

貴金属および酸化物系触媒を用いた新規触媒反応の開発と触媒構造解析

本共同研究では、貴金属触媒および酸化物系触媒についての触媒性能評価と各種機器分析による触媒構造解析を通じた触媒性能発現機構の解明に関する研究を行うことを目的としている。本報告書では、従来触媒活性が発現しないと言われていた系においても、反応系を工夫することによって、劇的な触媒活性発現に至った例について報告する。

ターゲットとした反応は、乳酸の液相酸化脱水素反応によってピルビン酸を得る反応である。この系については先例があり、以下の2点が知られていた。

アルカリ性条件下で反応は進行するため、pHの制御が重要である。

触媒はPd/Cを第二金属で修飾した二元系の金属触媒、例えばPb-Pd/CやTe-Pd/Cが有効で、Pd/C自体は活性がない。

ピルビン酸は、重要なファインケミストリーにおける中間体であるが、上記の、は実用化を考える上では不利となる。本共同研究では、pH制御を行わず、触媒も二元系ではなくPd/Cの単元系で活性を発現させることを目標とした。については、pHの制御にNaOH水溶液を用いるので、フリーの乳酸を用いる代わりに、乳酸ナトリウムを用いることとし、pH調製は行わないこととした。またについては、本反応が酸化反応であるため気相酸素を十分に液相に溶かせば、従来活性の発現が見られなかった触媒系でも活性が発現するはずという考えに基づき、酸素加圧条件下で反応を検討することにした。その結果、従来活性を発現しないと結論付けられていた5%Pd/Cを用い、酸素を用いて1.25 MPaに加圧して5時間反応させると、収率60%でピルビン酸ナトリウムが収得できることが明らかになった。つまり、従来の欠点を克服し、単元系でも十分な活性が発現することが明らかになった。さらに二元系の0.19%Te-5%Pd/Cを用いた場合、最大収率は78.5%まで上昇した。上記で用いたPd/C系触媒の反応前後における活性種Pd周りの微細構造変化を見るため、EXAFSによる解析を行った。酸化反応なので、特に反応後にはPdの金属種とともに、カチオン種の生成も期待したが、反応前後とも金属Pdが検出された。しかしながら、Pd-Pd間の最近接距離は、反応後0.02程度長くなることが明らかとなった。反応中に、Pd-Pd間に反応によって生成する水素が挿入され、Pd-Pd最近接距離が伸びた可能性が示唆された。