



## 担持 Au-Pd 触媒および溶液中 Pd 活性種の 硬 X 線 XAFS 分析

矢部智宏、松山剛大、谷田部孝文、山口和也  
東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻

キーワード：in-situ Pd 活性種，有機反応，配位子，還元

### 1. 背景と研究目的

最初の状態から反応系中で触媒が変化して、真の触媒活性種が形成される例は多く、反応系中において形成した触媒活性種を明らかにするために XAFS 分析は効果的である<sup>[1]</sup>。我々は、最近、担持 Au-Pd 触媒や有機配位子を導入した均一系 Pd 触媒がある種の有機反応に高活性を示すことを見出した。その活性種を明らかにするため、反応開始前及び反応途中の反応溶液に対して硬 X 線 Pd-K 端 XAFS 測定を行い、有機反応の進行状況との比較を行った。

### 2. 実験内容

反応開始前における有機配位子を導入した均一系 Pd 触媒を含む溶液と、実際に反応を行い 20 min、1 h、8 h 経過後の反応溶液をそれぞれサンプルとして用意した。測定はそれぞれの溶液サンプルを直接マウントして行った。Pd-K 端 XAFS 測定は常温、蛍光法で行い、エネルギー補正のリファレンスには Pd foil を用いた。Pd 0 価と Pd 2 価のリファレンスには Pd foil、PdO をそれぞれ用いた。

### 3. 結果および考察

反応前の溶液および各反応時間の溶液の Pd-K 端 XAFS スペクトルを図 1 に示す。Pd-K 端 XANES スペクトルから、反応前の溶液は PdO に近く、2 価であることが推定される。Pd-K 端 EXAFS スペクトルからも、Pd-O の結合由来と思われるピークや配位子との結合由来と思われるピークが観測されており、XANES と矛盾のない結果となっている。反応中の Pd 種については、Pd-K 端 XANES スペクトルから、0 価に還元されていることが示唆された。Pd-K 端 EXAFS スペクトルからは、反応時間が長くなることに伴い、Pd-Pd 結合由来と思われるピークが観測され、こちらも XANES と矛盾のない結果であった。

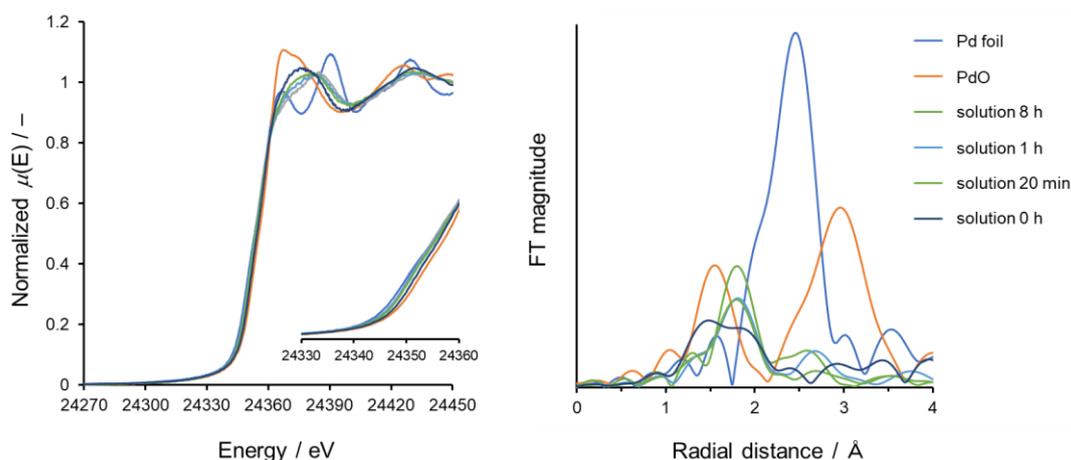


図1. 反応溶液のPd-K端XANESスペクトル(左図)とEXAFSスペクトル(右図)

### 4. 参考文献

[1] D. Yoshii, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 2150–2155.