

# ゼオライトに担持した原子状Pd触媒による鈴木・宮浦カップリング反応

(鳥取大) ○奥村 和<sup>†</sup>・松井 公佑・丹羽 幹

近年、自動車触媒など貴金属元素の需要が増大しており、その使用量を大幅に低減することが重要な研究テーマになっています。貴金属の低減法の一つに、金属粒子径を微粒子化し、触媒反応が起こる表面の割合を増やす方法があります。この微粒子化された金属ナノ粒子は、表面に存在している活性点の数が増えるだけでなく、バルク金属とは異なる触媒特性を発現することがあり、特異な触媒作用が期待されます。FAU型ゼオライトは広い細孔（スーパーケージ）を有しており、その空間をいわばナノフラスコとみなすことができるため、細孔内にPdが高分散した触媒が得られれば、調製が容易で安価な触媒となることが期待されます。本研究では、まずクイックX線吸収微細構造（QXAFS）法を利用し、USYゼオライトのスーパーケージ内での活性Pd<sup>0</sup>種の形成過程を追跡しました。QXAFS法は通常の2結晶分光器を連続的に動かし、数秒～数分程度の時間でX線吸収スペクトルを測定する手法です。また、SPring-8の強力なシンクロトロン放射光を使うことで、低濃度の試料（Pd: 0.4 wt%）に対しても、S/N比の高いスペクトルを得ることができ、液相中でのPdの状態変化を時分割測定により追跡することが可能です。測定には図1のようなプラスチック製セルを使用し、希釈した水素を試料にバブリングしながらXAFSを測定しました（図2）。その結果、*o*-キシレン中でPd/USYに水素を100–110℃でバブリングすることにより、図3のような**原子状のPd<sup>0</sup>**種を形成することが分かりました。さらにこの原子状Pd<sup>0</sup>を触媒として**鈴木・宮浦カップリング反応**をおこないました。鈴木・宮浦カップリング反応はフェニルボロン酸誘導体とハロゲン化アリールからビフェニル誘導体を合成する反応であり、製薬や液晶の合成など広く使われています。その結果、興味深いことに、反応前および反応中に6%の水素をバブリングすることにより生成した原子状Pd<sup>0</sup>触媒が、極めて高い活性を示すことを発見しました（図4）。例えば4-ブromoアセトフェンを反応物とした場合では、**1.5時間でTON = 11,000,000**に達します。これは従来の担持Pd触媒に比べ、2桁以上高い活性です。

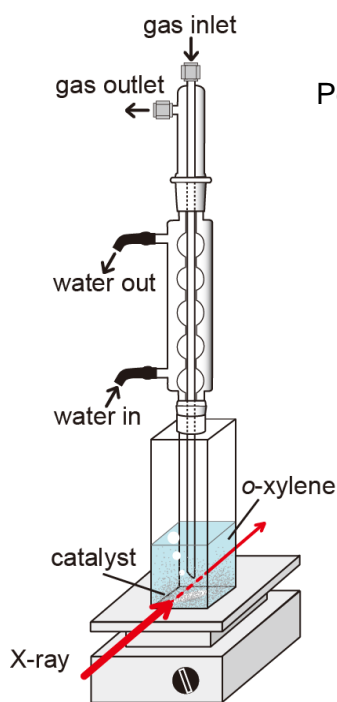


図1. 液相でのXAFS測定用セルの模式図。

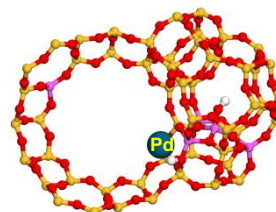
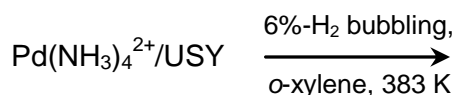


図3. 水素バブリングにより形成した原子状Pd<sup>0</sup>触媒。

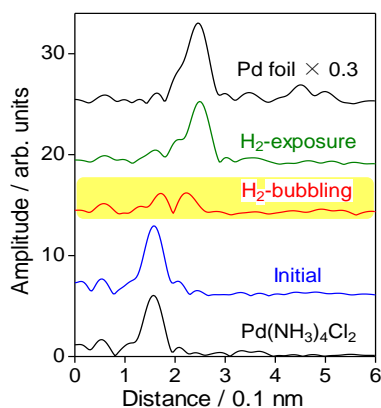


図2. Pd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル。

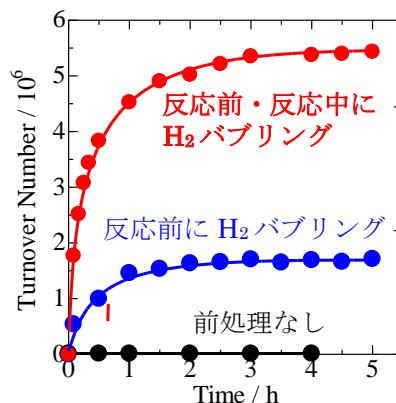
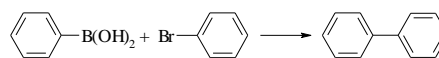


図4. TONの時間変化。

<sup>†</sup>e-mail: okmr@chem.tottori-u.ac.jp