

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5757058号
(P5757058)

(45) 発行日 平成27年7月29日(2015.7.29)

(24) 登録日 平成27年6月12日(2015.6.12)

(51) Int.Cl.

F I

BO1J	29/12	(2006.01)	BO1J	29/12	Z
CO1B	39/24	(2006.01)	CO1B	39/24	
CO7C	39/15	(2006.01)	CO7C	39/15	
CO7C	1/32	(2006.01)	CO7C	1/32	
CO7C	15/14	(2006.01)	CO7C	15/14	

請求項の数 9 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-501597 (P2011-501597)
 (86) (22) 出願日 平成22年2月23日(2010.2.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/052739
 (87) 国際公開番号 W02010/098310
 (87) 国際公開日 平成22年9月2日(2010.9.2)
 審査請求日 平成25年1月8日(2013.1.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-41547 (P2009-41547)
 (32) 優先日 平成21年2月24日(2009.2.24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-205487 (P2009-205487)
 (32) 優先日 平成21年9月7日(2009.9.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 501241645
 学校法人 工学院大学
 東京都新宿区西新宿1丁目24番2号
 (74) 代理人 110001139
 SK特許業務法人
 (74) 代理人 100130328
 弁理士 奥野 彰彦
 (74) 代理人 100130672
 弁理士 伊藤 寛之
 (72) 発明者 奥村 和
 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地
 立大学法人鳥取大学内
 (72) 発明者 丹羽 幹
 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地
 立大学法人鳥取大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト-パラジウム複合体、その複合体の製造方法、その複合体を含む触媒、およびその触媒を用いるカップリング化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

NH_4^+ 量が $0.15 \sim 1.3 \text{ mol/kg}$ である NH_4^+ 含有 U S Y 型ゼオライトと、前記 NH_4^+ 含有 U S Y 型ゼオライトに担持された Pd とを備え、前記 Pd は、Pd - Pd 配位数が 4 以下であり且つ酸化数が 0.5 以下であり、前記 Pd は、原子状で分散するゼオライト - パラジウム複合体。

【請求項2】

請求項1に記載の複合体を含む鈴木・宮浦カップリング反应用触媒。

【請求項3】

NH_4^+ 含有 U S Y 型ゼオライトと、パラジウムアンモニウム塩とを混合して得られるゼオライト - パラジウム複合体前駆体に対してキシレンとトルエンと少なくとも一方を含む溶媒中において $20 \sim 170$ の温度で水素分圧 $1 \sim 30\%$ で水素バブリングを行う工程を備え、前記 NH_4^+ 含有 U S Y 型ゼオライトは、 NH_4^+ 量が $0.15 \sim 1.3 \text{ mol/kg}$ であるゼオライト - パラジウム複合体の製造方法。

【請求項4】

前記 NH_4^+ 含有 U S Y 型ゼオライトは、H - U S Y 型ゼオライトをアンモニウム塩でイオン交換した後に焼成することによって製造される請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記 H - U S Y 型ゼオライトは、H が $130 \sim 145 \text{ kJ/mol}$ の強酸点量が 0.1

10

20

2 mol / kg 以上である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記焼成は、150 ~ 350 で行われる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の、又は請求項 3 に記載の方法によって製造されたゼオライト - パラジウム複合体の存在下で、キシレンとトルエンと少なくとも一方を含む溶媒中において、鈴木・宮浦カップリング反応の反応物をカップリング反応させる工程を備える鈴木・宮浦カップリング化合物の製造方法。

【請求項 8】

前記カップリング反応の間に 20 以上 170 以下の温度で水素分圧 1 ~ 30 % で水素バブリングを行う請求項 7 に記載の方法。

10

【請求項 9】

NH_4^+ 量が 0.15 ~ 1.3 mol / kg である NH_4^+ 含有 U S Y 型ゼオライトと、パラジウムアンモニウム塩とを混合して得られるゼオライト - パラジウム複合体前駆体に対して、鈴木・宮浦カップリング反応の反応物の存在下で、キシレンとトルエンと少なくとも一方を含む溶媒中において 20 以上 170 以下の温度で水素分圧 1 ~ 30 % で水素バブリングを行うことによってゼオライト - パラジウム複合体を製造すると共に前記反応物をカップリング反応させる工程を備える鈴木・宮浦カップリング化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、ゼオライト - パラジウム複合体、その複合体の製造方法、その複合体を含む触媒、およびその触媒を用いるカップリング化合物の製造方法に関する。また、本発明は、ゼオライト - パラジウム複合体の前駆体と、この前駆体を製造するために用いる NH_4^+ 含有 U S Y 型ゼオライト及び H - U S Y 型ゼオライトにも関する。

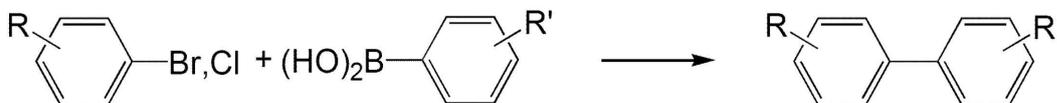
【背景技術】

【0002】

下記化学反応式で例示される鈴木・宮浦カップリング反応は、芳香族ホウ素化合物とハロゲン化アール等とをカップリングさせる反応であり、医薬品などの生物活性物質や有機 E L 等機能性分子の原料を合成する上で極めて有用なツールである。

30

【0003】



鈴木・宮浦カップリング反応

【0004】

鈴木・宮浦カップリング反応の原料として用いられる芳香族ホウ素化合物は、目的とした官能基（ハロゲン化物）だけが反応し、また水や空気に対して安定で、結晶性の固体として長期の保存が可能である。さらに、上記の鈴木・宮浦カップリング反応の副生成物のホウ酸塩は、毒性がなく、しかも水洗いで目的物から簡単に分離できる。これらの特徴より、鈴木・宮浦カップリング反応は、実験室レベルから工業規模まで、幅広く活用されている。

40

【0005】

一方、鈴木・宮浦カップリング反応の触媒として用いられる、通常の有機金属化合物を含む触媒は、反応性が高く、さまざまな反応に応用できるが、反応させたい官能基以外にも反応するという問題がある。これに対して、ゼオライトに担持したパラジウム触媒は、 NO_x 選択還元、触媒燃焼、有機合成など様々な触媒反応に有用であるが、ゼオライト細孔内で形成される Pd クラスターの構造やその形成過程は十分には調べられていない（非

50

特許文献1)。

【0006】

例えば、非特許文献2には、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -担持NaYゼオライトが、空気中、低Pd濃度で臭化アリールまたは塩化アリールとフェニルポロン酸誘導体のSuzuki-Miyaura(SM)反応に対する高活性触媒前駆体であることを見出した旨が記載されている。また、この文献には、臭化アリールとアリールポロン酸は、純水及びN,N-ジメチルホルムアミド/水混合物(1/1)中で、数分以内に、 $4 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ に至るターンオーバー頻度(TOF)で、効果的にカップリングし、少量の水の存在がクロロアレ-ンとの反応の達成に重要であった旨も記載されている。

【0007】

また、非特許文献3には、臭化アリール類とアリールほう素酸類のSuzuki交差カップリングによるビアリール誘導体の合成で、不均一系触媒Pd(0)-Yゼオライト(I)を配位子添加なしで使用し、高収率で目的物を得た旨が記載されている。また、この文献には、共存させる塩基は Na_2CO_3 、あるいは Cs_2CO_3 が、溶媒にはDMF/ H_2O あるいはDMA/ H_2O が最適で、溶媒系に H_2O の共存が必要であった旨も記載されている。さらに、この文献には、例えば、4-CN-PhBrとPhB(OH)₂をIと Na_2CO_3 存在下にDMF/ H_2O 溶媒中、室温で反応させ4-シアノビフェニルを収率100%で得、触媒は繰返し使用が可能であった旨も記載されている。

【0008】

さらに、非特許文献4には、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ を含浸させたNaYゼオライトを酸素気流中で焼成し、Pd(II)-NaYゼオライト触媒を調製した際に、塩基の存在下に本触媒を用いてDMF/水混合溶媒中で標題交差カップリング反応を行い、対応するビアリールを収率よく合成した旨が記載されている。また、この文献には、塩基として炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムを、溶媒としてDMFと水の1:1混合物を使用した場合に最良の結果が得られ、触媒は反応液をろ過することによって容易に回収でき、繰返し使用することも可能であった旨も記載されている。

【0009】

それ以外に、非特許文献5~16に示すように、様々なPd触媒による鈴木カップリング反応方法が報告されている。また、それらの文献の中には、触媒系のTON(ターンオーバー数)が100万付近である旨報告しているものもある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】K. Okumura, K. Kato, T. Sanada, M. Niwa, J. Phys. Chem. C, 111, 14426(2007)

【非特許文献2】DURGUN Guelay, AKSIN Oezge, ARTOK Levent, J. Mol. Catal. A, 278, (2007) 179

【非特許文献3】ARTOK L, BULUT H, Tetrahedron Letters, 45(2004) 3881-3884

【非特許文献4】BULUT H, ARTOK L, YILMAZ S, Tetrahedron Letters, 44(2003) 289-291

【非特許文献5】丸山 怜, 菅野俊樹, 清水研一, 児玉達也, 北山淑江, 触媒討論会討論会A予稿集, Vol.92nd Page.137 (2003.09.18)

【非特許文献6】MORI K, YAMAGUCHI K, HARA T, MIZUGAKI T, EBITANI K, KANEDA K, J. Am. Chem. Soc., Vol.124 No.39 Page.11572-11573 (2002.10.02)

【非特許文献7】KUDO Daisuke, MASUI Yoichi, ONAKA Makoto, Chem. Lett., Vol.36 No.7 Page.918-919 (2007)

【非特許文献8】HAGIWARA Hisahiro, KO Keon Hyeok, HOSHI Takashi, SUZUKI Toshio, Chem. Commun., No.27 Page.2838-2840 (2007.07.19)

【非特許文献9】萩原久大, KO Keon Hyeok, 星隆, 鈴木敏夫, 日本化学会講演予稿集, Vol.87th No.2 Page.1055 (2007.03.12)

10

20

30

40

50

【非特許文献10】清水研一，小泉壮一，児玉竜也，北山淑江，触媒，Vol.46 No.6 Page.533-535 (2004.09.10)

【非特許文献11】TAKEMOTO Toshihide, IWASA Seiji, HAMADA Hiroshi, SHIBATOMI Kazutaka, KAMEYAMA Masayuki, MOTOYAMA Yukihiro, NISHIYAMA Hisao, Tetrahedron Lett., Vol.48 No.19 Page.3397-3401 (2007.05.07)

【非特許文献12】JIANG Nan, RAGAUSKAS Arthur J., Tetrahedron Lett., Vol.47 No.2 Page.197-200 (2006.01.09)

【非特許文献13】WOLFE J P, SINGER R A, YANG B H, BUCHWALD S L, J. Am. Chem. Soc., Vol.121 No.41 Page.9550-9561 (1999.10.20)

【非特許文献14】SCHNEIDER Sabine K., HERRMANN Wolfgang A., ROEMBKE Patricia, JULIUS Gerrit R., RAUBENHEIMER Helgard G, Adv. Synth. Catal., Vol.348 No.14 Page.1862-1873 (2006.09)

【非特許文献15】LI Shenghai, ZHANG Suobo, LIN Yingjie, CAO Jungang, J. Org. Chem., Vol.72 No.11 Page.4067-4072 (2007.05.25)

【非特許文献16】DIALLO Abdou Khadri, ORNELAS Catia, RUIZ ARANZAES Jaime, ASTRUC Didier, SALMON Lionel, Angew. Chem. Int. Ed., Vol.46 No.45 Page.8644-8648 (2007.12)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上記文献記載の従来技術は、以下の点で改善の余地を有していた。

【0012】

第一に、非特許文献1に記載のゼオライトに担持したパラジウム触媒は、 NO_x 選択還元、触媒燃焼、有機合成など様々な触媒反応に有用であるが、鈴木・宮浦カップリング反応に対する活性の面でさらなる改善の余地があった。また、この文献では、ゼオライト細孔内で形成されるPdクラスターの構造やその形成過程は十分には調べられていないため、ゼオライト細孔内にどのような形成方法でどのような構造のPdクラスターを形成すれば、鈴木・宮浦カップリング反応に対し、TON、TOFまたは収率などによって評価される触媒活性の総合的な能力の面で高活性を示す触媒が容易に調製できるのかは不明であった。

【0013】

第二に、非特許文献2～4に記載の触媒では、例えば、プロモベンゼンを使った実験では、収率90%の時点で $\text{TOF} = 120, 000 \text{ h}^{-1}$ であると記述している(J. Mol. Catal. A, 278, (2007) 179, Table 2, entry 11)が、TOFに関しては反応開始後どの時点で計算するかによってTOFの値は大きく異なってくるため、単純にTOFのみで活性が優れていると評価することは正確さに欠ける。そのため、非特許文献2～4に記載の触媒では、TON、TOFまたは収率などによって評価される触媒活性の総合的な能力の面でさらなる改善の余地があった。

【0014】

第三に、非特許文献5～16に記載の触媒では、イオン液体を使用した触媒や複雑なフォスフィン配位子を有する触媒を使用した不均一系触媒や、あるいは溶液中で反応させる不均一系触媒に関して説明されており、一部の不均一系触媒では高活性を示すことも報告されている。しかしながら、イオン液体を使用した触媒や複雑なフォスフィン配位子を有する触媒を使用した不均一系触媒は、触媒を固定するための調製方法が複雑であり、生産性およびコストの面でさらなる改善の余地があった。また、一部の不均一系触媒では高活性を示すとはいえ、それらの不均一系触媒では用いられているPd量が多いため高活性になっているに過ぎず、やはりTOFおよびTONによって評価される触媒活性の総合的な能力の面でさらなる改善の余地があった。

【0015】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、従来の不均一系触媒と比較して、鈴木

10

20

30

40

50

・宮浦カップリング反応に対する触媒活性がはるかに高い物質を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明によれば、USY型ゼオライトと、前記USY型ゼオライトに担持されたPdとを備え、前記Pdは、Pd-Pd配位数が4以下であり且つ酸化数が0.5以下であるゼオライト-パラジウム複合体が提供される。

【0017】

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、超安定化Y型ゼオライト（以下、「USY型ゼオライト」と称する）にパラジウム塩を担持させたものに対して80～140の温度で、キシレン又はトルエン中において水素分圧1～30%で水素バブリングすることによって得られる物質が、鈴木・宮浦カップリング反応に対して極めて高い触媒活性を有していることを見出した。そして、この物質の正体を知るためにさらに研究を進めた結果、この物質は、USY型ゼオライト上にPdが単原子又はPd-Pd配位数が4以下の微小クラスター状になって高度に分散しているものであることと、酸化数は0.5以下になっていることを見出し、本発明の完成に到った。

【0018】

本発明者らは、比較のために、USY型ゼオライト以外のゼオライトを用いて同様の条件で水素バブリングを行ったところ、得られた物質の触媒活性はUSY型ゼオライトを用いた場合よりも遥かに低かった。この比較実験によって、水素バブリングによって高い触媒活性を有する物質が得られる現象はUSY型ゼオライトに特有のものであることが分かった。USY型ゼオライトを用いた場合に高い触媒活性を有する物質が得られる原理は必ずしも明らかではないが、USY型ゼオライトが脱アルミによって発生する強酸点を有しており、この強酸点が単原子又は微小クラスター状のPdの安定化に寄与するため、Pdが高度に分散してUSY型ゼオライト上に担持されることが要因であると推測される。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】水素バブリング及び鈴木・宮浦カップリング反応を行うための三口フラスコを示す。

【図2】実施例1にかかる、水素バブリングの効果を示すためのグラフである。

【図3】水素バブリングを行った状態でXANES又はEXAFS測定を行うための装置である。

【図4】実施例4にかかる、XANES測定によって得られたスペクトルである。

【図5】実施例4にかかる、各種反応温度におけるPd-K吸収端のEXAFSスペクトルである。

【図6】図5のスペクトルをフーリエ変換して得られたスペクトルである。

【図7】実施例5にかかる、各水素分圧におけるPd-K吸収端のEXAFSスペクトルである。

【図8】図7のスペクトルをフーリエ変換して得られたスペクトルである。

【図9】実施例5にかかる、水素分圧とTONとの関係を示すグラフである。

【図10】実施例6にかかる、各種溶媒におけるPd-K吸収端のEXAFSスペクトルである。

【図11】図10のスペクトルをフーリエ変換して得られたスペクトルである。

【図12】実施例7にかかる、NH₄-USY型ゼオライトを種々の温度で焼成した場合のPd-K吸収端のEXAFSスペクトルである。

【図13】図12のスペクトルをフーリエ変換して得られたスペクトルである。

【図14】実施例7にかかる、NH₄-USY型ゼオライトの焼成温度とNH₃量との関係を示すグラフである。

【図15】実施例7にかかる、NH₄-USY型ゼオライトの焼成温度とTONとの関係を示すグラフである。

【図16】実施例8にかかる、USY型ゼオライトのIR-TPDのIR差スペクトルで

10

20

30

40

50

ある。

【図17】図16のOHバンドの拡大図である。

【図18】実施例10にかかる、水素バブリングの効果を示すためのグラフである。

【図19】実施例11にかかる、Pdの酸化数を求めるための、Pd L₃-edge XANESスペクトルである。

【図20】実施例11にかかる、Pdの酸化数の算出方法の説明に用いる図である。

【図21】実施例13にかかる、担体の影響を示すためのグラフである。

【図22】実施例13にかかる、Pdの分散状態を示すスペクトルである。

【図23】実施例14にかかる、NH₄-Y型ゼオライトの水蒸気処理の温度とTONとの関係を示すグラフである。

10

【図24】実施例14にかかる、種々の温度でNH₄-Y型ゼオライトの水蒸気処理がなされた場合のPdの分散状態を示すスペクトルである。

【図25】実施例14にかかる、NH₄-Y型ゼオライトの水蒸気処理の温度とTOFとの関係を示すグラフである。

【図26】実施例14にかかる、IRMS-TPD法による解析方法を説明するためのIR-TPDの差スペクトルである。

【図27】実施例14にかかる、IRMS-TPD法による解析方法を説明するためのIR-TPDスペクトルである。

【図28】実施例14にかかる、IR-TPDのIR差スペクトルのOHバンドの拡大図である。

20

【図29】実施例14にかかる、強酸点数とTOFとの関係を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施形態について説明する。

////////////////////////////////////

1. ゼオライト-パラジウム複合体

1-1. USY型ゼオライト

1-2. Pd

2. ゼオライト-パラジウム複合体を含む触媒

3. ゼオライト-パラジウム複合体の製造方法

30

3-1. NH₄⁺含有USY型ゼオライト

3-2. パラジウムアンモニウム塩

3-3. ゼオライト-パラジウム複合体前駆体

3-4. 水素バブリング

4. 鈴木・宮浦カップリング化合物の製造方法

4-1. 第1実施形態

4-2. 第2実施形態

////////////////////////////////////

【0021】

1. ゼオライト-パラジウム複合体

40

本発明の一実施形態のゼオライト-パラジウム複合体は、USY型ゼオライトと、前記USY型ゼオライトに担持されたPdとを備え、前記Pdは、Pd-Pd配位数(以下、単に「配位数」ともいう)が4以下であり且つ酸化数が0.5以下である。

【0022】

1-1. USY型ゼオライト

USY型ゼオライトとは、FAU型ゼオライトの一種である。FAU型ゼオライトでは、スーパーケージと呼ばれる直径1.3nmのほぼ球状の空間が存在し、この空間は直径0.74nmの4つの窓を持っていて、この窓を通して、スーパーケージは隣り合った4つのスーパーケージとつながっている。USY型ゼオライトとしては、市販されているもの(例:東ソー製)を用いてもよく、市販されているNaY型ゼオライト(例:東ソー製

50

、触媒化成製)をアンモニウムイオンでイオン交換した後、高温の水蒸気で処理して脱アルミ化して調製したものをを用いてもよい。

【0023】

1 - 2 . Pd

USY型ゼオライトにはPdが担持されており、このPdは、Pd - Pd配位数が4以下であり且つ酸化数が0.5以下である。本実施形態のゼオライト - パラジウム複合体は、このように酸化数が小さいPdが高度に分散されているので、高い触媒活性を有していると考えられる。

【0024】

Pdが完全に原子状になっている場合、配位数は0になり、Pdが4原子のクラスターになっている場合に配位数は3程度になる。また、Pdが6原子のクラスターになっている場合に配位数は4程度になる。配位数は0 ~ 3が好ましい。この場合に、本実施形態の複合体の触媒活性が特に高いからである。

【0025】

配位数は、X線吸収スペクトル(XAFS)のデータを解析して求めることができる。この方法は、ある特定のPd原子の周囲の約4オングストローム以下の距離に、どれくらいの距離にいくつ(配位数)、どの種類の原子があるのかを調べる方法である。配位数は、具体的には以下の手順によって求めることができる。(1)例えばSpring-8 BL01B1を用いて、Pd - K edge XAFSを測定する。(2)得られたスペクトルからキュービックスプライング法により振動を抽出し、 $25 - 130 \text{ nm}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換したのち、 $0.1 - 0.3 \text{ nm}$ の範囲で逆フーリエ変換する。(3)k空間に逆フーリエ変換したスペクトルを $25 - 130 \text{ nm}^{-1}$ の範囲でカーブフィッティング法により解析する。(4)構造解析にはPdO, CdS, Pd箔を、それぞれ、Pd - O, Pd - Al, Pd - Pdの標準試料として使用する。解析には、例えば、(株)リガクのReX2000(ver.2.5)が使用可能である。

【0026】

Pdの酸化数は、0.5以下であり、好ましくは0以上0.3以下である。Pdの酸化数がこの範囲である場合に、Pdの触媒活性が特に高いからである。Pdの酸化数は、Pd₃-edge XANES解析によって算出することができる。

【0027】

2 . ゼオライト - パラジウム複合体を含む触媒

上記の通り、上記のゼオライト - パラジウム複合体は、鈴木・宮浦カップリング反応を促進する性質を有しているため、触媒として機能する。従って、本発明によれば、ゼオライト - パラジウム複合体を含む触媒が提供される。この触媒は、鈴木・宮浦カップリング反応を促進する性質を有しているが、これに限定されず、例えば、キシレン又はトルエン中で反応が進行する別の化学反応も促進すると考えられる。この触媒は、固相状態で用いられるという観点からは不均一系触媒である。また、この触媒は、鈴木・宮浦カップリング反応を触媒するという観点からは鈴木・宮浦カップリング反応触媒である。

【0028】

3 . ゼオライト - パラジウム複合体の製造方法

本発明の一実施形態のゼオライト - パラジウム複合体の製造方法は、NH₄⁺含有USY型ゼオライトと、パラジウムアンモニウム塩とを混合してゼオライト - パラジウム複合体前駆体を得て、得られた前駆体に対してキシレン又はトルエン中において20以上170以下の温度で水素分圧1 ~ 30%で水素バブリングを行う工程を備える。なお、上記ゼオライト - パラジウム複合体の製造方法は、ここで説明する方法に限定されず、任意の方法で製造可能である。

【0029】

3 - 1 . NH₄⁺含有USY型ゼオライト

NH₄⁺含有USY型ゼオライトは、NH₄⁺を含有するUSY型ゼオライトである。NH₄⁺含有USY型ゼオライトとパラジウムアンモニウム塩とを混合すると、パラジウ

10

20

30

40

50

ムがゼオライトに高分散な状態で担持されて、高い触媒性能を有するゼオライト - パラジウム複合体の前駆体となる。

【0030】

NH_4^+ の含有量は、特に限定されないが、 $0.15 \sim 1.3 \text{ mol/kg}$ が好ましく、 $0.3 \sim 1.1 \text{ mol/kg}$ がさらに好ましく、 $0.4 \sim 1 \text{ mol/kg}$ がさらに好ましい。本発明者らが鋭意研究を行った結果、 NH_4^+ 含有USY型ゼオライトの NH_4^+ 量がPdの分散性に大きな影響を与えることを見出し、上記のような値である場合にゼオライト - パラジウム複合体の触媒活性が特に高くなることを見出したからである。 NH_4^+ 含有USY型ゼオライトの NH_4^+ 量は、昇温脱離法(TPD)という方法で測定することができる。 NH_4^+ 含有USY型ゼオライトを加熱すると NH_4^+ が NH_3 として離脱するので、離脱した NH_3 量を測定することによってゼオライト中に含まれる NH_4^+ 量を測定することができる。

10

【0031】

NH_4^+ 含有USY型ゼオライトは、一例では、H-USY型ゼオライトをアンモニウム塩(例：硝酸アンモニウム)でイオン交換した後に焼成することによって製造することができる。焼成の温度を高くすると NH_4^+ 量が減少するので、焼成の温度を変化させることによって NH_4^+ 量を調節することができる。焼成の温度は、 $150 \sim 350$ が好ましい。このような温度で焼成すれば、 NH_4^+ 量が上記の好ましい範囲内の値になりやすいからである。焼成の温度は、例えば、 $150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325$ 、又は 350 であり、焼成の温度の範囲は、ここで示した値の何れか2つの間の範囲であつてもよい。焼成の時間は、例えば、 $1 \sim 20$ 時間が好ましく、 $2 \sim 10$ 時間がさらに好ましく、 $3 \sim 5$ 時間がさらに好ましい。この程度の時間であれば、 NH_4^+ 量が部分的に脱離し且つ適度に残留するからである。

20

【0032】

NH_4^+ 含有USY型ゼオライトを製造するためのH-USY型ゼオライトは、 NH_4 -Y型ゼオライトに対して水蒸気処理を行うことによって製造することができる。水蒸気処理によって脱アルミが起こって強酸点が発生する。本発明者らは、この強酸点の数が多いほど、触媒活性が高いことを見出し、具体的には、 H が $130 \sim 145 \text{ kJ/mol}$ の強酸点量(以下、単に「強酸点量」とも称する)が 0.12 mol/kg 以上の場合に触媒活性が非常に高いことを見出した。強酸点量の下限は、好ましくは、例えば $0.15, 0.18$ 、又は 0.21 mol/kg である。強酸点量の上限には特に制限はないが、例えば、 $0.21, 0.25, 0.3$ 、又は 0.5 mol/kg 以下である。水蒸気処理の温度、時間、水蒸気分圧は、何れも特に限定されない。水蒸気処理の温度は $475 \sim 600$ が好ましく、 $500 \sim 550$ がさらに好ましい。水蒸気処理の時間は、 $5 \sim 17$ 時間が好ましく、 $8 \sim 12$ 時間がさらに好ましい。水蒸気処理の分圧は、特に限定されないが、例えば、 $1\%, 5\%, 10\%, 20\%, 30\%, 40\%$ 又は 50% である。水蒸気処理の分圧は、ここで示した値の何れか2つの間の範囲内であつてもよい。水蒸気以外の成分は、不活性なガスが好ましく、例えば、窒素やアルゴンである。

30

【0033】

3-2. パラジウムアンモニウム塩

40

本実施形態の方法で使用されるパラジウムアンモニウム塩は、好ましくはテトラアンミンパラジウム塩であり、さらに好ましくは、テトラアンミン塩化パラジウム($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$)又はテトラアンミン硝酸パラジウム($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$)である。テトラアンミンパラジウム塩を用いた場合に、それ以外のパラジウム塩を用いた場合よりもゼオライト - パラジウム複合体がはるかに高くなるからである。

【0034】

3-3. ゼオライト - パラジウム複合体前駆体

NH_4^+ 含有USY型ゼオライトと、パラジウムアンモニウム塩とを混合することによって、二価のパラジウムがUSY型ゼオライトに担持されたゼオライト - パラジウム複合体前駆体が形成される。混合の方法は、ゼオライトと塩とが十分に混ざり合う方法であれ

50

ば特に限定されない。一例では、 NH_4^+ 含有 USY 型ゼオライトと、パラジウムアンモニウム塩と同じ容器に収容して室温で 1 ~ 10 時間攪拌し、その後、ろ過及び乾燥することによって、ゼオライト - パラジウム複合体前駆体を製造することができる。ゼオライト - パラジウム複合体前駆体は、パラジウムが未だ還元されていないという意味で「前駆体」と称する。この前駆体の Pd を後述する水素バブリングにより還元することによって、ゼオライト - パラジウム複合体を製造することができる。

【0035】

パラジウムの担持量は、特に限定されないが、0.1 ~ 1 wt % が好ましく、0.2 ~ 0.7 wt % がさらに好ましい。この程度の担持量であれば、触媒活性が十分に高く、かつパラジウムの使用量が十分に少なくゼオライト - パラジウム複合体の製造コストを低く

10

【0036】

3 - 4 . 水素バブリング

上記のゼオライト - パラジウム複合体前駆体に対してキシレンとトルエンと少なくとも一方を含む溶媒中において 20 以上 170 以下の温度で水素分圧 1 ~ 30 % で水素バブリングを行うことによって、パラジウムが還元されて、高い触媒活性を有するゼオライト - パラジウム複合体が製造される。

【0037】

3 - 4 - 1 . 水素バブリングの溶媒

水素バブリングは、キシレンとトルエンと少なくとも一方を含む溶媒中において行われる。溶媒としてキシレン又はトルエンを用いた場合に還元されたパラジウムがゼオライト上に高度に分散し、キシレンを用いた場合に、分散の程度が特に高いからである。キシレンは、o-, m-, p- の何れのキシレンであってもよい。何れのキシレンを用いた場合でもパラジウムが高度に分散するからである。溶媒は、キシレンのみ、トルエンのみ、キシレンとトルエンの混合物、キシレンとトルエンとこれら以外の成分の混合物の何れであってもよい。キシレンとトルエン以外の成分を含む場合、キシレンとトルエンの割合は、好ましくは、20 体積 % 以上、50 体積 % 以上、60 体積 % 以上、70 体積 % 以上、80 体積 % 以上、90 体積 % 以上、95 体積 % 以上、又は 99 体積 % 以上である。キシレンとトルエン以外の成分が含まれている場合であっても、キシレン又はトルエンが含まれていれば、パラジウムが高度に分散するからである。また、キシレンの割合は、好ましくは、20 体積 % 以上、50 体積 % 以上、60 体積 % 以上、70 体積 % 以上、80 体積 % 以上、90 体積 % 以上、95 体積 % 以上、又は 99 体積 % 以上である。キシレンが含まれている場合に、パラジウムが特に高度に分散するからである。

20

30

【0038】

3 - 4 - 2 . 水素バブリングの温度

水素バブリングの温度は、20 以上 170 以下である。パラジウムは、温度が 80 以上の場合に還元されやすいが、20 ~ 80 で水素バブリングをした場合でもその後 80 以上に昇温することによって溶媒中に残留している水素によってパラジウムが還元される。この観点からは、水素バブリングの温度は、80 以上が好ましく、90 以上がさらに好ましく、100 以上がさらに好ましい。また、水素バブリングの温度が 170 を超えると、パラジウムのクラスターが急激に成長するので、パラジウムのクラスターの成長を抑制して原子状又は配位数が 4 以下の微小クラスターを得るという観点からは、水素バブリングの温度は 170 以下が好ましく、160 以下、150 以下、140 以下、130 以下、又は 120 以下がさらに好ましい。また、溶媒の蒸発抑制という観点からは、水素バブリングの温度の上限は、溶媒の沸点以下である。「溶媒の沸点」とは、トルエンとキシレンのうち体積 % が大きい方の周囲圧力下での沸点である。溶媒の主成分がキシレンの場合、1 気圧下でのキシレンの沸点は約 140 であるので、1 気圧下で水素バブリングを行う場合、水素バブリングの温度は、140 以下が好ましく、130 以下がさらに好ましく、120 以下がさらに好ましい。溶媒の主成分がトルエンの場合、1 気圧下でのキシレンの沸点は約 110 であるので、1 気圧下で水素バブ

40

50

リングを行う場合、水素バブリングの温度は、110 以下が好ましい。

【0039】

3-4-3. 水素バブリングの圧力・水素分圧

水素バブリングは、常圧下・減圧下・加圧下の何れで行ってもよく、常圧下で行うことが好ましい。水素バブリングの水素分圧は、1～30%である。水素分圧が低すぎるとパラジウムが十分に還元されない場合があり、水素分圧が高すぎるとパラジウムが急速に還元されてパラジウムが凝集してしまう場合があるからである。水素分圧の下限は、2%、3%、4%又は5%であることが好ましい。このような場合に、ゼオライト-パラジウム複合体の触媒活性が特に高くなるからである。水素分圧の上限は、25%、20%、15%、10%又は7%である。このような場合に、パラジウムが原子状又は配位数4以下の微小クラスターになりやすいからである。水素以外の成分は、不活性なガスが好ましく、例えば、窒素やアルゴンである。

10

【0040】

3-4-4. 水素バブリングの時間

水素バブリングの時間は、特に限定されず、パラジウムが還元されるのに十分な時間行えばよい。水素バブリングの時間は、例えば、5分以上であり、30分以上が好ましい。水素バブリングの時間の上限は、特に限定されず、例えば、1、2、5、10、20時間である。但し、ゼオライト-パラジウム複合体が化学反応を触媒している間に水素バブリングを行うと、ゼオライト-パラジウム複合体の触媒活性が大きく向上するので、この場合は、化学反応が終了するまで水素バブリングを継続することが好ましい。

20

【0041】

4. 鈴木・宮浦カップリング化合物の製造方法

4-1. 第1実施形態

本発明の第1実施形態の鈴木・宮浦カップリング化合物の製造方法は、上記の「1. ゼオライト-パラジウム複合体」の項で説明した、又は上記の「3. ゼオライト-パラジウム複合体の製造方法」で説明した方法によって製造されたゼオライト-パラジウム複合体の存在下で、キシレンとトルエンと少なくとも一方を含む溶媒中において、鈴木・宮浦カップリング反応の反応物をカップリング反応させる工程を備える。

上記の通り、本実施形態のゼオライト-パラジウム複合体は、鈴木・宮浦カップリング反応に対して非常に高い触媒活性を有しているので、高い効率で鈴木・宮浦カップリング化合物を製造することができる。

30

【0042】

4-1-1. 鈴木・宮浦カップリング反応

鈴木・宮浦カップリング反応によれば、 $R^1B(OR^2)_2$ 若しくは $(R^1)_3B$ (式中、 R^1 はアリール基、ビニル基又はアルキル基、 R^2 は水素原子又はアルキル基を表す。)と R^3X (式中、 R^3 はアリール基又はビニル基、 X はハロゲン原子又はトリフラート基($(OTf)_3$)を表す。)とを反応させ、ピアリール化合物、アルキルアリール化合物、アルケニルアリール化合物又はジエン化合物を製造することができる。アリール基としては、通常炭素数6～10、好ましくは6のものが挙げられ、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。またこのビニル基は適宜置換基を有していてもよい。ハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子又はヨウ素であり、好ましくはヨウ素原子又は臭素原子である。

40

【0043】

この反応の反応温度は70～150、好ましくは100前後である。反応時間は基質にも拠るが1時間～24時間、通常は数時間で反応が終了する。

【0044】

4-1-2. 溶媒

上記カップリング反応は、キシレンとトルエンと少なくとも一方を含む溶媒中において行わせる。この溶媒についての説明は、上記の「3-4-1. 水素バブリングの溶媒」で説明した通りである。

50

【 0 0 4 5 】

4 - 1 - 3 . 水素バブリング

上記カップリング反応の間に 20 以上 170 以下の温度で水素分圧 1 ~ 30 % で水素バブリングを行うことが好ましい。水素バブリングを行わなくても、カップリング反応は触媒作用によって促進されるが、水素バブリングを行うと、さらに効率的に反応が進行するからである。水素バブリングの好適な溶媒、温度、水素分圧及び時間については、3 - 4 - 1 ~ 3 - 4 - 4 で説明した通りである。

【 0 0 4 6 】

4 - 1 - 4 . 反応後の後処理

反応後の後処理は、濾過によりゼオライト - パラジウム複合体を除去・回収し、濾液を抽出、濃縮、及び精製操作により目的物を得ることができる。通常、反応及び後処理操作でパラジウムの漏出は無い。

【 0 0 4 7 】

4 - 2 . 第 2 実施形態

本発明の第 2 実施形態の鈴木・宮浦カップリング化合物の製造方法は、 NH_4^+ 含有 USY 型ゼオライトと、パラジウムアンモニウム塩とを混合して得られるゼオライト - パラジウム複合体前駆体に対して、鈴木・宮浦カップリング反応の反応物の存在下で、キシレンとトルエンと少なくとも一方を含む溶媒中において 20 以上 170 以下の温度で水素分圧 1 ~ 30 % で水素バブリングを行うことによってゼオライト - パラジウム複合体を製造すると共に前記反応物をカップリング反応させる工程を備える。

【 0 0 4 8 】

第 1 実施形態では、既に水素バブリングによってパラジウムが還元されたゼオライト - パラジウム複合体を用いてカップリング化合物の製造を行うのに対し、本実施形態では、パラジウム還元前のゼオライト - パラジウム複合体前駆体を用いて、カップリング化合物の製造を行う。本実施形態では、ゼオライト - パラジウム複合体前駆体とカップリング反応の反応物の存在下で水素バブリングを行うことによって、この前駆体を還元して触媒活性を有するゼオライト - パラジウム複合体にすると共にこの複合体の触媒作用によってカップリング反応を促進させる。本実施形態によれば、前駆体に対して予め水素バブリングを行う手間が省けるといいう利点が見られる。

【 0 0 4 9 】

ゼオライト - パラジウム複合体前駆体は、「3 - 3 . ゼオライト - パラジウム複合体前駆体」の項で説明した通りである。水素バブリングは、「3 - 4 . 水素バブリング」の項で説明した通りである。

【 実施例 】

【 0 0 5 0 】

実施例 1 ~ 実施例 8 は、市販の NH_4 - USY 型ゼオライトを焼成して NH_4 含有 USY 型ゼオライトを調製して、ゼオライト - パラジウム複合体前駆体の調製に用いた。実施例 9 以降は、 NH_4 含有 USY 型ゼオライトの物性を最適化するために、本発明者らが自身で、市販の NH_4 - Y 型ゼオライトに対して種々の条件で水蒸気処理を行って H - USY 型ゼオライトを調製し、この H - USY 型ゼオライトをアンモニウム塩でイオン交換した後に焼成することによって調製した NH_4 含有 USY 型ゼオライトを用いた。

驚くべきことに、本発明者らが自身で調製した NH_4 含有 USY 型ゼオライトを用いると、ゼオライト - パラジウム複合体の触媒性能が 2 倍以上向上した。以下、各実施例について詳細に説明する。

【 0 0 5 1 】

////////////////////////////////////

< 実施例 1 : 水素バブリングが触媒活性に及ぼす影響 >

- 1 . 触媒調製方法
- 2 . 反応方法
- 3 . 実験結果

10

20

30

40

50

< 実施例 2 : P d 塩の種類の影響 >	
< 実施例 3 : カップリング反応の反応物依存性 >	
< 実施例 4 : P d の酸化状態と分散状態の解析 >	
1 . X A N E S 測定の結果	
2 . E X A F S 測定の結果	
< 実施例 5 : 水素バブリングの水素分圧の影響 >	
1 . P d の分散状態	
2 . 触媒活性	
< 実施例 6 : 溶媒の影響 >	
1 . P d の分散状態	10
2 . 触媒活性	
< 実施例 7 : N H ₄ - U S Y 型ゼオライトの焼成条件の影響 >	
1 . P d の分散状態	
2 . 焼成温度とゼオライトに含まれる N H ₄ ⁺ 量の関係	
3 . 焼成温度と触媒活性の関係	
< 実施例 8 : U S Y 骨格中の酸点について >	
< 実施例 9 : 自作の N H ₄ 含有 U S Y 型ゼオライトを用いたゼオライト - パラジウム複合体前駆体の調製 >	
< 実施例 10 : 水素バブリングの影響 >	
1 . 鈴木・宮浦カップリング反応の条件	20
2 . 実験結果	
< 実施例 11 : 水素バブリングによって前駆体が還元されていることの実証 >	
< 実施例 12 : カップリング反応の反応物依存性 >	
< 実施例 13 : 担体の影響 >	
< 実施例 14 : 水蒸気処理条件の影響 >	
1 . 水蒸気処理温度の影響	
2 . 水蒸気処理時間の影響	
3 . 水蒸気分圧の影響	
4 . 水蒸気処理による強酸点の発現	
////////////////////////////////////	30
【 0 0 5 2 】	
< 実施例 1 : 水素バブリングが触媒活性に及ぼす影響 >	
実施例 1 では、N H ₄ 型 U S Y 型ゼオライトを焼成して、N H ₄ ⁺ が部分的に残留している N H ₄ 含有 U S Y 型ゼオライトを調製し、このゼオライトとテトラアンミン塩化パラジウムとを混合・攪拌してゼオライト - パラジウム複合体前駆体を調製した。この前駆体に対して (1) 水素バブリングなし、(2) 鈴木・宮浦カップリング反応時にのみ水素バブリング、(3) 鈴木・宮浦カップリング反応前にのみ水素バブリング、(4) 鈴木・宮浦カップリング反応前と反応時の両方に水素バブリングを行った場合での触媒活性を調べた。水素バブリングなしの場合よりも反応前又は反応時に水素バブリングを行った方が触媒活性が高く、反応前と反応時の両方に水素バブリングを行った場合に触媒活性が最も高くなることが分かった。	40
以下、実験の詳細を説明する。	
【 0 0 5 3 】	
1 . 触媒調製方法	
1 - 1 . T A P d 溶液の調製	
2 5 0 m l メスフラスコに 0 . 6 1 8 9 g テトラアンミン塩化パラジウム - 水和物 (アルドリッチ製) を加え、脱イオン水を標線まで加えた (P d - 0 . 0 0 1 g / m l) 。得られた溶液を以下「 T A P d 溶液」と称する。	
【 0 0 5 4 】	
1 - 2 . ゼオライト - パラジウム複合体前駆体 (P d 担持量 0 . 4 w t %) の調製	50

以下の方法で、本実施例で用いるゼオライト - パラジウム複合体前駆体を調製した。

- 1) $\text{NH}_4\text{-USY}$ (東ソー製 HSZ-341NHA $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.7$) を N_2 雰囲気下、500 で4時間焼成した。この焼成は、ガラス管に NH_4 型 USY を詰められた状態で、ガラス管の一方から窒素を流通させることによって行った。この方法では、窒素の流通が十分でないので発生した NH_3 がガラス管から抜け出にくく、その結果、 NH_4^+ が完全には脱離せず、 NH_4 含有 USY が得られた。昇温脱離法 (TPD) によって NH_4^+ の含有量を測定したところは、約 0.2 mol/kg であった。
- 2) 500 ml の三角フラスコに、脱イオン水 300 ml、TAPd 溶液 12 ml および上記 1) で調製した NH_4 含有 USY 3 g を秤量し入れた。
- 3) 室温にて 12 時間攪拌し、イオン交換を行った。
- 4) 吸引ろ過・洗浄を行い、ろ紙の上に残った固体を 50 の乾燥機にて 8 時間乾燥させた。これによって、Pd が還元されていないゼオライト - パラジウム複合体前駆体を得た。

10

【0055】

1-3. カップリング反応前の水素バブリング方法 (前処理)

Ar 希釈の 6% H_2 流通のチューブを図 1 に示す反応器に繋ぎ、溶媒 (o-キシレン) と上記の前駆体を攪拌しながら室温で 30 分間バブリングを行った。この際、回転子を激しく攪拌し、触媒が完全に還元されるようにした。 H_2 の流通速度は 30 ml/分 とした。

【0056】

2. 反応方法

20

2-1. 鈴木・宮浦カップリング反応の条件

鈴木・宮浦カップリング反応は、触媒 1.0 mg 、プロモベンゼン 100 mmol 、フェニルボロン酸 160 mmol 、炭酸カリウム 200 mmol 、o-キシレン 280 ml およびトリデカン (内部標準物質) を三口フラスコに入れ、 N_2 雰囲気下、オイルバス中で 110 の温度として攪拌しながら反応を行った。

【0057】

2-2. 反応の分析・反応条件

両反応において、経過時間ごとに反応後の溶液を少量採取し、アセトンで希釈し、FID 検出器を備えたキャピラリーガスクロマトグラフィー (Shimadzu GC-2010) で分析した。

30

なお、反応中における H_2 流通による触媒活性の影響について調べるため、必要に応じて、6% Ar 希釈の H_2 流通のチューブを反応液に導入し、水素バブリングを行った。 H_2 の流通速度は、 30 ml/分 とした。

【0058】

3. 実験結果

図 2 に、鈴木・宮浦カップリング反応における Pd/H-USY 触媒によるプロモベンゼンのピフェニルへの転化率の経時的变化を示す。水素バブリングにより前処理をした触媒の存在下で、反応時に反応液に水素バブリングを行うと、触媒活性が非常に高くなり、転化率が 100% に達し、反応は 30 分で終了した (図 2 の「」プロット参照)。また、反応終了時の Pd の TON は、 $2,700,000$ と非常に高く、ピフェニルが定量的に得られ、副産物は生じなかった。このような触媒活性は、前処理済みの触媒の存在下における反応にて水素バブリングを行っていない場合と比較しても、顕著に高いことが明らかになった (図 2 の「」プロット参照)。一方、触媒の前処理に水素バブリングを行わず、反応時にのみ行った場合には、触媒活性は、前処理にのみ行った場合と比較して低くなった (図 2 の「」プロット参照)。水素バブリングを行わなかった場合は、活性はほとんど全くなかった。(図 2 の「」プロット参照)。

40

【0059】

< 実施例 2 : Pd 塩の種類の影響 >

実施例 2 では、前駆体を調製するための Pd 塩を種々変更して、それ以外は実施例 1 と同じ条件で、鈴木・宮浦カップリング反応を行った。水素バブリングは、反応前にのみ行

50

った。その結果を表 1 に示す。

表 1 を参照すると明らかなように、テトラアンミンパラジウム塩を用いた場合、それ以外の塩を用いた場合よりも、触媒活性はるかに高くなることが分かった。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

Entry	Precursor	Pd		Yield / %	TON
		/ 10 ⁻⁴ mol%			
1 ^b	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	0.4	2.0	64	1,700,000
2 ^b	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	0.4	2.0	64	1,700,000
3 ^c	Pd(OAc) ₂	0.7	3.0	25	340,000
4 ^c	PdCl ₂	0.7	3.0	0	0

10

20

【 0 0 6 1 】

< 実施例 3 : カップリング反応の反応物依存性 >

実施例 3 では、カップリング反応の反応物を種々変更して、以下の条件以外は実施例 1 と同じ条件で、鈴木・宮浦カップリング反応を行った。

【 0 0 6 2 】

1 . 鈴木・宮浦カップリング反応の条件

反応は、触媒 1 . 0 mg (Pd : $3 . 8 \times 10^{-8}$ mol)、アリルプロマイド 2 0 0 mmol、フェニルボロン酸 3 2 0 mmol、炭酸カリウム 4 0 0 mmol、o - キシレン 5 2 0 ml およびトリデカン (内部標準物質) を三口フラスコに入れ、N₂ 雰囲気下、オイルバス中で 1 1 0 の温度として攪拌しながら反応を行った。なお、反応は、触媒量を一定とし、スケールを変えて行った。水素バブリングは、1 1 0 で反応前と反応時の両方に行った。

30

【 0 0 6 3 】

2 . 実験結果

実験結果を表 2 に示す。表 2 の Turnover Number (TON) を参照すると、プロモベンゼン誘導体を用いた場合には TON が非常に大きくなり、4 - クロロアセトフェノンを用いた場合には TON が比較的小さくなることが分かった。但し、4 - クロロアセトフェノンを用いた場合でも反応条件を適切に選択することによって収率が劇的に向上することが分かった。

40

【 0 0 6 4 】

【表 2】

Results of Suzuki-Miyaura reactions catalyzed by 0.4wt%-Pd/USY ^[a] Ar-Br, Ar-Cl + Ph-B(OH) ₂ → Ar-Ph.					
Entry	Ar-Br, Cl	Pd conc. / mol% ^[e]	Yield / %	Time / h	Turnover Number
1 ^[b]	C ₆ H ₅ Br	1.7 × 10 ⁻⁵	89	3	5,300,000
2 ^[c]	C ₆ H ₅ Br	6.6 × 10 ⁻⁵	67	3	1,000,000
3 ^[b]	4-NH ₂ C ₆ H ₄ Br	7.8 × 10 ⁻⁵	86	8	1,100,000
4 ^[b]	4-CHOC ₆ H ₄ Br	3.3 × 10 ⁻⁵	99	0.5	3,000,000
5 ^[b]	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	2.5 × 10 ⁻⁵	99	1	4,000,000
6 ^[b]	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	1.7 × 10 ⁻⁵	99	4	6,000,000
7 ^[b]	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	0.9 × 10 ⁻⁵	99	1.5	11,000,000
8 ^[b]	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Cl	7.5 × 10 ⁻²	3	3	40
9 ^[d]	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Cl	7.5 × 10 ⁻²	92	1	1,300

[a] The scales of all reagents were changed, while the catalyst weight was fixed at 1.0 mg. [b] Reaction was carried out in *o*-xylene under 6%-H₂ bubbling. [c] Reaction was carried out in *o*-xylene in an atmosphere of 6% H₂. [d] Reaction condition: ArCl (2.5 mmol), Ph-B(OH)₂ (4 mmol), catalyst (50 mg), Cs₂CO₃ (5 mmol), DMF (6 mL), H₂O (0.1 ml), 383 K, Ar atmosphere. [e] Mol% with respect to the bromobenzene derivatives.

【 0 0 6 5 】

< 実施例 4 : P d の酸化状態と分散状態の解析 >

実施例 4 では、実施例 1 と同じ条件で調製したゼオライト - パラジウム複合体前駆体に対して、図 3 に示す装置を用いて *o*-キシレン中での水素バブリングを行い、その後室温下で X A N E S 及び E X A F S 測定を行った。測定には、S P r i n g - 8 B L 0 1 B 1 を用いた。

【 0 0 6 6 】

1 . X A N E S 測定の結果

X A N E S 測定の結果を図 4 に示す。図 4 (a) は、6 % H₂ バブリング (*o*-キシレン中 1 1 0) 前後の P d / U S Y の P d - K 吸収端の X A N E S スペクトルであり、図 4 (b) は、リファレンスサンプルの P d - K 吸収端の X A N E S スペクトルである。図 4 (a) を参照すると、水素バブリングによってスペクトルの吸収端が低エネルギー側に移動していることが分かる。移動後の吸収端の位置は、図 4 (b) に示す P d 箔 (酸化数が 0 である) のものとはほぼ一致している。この結果により、*o*-キシレン中での 1 1 0 での水素バブリングによって P d が還元されることが分かった。

【 0 0 6 7 】

2 . E X A F S 測定の結果

E X A F S 測定の結果を図 5 ~ 図 6 に示す。図 5 は、各種反応温度における P d - K 吸収端の E X A F S スペクトルであり、図 6 は、このスペクトルをフーリエ変換したものである。図 5 ~ 図 6 中の (a) ~ (h) は、表 3 に示す条件に対応する。フーリエ変換は、キュービックスプリング法により振動を抽出し、2 5 - 1 3 0 n m⁻¹ の範囲で行った。

【 0 0 6 8 】

【表 3】

a	水素バブリングなし（ゼオライト-パラジウム複合体前駆体）
b	50℃で6%水素バブリング
c	80℃で6%水素バブリング
d	100℃で6%水素バブリング
e	110℃で6%水素バブリング
f	室温下で（e）を空気にさらしたもの
g	室温下でo-キシレンを除去した後、（e）を空気にさらしたもの
h	無溶媒で室温でゼオライト-パラジウム複合体前駆体を6%水素にさらしたもの

10

【0069】

次に、図6のスペクトルの（a）、（e）、（h）について、0.11 - 0.32 nmの範囲でk空間に逆フーリエ変換したスペクトルを25 - 130 nm⁻¹の範囲でカーブフィッティング法により解析した。構造解析にはPdO、CdS、Pd箔を、それぞれ、Pd-O、Pd-Al、Pd-Pdの標準試料として使用した。解析には、（株）リガクのRex 2000（ver. 2.5）を使用した。得られた解析結果を表4に示す。

【0070】

【表 4】

Curve-fitting analysis of Pd K-edge EXAFS data of Pd/USY ^[a]						
Treatment	Scatter	CN ^[b]	R / 0.1 nm ^[c]	ΔE_0 / eV ^[d]	DW / 0.1 nm ^[e]	R _f / % ^[f]
Initial	N	3.6	2.02	-2	0.067	0.1
6%-H ₂ bubbling at 383 K	O(zeolite)	1.3	2.16	2	0.074	0.7
	Al(zeolite)	1.0	2.61	14	0.044	
6%-H ₂ exposure at 300 K	Pd	6.1	2.74	0	0.09	0.4
Pd foil ^[g]	Pd	(12)	(2.74)			
PdO ^[g]	O	(4)	(2.02)			
	Pd	(4)	(3.14)			
	Pd	(8)	(3.42)			

[a] Fourier transform range: 25–130 nm⁻¹, Fourier filtering range: 0.11–0.32 nm. [b] Coordination number (error is estimated to be 20%). [c] Bond distance (\pm 0.001 nm). [d] Difference in the origin of photoelectron energy between the reference and the sample. [e] Debye-Waller factor. [f] Residual factor. [g] Data from X-ray crystallography.

20

30

【0071】

表4を参照すると、水素バブリングを行っていないもの（a）では、Pd-Nのピークが見られた。これは、Pdが還元されていないことを示している。383 K（110）で水素バブリングを行ったもの（e）では、Pd-O及びPd-Alのピークが見られたが、Pd-Pdのピークは見られなかった。これは、Pdがゼオライト上で原子上になっていることを示している。また、室温で無溶媒で水素ガスにさらしたもの（h）では、Pd-Pdのピークが多く見られた。これは、Pdが大きなクラスター状になっていることを示している。

40

以上より、383 K（110）でのo-キシレン中での水素バブリングを行った場合、Pdが原子状になって分散することが確認された。

【0072】

50

<実施例 5：水素バブリングの水素分圧の影響>

実施例 5 では、実施例 1 と同じ条件で調製したゼオライト - パラジウム複合体前駆体に対して、種々の水素分圧で *o*-キシレン中で 383 K (110) で水素バブリングを行った場合の Pd の分散状態と触媒活性を調べた。

【0073】

1. Pd の分散状態

実施例 4 と同様の方法により、EXAFS 測定を行い、得られたスペクトルのフーリエ変換を行った。その EXAFS 測定の結果を図 7 ~ 図 8 に示す。図 7 は、各水素分圧における Pd - K 吸収端の EXAFS スペクトルであり、図 8 は、このスペクトルをフーリエ変換したものである。

図 8 を参照すると、以下のことが分かる。水素分圧が 50 ~ 100 % のものは非常に大きな Pd - Pd のピークが認められることから、Pd の凝集が起きているものと思われる。また、水素分圧 0 では、Pd - N のピークが認められることから Pd²⁺ そのものの還元が起きていない。水素分圧 6 ~ 20 % では Pd - Pd ピークが観察されないことから、Pd は原子状になっている。

【0074】

2. 触媒活性

水素分圧を変更した点以外は、実施例 3 と同じ条件でプロモベンゼンとフェニルボロン酸の間で鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果を図 9 に示す。

図 9 を参照すると、水素分圧が 1 ~ 30 % の場合に触媒活性が非常に高く、水素分圧が 6 % の場合に触媒活性が最大になることが分かった。

【0075】

<実施例 6：溶媒の影響>

実施例 6 では、実施例 1 と同じ条件で調製したゼオライト - パラジウム複合体前駆体に対して、種々の溶媒中で 373 K (100) ~ 383 K (110) で水素バブリングを行った場合の Pd の分散状態と触媒活性を調べた。

【0076】

1. Pd の分散状態

実施例 4 と同様の方法により、EXAFS 測定を行い、得られたスペクトルのフーリエ変換を行った。その EXAFS 測定の結果を図 10 ~ 図 11 に示す。図 10 は、各種溶媒における Pd - K 吸収端の EXAFS スペクトルであり、図 11 は、このスペクトルをフーリエ変換したものである。

図 11 を参照すると、以下のことが分かる。水、DMAc、DMF、1,3,5-トリメチルベンゼン、エチルベンゼンでは、非常に大きな Pd - Pd のピークが認められることから、Pd の凝集が起きているものと思われる。トリデカンでは、Pd - N のピークが認められることから Pd²⁺ そのものの還元が起きていないものと思われる。実際、トリデカン中水素バブリングを行っても金属パラジウム生成の証拠である触媒の黒変が起きておらず、白いままであった。トルエンについては、微小な Pd - Pd ピークが観察され、実施例 3 と同様の解析を行ったところ、Pd - Pd の配位数が 2.1 であることが分かった。これは、約 3 原子の Pd が微小クラスターを形成していることを意味する。*o*-キシレンについては、Pd - Pd ピークが観察されないことから、Pd は原子状になっていることが分かった。また、*m*-、*p*-キシレンについても *o*-キシレンと同様に原子状になっていることが分かった。

【0077】

2. 触媒活性

溶媒を変更した点以外は、実施例 3 と同じ条件でプロモベンゼンとフェニルボロン酸の間で鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果を表 5 に示す。

表 5 の Turnover Number (TON) を参照すると、*o*-キシレンを用いた場合の触媒活性が極めて高く、トルエンを用いた場合の触媒活性が次に高かった。それ以外の溶媒を用いた場合には、触媒活性が高くなかった。上記の通り、*o*-キシレンでは Pd は原子状で

10

20

30

40

50

分散しており、トルエンではPdは約3原子ごとの微小クラスター状で分散しており、それ以外の溶媒ではPdは凝集しているため、Pdの分散状態と触媒活性とが相関していることが分かった。

【0078】

【表5】

Results of Suzuki-Miyaura reactions between bromobenzene and phenylboronic acid catalyzed by 0.4wt%-Pd/USY ^[a]					
Entry	Solvent	Pd conc. / mol% ^[b]	Temp. / K	Yield / %	Turnover Number
1	H ₂ O	7.5×10^{-4}	373	8	12,000
2	DMAc	7.5×10^{-4}	383	11	17,000
3	DMF	7.5×10^{-4}	383	22	36,000
4	1,3,5-trimethylbenzene	7.5×10^{-4}	383	32	49,000
5	ethylbenzene	7.5×10^{-4}	383	12	19,000
6	<i>o</i> -xylene	1.7×10^{-5}	383	89	5,300,000
7	toluene	7.5×10^{-4}	383	59	89,000
8	tridecane	7.5×10^{-4}	383	5	8,000

[a] The scales of all reagents were changed, while the catalyst weight was fixed at 1.0 mg. Reaction time, 3 h. [b] Mol% with respect to bromobenzene.

10

20

【0079】

<実施例7：NH₄-USY型ゼオライトの焼成条件の影響>

実施例7では、NH₄-USY型ゼオライトの焼成条件を変更した以外は、実施例1と同じ条件で調製したゼオライト-パラジウム複合体前駆体に対して、実施例3と同じ条件で水素バブリングを行った場合のPdの分散状態と、焼成によって得られたNH₄含有USY型ゼオライトに含まれるNH₄⁺量と、触媒活性を調べた。

30

【0080】

1. Pdの分散状態

実施例4と同様の方法により、EXAFS測定を行い、得られたスペクトルのフーリエ変換を行った。そのEXAFS測定の結果を図12～図13に示す。図12は、各焼成温度におけるPd-K吸収端のEXAFSスペクトルであり、図13は、このスペクトルをフーリエ変換したものである。また、実施例4と同様の方法で図13を解析して得られた解析結果を表6に示す。

図13及び表6を参照すると、以下のことが分かる。423Kで焼成した場合は、Pdが十分に還元されず、Pd-Nの結合が残っている。498Kや773Kで焼成した場合は、Pd-Pdの小さなピークが観察され、Pdは微小クラスター状になっている。573Kで焼成した場合は、Pd-Pdのピークが観察されず、原子状になっている。

40

【0081】

【表 6】

Curve-fitting analysis of Pd K-edge EXAFS data for Pd loaded on USY calcined at different temperatures ^[a]						
Calcination Temp. / K	Scatter	CN ^[b]	R / 0.1 nm ^[c]	ΔE_0 / eV ^[d]	DW / 0.1 nm ^[e]	R _f / % ^[f]
As-received	N	3.6	2.02	-2	0.067	0.1
423 K	N	2.6	2.02	7	0.051	0.7
498 K	O(zeolite)	1.1	2.21	7	0.090	0.7
	Pd	3.0	2.66	-4	0.092	
573 K	O(zeolite)	1.3	2.16	2	0.074	0.7
	Al	1.0	2.61	14	0.044	
773 K	O(zeolite)	2.1	2.25	9	0.073	2.7
	Pd	1.0	2.57	2	0.055	

[a] Fourier transform range: 25–130 nm⁻¹, Fourier filtering range: 0.17–0.32 nm. [b] Coordination number (error is estimated to be 20%). [c] Bond distance (± 0.001 nm). [d] Difference in the origin of the photoelectron energy between the reference and sample. [e] Debye-Waller factor. [f] Residual factor.

10

20

【 0 0 8 2 】

2. 焼成温度とゼオライトに含まれるNH₄⁺量の関係

焼成によって得られたNH₄含有USY型ゼオライトに含まれるNH₄⁺量を昇温脱離法(TPD)によって測定し、焼成温度とゼオライトに含まれるNH₄⁺量の関係を調べた。

ゼオライトに含まれるNH₄⁺量は、昇温脱離法(TPD)によって測定した。すなわち、NH₄含有USY型ゼオライトを加熱することによってゼオライトから離脱するNH₃量を測定することによってNH₄含有USY型ゼオライトに含まれるNH₄⁺量を測定した。

30

その結果を図14に示す。図14を参照すると明らかなように、焼成温度が高くなるほど、ゼオライトに含まれるNH₄⁺量が少なくなることが分かった。

【 0 0 8 3 】

3. 焼成温度と触媒活性の関係

上記の焼成条件で得られた前駆体を用いて、実施例3と同じ条件でプロモベンゼンとフェニルポロン酸の間で鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果を図15に示す。

図15を参照すると明らかなように、423 K(150) ~ 623 K(350)の場合に触媒活性が高く、498 K(225) ~ 573 K(300)で焼成した場合に、触媒活性が特に高くなることが分かった。図14と図15を合わせて参照すると、ゼオライトに含まれるNH₄⁺量が触媒活性と相関しており、好適な焼成温度である423 K(150) ~ 623 K(350)の場合のNH₄⁺量が0.15 ~ 1.3 mol/kgであるので、NH₄⁺量が0.15 ~ 1.3 mol/kgである場合に、触媒活性が高くなると言える。

40

【 0 0 8 4 】

<実施例8: USY骨格中の酸点について>

USYゼオライト骨格中には酸点が4つ存在している。その中でも、もっとも酸点の中で酸強度が強く、Pd原子が存在し近接している3位とよばれる箇所が活性に効いていると発明者たちは考えており、図16および図17に示されるIR-TPDの差スペクトルおよびOHバンドの拡大図にみられるように、3525 cm⁻¹のピークはhexagonal pr

50

ismのO 3 Hの伸縮振動に帰属され、 3546 cm^{-1} はsodalite cageのO 2 H、 3626 cm^{-1} にみられるピークはsuper cageのO 1 Hの伸縮振動に帰属される。また 3660 cm^{-1} のピークは骨格外Al - OHに帰属されるピークである。 3595 cm^{-1} のピークは通常EDTA処理USYにみられるピークであるとされているが、このUSYにも観察された。

【0085】

<考察>

この 3595 cm^{-1} のピークにみられるような酸点が、鈴木反応に対して高活性を示すなんらかの要因となっているのではないかと考えられる。これがスーパーケージに隣接しているため、本発明に係るゼオライト - パラジウム複合体の高活性を示しているものと考

10

【0086】

<実施例9：自作のNH₄含有USY型ゼオライトを用いたゼオライト - パラジウム複合体前駆体の調製>

実施例9では、自作のNH₄含有USY型ゼオライトを用いてゼオライト - パラジウム複合体前駆体を調製した。具体的に以下の方法で調製を行った。

【0087】

Na - Y型ゼオライト（東ソー株式会社製、NSZ - 320NAA）を80 でNH₄NO₃（0.5 mL / L）で3回イオン交換して、NH₄ - Y型ゼオライトを得た。

【0088】

次に、得られたNH₄ - Y型ゼオライトに対して、550 で水蒸気分圧18%で10時間の水蒸気処理を行うことによって、H - USY型ゼオライトを得た。水蒸気処理は、NH₄ - Y型ゼオライトを石英管に収容し、マイクロフィーダー（注射器）で押し出した水を、リボンヒーターで加熱し、窒素と混合して希釈したものを全流速50 mL / 分で流通させることによって行った。

20

【0089】

得られたH - USY型ゼオライトを80 でNH₄NO₃（0.5 mL / L）で3回イオン交換して、NH₄ - USY型ゼオライトを得た。

【0090】

得られたNH₄ - USY型ゼオライトを300 で3時間焼成することによってNH₄⁺を部分的に離脱させて、NH₄含有USY型ゼオライトを得た。この焼成は、実施例1の方法とは違って、蒸発皿にNH₄ - USY型ゼオライトを広げた状態で空気中で行った。

30

【0091】

次に、得られたNH₄含有USY型ゼオライトを室温でPd(NH₃)₄Cl₂溶液（ $3.8 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$; Aldrich, St. Louis, MO, USA）でイオン交換し、その後、脱イオン水で洗浄し、50 で一晩乾燥させることによって、ゼオライト - パラジウム複合体前駆体を得た。誘導結合プラズマ（ICP）解析によると、この前駆体でのPdの担持量は、0.4 wt%であった。

【0092】

<実施例10：水素バブリングの影響>

実施例10では水素バブリングが触媒活性に与える影響について調べた。

【0093】

1. 鈴木・宮浦カップリング反応の条件

鈴木・宮浦カップリング反応は、プロモベンゼン（0.2 mol、東京化成化学）、フェニルボロン酸（0.32 mol、東京化成化学）、炭酸カリウム（0.4 mol、和光化学）、o - キシレン（溶媒、560 mL、和光化学）、トリデカン（内部標準物質）、実施例9で得られた前駆体（0.5 mg, Pd: $1.9 \times 10^{-8}\text{ mol}$ ）を図1に示す三口フラスコに入れ、N₂雰囲気下、オイルバス中で110 の温度として攪拌しながら反応を行った。

40

50

【0094】

2. 実験結果

水素バブリングが触媒活性に与える影響を調べるために、水素バブリングなしで反応を行わせた場合と、反応前と反応中の両方に水素バブリングを行った場合のプロモベンゼンの転換率とTONの時間変化を比較した。水素バブリングは、水素が6%でアルゴンが94%のガスを30 mL / 分で流通させることによって行った。反応前の水素バブリングは、室温で1時間行った。プロモベンゼンの転換率の時間変化は、一定時間ごとに少量の溶液を採取し、FID検出器を備えたキャピラリーGC (Shimadzu 2010) で分析した。

【0095】

得られた結果を図18に示す。図18を参照すると明らかなように、水素バブリングがない場合はほとんど全く反応が進行しなかったのに対し、水素バブリングを行った場合は反応が非常に速い速度で進行した。また、TONは13,000,000にも達した。実施例1～実施例8でのプロモベンゼンのTONは5,300,000であったので、実施例10では、実施例1～実施例8の2倍以上高い触媒活性が得られた。

10

【0096】

<実施例11：水素バブリングによって前駆体が還元されていることの実証>

実施例11では、実施例10の条件での水素バブリングによって、実施例9で調製したゼオライト-パラジウム複合体前駆体が還元されることを実証する。この実証のために、実施例9で調製した前駆体を実施例10の条件で水素バブリングしながら、Pd₃-edgexanes測定を行った。XANES測定は、立命館大学SRセンターにあるBL10を用いて行った。

20

【0097】

得られたスペクトルを図19に示す。酸化数は、以下の手順で求めた。各試料について、図20に示すようにピークの前後を点線Xのように滑らかに結び、点線の上の部分の領域Yの面積を求める。Pd

【0098】

foilの酸化数は0、Pd(NH₃)₄Cl₂の酸化数は2、K₂PdCl₆の酸化数は4であることが分かっており、面積と酸化数は、線形的な関係を有することが分かっている。Pd/USYの面積を分かれば、Pd/USYの酸化数が求まる。上記方法で酸化数を求めたところ、前駆体が還元されたPd/USYの酸化数は、+0.26であり、前駆体が確かに還元されていることが分かった。

30

【0099】

<実施例12：カップリング反応の反応物依存性>

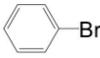
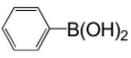
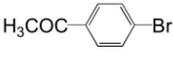
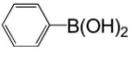
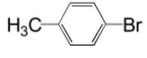
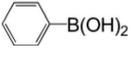
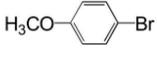
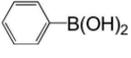
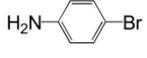
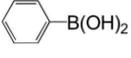
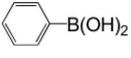
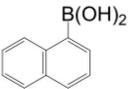
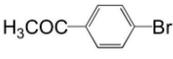
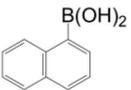
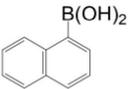
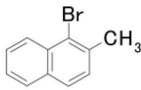
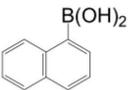
実施例12では、カップリング反応の反応物を種々変更して、それ以外は実施例10と同じ条件で、鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果を表7に示す。

表7を参照すると明らかなように、種々の反応物のTONが非常に高い値であることが分かる。

【0100】

【表 7】



Entry	Ar-Br	Ar'-B(OH) ₂	Pd	Time	Yield	TON
			/ mol% ^b	/ h	/ %	
1			7.7×10^{-6}	1.5	99	13,000,000
2			9.2×10^{-6}	1.5	99	11,000,000
3			9.5×10^{-6}	3	96	11,000,000
4			1.3×10^{-5}	6	89	8,900,000
5			5.0×10^{-5}	18	83	2,400,000
6			1.3×10^{-4}	1	99	760,000
7			2.2×10^{-3}	1	75	60,000
8			4.3×10^{-4}	1	99	230,000
9			9.2×10^{-4}	1	84	130,000
10			6.4×10^{-3}	1	78	20,000

【 0 1 0 1 】

< 実施例 13 : 担体の影響 >

実施例 13 では、担体を種々変更して、それ以外は実施例 10 と同じ条件で、鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果を図 2 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

図 2 1 を参照すると明らかなように、担体が U S Y 型ゼオライトである場合に、担体がこれ以外のものである場合に比べて触媒活性が非常に高いことが分かった。

【 0 1 0 3 】

また、実施例 4 と同様の方法により、P d の分散状態を解析したところ、図 2 2 のスペクトルが得られた。図 2 2 を参照すると明らかなように、担体が U S Y 型ゼオライトである場合には P d - P d のピークが見られず、P d が原子状になって分散していることが分かった。

【 0 1 0 4 】

< 実施例 14 : 水蒸気処理条件の影響 >

実施例 14 では、実施例 9 で説明した N H ₄ - Y 型ゼオライトの水蒸気処理の条件が触媒活性に与える影響について調べた。

【 0 1 0 5 】

水蒸気処理温度の影響

水蒸気処理時間を 3 時間に変更し、処理温度を種々変更し、それ以外については実施例 9 の条件でゼオライト - パラジウム複合体前駆体を調製し、この前駆体を用いて、実施例

10

20

30

40

50

10の条件で鈴木・宮浦カップリング反応を行った。

【0106】

得られた結果を図23に示す。図23を参照すると明らかなように、温度が748 K (475) ~ 873 K (600) の場合に触媒活性が高く、823 K (550) の場合に、触媒活性が最大であることが分かった。

【0107】

また、実施例4と同様の方法により、Pdの分散状態を解析したところ、図24のスペクトルが得られた。図24を参照すると明らかなように、水蒸気処理温度が823 Kの場合にはPd - Pdのピークが見られず、Pdが原子状になって分散していることが分かった。

10

【0108】

水蒸気処理時間の影響

水蒸気処理時間を種々変更し、それ以外については実施例9の条件でゼオライト - パラジウム複合体前駆体を調製し、この前駆体を用いて、実施例10の条件で鈴木・宮浦カップリング反応を行った。

得られた結果を図25に示す。図25を参照すると明らかなように、水蒸気処理時間が5 ~ 17時間である場合に触媒活性が高く、10時間である場合に触媒活性が最大であることが分かった。

【0109】

水蒸気分圧の影響

水蒸気処理時間を1時間に変更し、水蒸気分圧を40%に変更し、それ以外については実施例9の条件でゼオライト - パラジウム複合体前駆体を調製し、この前駆体を用いて、実施例10の条件で鈴木・宮浦カップリング反応を行った。

20

【0110】

その結果、TOFが4,900,000/時間となった。後述するが、実施例9の条件で得られた前駆体を用いた場合のTOFが約15,000,000/時間であるので、これよりは触媒活性は劣るが、水蒸気分圧の影響はあまり大きくないことが分かった。

【0111】

水蒸気処理による強酸点の発現

H - Y型ゼオライトと、種々の条件で水蒸気処理を行って得られたH - USY型ゼオライトについてIRMS - TPD法によって解析を行った。この解析は、以下の方法で行った。

30

【0112】

4 - 1 . IRMS - TPD法による解析

まず、373 Kで13 kPaでNH₃をH - USY型ゼオライトに吸着させ、その後、気相のNH₃を30分間排気した。次に、H - USY型ゼオライトのIRスペクトル(図26を参照)を10 K min⁻¹で昇温しながら測定し、1430 cm⁻¹付近のNH₄⁺の変角振動に起因するバンドを10 Kごとに定量した。また、1325 cm⁻¹付近のバンド(ルイス酸に吸着したNH₃)についても10 Kごとに定量した。その面積の温度に対する微分変化を測定し吸着種についてのIR - TPDスペクトルを得た。それぞれのIR - TPDスペクトル(吸着種)に、吸光度係数の逆数に対応する係数(比を一定とした。NH₄⁺(1430 cm⁻¹): NH₃(1325 cm⁻¹) = 1 : 2.15)をそれぞれかけ、その和を質量分析計(MS)のスペクトルと一致させた。

40

【0113】

OH領域をスーパーケージに存在するOHに由来する3633 cm⁻¹付近のバンドと、骨格外AlOHに由来する3609 cm⁻¹付近のバンド、USY特有の強酸点(O1H)に由来する3598 cm⁻¹付近のバンド、ソーダライトケージに由来する3551 cm⁻¹付近のバンド、ヘキサゴナルプリズムに由来する3520 cm⁻¹付近のバンドに各温度のIR差スペクトルを波形分離した。その面積の温度に対する微分変化を計算しOHについてのIR - TPDスペクトルを得た。

50

【0114】

それぞれのIR-TPDスペクトル(OH)に、吸光度係数の逆数に対応する負の係数(比を一定とした $\cdot \text{OH}_{\text{super}} : \text{OH}_{\text{HEFA1}} : \text{OH}_{\text{strong}} : \text{OH}_{\text{sodalite}} : \text{OH}_{\text{hexagonal}} = 1.0 : 2.7 : 2.7 : 0.38 : 0.38$)をそれぞれのIR-TPDスペクトルにかけ、その和を NH_4^+ IRTPDスペクトルと一致させた(図27を参照)。

このようにそれぞれのOHについてIR-TPDを求め、理論式からそれぞれのOHについての酸量・酸強度を定量した。強酸点の酸強度Hは、 133 kJ/mol であった。

【0115】

4-2. IRMS-TPD法によって得られたIR-TPDのIR差スペクトル

その結果を図28に示す。図28(a)はH-Y型ゼオライト、図28(b)は773Kで1時間の水蒸気処理を行ったもの、図28(c)は823Kで10時間の水蒸気処理を行ったもの、図28(d)は873Kで1時間の水蒸気処理を行ったものに対応する。

【0116】

図28(a)~(d)を参照すると明らかなように、骨格外A1種よる誘起効果によって強められた酸性OH基(強酸点)のピーク(3598 cm^{-1})は、図28(c)で最も大きくなっていることが分かった。また、水蒸気処理を行っていない図28(a)のスペクトルでは、強酸点のピークが実質的に観測されないことから、強酸点のピークは、水蒸気処理によって発現することが分かった。さらに、873Kで水蒸気処理を行った図28(d)のスペクトルでは、図28(c)よりも強酸点のピークが小さいことが分かった。これは、水蒸気処理の温度が高すぎると、強酸点のピークが小さくなることを示している。

【0117】

4-3. 強酸点量と触媒活性の関係

H-USY型ゼオライトの強酸点量と、このゼオライトを用いて得られたゼオライト-パラジウム複合体前駆体を用いて実施例10の条件で鈴木・宮浦カップリング反応を行った場合のTOFの関係を調べた。

【0118】

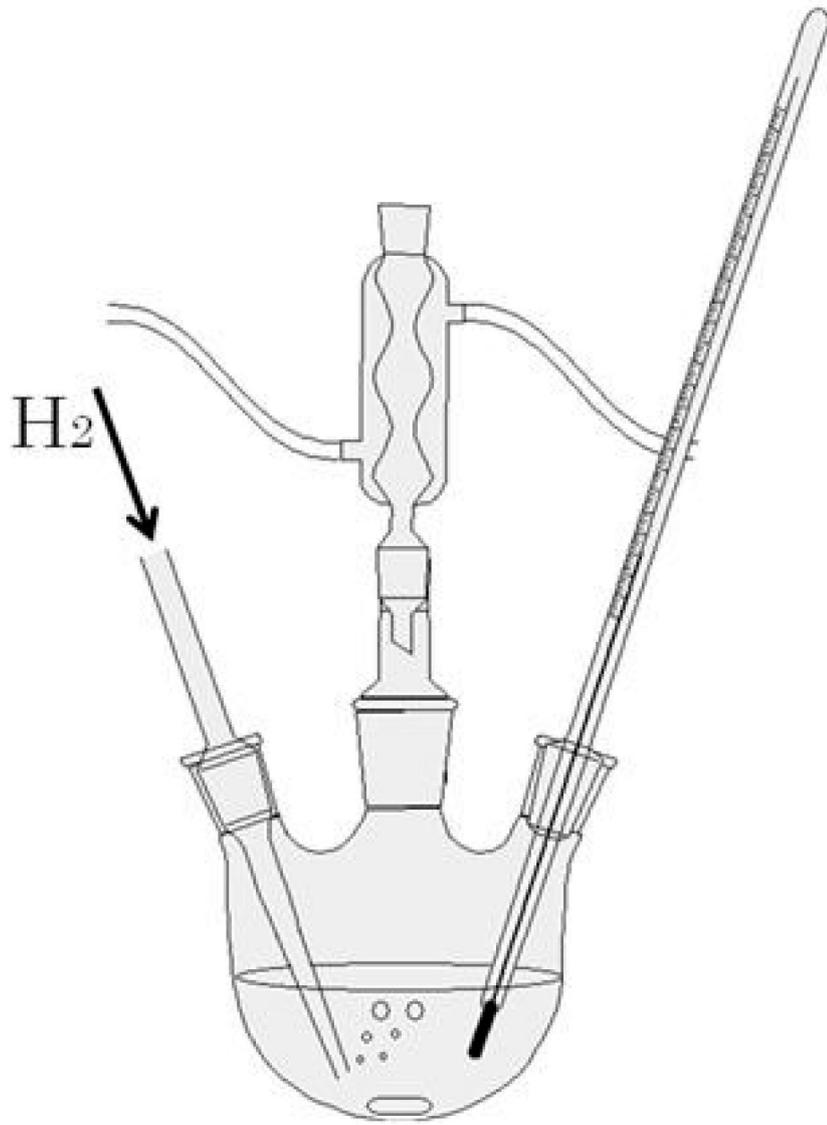
その結果を図29に示す。図29を参照すると明らかなように、強酸点量が大きくなるにつれてTOFが線形的に大きくなっていることが分かる。この結果は、強酸点の存在が触媒活性に関係していることを強く示唆する。強酸点以外の酸点とTOFについても、図29と同様の相関があるかどうかを調べたが、強酸点以外の酸点とTOFは全く相関しなかった。強酸点数とTOFが相関する理由は必ずしも明らかではないが、強酸点が原子状又は微小クラスター状のPdの安定化に寄与しているためであると考えられる。

10

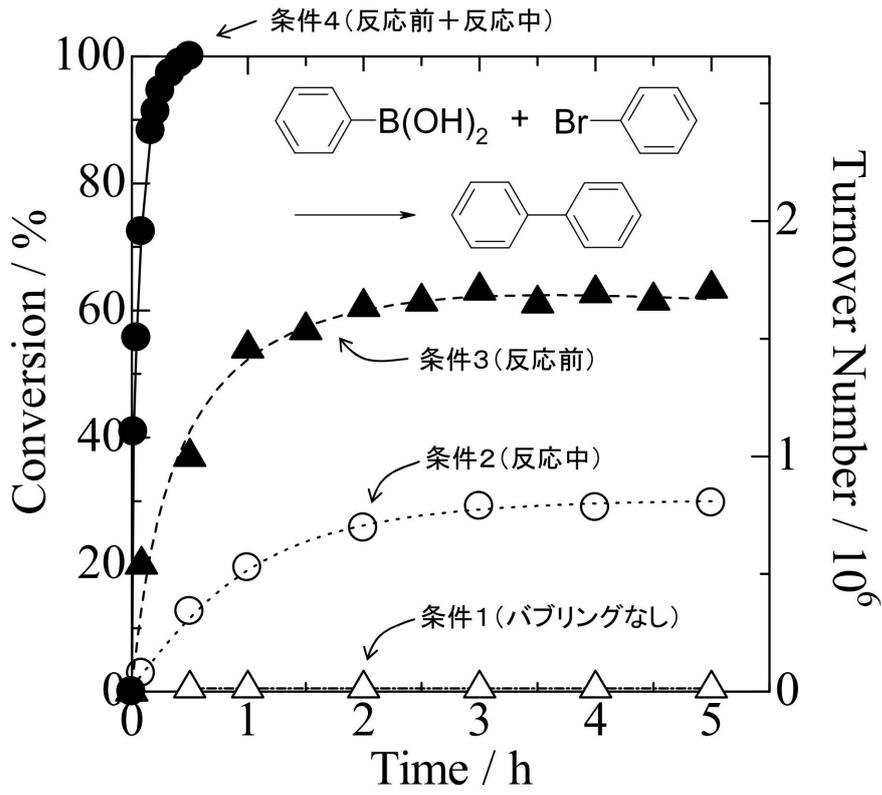
20

30

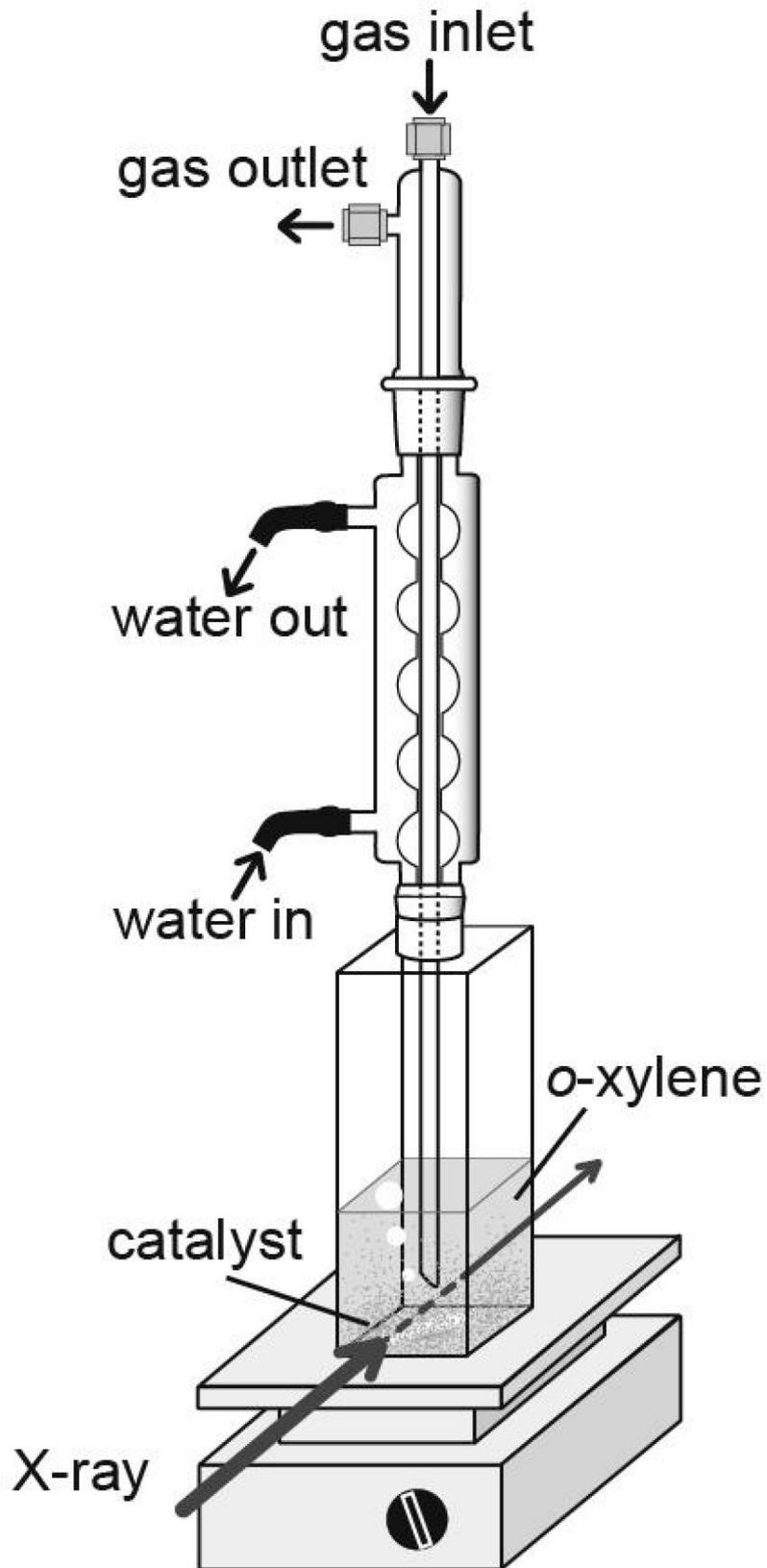
【図1】



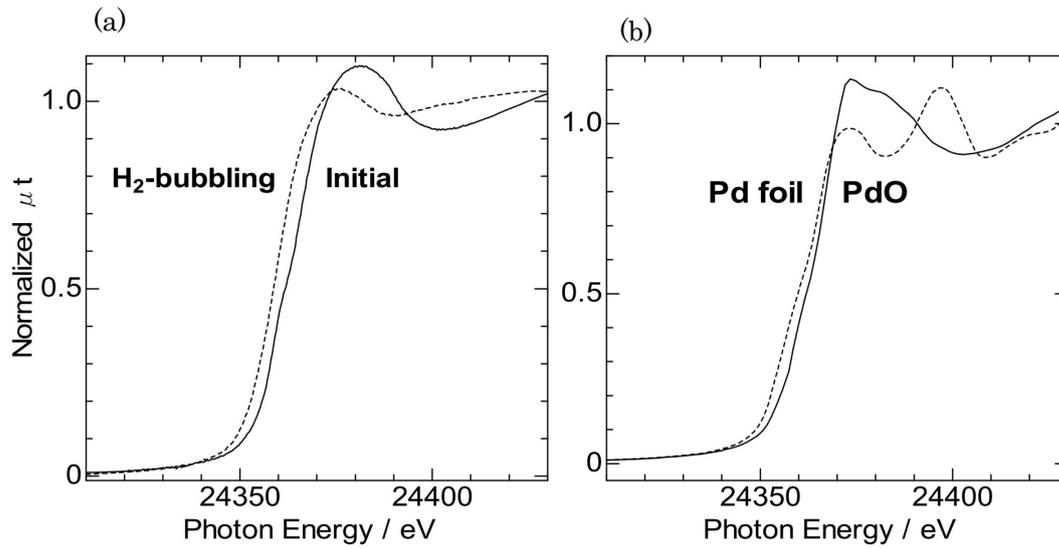
【 図 2 】



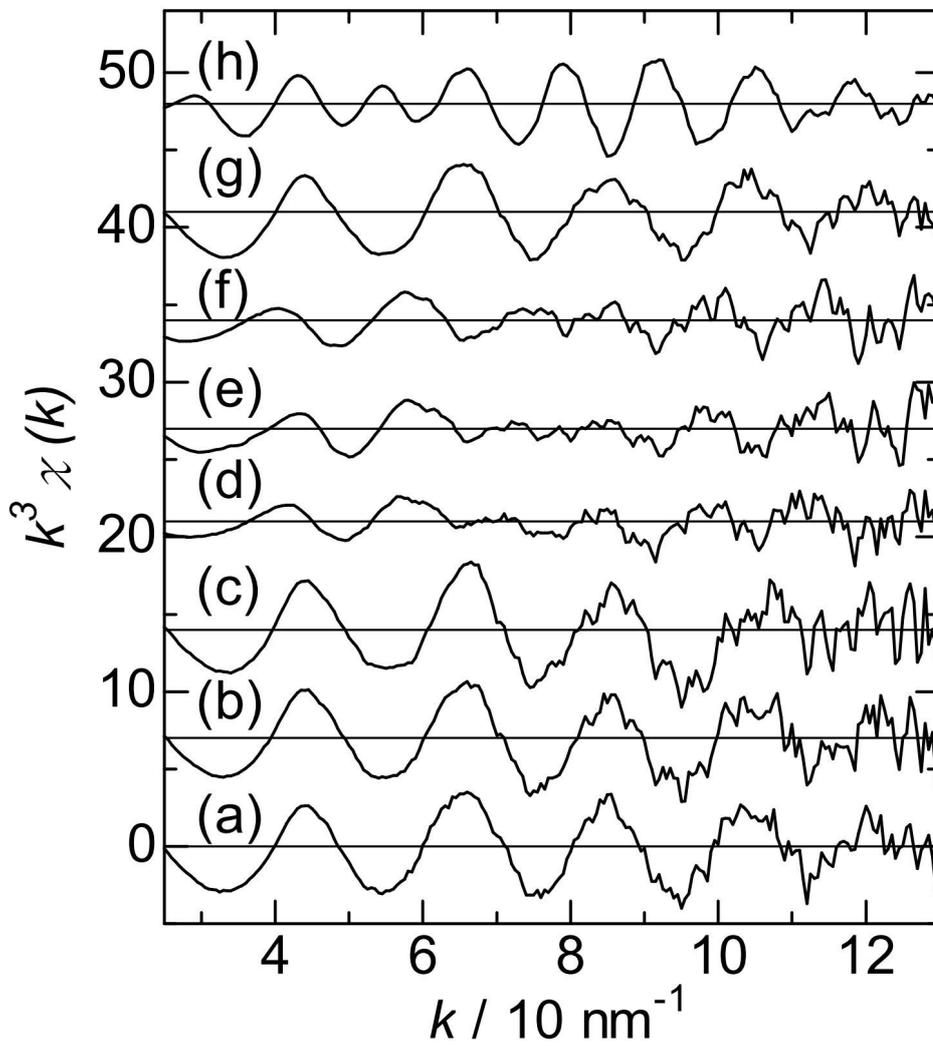
【 図 3 】



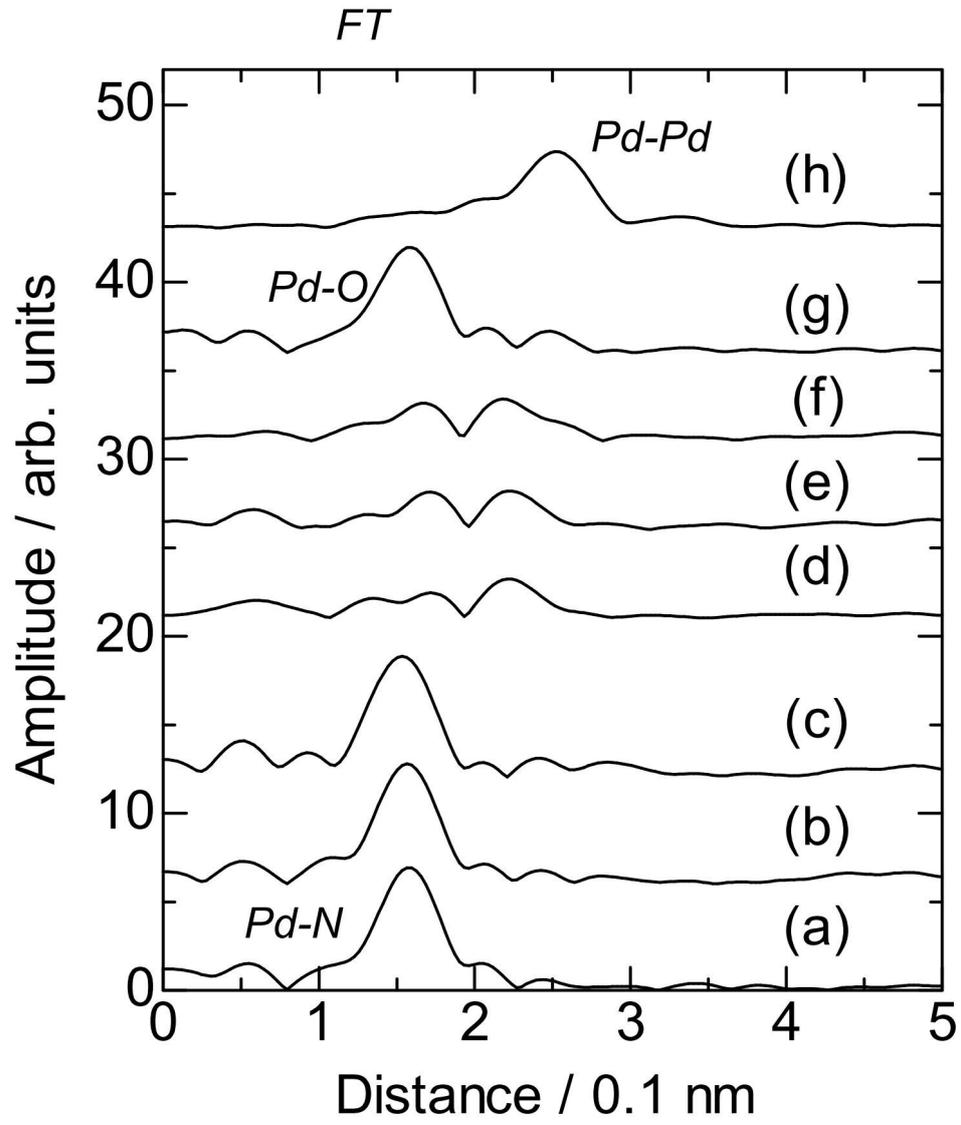
【 図 4 】



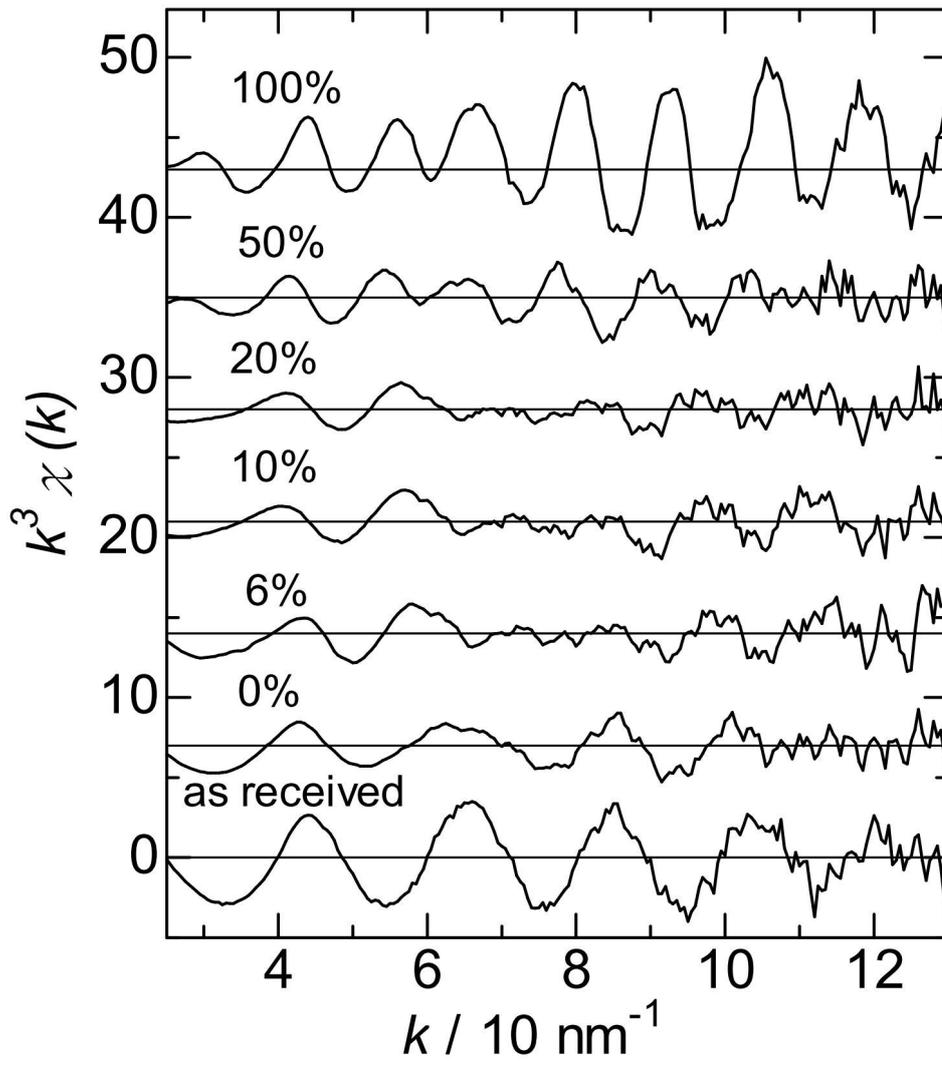
【 図 5 】



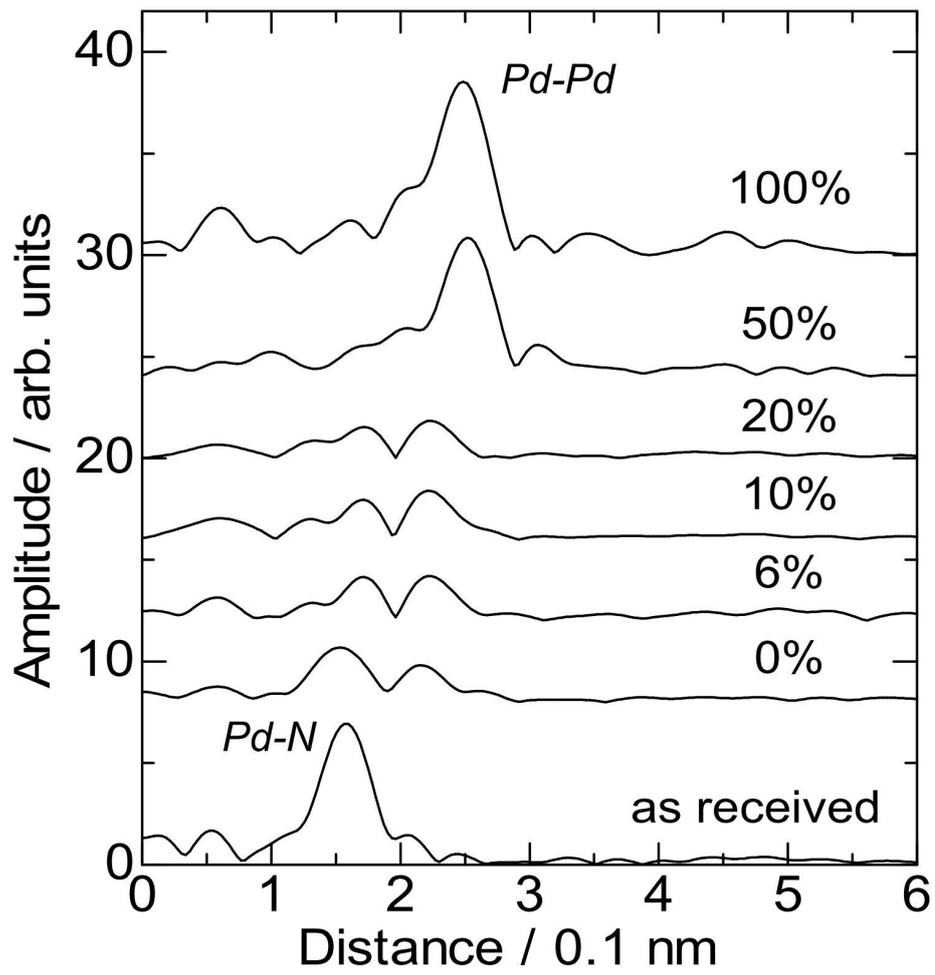
【 図 6 】



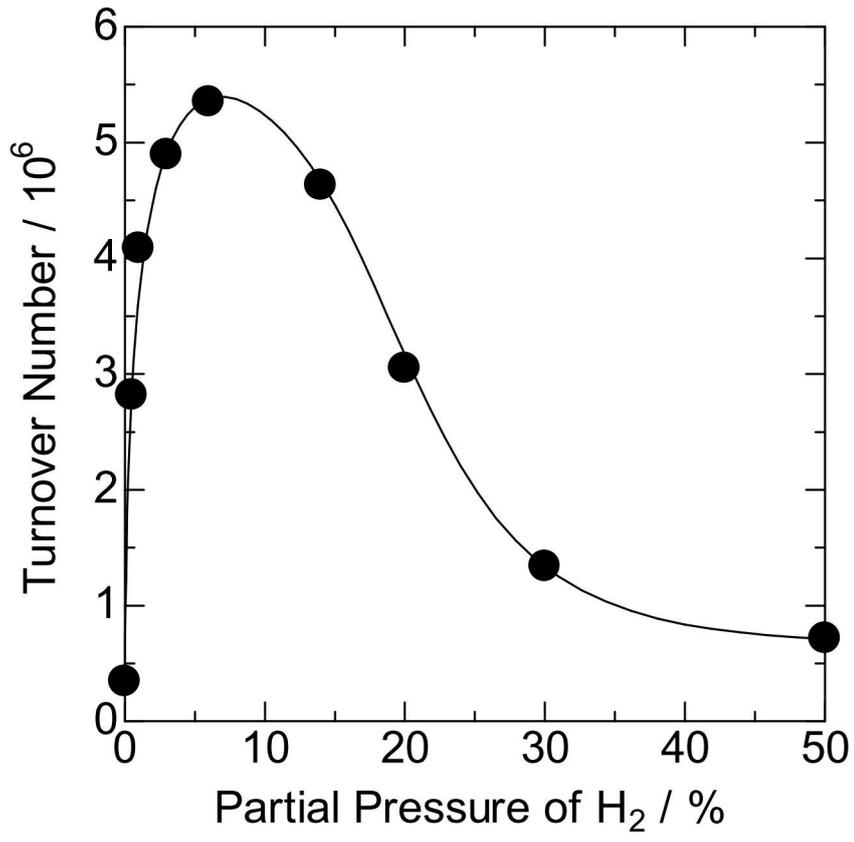
【 図 7 】



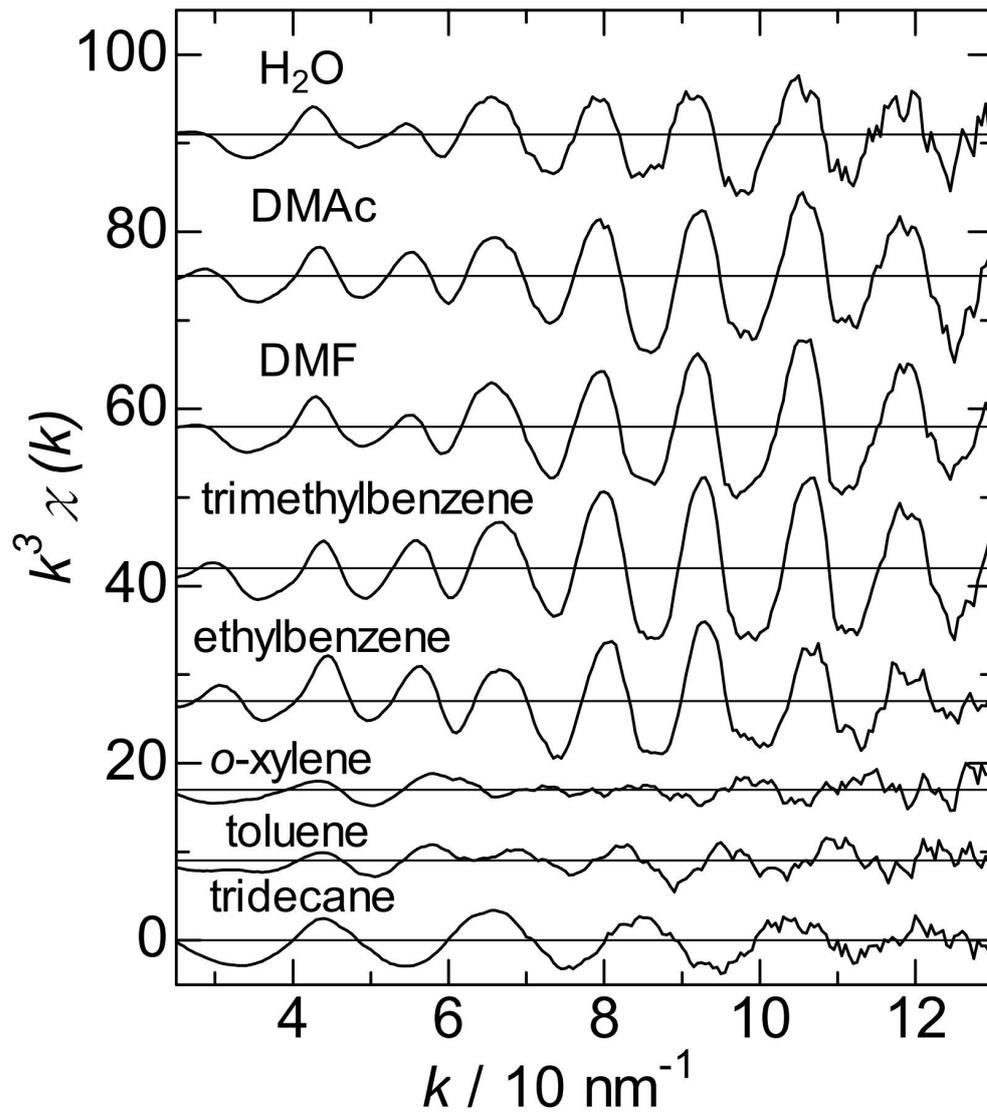
【 図 8 】



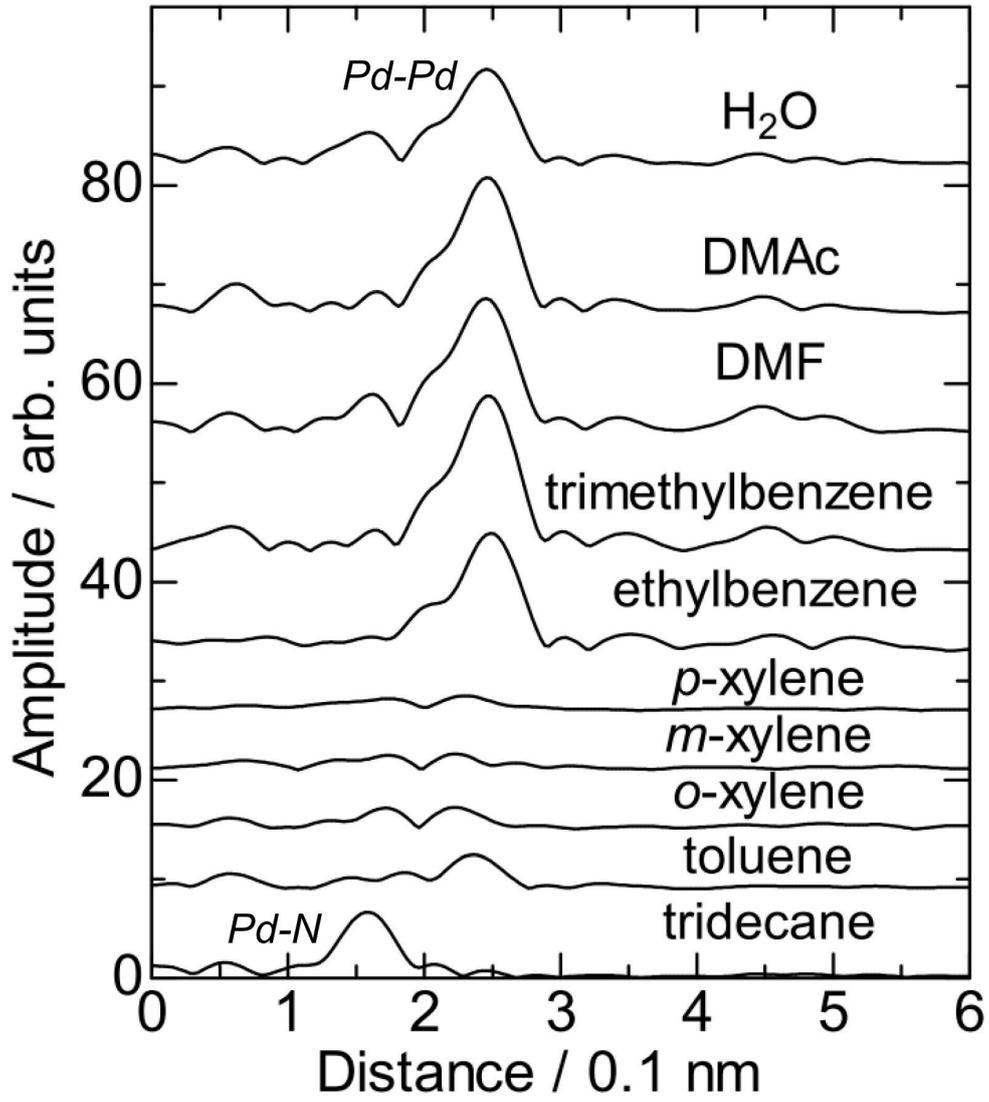
【 9 】



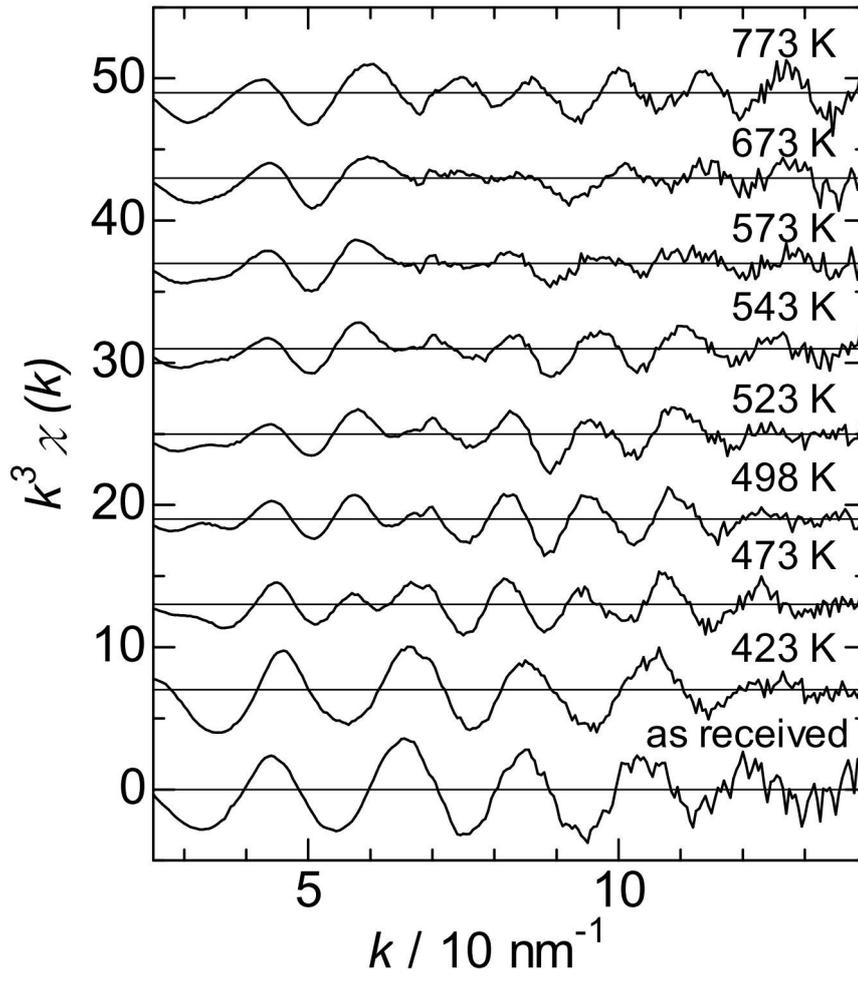
【 10 】



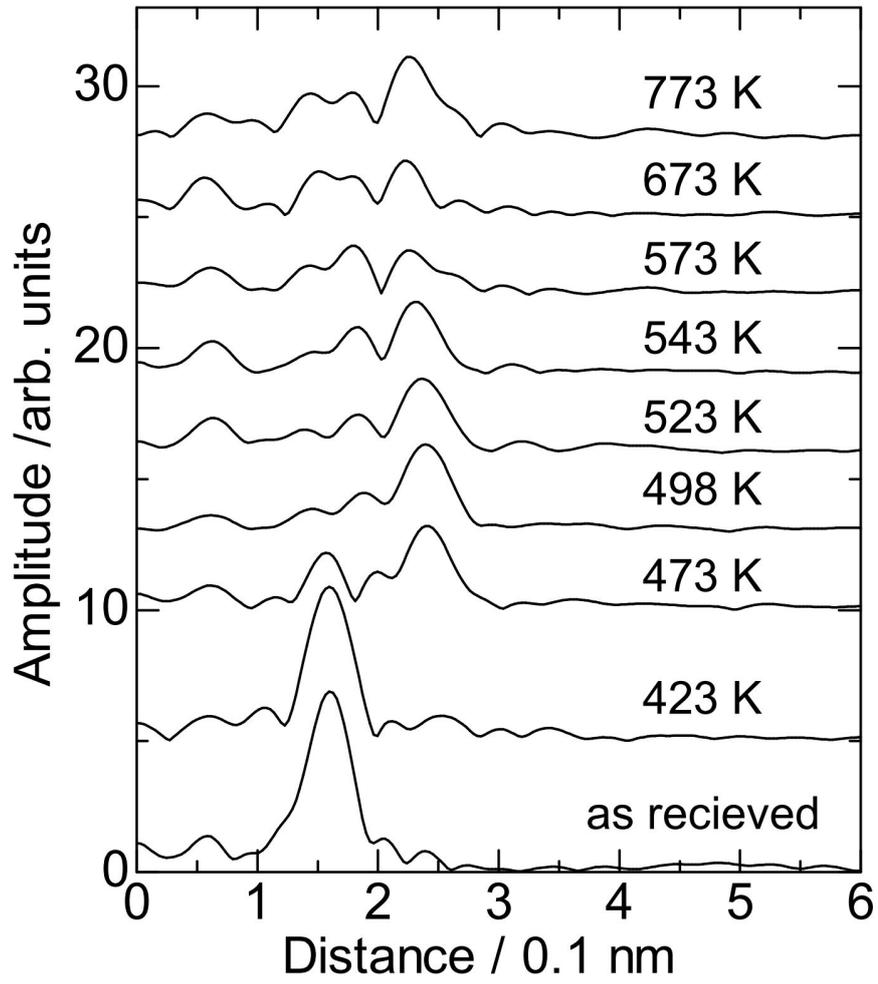
【 図 1 1 】



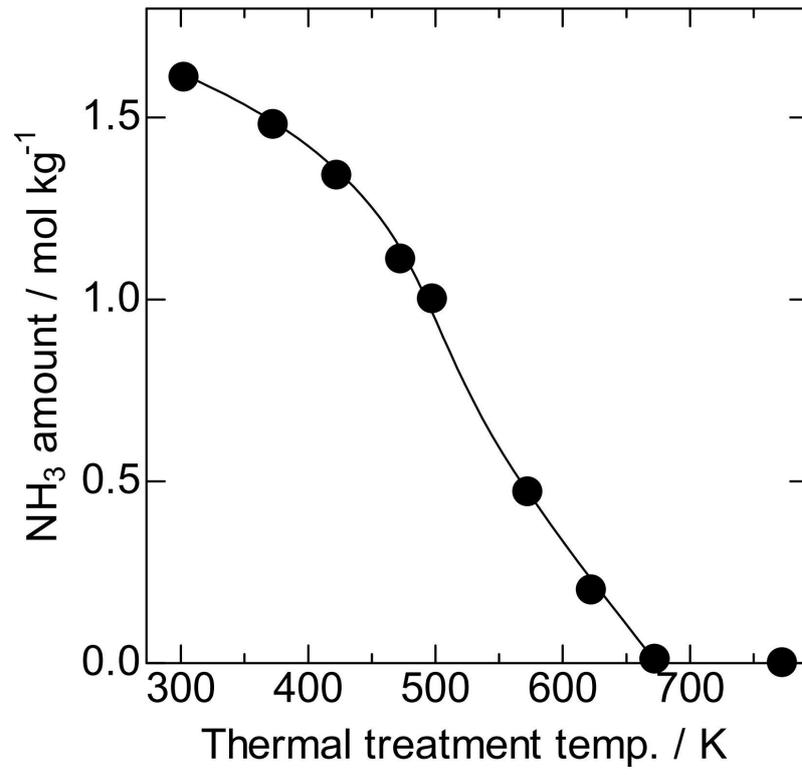
【 図 1 2 】



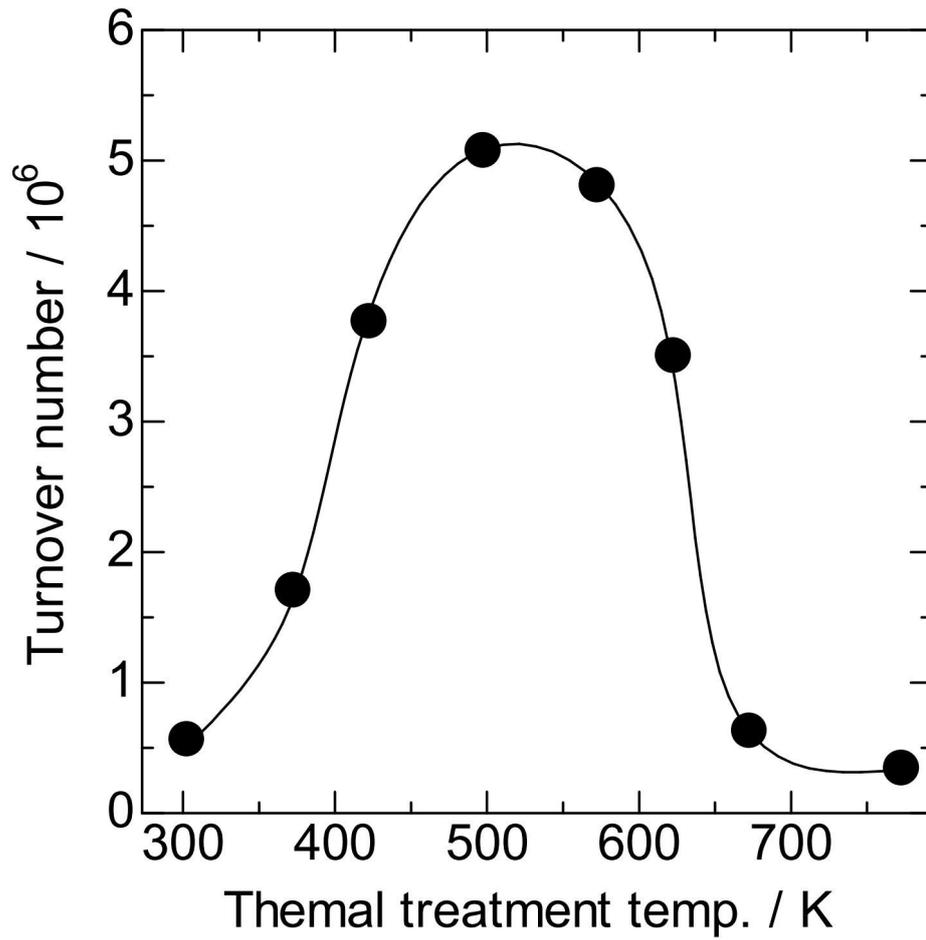
【 図 13 】



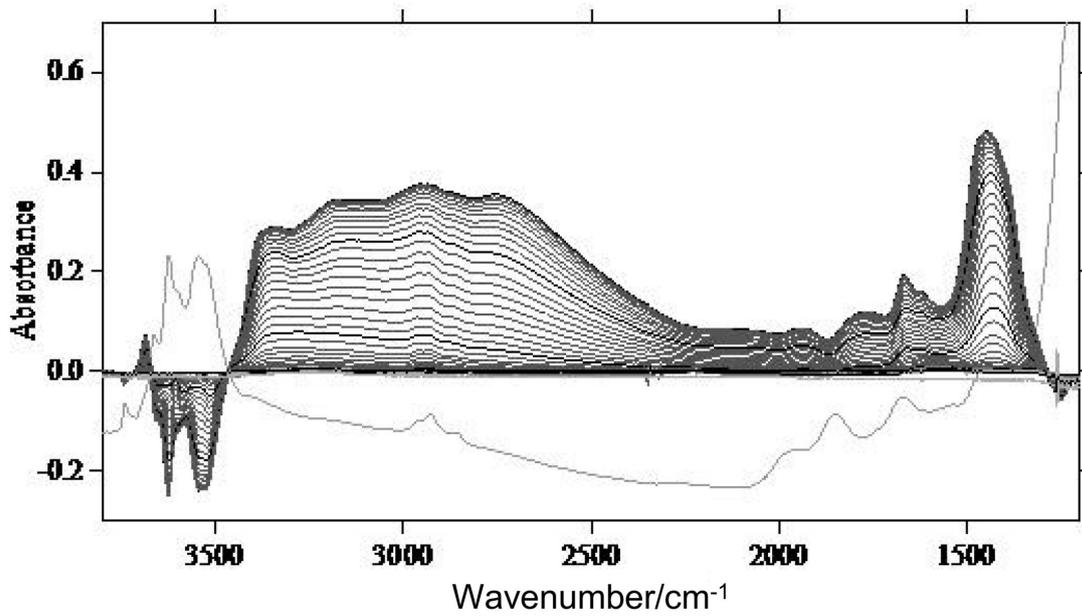
【 図 1 4 】



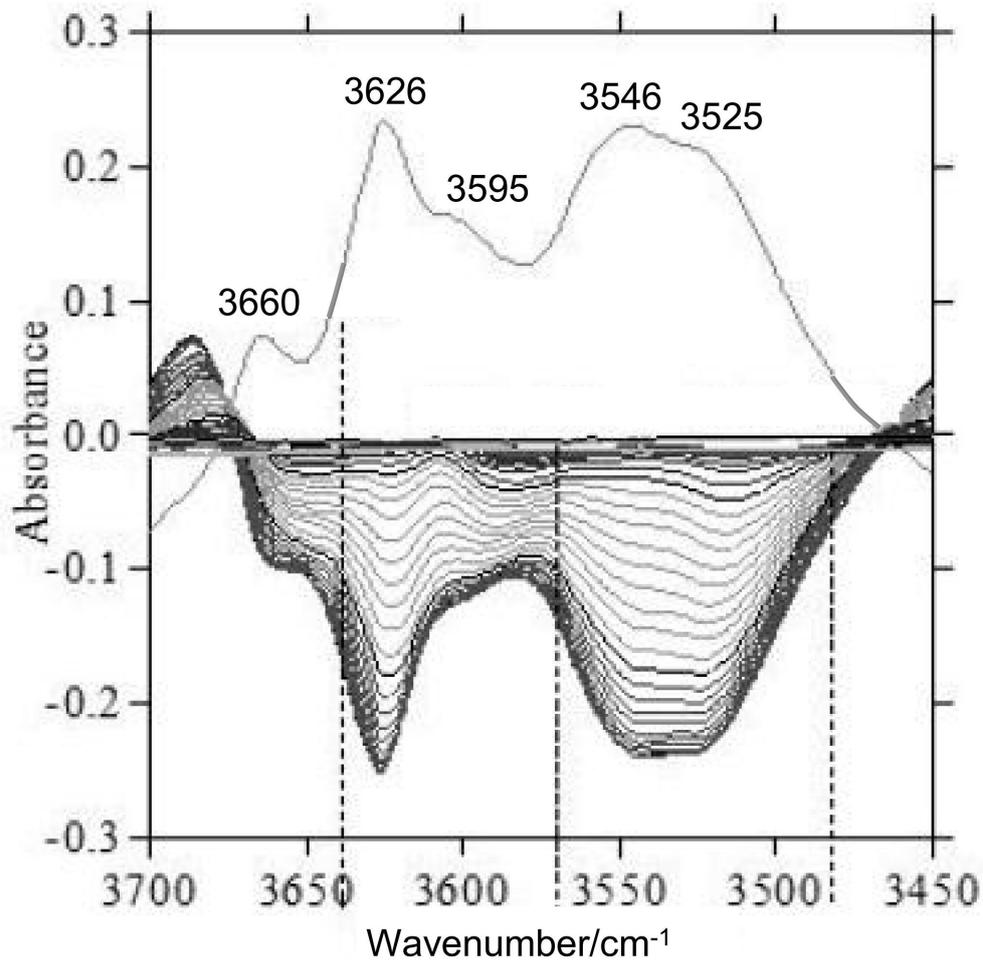
【 15 】



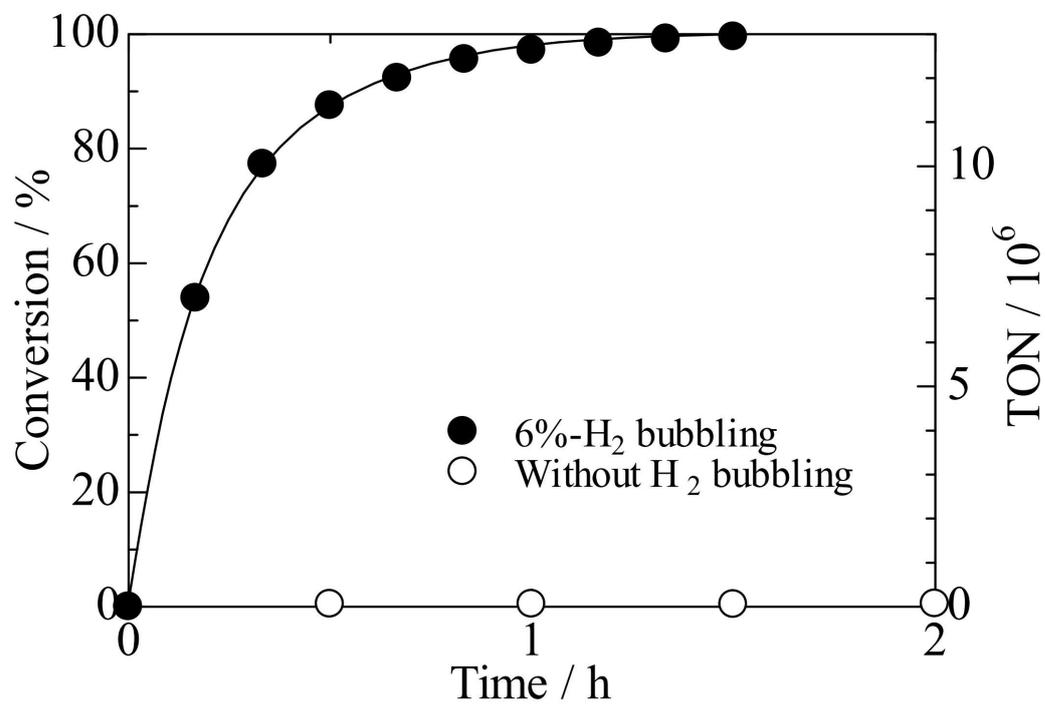
【 16 】



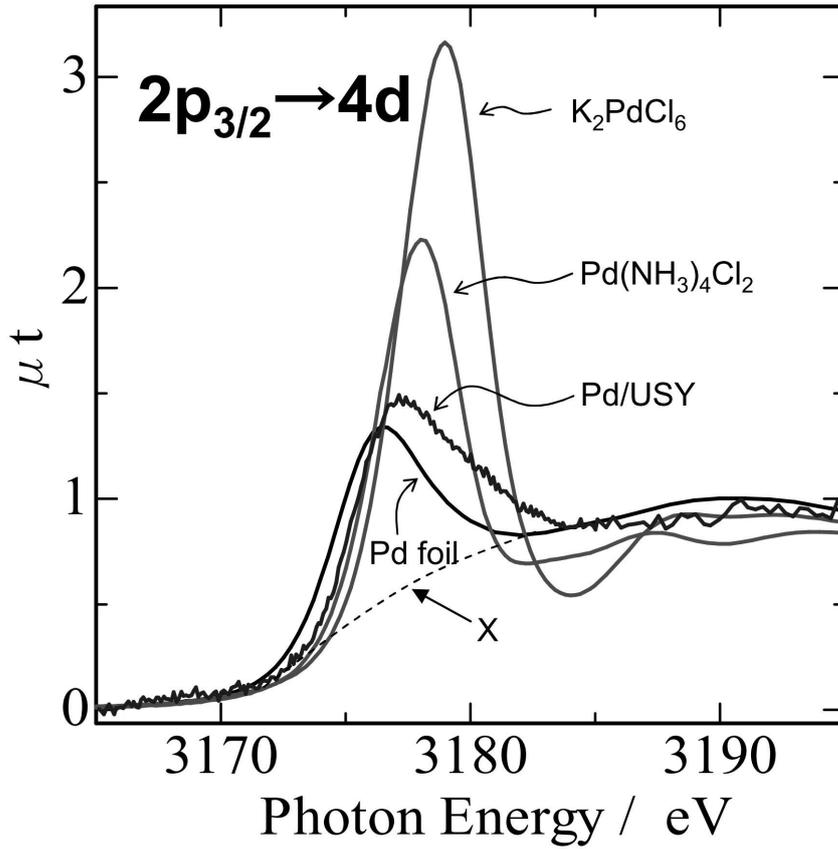
【 図 17 】



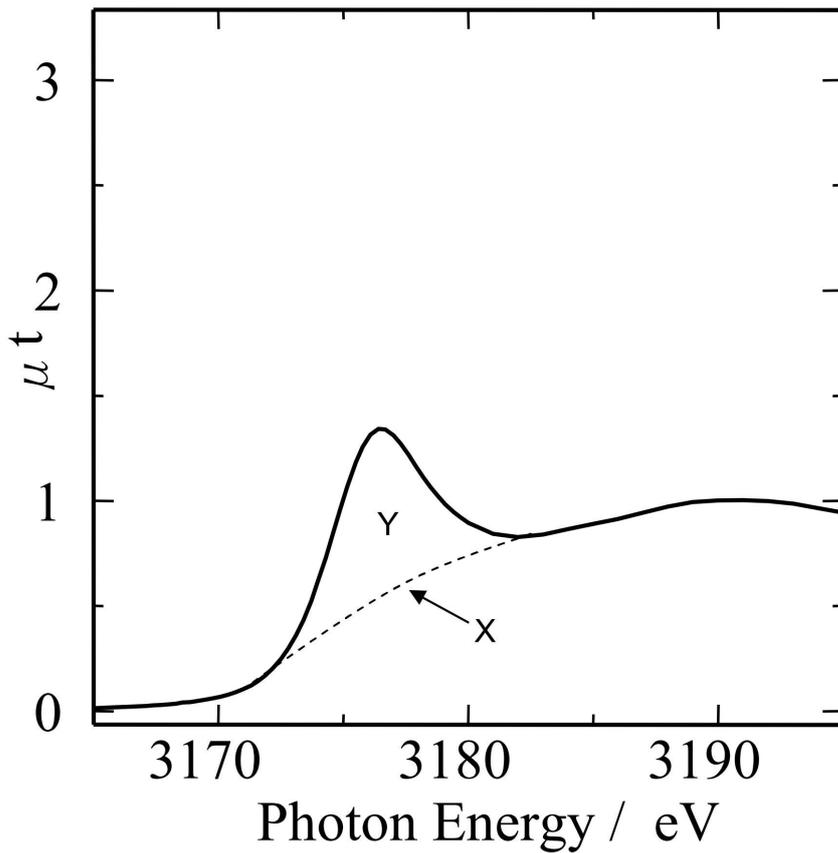
【 図 18 】



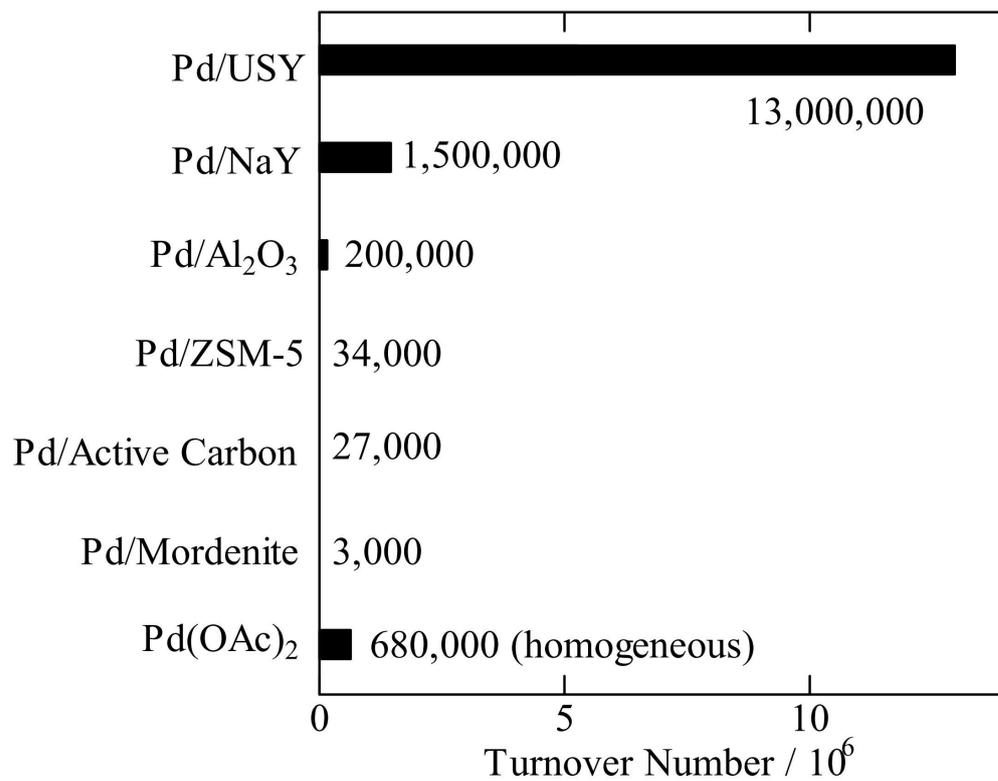
【 図 19 】



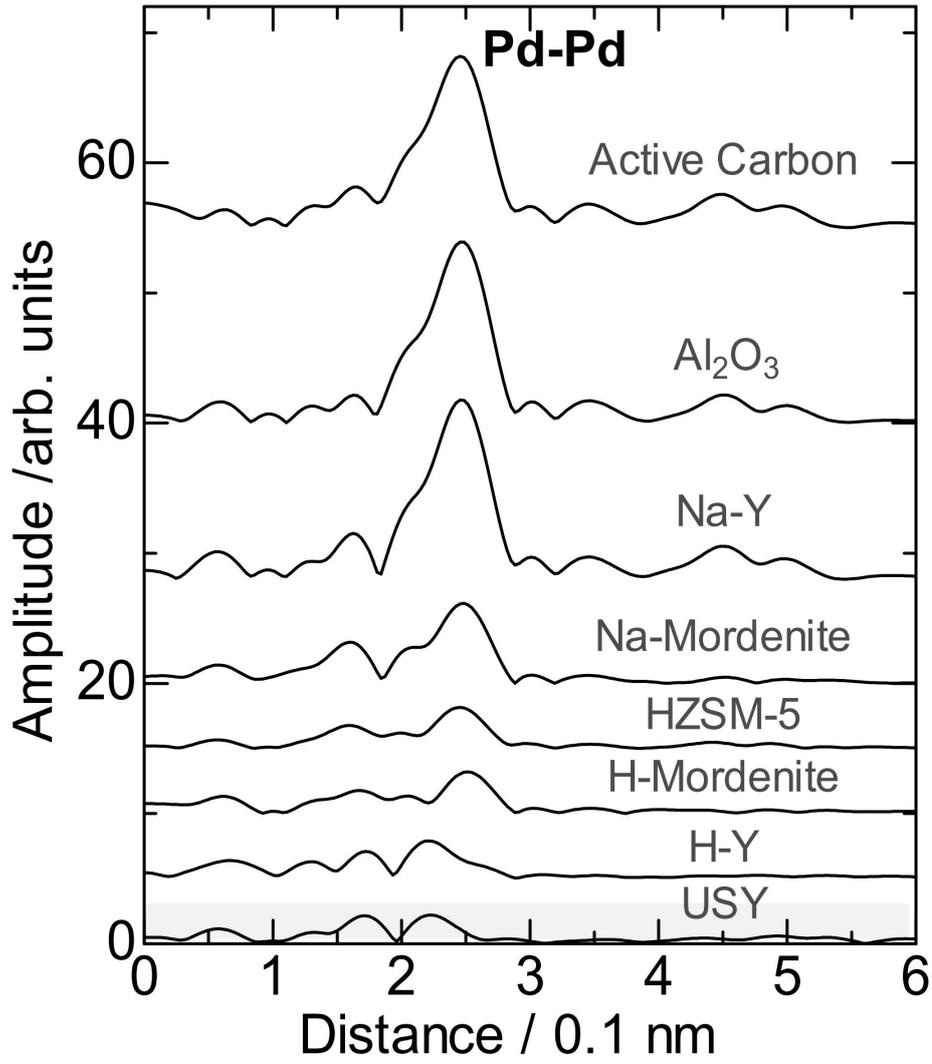
【 図 20 】



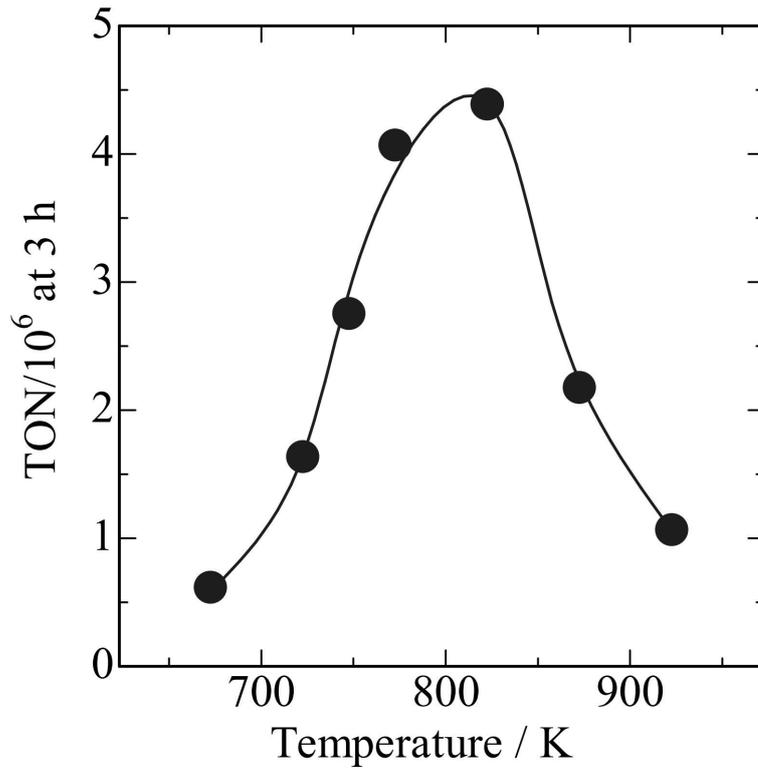
【 図 2 1 】



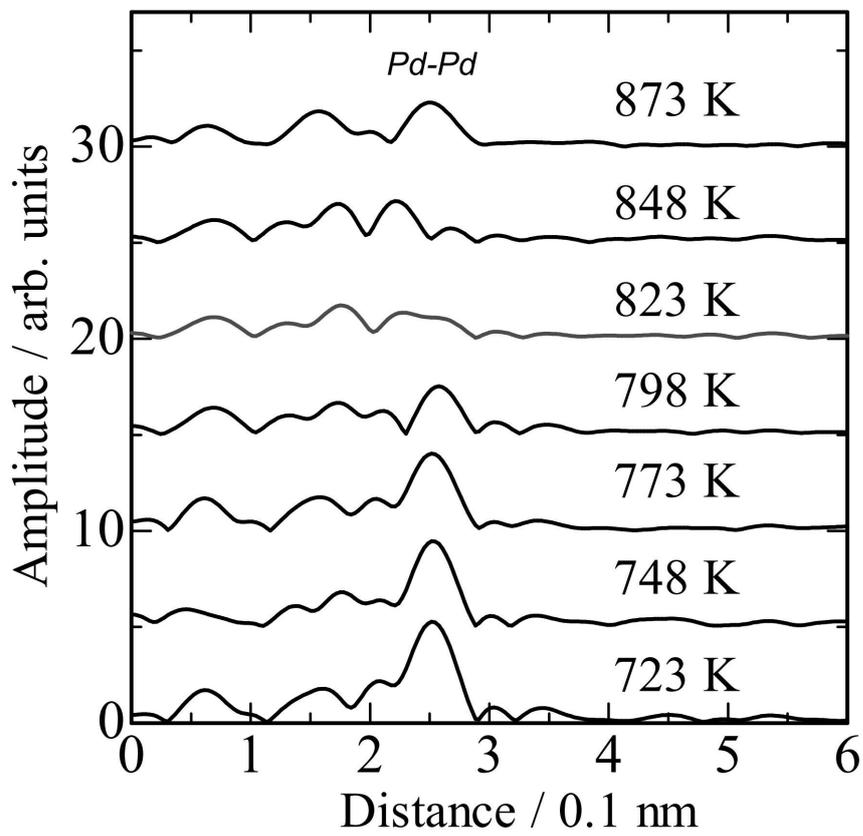
【 2 2 】



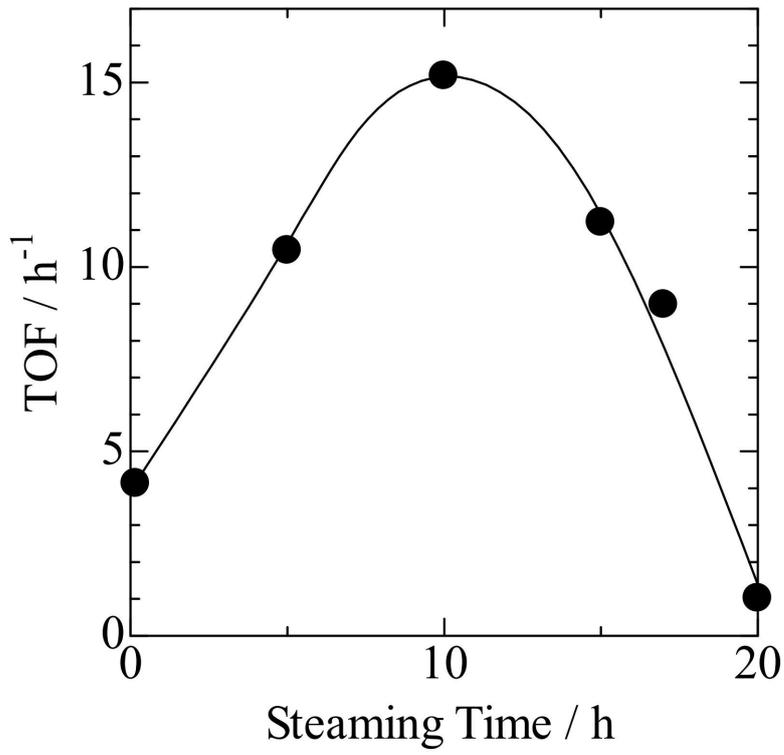
【 2 3 】



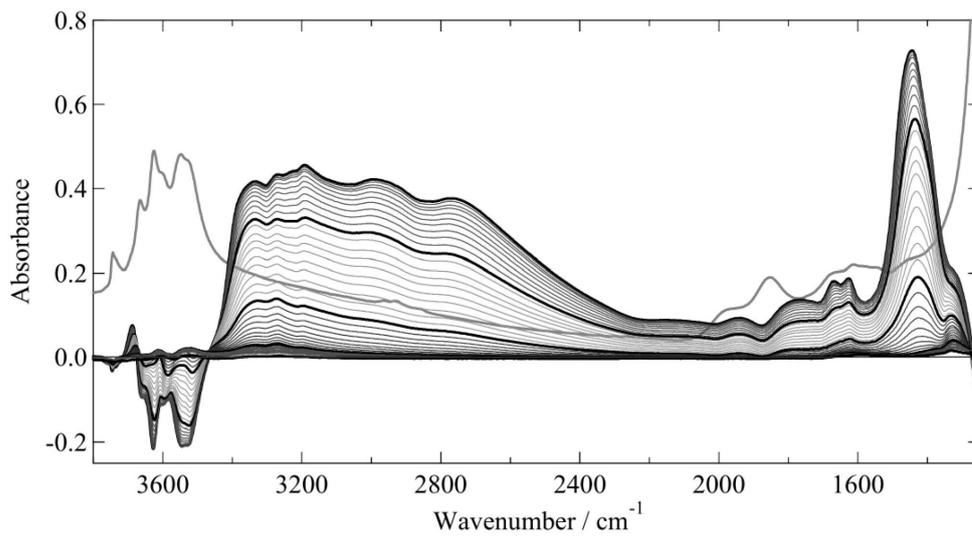
【 2 4 】



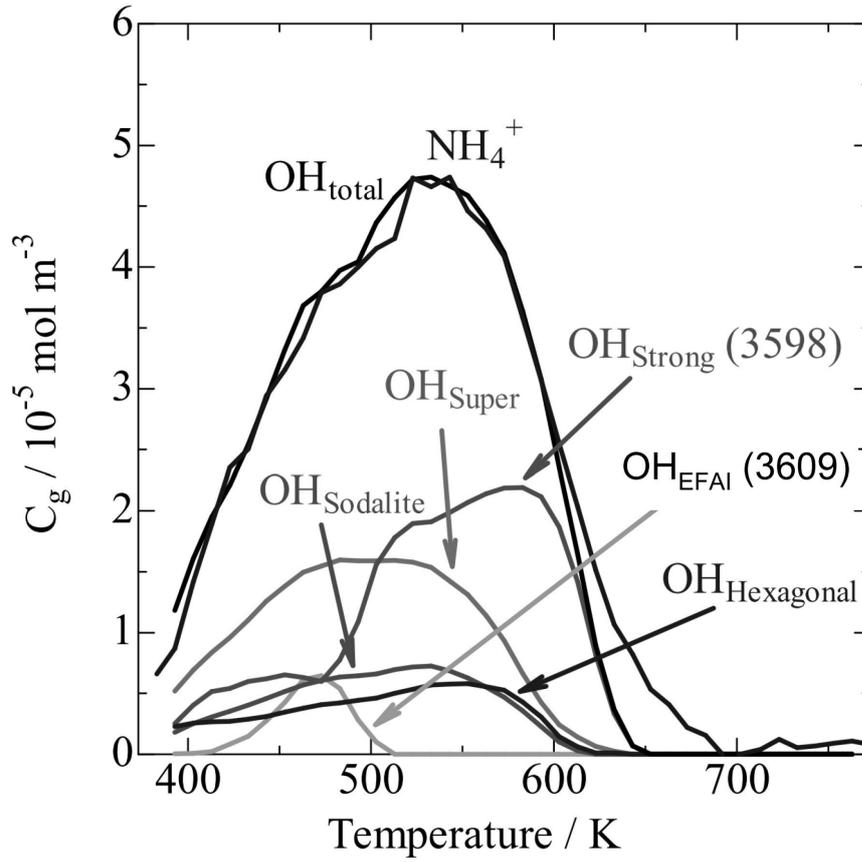
【 図 2 5 】



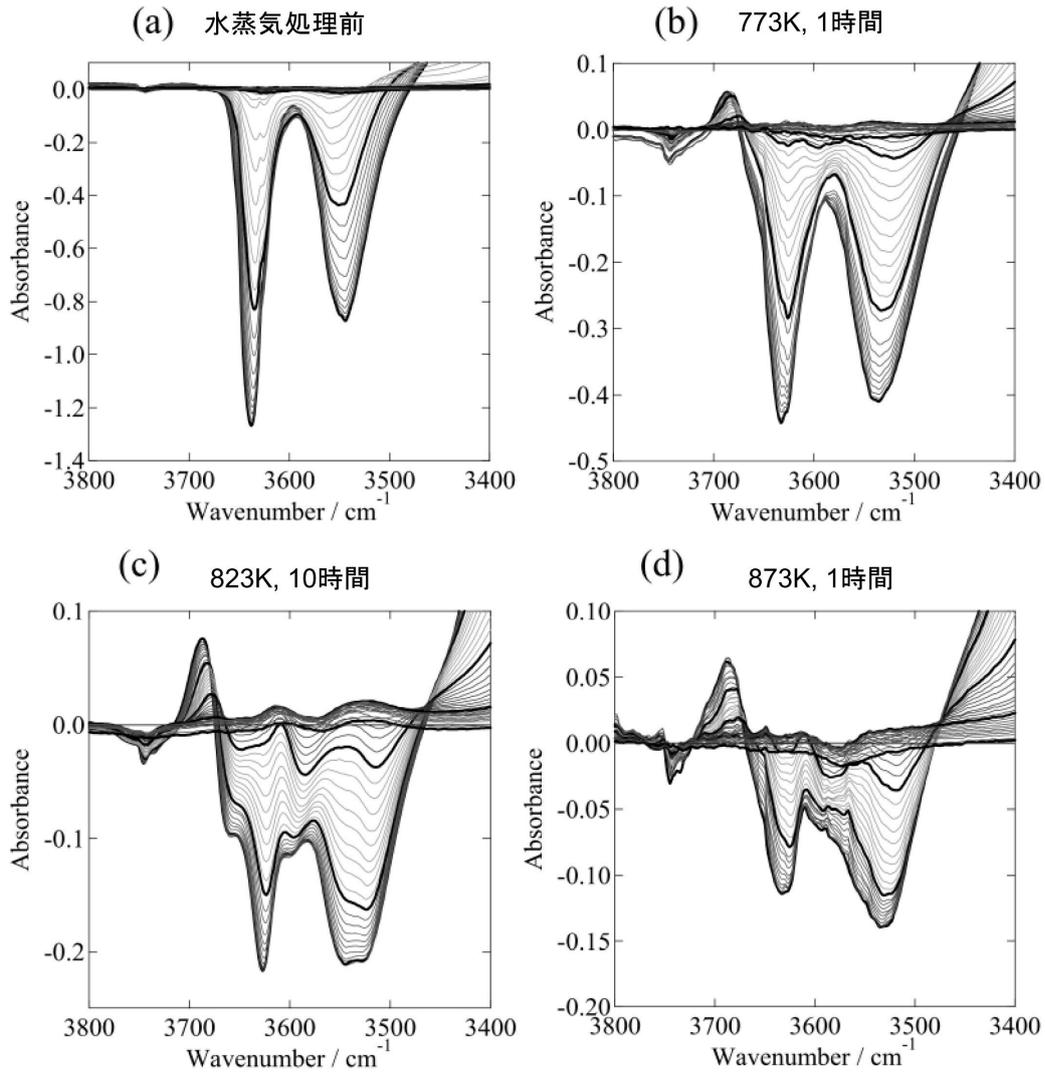
【 図 2 6 】



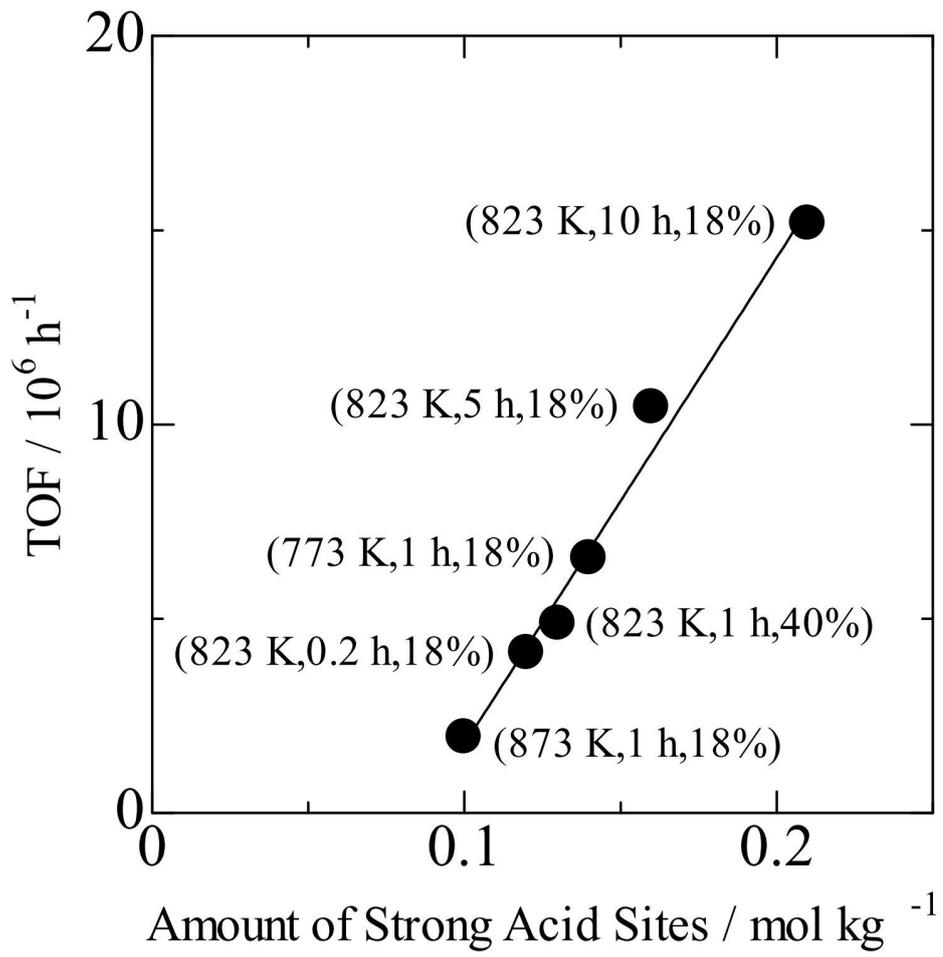
【 図 2 7 】



【 図 2 8 】



【 図 2 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	15/50 (2006.01)	C 0 7 C	15/50
C 0 7 C	15/52 (2006.01)	C 0 7 C	15/52
C 0 7 C	37/11 (2006.01)	C 0 7 C	37/11
C 0 7 C	41/30 (2006.01)	C 0 7 C	41/30
C 0 7 C	43/205 (2006.01)	C 0 7 C	43/205 D
C 0 7 C	43/215 (2006.01)	C 0 7 C	43/215
C 0 7 C	45/65 (2006.01)	C 0 7 C	45/65
C 0 7 C	49/796 (2006.01)	C 0 7 C	49/796
C 0 7 C	201/12 (2006.01)	C 0 7 C	201/12
C 0 7 C	205/06 (2006.01)	C 0 7 C	205/06
C 0 7 C	209/74 (2006.01)	C 0 7 C	209/74
C 0 7 C	211/55 (2006.01)	C 0 7 C	211/55
C 0 7 C	253/30 (2006.01)	C 0 7 C	253/30
C 0 7 C	255/50 (2006.01)	C 0 7 C	255/50
C 0 7 C	1/26 (2006.01)	C 0 7 C	1/26
C 0 7 C	49/784 (2006.01)	C 0 7 C	49/784
C 0 7 C	47/546 (2006.01)	C 0 7 C	47/546
C 0 7 C	45/67 (2006.01)	C 0 7 C	45/67
C 0 7 B	61/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0

- (72)発明者 松井 公祐
鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地国立大学法人鳥取大学内
- (72)発明者 圓見 佳謙
鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地国立大学法人鳥取大学内
- (72)発明者 富山 卓哉
鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地国立大学法人鳥取大学内
- (72)発明者 奥田 静代
鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地国立大学法人鳥取大学内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 OKUMURA Kazu et al., In-Situ QXAFS Studies on the Dynamic Coalescence and Dispersion Process of Pd in the USY Zeolite, J.Phys.Chem. C, 2007年10月4日, Vol.111, No.39, page.14426-14432
奥村和 他, その場還元法により形成されたPdクラスター触媒による鈴木・宮浦カップリング反応, 触媒, 2009年3月10日, page.126-128
OKUMURA Kazu et al., Generation of the active Pd cluster catalyst in the Suzuki-Miyaura reactions: Effect of the activation with H₂ studied by means of quick XAFS, J.Cata., 2009年7月1日, Vol.265, No.1, page.89-98

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 1 B 3 9 / 2 4
C 0 7 C 1 / 2 6
C 0 7 C 1 / 3 2
C 0 7 C 1 5 / 1 4
C 0 7 C 1 5 / 5 0

C 0 7 C 1 5 / 5 2
C 0 7 C 3 7 / 1 1
C 0 7 C 3 9 / 1 5
C 0 7 C 4 1 / 3 0
C 0 7 C 4 3 / 2 0 5
C 0 7 C 4 3 / 2 1 5
C 0 7 C 4 5 / 6 5
C 0 7 C 4 5 / 6 7
C 0 7 C 4 7 / 5 4 6
C 0 7 C 4 9 / 7 8 4
C 0 7 C 4 9 / 7 9 6
C 0 7 C 2 0 1 / 1 2
C 0 7 C 2 0 5 / 0 6
C 0 7 C 2 0 9 / 7 4
C 0 7 C 2 1 1 / 5 5
C 0 7 C 2 5 3 / 3 0
C 0 7 C 2 5 5 / 5 0
C 0 7 B 6 1 / 0 0