

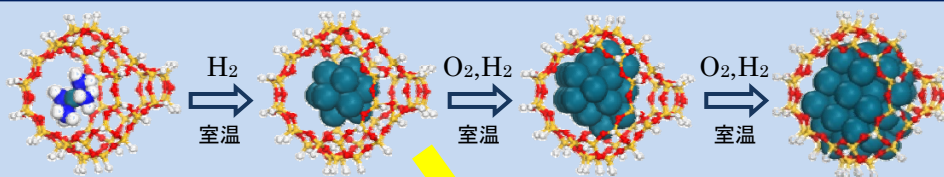
その場還元法により形成された Pd クラスタ触媒による鈴木・宮浦カップリング反応

(鳥取大^{*1}・高輝度光科学研究セ^{*2})

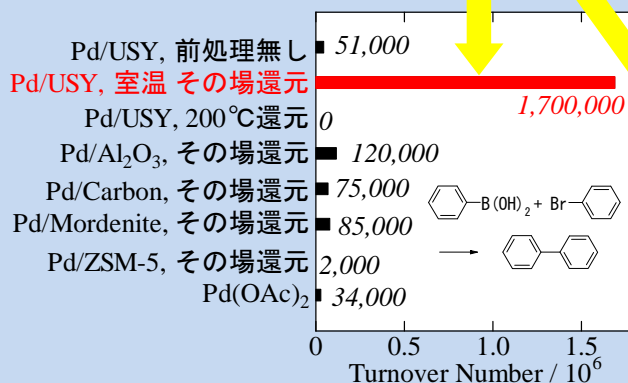
○奥村 和^{*1†}・松井公佑^{*1}・本間徹生^{*2}・平山明香^{*2}・丹羽 幹^{*1}

近年、自動車触媒などでの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として、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。このように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、特異な触媒作用の発現が期待されます。USY に代表される FAU 型と呼ばれるゼオライトは、広いスーパーケージを有し、その空間はいわばナノフラスコとみなすことができます。そこで、我々はこのスーパーケージ内で、極限まで微粒子化されたパラジウムクラスターを作ることを試みました。パラジウムは環境触媒や有機合成反応で非常に有用な元素です。その結果、パラジウムアンミン錯体を USY に担持し、**室温で水素を流通させる**と、約 13 原子からなる**パラジウムクラスター**が簡単に作れることを発見しました。さらに、続けて酸素と水素を交互に流通させると、Fig.1 のように、このクラスターが段階的に成長する様子も観察することに成功しました。これらの事実は大型放射光施設である SPring-8 での実験により明らかになったものです。水素を室温で導入するだけで簡単にクラスターが形成されることや、そのサイズを水素・酸素の導入回数で制御できることはまったく新しい知見です。

そこで、USY 中で形成されたパラジウムクラスター触媒を**鈴木・宮浦カップリング反応**に使用しました。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、製薬や液晶の合成などに広く使われています。その結果、興味深いことに、溶媒中に 6% に希釈した**水素をバブリング**することで、パラジウム担持 USY 触媒が特異的に高活性を示すことが分かりました (Fig. 2)。たとえばフェニルボロン酸と 4-ブロモアセトフェノンの反応では、わずか 0.000004 g のパラジウムを含む 0.001 g の触媒により、1 時間で約 80 g もの生成物を得ることができます (Fig. 3)。今回使用した触媒は、USY ゼオライトとパラジウムアンミン錯体水溶液を室温で攪拌するだけで調製できます。さらに水素バブリング法は大変簡単な方法であり、本研究で見いだされた触媒、およびその活性化法は実用化の可能性が高いと考えられます。



▲ Fig. 1 USY ゼオライト中でのパラジウムクラスターの形成.



▲ Fig. 2 水素バブリングによる活性化効果.



▲ Fig. 3 使用した触媒と生成物の写真.