

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05156

研究課題名(和文)炭素-炭素結合生成のための分子の柔軟性を利用したゼオライト固定化錯体触媒の創生

研究課題名(英文)Formation of zeolite-immobilized complex catalysts utilizing the flexibility of molecules for carbon-carbon bond formation reaction

研究代表者

奥村 和 (Okumura, Kazu)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：30294341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：二座配位ホスフィンをゼオライトと物理混合し加熱することでゼオライトに担持させたPdCl₂のアセトニトリル溶液にこの試料を浸漬させ加熱攪拌することでゼオライト担持Pd錯体を調製した。調製した触媒の辻-トロスト反応活性を調べたところ、炭素鎖長や担持量によって活性が変化することを見出した。

ゼオライトの外表面にPd錯体またはPdクラスターを担持することを目的とし、Pd(PPh₃)₂(OAc)₂のトルエン溶液に型ゼオライトを投入し加熱したところ、PPh₃配位子によって保護されたPdナノ粒子が生成し、このナノ粒子がクロロベンゼン誘導体を反応基質とした鈴木カップリング反応に高い活性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鈴木反応は有機ハロゲン化合物と有機ホウ素化合物とのクロスカップリングを行う反応であり、炭素-炭素結合を形成する有力な手法である。基質として用いるハロゲン化アリールは一般的にBrやI誘導体が多く用いられるが、より安価で種類が豊富なCl誘導体は反応性が低いという問題点がある。今回の研究ではゼオライトの外表面に配位子で保護されたPdナノ粒子がCl誘導体を基質とした鈴木反応に高活性を示すことを見出した。また柔軟な構造を有する二座配位ホスフィンがゼオライトの細孔に導入でき、さらにこれを配位子としたかさ高いPd錯体が形成することが分かった。細孔との相互作用により錯体触媒の活性を制御できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Bidentate phosphine was physically mixed with zeolite, followed by thermal treatment. This obtained sample was immersed in an acetonitrile solution of PdCl₂ and heated and stirred to prepare a zeolite-supported Pd complex. The obtained catalyst was subjected to the Tsuji-Trost reaction. It was found that the activity changes depending on the carbon chain length and the loaded amount of the bidentate phosphines.

A toluene solution of Pd(PPh₃)₂(OAc)₂ in the presence of zeolite resulted in the formation of Pd clusters immobilized on the external surface of zeolite. The obtained sample exhibited activity in Suzuki coupling using a chlorobenzene derivative as the reactant.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト パラジウム カップリング反応 錯体

1. 研究開始当初の背景

(1) Pd 錯体は鈴木カップリング、ヘック反応、辻・トロスト反応などの炭素-炭素結合を形成するための反応の触媒として広く利用されている。これらの反応に使用される触媒は一般的に均一系で反応がおこなわれているが、反応後の溶液から Pd や配位子を除去し再利用するにはコストがかかる。そのため、近年では均一系触媒を反応後にろ過するのみで Pd 触媒を回収することが可能な不均一系触媒(固体触媒)へ転換することが求められている。これまで単座配位ホスフィンであるトリフェニルホスフィン (PPh₃) と FAU ゼオライトを混合し、加熱することで Y 型ゼオライトのスーパーケージ(SC)細孔内に PPh₃ を直接導入でき、さらに、SC に導入した PPh₃ と PdCl₂ を反応させると、SC 内に Pd 錯体が形成されることを見出した [1]。PPh₃ は単座配位のホスフィンであるが、分子内に 2 つの P 原子を有する二座ホスフィン配位子も SC に導入することができれば、反応中での Pd の溶出がより抑制でき、さらにゼオライトの細孔と二座配位ホスフィンとの相互作用によって P-C-P 間の角度(bite angle)を変化させることで、Pd の触媒活性を制御できることが期待される。

(2) ゼオライトの細孔内では反応できる空間が狭いため、分子の拡散が遅く、かさ高い分子は反応しにくいという問題がある。そこでゼオライトの外表面に固定化した Pd 錯体または Pd 微粒子によって炭素-炭素結合生成のための鈴木カップリング反応を実施することを試みた。鈴木カップリング反応に用いられるハロゲン化アリールの中では塩化物の反応性が低いが、塩化物は、ヨウ化物や臭化物に比べ基質の種類が豊富で安価であるというメリットがある。これまでの研究で、Pd(PPh₃)₂(OAc)₂ を溶媒中で加熱すると PPh₃ で保護された Pd 微粒子が自発的に生成することが報告されている。本研究では、上記の方法で生成した Pd 微粒子を担体に分散・担持させることで、鈴木反応に高い活性を示す Pd 触媒の探索を目的とした。

2. 研究の目的

(1) 1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン(DPPM)のような異なるアルキル鎖長(Ph₂P(CH₂)_nPPh₂, n=1-10)を有する二座ホスフィンを FAU の細孔に導入することを試みた。二座ホスフィンのサイズはこれらのゼオライトの開口よりも大きい場合があるが、これらの分子の構造には柔軟性があることから、ゼオライトの最高入口に欠陥があれば、ゼオライト細孔の入口を通過できると考えられる。実際、トリフェニルホスフィン(PPh₃)誘導体とトリチル基を持つ分子がゼオライトの細孔に直接挿入できることをすでに見出している。二座ホスフィンを使用するもう 1 つの理由は、Pd などの金属元素の配位子として広く使用されていることである。このように、ゼオライトの細孔に二座ホスフィンを含めることができれば、ポトルシップ方式の適用範囲を広げることができる。本研究では、FAU または*BEA と混合し、続いて熱処理することにより、細孔に二座ホスフィンが含まれていることを報告する。特に Pd 周辺の局所構造に対するアルキル鎖長が細孔へのとりこみに与える影響について注目した。配位子分子とゼオライト細孔との相互作用により、バイトアングルで表される Pd 周辺の局所構造を制御できれば、触媒活性の制御が実現することが期待できる[19]。これは、二座キレートとの 2 つの結合間の角度が金属中心の触媒性能に大きく影響することが報告されているためである。この仮説に基づいて Pd をロードした二座ホスフィン-FAU の触媒性能を、アリルアルキル化(辻トロスト反応)によって調べた。

(2) 最初に Pd(PPh₃)₂(OAc)₂ を前駆体とした Pd ナノ粒子をゼオライトなどの高表面積を有する異なる酸化物担体に担持し、これらの酸化物等の表面でのナノ粒子の生成過程を解析することを目的とした。特に塩化物誘導体を前駆体とした鈴木カップリング反応に高い活性を示す*BEA ゼオライトに担持した Pd 触媒に注目した。ゼオライトにはマイクロ孔が存在するため、SiO₂ や Al₂O₃ などのアモルファスの酸化物にくらべ、外表面に存在する酸および塩基部位の密度が低いことが考えられる。金属錯体の分解を引き起こす酸・塩基点の密度が低いため、ゼオライトの外表面では金属錯体の構造が部分的に保持されることが期待される。

3. 研究の方法

(1) 二座配位ホスフィンに関する検討

FAU ゼオライトとして東ソー株式会社の HSZ-390HUA(H 型, Si/Al₂=500)を使用した。二座ホスフィン (Ph₂P(CH₂)_nPPh₂, n = 1-6) は、東京化成工業株式会社から購入した。以後はジフェニル基を有する二座ホスフィンを以降 DPP_n とし、n は P 同士の間をつなぐアルキル鎖の炭素数(n)として表記する。1,8-ビスジフェニルホスフィノオクタンには富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。1,7-ビスジフェニルホスフィノヘプタン, 1,9-ビスジフェニルホスフィノノナン, および 1,10-ビスジフェニルホスフィノデカンは既報に従って合成した [2]。ゼオライトの細孔に二座ホスフィンを導入するために、FAU ゼオライト (3.0 g) と二座ホスフィン (0.05~1.8 g) の

混合物を、耐熱ガラス瓶容器 (Duran, 25 mL) に加えた後、容器内に N_2 を封入し、 $170^\circ C$ で 3 時間加熱した。得られた粉末を氷浴にて冷却し、トルエンで繰り返し洗浄することで導入されずに残ったホスフィンを除去した後、吸引濾過によって得られた濾紙上の粉末を空気中で一晩乾燥させた。以上の操作で得た試料を以降、DPPn-Y とする。DPPn-Y 中の細孔内の DPPn と $PdCl_2$ を反応させ、錯体を形成させるために DPPn-Y (1 g) を、アセトニトリル (10 mL) 中の $PdCl_2$ 溶液中で、 N_2 雰囲気中で 1 時間、還流下で攪拌した。 $PdCl_2$ は担体に対して Pd が 1.0wt% になるように加えた。反応後、反応溶液を氷浴にて冷却した後、溶液から触媒を吸引濾過により分離した。得られた粉末から反応しなかった $PdCl_2$ を除去するために試料をアセトニトリルで洗浄し、得られた粉末を空気中で一晩乾燥させた。炭酸アリルメチルとアセト酢酸エチルを用いた辻・トロスト反応によって Pd-DPPn-Y の触媒性能の評価を行った。反応は回分式反応器 (Chemist Plaza CP-1000, 柴田科学) によっておこなった。耐圧試験管に炭酸アリルメチル (0.4 mmol) とアセト酢酸エチル (1.2 mmol)、溶媒としてトルエン (5 mL)、炭酸カリウム (0.2 g)、内標準物質としてトリデカン (0.03 g) を加えた。Pd が炭酸アリルメチルに対して 0.3 mol% になるよう触媒として Pd-DPPn-Y を反応容器に加え、窒素雰囲気中で加熱攪拌 ($70^\circ C$, 2 h) して反応をおこなった。反応終了後、氷浴を用いて溶液を冷却した後、GC-FID (GC-2025, Shimadzu) を用いて生成物の収率を求めた。

(2) ゼオライト外表面に生成した Pd ナノ粒子に関する検討

スクリー管 (30 mm×65 mm) に Pd が 0.2 - 1.0wt% になるように $Pd(PPh_3)_2(OAc)_2$ を採取し、トルエンを 20 mL 入れ $Pd(PPh_3)_2(OAc)_2$ が完全に溶解するまで攪拌した。その後、担体を 1 g 加え、空気下、室温で 15 分間攪拌後、窒素下、 $110^\circ C$ 、2 時間、加熱攪拌した。加熱攪拌後、得られた粉末固体をトルエンによって洗浄したのち、室温で乾燥させることで触媒とした。4-クロロアセトフェノンとフェニルボロン酸による鈴木カップリング反応によって調製した触媒の性能評価を行った。反応は回分式反応器 (Chemist Plaza CP-1000, 柴田科学) でおこなった。耐圧試験管に 4-クロロアセトフェノン (0.5 mmol)、フェニルボロン酸 (0.75 mmol)、炭酸カリウム (1 mmol)、水 (3.2 mL)、N,N-ジメチルアセトアミド (0.8 mL)、触媒を Pd 量が 4-クロロアセトフェノンに対して 1 mol% になるように加え、 $100^\circ C$ 、 N_2 雰囲気中、1 時間の条件下で反応を行なった。反応後の溶液に酢酸エチルを加え、攪拌して静置し、上澄み液を取った。これを 10 回繰り返した。抽出液を 50 mL ナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターによって溶液量を 2~3 mL に濃縮した後、内部標準物質としてトリデカン (0.25 mmol) を加え FID-GC で分析し、検量線を基に生成物の 4-アセチルビフェニルの定量を行った。

4. 研究成果

(1) Y 型ゼオライトの細孔内への DPPn の導入と触媒作用

DPPn-Y に担持されている配位子の量を調べるため、各 DPPn-Y と各 DPPn に対して熱重量測定を行った。各 DPPn と各 DPPn-Y の TG 曲線を図 1 に示す。いずれの DPPn-Y も DPPn のみに比べ、重量減少が高温側にシフトしたことから細孔内に担持された DPPn が FAU ゼオライトと相互作用していることが示唆される。

Y 型ゼオライトの SC 内に DPPn が導入された場合、DPPn-Y の細孔は導入された DPPn によって塞がれ、比表面積が減少する可能性がある。DPPn の導入が比表面積に与える影響について調べるために、ゼオライト (3 g) に対する DPPn の導入量 (0.1-3 mmol) を変え、調製した各 DPPn-Y に対して窒

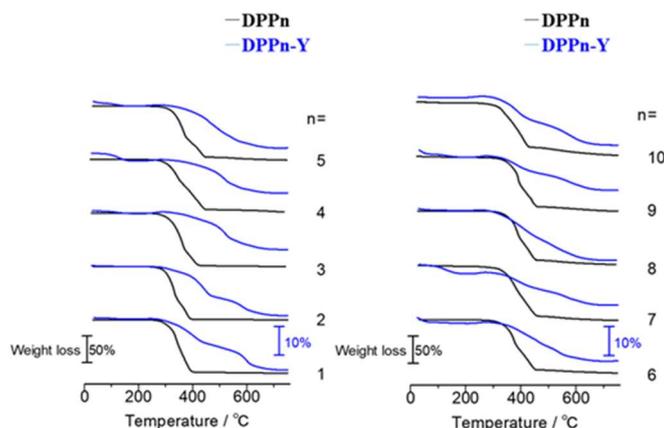


図 1 DPPn と各 DPPn-Y の TG 曲線 (n = 1 - 10).

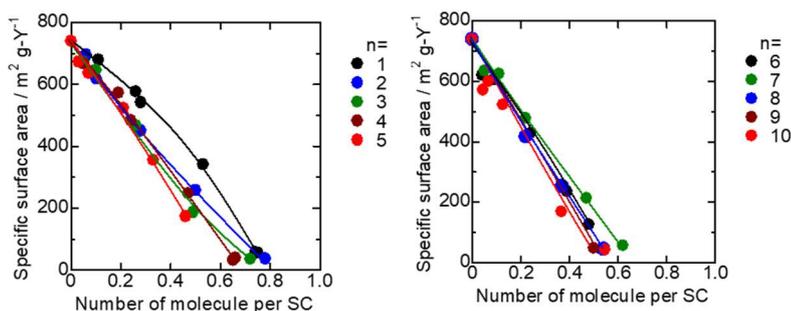


図 2. SC あたりの DPPn の分子数と比表面積の関係 (n = 1 - 10).

素吸着測定を行い、比表面積を求めた。各 DPPn-Y においての SC あたりの DPPn の分子数と、比表面積の関係を図 2 に示す。いずれの DPPn でも SC あたりの DPPn の分子数の増加に従い、比表面積が直線的に減少した。これは FAU ゼオライトの細孔内に存在する DPPn の量が増えたため、比表面積が減少したものと考えられる。また、n が増大すると、比表面積が最も減少した場合での SC あたりに存在する分子数が減少した、n の値が大きい場合 (n > 5) では 1 つの SC 内に 2 分子の DPPn が存在しているという可能性がある。

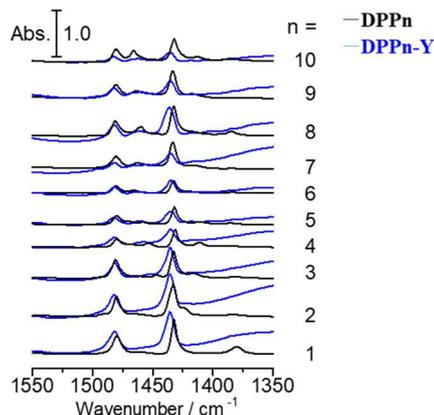


図 3. 各 DPPn と DPPn-Y の FT-IR スペクトル。

SC 内に導入された DPPn の結合状態を調べるために各 DPPn-Y に対して FT-IR 測定を行った。図 3 に各 DPPn-Y と各 DPPn の FT-IR スペクトルを示す。いずれの DPPn-Y でも DPPn のみに比べ、1450–1500 cm⁻¹ 付近に現れた Ph-P 伸縮振動と芳香環の C-C 伸縮振動が高波数側にシフトしたことから、SC に導入された DPPn が FAU ゼオライトの骨格と強く相互作用していることが示唆された。

SC 内に導入した DPPn と PdCl₂ を反応させ、Pd 錯体を形成させた Pd-DPPn-Y の SC あたりの配位子の数と Pd の担持量の関係を図 4 に示す。いずれの DPPn においても SC あたりの DPPn の分子数と Pd 担持量には山型の相関がみられた。このことから、DPPn の導入量を増加した場合では SC がこれらの分子によって閉塞することで、PdCl₂ が FAU 結晶の内部に担持されず、外表面付近の SC にのみ Pd 錯体が形成されたものと考えられる。

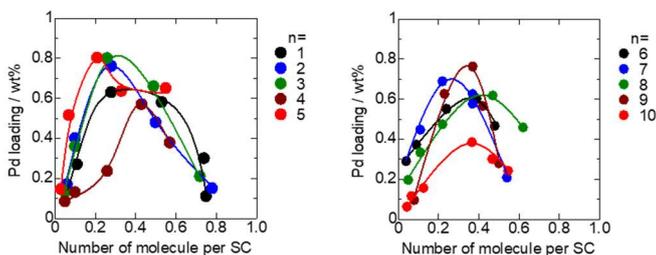


図 4. PdCl₂-DPPn-Y での SC あたりの DPPn 分子数と Pd 担持量の関係。

DFT 計算によって SC 内の DPPn 分子の構造を計算したところ、DPPn 分子は複数の SC にわたって担持されているのではなく、一つの SC に存在することが明らかになった。図 5 に

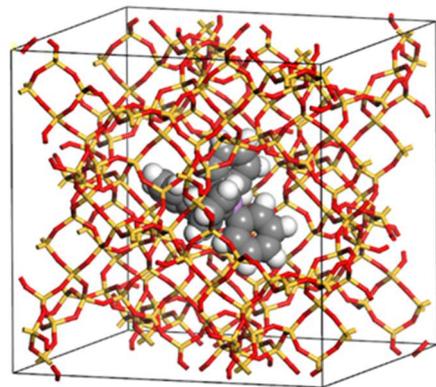


図 5. DFT によって計算した FAU ゼオライトの SC 中での DPPm 分子の構造。

DPPM(Ph₂P(CH₂)PPh₂)の例を示す。

触媒として Pd-DPPn-Y を用い、辻・トロスト反応を行った。図 6 に SC あたりの DPPn の数と生成物の収率の関係を示す。多くの DPPn で SC あたりの DPPn と収率の間に山型の相関があることがわかった。これは DPPn の導入量が増大すると、外表面付近に存在する活性種が多く存在するため、反応物が近づきやすくなるため収率が高くなるが、DPPn の導入量をさらに増やした場合には、外表面付近では DPPn によって SC が

閉塞するため、反応物が外表面付近の Pd 錯体に接近することが困難になるため、収率が低下したものと考えられる。

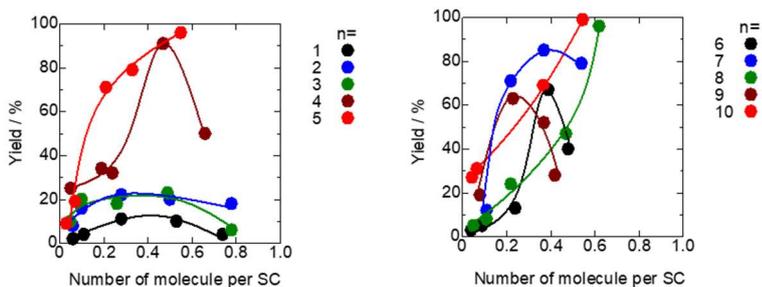


図 6. SC あたりの DPPn の分子数と辻・トロスト反応における生成物の収率の関係。

(2) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2$ を前駆体とした Pd ナノ粒子の調製と触媒作用

図 7 に $\text{Pd}/^*\text{BEA}$ の Pd K-edge EXAFS 動径分布関数を示す。 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2/^*\text{BEA}$ ($\text{Si}/\text{Al}_2=100$) には、原料の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2$ に見られない金属 Pd-Pd 結合が確認でき、0 価の Pd が担持されていることが分かった。 Pd-O 結合も確認できたことから、Pd の一部は酸化されている可能性がある。また FTIR を測定したところ、 PPh_3 分子の存在が確認されたことから、 $\text{Pd}/^*\text{BEA}$ ($\text{Si}/\text{Al}_2=100$) では、0 価の Pd と PPh_3 が $^*\text{BEA}$ の表面の細孔に存在したことが示唆される。

図 8 に $\text{Pd}/^*\text{BEA}$ の吸着等温線を示す。吸着等温線から求めた $^*\text{BEA}$ の BET 比表面積は $488 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。 $\text{Pd}/^*\text{BEA}$ の BET 比表面積は $374 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、担持していない $^*\text{BEA}$ に比べて BET 比表面積が低下した。この結果から、0 価の Pd と PPh_3 が $^*\text{BEA}$ の表面の細孔の一部を閉塞していることが考えられる。

図 9 に各触媒を用いて鈴木反応を行った際の 4-アセチルビフェニルの収率を示す。さまざまな担体のうち $^*\text{BEA}$ を担体に用いた Pd 触媒が特異的に高い収率を示し、Pd 担持量が減少するほど高い収率を示した。 $^*\text{BEA}$ 以外の構造のゼオライトと酸化物 (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) を担体に用いた触媒での収率は 10% 以下であり、Pd 担持量と収率に相関はみられなかった。

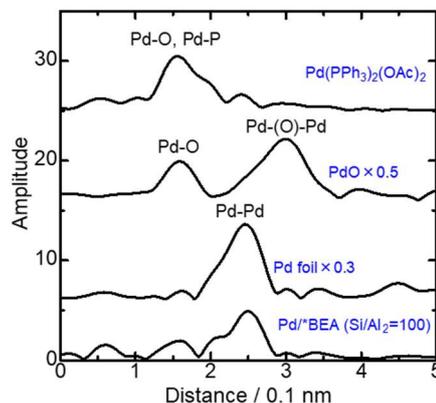


図 7. Pd K-edge EXAFS 動径分布関数.

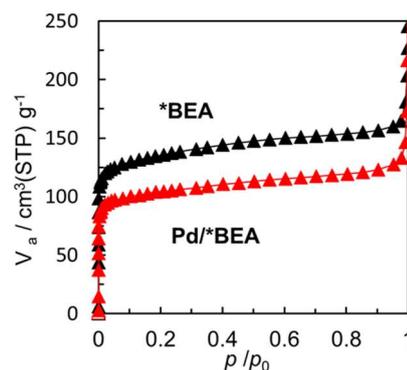


図 8. $^*\text{BEA}$ と $\text{Pd}/^*\text{BEA}$ の窒素吸着等温線 ($\text{Si}/\text{Al}_2 = 100$) .

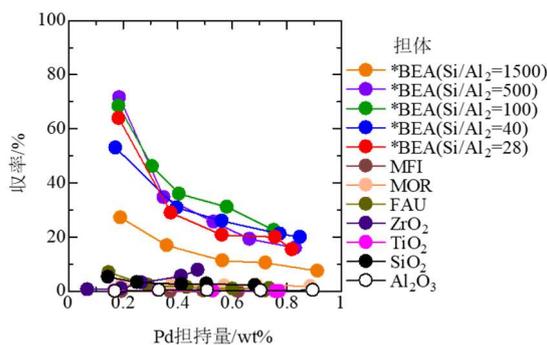


図 9. 各触媒を用いた鈴木反応の Pd 担持量と生成物の収率の関係.

<参考文献>

- [1] K. Okumura, M. Nakanishi, H. Takaba, Micropor. Mesopor. Mater., 241 (2017) 400 – 408.
 [2] J. Zhang, Z. Miao, Org. Biomol. Chem., 16 (2018) 9461–9471

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Okumura Kazu, Sato Kakeru, Kamioka Keisuke, Koga Yuito	4. 巻 288
2. 論文標題 Direct immobilization of triphenylphosphine palladium complexes on the external surface of zeolite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 109571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2019.109571	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohtsuki Akimichi, Aoki Shunsuke, Nishida Ryo, Morita Sachiko, Fujii Takeshi, Okumura Kazu	4. 巻 2020
2. 論文標題 H ⁺ BEA Zeolite Catalyzed Nucleophilic Substitution in Allyl Alcohols Using Sulfonamides, Amides, and Anilines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4309 ~ 4318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202000296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazu Okumura, Hikaru Iiyoshi	4. 巻 325
2. 論文標題 Spontaneous formation and catalysis of highly dispersed Pd ⁰ on *BEA zeolite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 111336
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2021.111336	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazu Okumura, Sachiko Morita, Akimichi Ohtsuki, Hiromitsu Takaba	4. 巻 327
2. 論文標題 Inclusion of bidentate phosphine molecules in the supercage of FAU zeolite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 111387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2021.111387	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 青木駿介、大舘彰道、森田祥子、西田良、奥村和
2. 発表標題 ゼオライトを用いたアリルアルコール類のアミド化反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田正暉、大舘彰道、西田良、森田祥子、奥村和
2. 発表標題 イオン交換樹脂によるアリルアルコール類のアミド化反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森田祥子、藤井健志、青木駿介、大舘彰道、奥村和
2. 発表標題 ゼオライトを触媒としたアリルアルコール類の水酸基置換反応
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡崎圭祐、上野寛幸、大舘彰道、奥村 和
2. 発表標題 ゼオライト担持Pd触媒を用いたメタンによるベンゼンの直接的メチル化
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木駿介、大舘彰道、奥村和
2. 発表標題 ゼオライトによる第二級アルコール類の求核置換反応
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥村和
2. 発表標題 固体酸触媒および金属錯体の担体としてのゼオライトの利用と触媒作用
3. 学会等名 令和1年度 触媒学会東日本支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森田祥子、根本実津輝、上遠野溪太、大舘彰道、奥村和
2. 発表標題 ゼオライトに担持した二座ホスフィンを配位子とするPd触媒の調製と触媒反応
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥村和、飯吉輝
2. 発表標題 型ゼオライトに担持したパラジウム触媒による鈴木カップリング反応
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥村和、飯吉輝
2. 発表標題 ゼオライト担持パラジウム触媒による鈴木カップリング反応における配位子の効果
3. 学会等名 第128触媒討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------