



白金炭素と鉄粉混合触媒の解析

佐治木弘尚,¹ 澤間善成,¹ 川尻 貴大,¹ 安川 直樹,¹ 阿久津和宏²

¹ 岐阜薬科大学 薬品化学研究室

² 総合科学研究機構 (CROSS) 中性子科学センター

キーワード : 白金炭素, 鉄, 核還元, 2-プロパノール, XAFS

1. 背景と研究目的

芳香核還元反応は、機能性分子として重要なシクロヘキサン体を合成する有用な反応である。しかし、芳香族化合物(**1** など)は共鳴安定化されており、その還元には一般に引火性水素を還元剤として用いる必要がある。我々は、白金炭素(Pt/C)を触媒とすることで2-プロパノールを水素源とした核還元法を開発した(Fig.1)。しかし、この反応はステンレス封管中(青:リアクター)でのみ進行し¹、ガラス容器(橙)内では反応が全く進行しない。一方、Fe を触媒量添加することで反応が効率よく進行する(橙: After)が、本触媒反応においてFe の果たす役割は不明である。そこで、Fe の局所構造から反応メカニズムを推定する目的で本研究を遂行した。

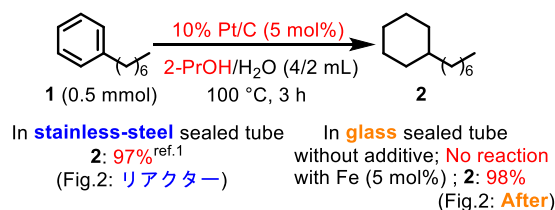


Fig.1 2-プロパノールを水素源とした白金炭素(Pt/C)触媒的核還元反応

2. 実験内容

ステンレス封管中での反応ならびに Pt/C-Fe 共触媒系での反応前後の試料の Fe-XAFS (蛍光法) データを測定した。なお、反応前の 0 価の Fe (緑: Before) および FeCl₃ を 3 価の Fe (赤: FeCl₃) を標準物質として、反応前後の Fe-XANES スペクトルの変化具合から Fe の価数変化を見積もった。

3. 結果および考察

X 線 (シンクロトロン光) のエネルギーを横軸に、規格化した吸光度を縦軸としてプロットした結果、Fig.2 に示すようにスペクトルに変化が見られた。反応前後のスペクトル変化から Fe の価数を算出した結果、ステンレス封管中での反応(青:リアクター)ならびに Pt/C-Fe 共触媒系(橙: After)共に、ちょうど真ん中に位置し、平均して 1.5 価の Fe として存在することが明らかとなった。0, 2 ならびに 3 価 Fe の組成比は明らかとなっていないが、ステンレス封管反応と Pt/C-Fe 共触媒を用いた反応では、類似の Fe の価数変化が起こっていることがわかった。また、ステンレス封管内に漏れ出した Fe 量は、Pt/C の添加量(5 mol%)と同程度であり、Pt と Fe が 1 : 1 で相互作用し核還元反応が促進されていることも明らかとなった。

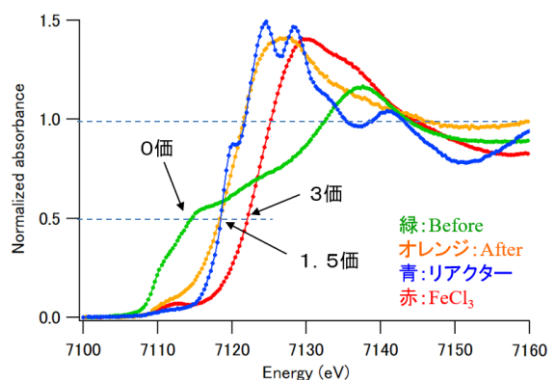


Fig.2 XANES スペクトル [Before (Fe⁰)]

4. 参考文献

1. Adv. Synth. Catal., 357, 3667-3670 (2015).