

γ-リン酸ジルコニウムを媒体としたパラジウム固定化触媒の調製と
鈴木反応に対する活性評価

日大生産工(院) ○飯島良介 日大生産工 藤井孝宣

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和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。

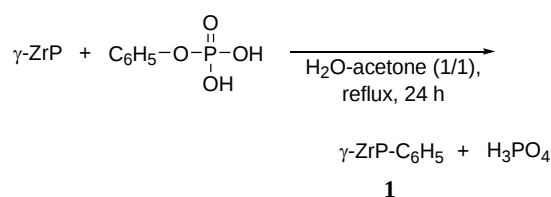
本研究では、無機層状化合物である γ -リン酸ジルコニウム (γ -ZrP) を用いた固定化触媒の開発を行っている。近年、高分子中へ触媒を物理的に閉じ込めるマイクロカプセル化法が報告され、高い触媒能とリサイクル性を実現している¹⁾。その手法を利用し、 γ -ZrP 層間内へのパラジウム (Pd) ナノパーティクルの固定化を試みた。 γ -ZrP の層間へフェニル基を導入することで、Pd(0)とフェニル基の p 軌道間での相互作用を利用して、Pd ナノパーティクルの安定な担持が期待できる。さらに、フェニル基による層間内の仕切り効果により、粒径が小さい Pd ナノパーティクルを調製することが可能である。上述の考えを基に、 γ -ZrP-C₆H₅-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 結果と考察

2.1 粉体 **1** の調製 ²⁾

粉体 **1** は Scheme 1 の方法で調製した²⁾。粉体 **1** の IR スペクトルから、3000 cm⁻¹ 付近にフェニル基の Csp²-H 伸縮振動、1600 および 1500 cm⁻¹ 付近にフェニル基の Csp²-Csp² 伸縮振動に起因する吸収バンドが観測

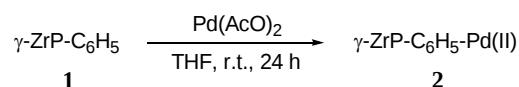
された。また、得られた合成粉体 **1** について XRD 測定を行った結果、層間距離が 16.6 Å となり、原料の γ -ZrP の層間距離 (12.4 Å) に比べて拡大していることが分かった。IR, XRD 測定の結果から、 γ -ZrP の層間へフェニル基がインターカレートされたことが示唆された。



Scheme 1

2.2 粉体 2 の調製^{3, 4)}

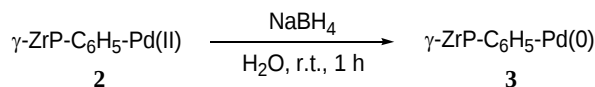
酢酸パラジウムの THF 溶液に粉体 **1** を加えることで、淡黄色の粉体 **2** を得た (Scheme 2)。原子吸光分析の結果から、粉体 **1** への Pd^{2+} イオンのイオン交換量は 2.8 mg/g であった。



Scheme 2

2.3 粉体 3 の調製

粉体 **2** を水素化ホウ素ナトリウム水溶液に加えることで、粉体 **3** を得た (Scheme 3)。粉体の色が淡黄色から灰色へと変化したことから、Pd(II) が Pd(0) へと還元されたことが示唆された。



Scheme 3

Preparation of Immobilized Palladium Catalyst in γ -Zirconium Phosphate and Catalyst Screening in the Suzuki Reaction

Ryosuke IIJIMA, Takayoshi FUJII

2.4 鈴木反応

2.4.1 最適条件の確立

粉体 **3** 存在下、フェニルボロン酸と *p*-プロモトルエンとの反応を溶媒組成、塩基および溶媒の種類ごとに变化させて行い、最適条件を検討した (Figure 1, 2, 3)。その結果、塩基として Na_2CO_3 を用いた $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ (1 : 4) 混合溶媒中、70 °C での反応において最も高い触媒活性が観られた。

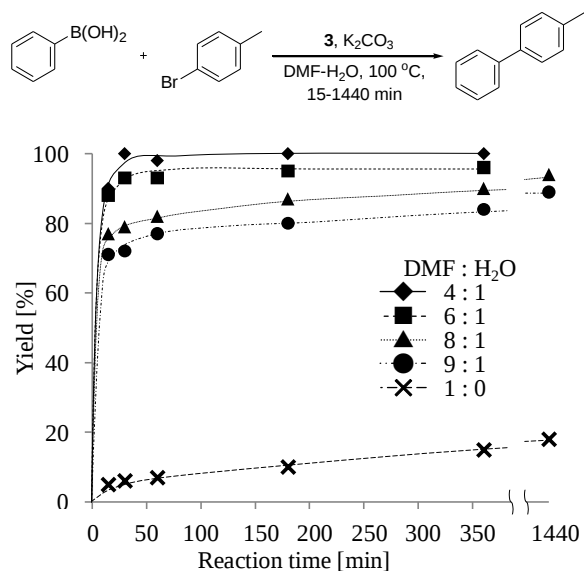


Figure 1 Reaction profiles for Suzuki reaction with solvent compositions

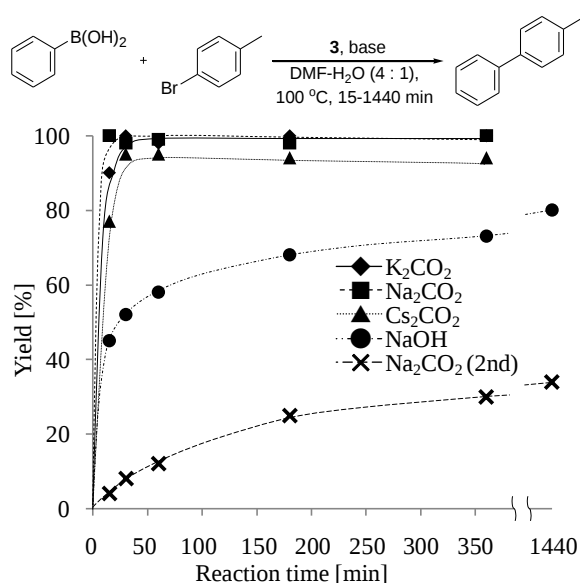


Figure 2 Reaction profiles for Suzuki reaction with bases

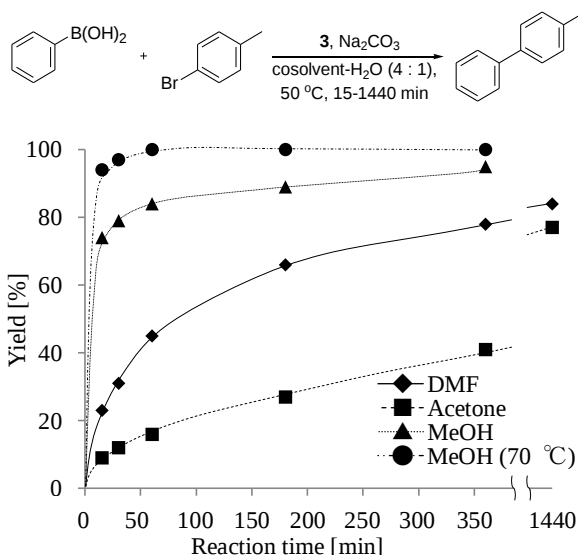


Figure 3 Reaction profiles for Suzuki reaction with cosolvents

2.4.2 リサイクル性の検討

粉体 **3** および炭酸ナトリウム存在下、 $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ (1 : 4) 混合溶媒中でフェニルボロン酸と *p*-プロモトルエンとの反応を行い、回収・再利用を繰り返すことで触媒のリサイクル性を検討した (Table 1)。1 回目はわずか 30 分で反応が完了したが、2 回目以降は明らかな触媒活性の低下が観られた。

Table 1 Recycling experiment with powder **3**

Cycle	Yield [%]
1	97
2	79
3	40
4	15

3. 参考文献

- 1) K. Okamoto, R. Akiyama, and S. Kokayashi, *Org. Lett.*, **6**, 1987 (2004).
- 2) S. Yamanaka and M. Hattori, *Chem. Lett.*, 1073 (1979).
- 3) T. Mitsudome, K. Nose, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3288 (2007).
- 4) H. Hagio, M. Sugiura, and S. Kobayashi, *Org. Lett.*, **8**, 375 (2006).