論文特集「超微粒子の化学とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (6), p.1027~1034)

© 1984 The Chemical Society of Japan

ポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)で保護されたパラジウム
微粒子による不飽和脂肪酸エステルの選択的水素化

(1983 年 10 月 31 日 受 理)

平井 英 史*・茶碗谷 仁・戸嶋 直 樹

塩化パラジウム(II)をポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)の存在下, メタノール中で還流することにより, 平均粒径 $18\text{\AA}$ のパラジウム微粒子分散液を調製した。このパラジウムコロイドは 30°C , 1 atm の水素下で, リノール酸メチルの水素化触媒として高活性であり, しかも高い選択性でモノエンを生成した。水素化で生成したモノエンを分離し, オゾン分解法で二重結合分布を決定した結果, モノエンの約 85% はもとのジェンの二重結合位置を保持していることがわかった。

このパラジウムコロイドは大豆油の部分水素化に対しても高い触媒活性を示し, また, モノエン酸生成の選択性が高い。さらに, 反応に用いたパラジウムコロイドの回収再使用についても検討した。

パラジウムコロイドが高いモノエン生成の選択性を示すのは, 微細なパラジウム粒子にジェンが選択的に吸着するためであると考えられる。

1 緒 言

金属触媒では金属の分散度が向上すると比表面積の増加による活性上昇ばかりでなく, 微細粒子化による新しい触媒特性の発現が期待できる。このため, 遷移金属をシリカ, アルミナおよび活性炭などの固体に分散担持した系では, 固体触媒として金属の分散度の向上が活発に研究されている。

一方, 微細な金属粒子が溶液中に均一に分散した金属コロイド系については, 比較的報告が少ない。Nord ら¹⁾²⁾は塩化パラジウム(II)とポリ(ビニルアルコール)の水溶液に炭酸ナトリウムを加え, 水酸化パラジウムに変えたのち, 水素を用いて金属パラジウムに還元し, 平均粒径 $700\text{\AA}$ のパラジウムコロイド分散液を再現性よく調製できることを報告している。

著者ら³⁾は, さきに貴金属の塩をポリ(ビニルアルコール)などの水溶性ビニルポリマーの存在下, 一級または二級のアルコールまたはエーテルで還元することにより, 従来の方法で得られるものより粒径が小さく(平均粒径 $10\sim 53\text{\AA}$), しかも粒径分布が狭い貴金属コロイドが再現性よく生成することを報告した。たとえば, 塩化ロジウム(III)とポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)をメタノール/水混合溶媒中, 4 時間還流すると平均粒径 $34\text{\AA}$ の微細金属ロジウムが, 他方, 無水メタノールを溶媒に用いて 30 分間還流後, 少量の水酸化ナトリウムを加えてさらに 10 分間還流

すると, 平均粒径 $9\text{\AA}$ の超微細ロジウムコロイドが生成する⁴⁾。

これらのロジウムコロイドは, オレフィンの水素化に対して, 従来の大きい粒径をもつ活性炭担持ロジウム触媒にくらべ数倍の活性を示す⁵⁾ばかりか, 特異な基質選択性を示した。すなわち, 1-ヘキセン, メチルビニルケトン, アクリル酸メチルなどの末端オレフィンでは平均粒径の差によって水素化反応速度にそれほどの差はないが, シクロヘキサン, メンチルオキシド, メタクリル酸メチルなどの内部オレフィンでは, 平均粒径 $9\text{\AA}$ のロジウムコロイドは, $34\text{\AA}$ のものの 4~5 倍の活性を示し, その結果, 平均粒径 $9\text{\AA}$ のものは末端オレフィンよりも対応する内部オレフィンの方が水素化されやすいという結果が得られている⁶⁾。

また, 本コロイド調製法で白金コロイドを調製し, トリス(2, 2'-ビピリジン)ルテニウム(II)塩化物/メチルビオロゲン(*N*, *N'*-ジメチル-4, 4'-ビピリジニウム二塩化物)/EDTA 系の光化学的水素発生反応の触媒に利用したところ, 十分な活性が認められた。さらに, この方法で種々の粒径の白金コロイド粒子を調製し, 活性の粒径依存性を調べたところ, 約 $30\text{\AA}$ の粒径の白金コロイドがもっとも高活性であるということが明らかとなった⁶⁾。

さらに, 本法で調製したパラジウムコロイドは, 1, 3-シクロオクタジエンおよび 1, 5-シクロオクタジエンの水素化において, 二個の C=C 二重結合のうち一個だけを水素化して選択的にモノエンを生成することを見いだした⁷⁾。

本研究では, このパラジウムコロイドを用いて不飽和脂肪酸エ

東京大学工学部工業化学科, 113 東京都文京区本郷

- 1) L. D. Rampino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2745(1941).
- 2) L. D. Rampino, K. E. Kavanagh, F. F. Nord, *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S. A.*, **29**, 246(1943).
- 3) H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 13**, 727(1979).

- 4) H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Chem. Lett.*, **1978**, 545.
- 5) H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *ibid.*, **1976**, 905.
- 6) N. Toshima, M. Kuriyama, Y. Yamada, H. Hirai, *ibid.*, **1981**, 793.

ステルの部分水素化を検討した。多くの不飽和結合をもつ脂肪酸の油脂は自動酸化されやすく、安定性向上のためにこれを選択性よく部分水素化することは工業的にも重要である⁹⁾。ここでは、まず油脂のモデル化合物であるリノール酸メチルの水素化について詳細に述べ、また大豆油の水素化に応用した結果についても報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

塩化パラジウム(II)は小島化学薬品製特級品、ポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)は東京化成製 K-90(重合度, 3200)を使用した。リノール酸メチルは東京化成製一級品または半井化学薬品製特級品を蒸留して使用した。大豆油は日本油脂(株)から入手した。大豆油のヨウ素価は132.7, 脂肪酸組成は表3に示した。

メタノールは市販の特級品を窒素雰囲気中で蒸留した。水素ガスは日本酸素製超高純度品(99.99999%)を使用した。比較のために用いた活性炭担持パラジウム触媒は日本エンゲルハルド製市販品(5% Pd-C, Pd比表面積(CO吸着法)200m²/g)である。

2.2 触媒調製

塩化パラジウム(II) 5.9 mg(0.033 mmol)およびポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン) 151 mg をメタノール 45 ml に溶解したのち、30分間還流した。還流中の溶液に水酸化ナトリウム 6.6 mg(0.17 mmol)のメタノール溶液 5 ml を滴下して、さらに10分間還流をつづけることにより、パラジウムコロイドの黒褐色均一の分散液が得られた。

2.3 電子顕微鏡による観察と粒径分布測定

少量のパラジウムコロイド分散液を、炭素で表面を補強したコロジオン薄膜上で蒸発乾固してフィルムとし、これを日立H-500型透過型電子顕微鏡により、加速電圧125 kV, 倍率50000~200000倍で観察し、写真を撮影した。

これをさらに4.4倍に拡大した写真内で無作為に範囲を定め、200~500個のパラジウム粒子の粒径を実測し、これから粒径分布および個数基準の平均粒径を求めた。

2.4 水素化反応

水素化反応は常圧水素化装置を用いて行なった。標準的な反応操作を以下に述べる。

30°C 恒温槽中の反応フラスコ内を水素置換し、溶媒 18.4 ml およびパラジウムコロイド分散液 0.6 ml を入れ、1時間かきまぜて溶媒を水素飽和させた。基質を溶媒で希釈、または、そのまま反応フラスコ内に注入して水素化反応を開始した。大気圧一定下での水素吸収をガスビュレットにより測定した。水素化反応の初速度は、水素吸収初速度から計算し、パラジウム1グラム原子あたり、毎秒吸収した水素のモル数(H₂ mol/Pd g-atom·s)を単位として表わした。

2.5 反応生成物の分析

ガスクロマトグラフは水素炎イオン化検出器付の大倉理化学701型を用いた。IRスペクトルは日本分光 A-3型赤外分光光度計を用い、液膜法(NaClセル)により測定した。高速液体クロ

マトグラフはWaters ALC/GPC 244型を用い、示差屈折計を検出器とした。

リノール酸メチルの反応生成物中の飽和、モノエン、およびジエンの含量はガスクロマトグラフィー(カラム: Silicone OV-101, 30m×0.28mmφ ガラスキャピラリー; カラム温度: 212°C; キャリヤーガス: ヘリウム)により定量した。全脂肪酸エステル中のトランス体二重結合の含有率は、藤田ら⁹⁾の方法にしたがって、トランス構造に起因する吸収(965 cm⁻¹)の強度とトランス構造に無関係な吸収(1240 cm⁻¹)の強度との比 k_x がトランス体含有率に比例することを利用して、トランス%=(k_x/k_{100})×100として求めた。ここで、 k_{100} はエライジン酸メチルの吸収比 k_x である。

大豆油および大豆油水素化物は、Luddyら¹⁰⁾にしたがって、ナトリウムメチラートとの反応によりメチルエステル化したのち、上記と同様の方法で分析した。

リノール酸メチルの水素化生成物中のモノエンの二重結合分布は、Plank¹¹⁾の方法にしたがって、つぎのようにして求めた。反応溶液からヘキサンを用いて生成エステルを抽出し、これを高速液体クロマトグラフィー(固定相: 東洋曹達製 LS 410K MeOH-100, 移動相: メタノール)により飽和、モノエン、およびジエン部分に分離し、5~10 mgのモノエン酸エステルを分取した。これを二硫化炭素溶媒中、-78°Cでオゾン分解し、さらに室温でトリフェニルホスフィンを加えて還元した。生成したアルデヒドおよびアルデヒドエステルをガスクロマトグラフィー(カラム: Silicone OV-17 + OV-225, (20+20) m×0.28 mmφ ガラスキャピラリー; カラム温度: 50~200°C 昇温(5°C/min); キャリヤーガス: ヘリウム)により分析し、水素炎イオン化検出器により得られたピーク面積比から、もとのモノエンの二重結合分布を計算した。ガスクロマトグラムのそれぞれのピークは、標準脂肪酸試料のオゾン分解生成物のピークと比較することにより同定した。

2.6 パラジウムコロイドの回収

パラジウムコロイドの回収は空気下で以下に行なった。水素化反応後、溶媒を減圧下蒸発させてコロイドを沈殿とし、ヘキサンで生成脂肪酸エステルを抽出して除いた。さらに、この沈殿をヘキサンで洗浄し、これを減圧下蒸発させたのち、ふたたび所定量のメタノールを加えて溶解し、一回目と同じ濃度のコロイド分散液を再生した。

3 結 果

3.1 パラジウムコロイドの調製

塩化パラジウム(II)およびポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)のメタノール溶液を30分間還流したのち、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を滴下すると、溶液の色は黄色から黒褐色に急速に変化した。さらに10分間還流をつづけて、パラジウムコロイドの黒褐色均一な分散液を得た。この分散液の可視・紫外吸収スペクトルはコロイド粒子の散乱による単調な吸収を示し、塩化パラジ

7) H. Hirai, H. Chawanya, N. Toshima, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 99(1981).

8) J. W. E. Coenen, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 382 (1976).

9) 藤田 学, 鈴木一昭, 丸銭詔司, 村瀬行信, *油化学*, **25**, 863(1976).

10) F. E. Luddy, R. A. Barford, S. F. Herb, P. Magidman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 549(1968).

11) P. van der Plank, *ibid.*, **49**, 489(1972).

Fig.1 Electron micrograph of colloidal dispersion of palladium in poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone); $\times 200000$

Fig.2 Size distribution of metal particles in the colloidal dispersion of palladium

ウム(II)溶液が示す 318 nm および 425 nm の吸収が見られないことから、パラジウム(II)イオンは完全にパラジウム金属にまで還元されていると考えられる。

パラジウムコロイドの電子顕微鏡写真の一例を図1に示す。粒径 20 Å 以下の金属パラジウム微粒子が多数観察できる。このほかに、きわめて少数であるが、粒径 50~80 Å の六角形の平面形をもつ粒子が観察される。また、別のロットの試料では、きわめて少数であるが、三角形および五角形の平面形をもつ粒径 50~80 Å の金属パラジウム粒子も観察された。粒子の分散状態は良好で、粒子の凝集はまったく認められない。図2に示すように、粒度分布はせまく、20 Å 以下の粒子が全粒子の 82% を占めている。個数基準の平均粒径は 18 Å である。

このパラジウムコロイド分散液は空気中でも劣化せず、密栓して室温で1年間保存後もパラジウム金属の沈殿は生成せず、調製直後とほぼ同一の触媒活性を示した。

3.2 リノール酸メチルの水素化

パラジウムコロイドを触媒として、30°C, 1 atm の水素下でリノール酸メチルの水素化を行なった。表1に反応初速度および基質と等モルの水素と反応した時点での生成物の分析結果を示す。メタノール溶媒中でパラジウムコロイドは Pd-C の約 2.5 倍の高い活性を示した。さらに、飽和脂肪酸の生成量が少なく、モノエ

Fig.3 Hydrogenation of methyl linoleate using colloidal palladium as the catalyst in methanol at 30°C under atmospheric hydrogen pressure

● : Dienoate, ○ : Monoenoate, △ : Stearate
[Substrate] = 25 mmol·dm⁻³
[Pd] = 0.02 mmol·dm⁻³

Fig.4 Hydrogenation of methyl linoleate using Pd-C as a catalyst in methanol at 30°C under atmospheric hydrogen pressure

● : Dienoate, ○ : Monoenoate, △ : Stearate
[Substrate] = 25 mmol·dm⁻³
[Pd] = 0.1 mmol·dm⁻³

ン生成量は 98% 以上に達しており、Pd-C と比較するとモノエン生成の選択性が高い。

メタノール/水混合溶媒中で調製した平均粒径 65 Å のパラジウムコロイド¹²⁾を用いてリノール酸メチルを水素化すると、ジエン転化率 96.5% において飽和脂肪酸が 4.6% 生成し、モノエン生成の選択性は本研究のものより低かった。

水素化反応の溶媒としてヘキサンを用いることを試みたが、ポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)がヘキサンに不溶なためパラジウムコロイドがこの溶媒中には分散せず、反応は進行しなかった。しかし、ヘキサンとパラジウムコロイドのメタノール分散液とを混合した系では、系が不均一なため、反応速度は小さいが、水素化が進行した。ヘキサン/エタノール(1/1)混合溶媒を用いると、溶液は均一であり、メタノール溶媒の場合と同程度の高い触媒活性と選択性を示した。また、これらのヘキサンを含む溶媒系で

12) H. Hirai, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A 13, 633(1979).

Table 1 Hydrogenation of methyl linoleate^{a)}

Catalyst	Solvent (ml)	Initial rate ^{b)}	Product composition (%) ^{c)}			Trans isomer (%)
			D	M	S	
Pd-colloid ^{d)}	MeOH(20)	4.9	0.0	98.1	1.9	57
Pd-colloid	Hexane(18.5)/MeOH(1.5)	1.3	0.0	98.0	2.0	45
Pd-colloid	Hexane(10)/EtOH(10)	5.3	2.8	95.7	1.5	42
5% Pd-C	MeOH(20)	1.9	5.1	74.1	20.8	32
Pd-colloid ^{e)}	MeOH(20)	1.8	3.5	91.9	4.6	55

a) Hydrogenation conditions: temperature, 30°C; total pressure, 1 atm; [Pd]=0.02 mmol·dm⁻³; [Substrate]=25 mmol·dm⁻³.

b) H₂ mol/Pd g-atom·s.

c) D=dienoate, M=monoenoate, S=stearate.

d) [Pd]=0.03 mmol·dm⁻³.

e) The catalyst was prepared in methanol/water (1/1); the average diameter of palladium particles is 65 Å; [Pd]=0.1 mmol·dm⁻³.

は、トランス体二重結合の生成がメタノール溶媒の系と比較して抑制されている。

図3および4にメタノール溶媒中、パラジウムコロイドおよびPd-Cによるリノール酸メチルの水素化における反応生成物組成の経時変化を示す。パラジウムコロイドによる水素化では、反応初期の飽和脂肪酸の生成は非常に少なく、ジエン転化率 90% 以下では、生成したモノエンと飽和脂肪酸との比は 50:1 で一定であった。Pd-C による水素化では、反応初期から飽和脂肪酸がかなりの量生成し、モノエンと飽和脂肪酸の生成量の比も、ジエン転化率が 50% から 95% の間で 12:1 から 3.6:1 に変化した。

リノール酸メチルの水素化では、表1に示したどの反応条件においても、生成物中に共役ジエンは検出されなかった。

3.3 生成物中のモノエンの二重結合分布

パラジウムコロイドおよびPd-Cによるリノール酸メチルの水素化生成物中のモノエンの二重結合位置の分布を、それぞれ図5および6に示す。パラジウムコロイドによる水素化の反応初期では、リノール酸の二重結合位置を保持している9位および12位のモノエンが全モノエンの約 85% を占め、10位および11位のモノ

のが約 15% で、そのほかの異性体はほとんど生成しない。この異性体分布は、ジエンが反応系内に存在している間はほとんど変化しない。しかし、ジエンが消失するとモノエンの異性化による異性体分布の平衡化が起こり、8位および13位のモノエンも生成している。

Pd-Cによる水素化での異性体分布は、反応初期においてはパラジウムコロイドの場合とほぼ同じである。しかし、異性体分布の平衡化はジエンが存在している間から起こっていて、これはパラジウムコロイドの場合よりいちじるしい。

3.4 パラジウムコロイドの回収・再使用

パラジウムコロイドを水素化反応に使用後の回収方法、および再使用した場合の活性の変化について調べた。2.6に述べた方法で触媒を回収することにより、同一の触媒を用いてリノール酸メチルの水素化を5回行った結果を表2に示す。5回の反応を通して反応溶液は均一であり、パラジウム金属の析出はみられなかった。反応初速度により触媒活性をみると、2回目の反応では1回目の反応での活性の約 80% を保持しているが、使用回数が増えると活性はしだいに低下し、5回目の反応では1回目の約 17%

Fig. 5 Double bond distribution in monoenes obtained by hydrogenation of methyl linoleate using colloidal palladium at each reaction stage (1~6) as indicated in Fig. 3

Fig. 6 Double bond distribution in monoenes obtained by hydrogenation of methyl linoleate using Pd-C at each reaction stage (1~4) as indicated in Fig. 4

Fig. 7 Electron micrographs of colloidal dispersion of palladium; $\times 200000$

a : Used once for hydrogenation
b : Used 5 times for hydrogenation

であった。飽和脂肪酸の生成量は、使用回数が増えるにしたがって多くなり、モノエン生成の選択性が低下していることがわかる。

触媒としてのくり返し使用によるパラジウム粒子の粒径および分散状態の変化を電子顕微鏡により調べた。図7に1回反応後および5回反応後のパラジウムコロイドの電子顕微鏡写真を示す。3.1で述べたように、反応前の触媒では粒子の凝集は認められないが、1回反応後では粒径 40Å 以上の大きい粒子の凝集が認められる。また、粒径 20Å 以下の粒子数が減少し、 $20\sim 30\text{Å}$ の粒径をもつ粒子が増加し、平均粒径は 18Å から 23Å に増加した。5回反応後の触媒では、粒子の成長および凝集がいちじるしくなり、平均粒径は 39Å となった。

パラジウムコロイド触媒の回収には、溶媒を減圧下蒸発させてコロイドを沈殿としたのち、ふたたび溶媒を加えてコロイド分散液を再生している。空試験として、ジェンの水素化反応は行なわずに、この回収操作だけを4回くり返したのちのコロイド触媒をジェンの水素化に使用しても、触媒活性および選択性は新しいコロイド触媒とほとんど変わらなかった。

3.5 大豆油の水素化への応用

パラジウムコロイドにより大豆油を水素化するためには、大豆

Table 2 Hydrogenation of methyl linoleate by recovered colloidal palladium^{a)}

Run	Initial rate ^{b)}	Time (min)	Product composition (%) ^{c)}			Trans isomer (%)
			D	M	S	
1 st	4.9	2.7	0.0	98.1	1.9	57
2 nd	3.9	4.7	2.6	94.8	2.6	46
3 rd	2.0	8.8	7.3	89.8	2.9	37
4 th	1.1	15.4	9.7	87.4	2.9	37
5 th	0.8	22.5	9.2	88.1	2.7	34

a) Hydrogenation conditions: temperature, 30°C ; total pressure, 1 atm; $[\text{Pd}] = 0.03\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $[\text{Substrate}] = 25\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$; solvent, methanol (20 mL).

b) H_2 mol/Pd g-atom $\cdot$ s.

c) D=dienoate, M=monoenoate, S=stearate.

油が十分に溶解し、しかもパラジウムコロイドが分散する溶媒が必要であるが、予備実験の結果、ヘキサン/エタノール(1/1)混合溶媒が適当であることがわかった。表3にパラジウムコロイドによる水素化の結果のほか、Pd-C および工業的に使用されるニッケル触媒の結果もあわせて示す。Pd-C およびニッケル触媒による反応生成物は、水素化前的大豆油とくらべてトリエンおよびジェンの量が減少しているが、同時に飽和脂肪酸がかなり生成している。とくにPd-C では飽和脂肪酸が多く生成し、モノエンの減少がいちじるしい。パラジウムコロイドによる水素化では、トリエンおよびジェンがほとんど消失するまで反応が進んだ時点においても飽和脂肪酸の生成量は少なく、モノエン含量は82.9%に達している。また、トランス体二重結合の生成量も比較的少ない。

パラジウムコロイドによる水素化で、反応温度を 30°C から 50°C に上げると、モノエン生成の選択性はやや向上したが、トランス体の生成量は増加した。

4 考 察

4.1 パラジウム微粒子の生成

パラジウムコロイドの調製時において、塩化パラジウム(II)とポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)のメタノール溶液を還流するだけではパラジウム(II)イオンの還元は起こらず、還元が起こるた

Table 3 Hydrogenation of soybean oil^{a)}

Catalyst	$[\text{Pd}]$ ($\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Initial rate ^{b)}	Fatty acid content (%) ^{c)}					Trans isomer (%)
			16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
(Original substrate)			11.0	3.7	23.9	54.0	7.4	—
Pd-colloid	0.05	2.8	11.6	7.0	78.0	3.4	tr	34
Pd-colloid	0.9	0.57	11.0	5.8	82.9	0.3	tr	44
Pd-colloid ^{d)}	0.2	1.6	11.2	4.9	79.0	4.8	tr	54
5% Pd-C	0.3	0.32	11.6	16.8	60.2	11.3	tr	23
Raney Ni ^{e)}			10.9	10.6	69.1	9.4	—	53

a) Hydrogenation conditions: temperature, 30°C ; total pressure, 1 atm; substrate, 6g; solvent, hexane (10 mL)/ethanol (10 mL).

b) H_2 mol/Pd g-atom $\cdot$ s.

c) Number to left indicates the carbon number; number to right indicates the number of double bonds.

d) Temperature, 50°C ; substrate, 12 g.

e) Temperature, $185\sim 195^\circ\text{C}$; Ni, 0.1 wt% of substrate.

めには水酸化ナトリウムなどの塩基の添加が必要である。この場合、水も塩基として有効であり、メタノール：水（1：1）溶媒を用いると、ほかに塩基を加えなくてもパラジウム(II)イオンの還元が起こり、コロイド分散液が得られる¹²⁾。

パラジウム(II)イオンの還元は、ロジウムコロイド生成時³⁾と類似のつぎのような機構で説明することができる。

メタノールがパラジウム(II)イオンにオキシニウム錯体として配位し、これは塩基的作用によりプロトン脱離してアルコキシド錯体となる。このアルコキシド錯体はアルデヒドを脱離してヒドリド錯体となり、さらにプロトンが脱離することによりパラジウム(0)が生成する。

本研究の調製法で得られたパラジウムコロイドの平均粒径は18Åであり、これはNordら²⁾がポリ(ビニルアルコール)の存在下、水酸化パラジウムを分子状水素で還元して得たものの平均粒径が700Åであるのと比較して、非常に小さい。これは、アルコールという比較的温和な還元剤を用いているため、および保護コロイド作用の強いポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)が粒子の凝集を抑制しているためと考えられる。

電子顕微鏡観察によると、本研究のパラジウムコロイドには、きわめて少数であるが粒径50Å以上の粒子形の観察が可能な金属パラジウム粒子が存在しており、これは六角形、五角形、および三角形の平面形を呈している。三角形の平面形をもつ粒子は、パラジウムの面心格子の{111}面で囲まれた正四面体の単結晶であると考えられる。また、この正四面体の単結晶が5個双晶的に集合したものが五角形の平面形を呈し、六角形のものは、20個の単結晶が集合して正二十面体の外形をもつものであると考えられる。真空蒸着法で得られるニッケル、パラジウム、および金の微粒子においても、このような単結晶の集合体が存在することが知られている¹³⁾。

4.2 モノエン生成の選択性

図3に見られるように、パラジウムコロイドによるリノール酸メチルの水素化反応では、飽和脂肪酸の生成はジェンが存在している間は非常に少ないが、ジェンが消失すると、かなりの速度でモノエンから飽和脂肪酸への水素化が起こる。このことは、ジェンの触媒表面への吸着が強いために、ジェンが存在している間はモノエンの吸着が阻害されていて、このため高い選択率でモノエンが生成することを示す。

ジェン転化率90%以下ではモノエンと飽和脂肪酸の生成比が50：1と一定であることから、この間に生成する飽和脂肪酸は、いったん生成したモノエンがふたたび水素化されてできたものではなく、触媒表面に吸着したジェンが脱着することなく直接、飽和脂肪酸にまで水素化されたものと考えられる。

また、図5に見られるように、生成モノエンの二重結合分布も、ジェンが存在している間はほぼ一定であるが、ジェン消失後は二重結合の移動による変化が現われており、ジェンの吸着が強いことを支持している。

一方、Pd-Cによる水素化では、飽和脂肪酸がかなりの量生成しており、モノエンの生成量との比も反応の進行とともに増加している。また、生成モノエンの二重結合分布も、ジェンが存在している間から二重結合の移動による変化がみられる。これらのこ

とは、Pd-Cではジェンの吸着とモノエンの吸着の強さの差がパラジウムコロイドにくらべて小さいため、ジェンが存在する間にもモノエンの吸着がある程度起こり、モノエンの水素化および異性化が進んでいることを示す。

表1に示したように、本法で調製した平均粒径18Åのパラジウムコロイドは平均粒径65Åのものと比較して高活性である。しかし、電子顕微鏡による粒度分布から平均粒径18および65Åのパラジウムコロイドの比表面積を求め(それぞれ167および43 m²/g)、この値を用いて表面積あたりの活性を計算すると、それぞれ 2.8×10^{-4} および 3.9×10^{-4} H₂ mol/Pd m²・sであり、粒径の違いによる単位表面積あたりの活性の差は小さい。したがって、本研究のパラジウムコロイドが高活性を示すのは、粒径が小さく、このため比表面積が大きいことがおもな原因であると考えられる。

また、この2種のパラジウムコロイドでは、粒径の小さいものの方がモノエン生成の選択性が高い。金属粒子の粒径が50Å以下になると、金属表面で配位不飽和度が高い、結晶の“エッジ”などに存在する原子の割合が急激に増加するため、バルク金属と異なる特性を示すようになることが示唆されている¹⁴⁾。実際、白金触媒によるネオペンタンの異性化と水素化分解の並発反応において、異性化への選択性が触媒の調製条件により大きく変わることが知られており、これは、ネオペンタンは触媒に二点吸着および三点吸着するが、特定の表面構造をもつ点にのみ三点吸着が可能であるということと関連づけて説明されている¹⁵⁾。本研究のパラジウムコロイドは平均粒径が18Åと小さいため、その表面における配位不飽和度の高い原子の濃度は、粒径が大きいものにくらべて高いと推定される。このような活性点の濃度が高いことは、モノエンの吸着にくらべ、ジェンの二点吸着に対してとくに有利であると考えられ、このため、粒径の小さいパラジウムコロイドが高い選択性でモノエンを生成すると考えられる。

Wells¹⁴⁾は、ジェンの水素化においては、金属への水素の吸蔵が少ないほどモノエンの選択性が高いことを報告しており、これは金属表面の水素吸蔵部の存在により、ジェンが直接、飽和化合物にまで水素化されるためであると示唆している。また、粒径が20Åより小さいパラジウム粒子では、このような水素吸蔵部が粒径が小さ過ぎるため存在しないといわれている¹⁷⁾。このことも、平均粒径18Åのパラジウムコロイドの選択性がとくに高いことを説明している。

表2に示したように、パラジウムコロイドを回収してくり返し使用するとモノエン生成の選択性は低下した。これも、パラジウム粒子の粒径が大きくなったためと考えられる。

一方、Pd-Cは、その表面積からパラジウム粒子の面積平均径を求めると約25Åであり、粒径は小さいにもかかわらず、モノエン生成の選択性はパラジウムコロイドにくらべてかなり低い。この差の原因として、パラジウムと活性炭または保護コロイドとの相互作用の違いが考えられる。

担持パラジウム触媒において、酸性または塩基性酸化物担体と

- 14) O. M. Poltorak, V. S. Boronin, *Zh. Fiz. Khim.*, **40**, 2671(1966).
- 15) M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak, J. E. Benson, *J. Catal.*, **11**, 35(1968).
- 16) P. B. Wells, *ibid.*, **52**, 498(1978).
- 17) C. Carturan, G. Strukul, *ibid.*, **57**, 516(1979).

13) J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, Inc., London (1975) p. 255.

Scheme 1

の相互作用により活性が変化する例は多く知られている¹⁸⁾¹⁹⁾。しかし、中性の活性炭は担体としての相互作用が酸化物担体の場合とは異なっており²⁰⁾、触媒活性に大きな影響は与えないと考えられる。

ポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)に保護されたパラジウムコロイドでは、保護コロイドが疎水性部分を内側に、親水性部分を外側に向けてパラジウム粒子の表面をおおい、分散した粒子を安定化していると考えられる²¹⁾。保護コロイドが触媒活性にどのようにして影響を与えているのかは不明であるが、保護コロイドの吸着がモノエンの比較的弱い吸着を抑制する、または、触媒表面をおおっている保護コロイドが、酸化物担体との間にみられるような担体効果¹⁸⁾¹⁹⁾をパラジウムにおよぼす、などのことがモノエン生成の選択性を高めていると考えられる。事実、パラジウム黒によるメタノール中でのシクロペンタジエンの水素化において、ポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)を添加した場合に、基質と等モルの水素が反応した時点でのシクロペンテンの生成量が81%から88%に増加した²²⁾。

以上のことから、本研究のパラジウムコロイドが高いモノエン選択性を示すのは、パラジウム粒子の粒径が小さいこと、および保護コロイドがパラジウム表面をおおっていることの二つが原因になっていると考えられる。

4.3 生成するモノエンの二重結合分布

パラジウムコロイドによる水素化では、ジエンが存在している間は生成モノエンの二重結合分布がほぼ一定であるが、ジエン消失後にはモノエンの異性化により変化する。これは、4.2で述べたように、触媒表面へのジエンの強い吸着により説明できる。

Pd-Cによる水素化では、反応の初期では生成モノエンの二重結合分布はパラジウムコロイドの場合とほぼ同じである。これは、触媒表面に吸着したジエンへの水素の付加過程がパラジウムコロイドの場合と同様であることを示唆している。しかし、Pd-Cの場合には、モノエンの異性化はジエンが消失する前から起きている。

吸着したジエンに水素が付加する過程には、水素が二つの二重結合のうちの一つに直接付加する場合と、共役ジエンへの異性化を経由する場合の二種類が考えられ、これらは図式1で表わされる。10位および11位のモノエンが生成していることは、この反応において共役ジエンへの異性化が起きていることを示す。しかし、生成モノエンの85%が9位および12位であることから、リノール酸への水素の直接付加が主要な反応経路である。共役異性化を経由する割合を正確に求めるためには、共役ジエンの水素化反応について検討する必要がある。

4.4 パラジウムコロイドの回収・再使用

表2に見られるように、パラジウムコロイドを回収して再使用をくり返すと、触媒活性および選択性は少しずつ低下した。また、このとき、同時にパラジウム粒子の成長および凝集が観察された。基質を加えず、水素ガスに接触させずに、パラジウムコロイドの回収操作だけをくり返しても触媒活性は低下しないことから、水素化反応条件においては、水素および基質の相互作用により、ポリ(*N*-ビニル-2-ピロリドン)の保護効果が一時的に完全でなくなり、パラジウム粒子の成長および凝集が除々に起こり、このため触媒活性および選択性が低下すると考えられる。

18) M. A. Vannice, *J. Catal.*, **40**, 129 (1975); S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 170 (1978).

19) M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2268 (1978).

20) D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt, W. F. Taylor, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2044 (1965).

21) K. J. Mysels, "Introduction to Colloid Chemistry", Interscience Publishers Inc., New York (1959).

22) 茶碗谷 仁, 戸嶋直樹, 平井英史, 日本化学会第48秋季年会講演予稿集, II, p. 754 (1983).

**Special Articles on
Chemistry of Fine Particles and Applications**

**Selective Hydrogenation of Unsaturated Fatty Acid Esters by
Fine Palladium Particles in Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)**

Hidefumi HIRAI*, Hitoshi CHAWANYA and Naoki TOSHIMA

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University
of Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan*

Colloidal palladium with an average diameter of 18Å was prepared by refluxing a solution of palladium(II) chloride and poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) in methanol. The colloidal palladium was effective as a catalyst for hydrogenation of methyl linoleate at 30°C under an atmospheric hydrogen pressure. The hydrogenation was highly selective for the formation of the corresponding monoene. The monoenes formed in this reaction course were isolated, and their double bond distribution was determined by ozonolysis. About 85% of the monoenic products retained a double bond at the same position of the original substrate. The colloidal palladium catalyst was easily recovered and reused for hydrogenation, although the activity and the selectivity slightly decreased in repeated uses. The colloidal palladium was also an active and selective catalyst for partial hydrogenation of soybean oil. The high selectivity for monoene formation of the colloidal palladium is discussed in terms of selective adsorption of the diene on the surface of small palladium particles.

~~~~~