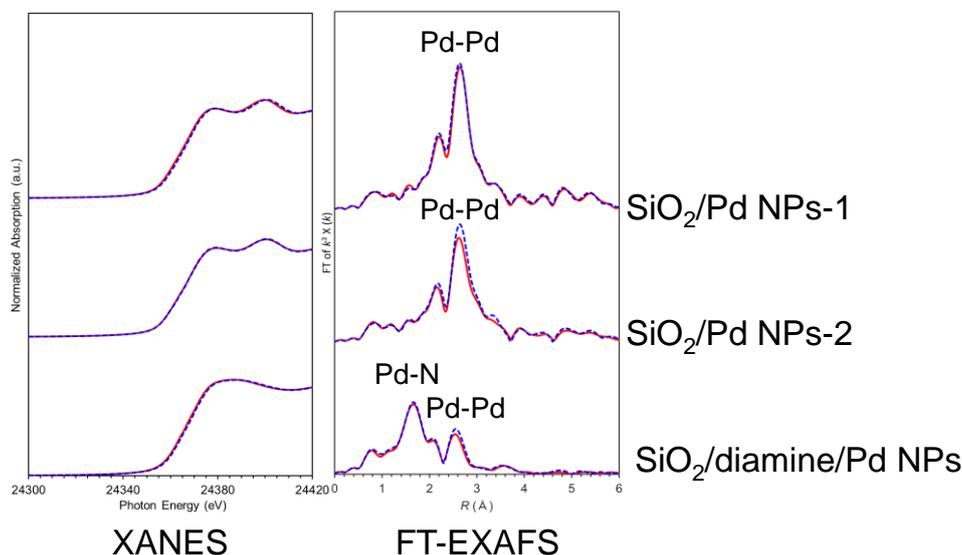


図3. 調製した触媒およびジアミン配位子を用いずに調製した固定化Pd触媒のPd K-edge XANES およびFT-EXAFSスペクトル. SiO₂/Pd NPs-1: NaBH₄還元, SiO₂/Pd NPs-2: アルコール還元. 赤実線: 調製後の触媒, 青点線: 触媒反応後の回収触媒.

以上の触媒反応およびXAFS測定の結果から、Pd錯体を前駆体として還元によって調製されるPd粒子は、通常のPd粒子よりも異なる構造を有しており、アルコールの酸化的脱水素反応に高い活性を示すことが明らかとなった。以上の研究成果に関して日本化学会第103春季年会にて発表した[3]。

5. 今後の課題

XAFS 測定結果より、Pd 錯体を前駆体とする手法では、Pd の還元反応が十分に進行していない可能性が示唆される。今後は還元条件や前駆体錯体の構造等を種々検討することで、さらに高活性を示す触媒を開発する。これらの触媒に関しても XAFS 測定をはじめとする種々の手法によって構造解析を実施し、さらなる高性能化へ向けて研究を展開する。

6. 参考文献

[1] K. Motokura, S. Ding, K. Usui, Y. Kong, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11985-12018.

[2] H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8017-8020.

[3] 小林, 丁, 長谷川, 本倉, 日本化学会第 103 春季年会, 野田, 2023.03.22-25.

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)

- (1) Siming Ding, Yuanyuan Kong, Yuichi Manaka, **Wang-Jae Chun**, Ikuyoshi Tomita, **Ken Motokura*** "Organic group decorated heterogeneous Pd complex on mesoporous silica toward catalytic allylation in aqueous media" *Catalysis Today*, **2022**, in press. (DOI: 10.1016/j.cattod.2022.06.044)
- (2) Yuanyuan Kong, Siming Ding, Koichiro Endo, Kiyotaka Nakajima, Yuichi Manaka, **Wang-Jae Chun**, Ikuyoshi Tomita, **Ken Motokura*** "Mesoporous Silica-Supported Rhodium Complexes Alongside Organic Functional Groups for Catalysing 1,4-Addition Reaction of Arylboronic Acid in Water" *Green Chemistry*, **2022**, *24*, 3269-3276.
- (3) Moe Takabatake, Ayako Hashimoto, **Wang-Jae Chun**, Masayuki Nambo, Yuichi Manaka, **Ken Motokura*** "Dehydrogenative Coupling of Alkanes and Benzene Enhanced by Slurry-Phase Interparticle Hydrogen Transfer" *JACS Au*, **2021**, *1*, 119-123.
- (4) Kyogo Maeda, Yohei Uemura, **Wang-Jae Chun**, Shazia Satter, Kiyotaka Nakajima, Yuichi Manaka, **Ken Motokura*** "Controllable Factors of Supported Ir Complex Catalysis for Aromatic C-H Borylation" *ACS Catalysis*, **2020**, *10*, 14552-14559.
- (5) **Ken Motokura***, Sae Kawashima, Masayuki Nambo, Yuichi Manaka, **Wang-Jae Chun** "Accumulation of Active Species in Silica Mesopore: Effect of the Pore Size and Free Base Additives on Pd-catalyzed Allylation using Allylic Alcohol" *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 2783-2791.
- (6) **Ken Motokura***, Kyogo Maeda, Wang-Jae Chun "SiO₂-Supported Rh Catalyst for Efficient Hydrosilylation of Olefins Improved by Simultaneously Immobilized Tertiary Amines" *ACS Catalysis*, **2017**, *7*, 4637-4641.
- (7) Hiroto Noda, **Ken Motokura**, **Wang-Jae Chun**, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba "Heterogeneous Double-Activation Catalysis: Rh Complex and Tertiary Amine on Same Solid Surface for the 1,4-Addition Reaction of Aryl- and Alkylboronic Acids" *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 2714-2727.
- (8) **Ken Motokura**, Koki Saitoh, Hiroto Noda, **Wang-Jae Chun**, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba "A Pd-Bisphosphine Complex and Organic Functionalities Immobilized on the Same SiO₂ Surface: Detailed Characterization and Its Use as an Efficient Catalyst for Allylation" *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 5380-5388.
- (9) 第 10 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会、鳥栖、2016 年 8 月 3 日、**本倉 健**「固定化錯体触媒の XAFS による構造解析と協同触媒作用の解明」(依頼講演・ポスター発表)
- (10) **本倉 健**「固定化 Pd 錯体-有機分子触媒の XAFS による構造解析とアリル化反応機構の解明」九州シンクロトロン光研究センター年報 2015, 2017 年 3 月発行, p11.

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)

パラジウムナノ粒子、不均一系触媒、協働触媒作用

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)