

パラジウムナノパーティクルを担持した $\gamma$ -リン酸ジルコニウムの調製と  
鈴木反応への利用

日大生産工 (院) ○飯島 良介

日大生産工 藤井 孝宜

## 1 緒言

近年, グリーンケミストリーの概念が先進国を中心に世界各国で大きな広がりを見せている。グリーンケミストリーの要件を満たす最も直接的な方法として, 「できる限り触媒反応を目指す」というものが挙げられ, グリーンケミストリーにおける触媒の重要性と期待の大きさが提唱されている。触媒は均一系触媒と不均一系触媒の2種類に大別され, 中でも不均一系触媒は高分子や無機化合物等の媒体に金属粒子を担持させた固定化触媒が挙げられ, ろ過により反応液から容易に回収・再利用が可能であることから, グリーンケミストリーに合致した触媒として注目されている。

本研究では, 無機層状化合物である $\gamma$ -リン酸ジルコニウム ( $\gamma$ -ZrP) を用いた固定化触媒の開発を行っている。近年, 高分子中へ触媒を物理的に閉じ込めるマイクロカプセル化法が報告され, 高い触媒能とリサイクル性を実現している<sup>1)</sup>。その手法を利用し,  $\gamma$ -ZrP 層間内へのパラジウム (Pd) ナノパーティクルの固定化を試みた。 $\gamma$ -ZrP の層間へフェニル基を導入することで, Pd(0)とフェニル基の p 軌道間での相互作用を利用して, Pd ナノパーティクルの安定な担持が期待できる。さらに, フェニル基による層間内の仕切り効果により, 粒径が小さい Pd ナノパーティクルを調製することが可能である。上述の考えを基に,  $\gamma$ -ZrP-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Pd(0) の調製と鈴木反応に対する触媒活性の検討を行ったので以下に報告する。

## 2 実験

### 2.1 $\gamma$ -ZrP-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(1) の調製<sup>2)</sup>

$\gamma$ -ZrP にフェニルリン酸をインターカレートした $\gamma$ -ZrP-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> は, フェニルリン酸 (100 mmol) と $\gamma$ -ZrP (5.00 g) を H<sub>2</sub>O-アセトン (1:1) 混合溶媒 (50.0 mL) 中, 65 °C で 24 時間反応させることで調製した。得られた粉体について IR 測定による同定, XRD による層間距離の測定を行った。

### 2.2 $\gamma$ -ZrP-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Pd(II)(2) の調製<sup>3,4)</sup>

Pd(II)を担持した $\gamma$ -ZrP-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Pd(II) は, 粉体 **1** (1.00 g) と酢酸パラジウム (0.0500 mmol) とを THF (100 mL) 中, 室温で 24 時間反応させることで調製した。その際, 反応混合物中に含まれる Pd(II)イオン濃度を原子吸光分析によって測定することで, イオン交換量を求めた。

### 2.3 $\gamma$ -ZrP-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Pd(0)(3) の調製

Pd(0)一固定化触媒 $\gamma$ -ZrP-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Pd(0) は, 10.0 mM 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 (15.0 mL) に粉体 **2** (0.150 g) を加え, 室温で 1 時間還元することで調製した。

### 2.4 鈴木反応

触媒として粉体 **3** (0.100 g), 塩基として炭酸カリウム (0.207 g, 1.50 mmol), 基質としてフェニルホウ素酸 (0.120 g, 0.950 mmol) および *p*-ブromトルエン (0.0800 mL, 0.650 mmol) を用い, DMF-H<sub>2</sub>O (4:1 or 9:1) 混合溶媒 (5.00 mL) 中, 100 °C で反応させた。15, 30, 60, 180, 360 分反応させた段階で反応混合物を 0.500 mL 採取し, 遠心分離により触媒を沈殿,

Preparation of Palladium Nanoparticles Embedded in  $\gamma$ -Zirconium Phosphate and  
Application to Suzuki Reaction

Ryosuke IJIMA, Takayoshi FUJII

