

USY ゼオライトを担体とした原子状パラジウム触媒による鈴木・宮浦カップリング反応

(鳥取大) ○奥村 和[†]・富山卓哉・丹羽 幹

鈴木・宮浦反応クロスカップリング反応はハロゲン化アリールとボロン酸誘導体をカップリングさせ、C-C 結合を作る反応です。この反応は液晶や薬などの機能性材料を合成するうえで重要であり、数多くの Pd 錯体触媒が開発されています。一方、調製や生成物からの分離が容易な担持 Pd 触媒に関する研究もなされていますが、均一系触媒にくらべ大きく活性が劣るという問題点がありました。しかし、Pd のサイズを原子状にまで極限に高分散化することができれば、クラスターやバルク状の Pd とは異なる特異的な触媒作用が発現することが期待されます。超安定化 Y 型 (USY) ゼオライトには約 1.3 nm のスーパーケージと呼ばれる広い細孔空間を有しており、これはナノサイズの小さなフラスコとみなすことができます。この USY ゼオライトにパラジウムアンミン錯体 ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) を担持し、*o*-キシレン中で 110°C において 6% 水素をバブリングすることで、Fig. 1 に示すような**原子状に高分散した約 0.3 価の Pd 種**が形成することを X 線吸収微細構造 (XAFS) 法によって見出しました。この原子状 Pd はキシレンに浸漬した状態では空気中でも安定に保存することができます。この Pd/USY を触媒として水素をバブリングしながらブロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応を行ったところ、**1 時間半でターンオーバー数が最大 13,000,000 に達し、原子状 Pd 触媒が極めて高い活性を示す**ことを見出しました (Fig. 2)。反応で使用する溶媒の種類を検討したところ、*o*-キシレンを使用することで、Pd が特異的に高活性を発現することが分かりました。さらに本触媒はクロロベンゼン誘導体やナフタレン環をつなぐような嵩高い分子を使った反応に対しても高活性を示し、その**適用範囲が非常に広い**ことが分かりました。USY ゼオライトは $\text{NH}_4\text{-Y}$ ゼオライトを水蒸気処理して作られますが、USY は脱アルミに伴う強酸点を有しており、調製時の水蒸気処理の条件を変えることで、その酸性質をチューニングすることが可能です。そこで水蒸気処理の温度を変えて調製した USY ゼオライトを担体として反応を行ったところ、550°C で水蒸気処理した場合に、Pd が最も高い活性を示すことが分かりました。さらに USY ゼオライトの酸性質を詳細に解析したところ、Fig. 3 のように水蒸気処理にともなって生成した骨格外 Al 種に起因する**USY ゼオライトの強酸点の量と触媒活性に相関性がある**ことを見出しました。これは USY ゼオライトの強酸点が原子状 Pd の形成を促進し、反応中で凝集することなく Pd の原子状態を安定化しているために、Pd/USY 触媒が高活性を発現していることを示しています。以上のように、**触媒作用・活性点構造・酸性質という 3 種類の知見を組み合わせることで、高活性を示す触媒を設計することに成功**しました。

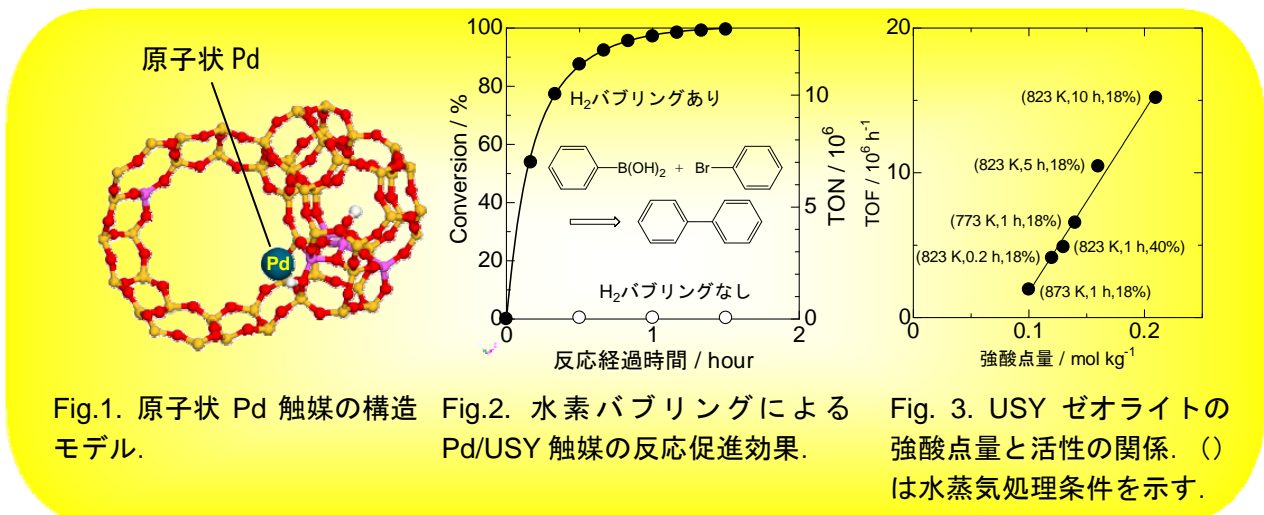


Fig.1. 原子状 Pd 触媒の構造モデル。

Fig.2. 水素バブリングによる Pd/USY 触媒の反応促進効果。

Fig. 3. USY ゼオライトの強酸点量と活性の関係。() は水蒸気処理条件を示す。

[†]e-mail: okmr@chem.tottori-u.ac.jp