

## 《 解 説 》

## Pd/USY 触媒による鈴木・宮浦カップリング反応

奥村 和, 丹羽 幹

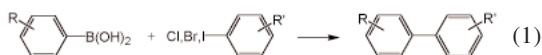
鳥取大学大学院工学研究科

Pd を USY ゼオライトに担持した触媒 (Pd/USY) を用いて, 鈴木・宮浦カップリング反応をおこなった。Pd/USY にキシレン中で 6 % 水素をバブリングすることにより, 原子状に高分散した Pd が形成され, この原子状 Pd が極めて高い活性を示すことを見出した。例えば, プロモベンゼンとフェニルボロン酸による反応では 1.5 時間でターンオーバー数 (TON) が 13,000,000 に達した。本触媒は一部のクロロベンゼン誘導体や, ナフタレンのような嵩高い分子同士をつなぐ場合にも有効である。Pd/USY が高活性を発現するには, 担体である USY ゼオライトの調製条件を最適化し, *o*-キシレン中で水素をバブリングしながら反応を行うことが必須条件であることが分かった。さらに, さまざまな条件でスチーミングして調製した USY ゼオライトの酸性質と触媒活性の関係を酸点の種類ごとに調べたところ, 骨格外 A1 種に起因する強酸点の量と触媒活性に相関性がみられた。したがって, この強酸点が原子状 Pd を安定化するために Pd/USY が高活性を発現するものと考えられる。

キーワード: USY ゼオライト・パラジウム・鈴木・宮浦カップリング反応・XAFS・酸性質

## 1. はじめに

鈴木・宮浦反応, 溝呂木・Heck 反応, 菌頭反応に代表されるクロスカップリング反応は有機 EL 素子, 液晶や医薬品の原料といった機能性材料を合成するうえで重要な反応である。これらのうち, 鈴木・宮浦カップリングは, 式 (1) のようにパラジウム触媒と塩基などの求核種の作用により, フェニルボロン酸などの有機ホウ素化合物とハロゲン化アリールとをクロスカップリングさせてビアリール (ビフェニル誘導体) を得る反応である<sup>1)</sup>。



この反応の特徴として, 反応条件が温和である, 含水溶媒中でも反応が進行する, 官能基許容性が高く, C-C 結合形成の選択性が高いことなどが挙げられる。また原料となる有機ホウ素化合物は毒性が低

く, 多種の化合物が入手でき, 水や空気に安定に取り扱いやすく, 副生成物が水溶性で除去しやすいといった実用上の利点が多いことから, 鈴木・宮浦反応は幅広く応用されている。これまで鈴木・宮浦反応に対して, ホスフィン配位子を有する錯体などの数多くの Pd 錯体触媒が開発されている<sup>2)</sup>。しかし, これらの Pd 錯体は配位子の合成過程が必要であり, 通常は液体触媒として使用されるために反応後に生成物からの Pd の分離が困難であるという問題がある。一方, 酸化物や活性炭などの担体に Pd を担持した担持 Pd 触媒をさまざまなクロスカップリング反応に利用する試みもなされている。これらの担持 Pd 触媒は, 調製や分離が容易である反面, 液体触媒に比べ低活性であることが多い。その一因は, おそらく Pd の分散度が低く構造が不均一であるためであろう。しかし, 最適な担体や調製条件を選択し, 活性点の構造や電子状態を精密に制御することができれば, Pd の機能を最大限に発揮させ, 高活性を発現させることが期待できる。特に Pd のサイズを原子状にまで極限に高分散化すれば, クラスターやバルク状の Pd とは異なる特異的な触媒作用が発現するとともに, Pd 使用量の大幅な低減が可能になるであろう。

本研究では, 超安定化 Y (USY) ゼオライトを Pd

受理日: 2010 年 6 月 10 日

〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

鳥取大学大学院工学研究科

E-mail: okmr@chem.tottori-u.ac.jp

の担体として使用した。NH<sub>4</sub>-Y型ゼオライトをスチーミングして調製されるUSYゼオライトはスーパーペースを有し、その空間はいわばナノサイズのフラスコとみなすことができる。またUSYゼオライトは骨格外アルミニウムに起因する強酸点を有しており、調製時のスチーミング条件を変えることで、その酸性質をチューニングすることが可能である。一方、ゼオライトの酸点が、移動・凝集・再分散といったPd挙動に大きく関わっていることが主にX線吸収微細構造(XAFS)法を使った研究により明らかになってきた<sup>3)</sup>。したがって、適切な酸性質を持つ担体や還元過程における条件(溶媒・水素分圧・温度)を選択することで、目的とする反応に応じた最適なサイズを持つPd触媒を設計することが可能となるであろう。

本稿では、まずXAFSを使って調べたUSYゼオライト細孔内でのクラスターおよび原子状Pdの形成について述べ、さらにPd/USY触媒による鈴木・宮浦カップリング反応を紹介したい。今回Pdの構造解析に使用したQuick XAFS(QXAFS)法は、XAFSを測定する際に分光器を停止せず駆動した状態でデータを連続して計測するスキャン法であり、試料によっては秒以下から数分程度の短時間で測定することが可能である<sup>4)</sup>。Pd K-edge(24.3 keV)ではゼオライトへのX線の吸収が比較的小さいため、溶媒中の試料であってもQXAFS法によって十分な質のXAFSデータを得ることができる。放射光実験、担体の酸性質解析、触媒開発という3種の手法を融合することにより、きわめて高い活性を示す触媒が見出された研究を紹介したい。

## 2. USYゼオライト細孔中でのPdクラスターの形成過程観察<sup>5)</sup>

Pd/USYにHeで希釈した水素を流通させ、室温(300 K)での還元過程におけるPdの構造・価数の変化を時分割QXAFSによって追跡した。Pd/USYに水素を流通させたところ、白色の試料が徐々に灰色に変化し、Pd<sup>2+</sup>が金属Pd<sup>0</sup>に還元されることが示唆された。Pd K-edge EXAFSを解析して求めた配位数の経時変化を図1に示す。Pd/USYに室温でH<sub>2</sub>を導入すると、約20分かけて配位子であるアンモニア由来するPd-N結合が減少し、代わりに金属PdによるPd-Pd結合が増大した。20分後にPd<sup>2+</sup>がPd<sup>0</sup>

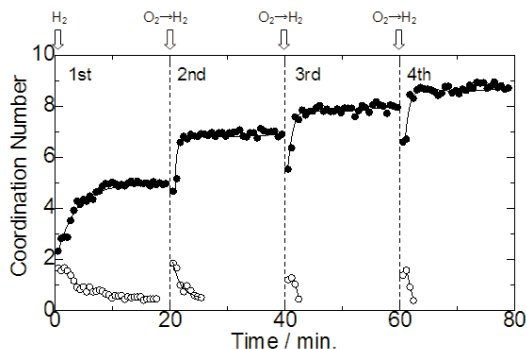


図1 室温でのPd/USYゼオライトの8%水素による還元過程における配位数の経時変化。● Pd-Pd, ○ Pd-N, Pd-O.

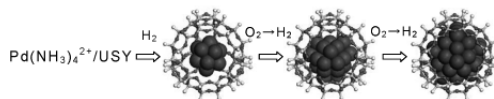


図2 室温でのPd/USYゼオライトの水素・酸素導入によるPdクラスターの段階的成長.

に還元され、配位数(Pd-Pd) = 5.1のクラスターが形成していることがわかった(1st run)。続いて、室温でO<sub>2</sub>を導入したところ、ただちにPd<sup>0</sup>の一部が酸化され、Pd-Oが現われた。ここで再びH<sub>2</sub>を導入したところ、約2分でPd-Oが消失し、Pd<sup>0</sup>が生成した(2nd run)。同様の変化が3rd run以降でも見られた。これは、H<sub>2</sub>パブリングの導入によってUSYゼオライトの細孔内に形成したPd<sup>0</sup>クラスターに酸素をさらすと、その表面が直ちに酸化されるが、続けて水素を導入することによって、Pd<sup>0</sup>が再生していることを示している。水素導入後のPd-Pd配位数はH<sub>2</sub>還元を繰り返すと段階的に増加しており(1st → 4th)、Pdクラスターが図2に示すように段階的に成長することがわかった。最初の水素導入によって形成されるクラスターのPd-Pd配位数(5.1)は、13原子からなるcuboctahedron構造の第一近接の配位数(5.5)に近く、約13核の微細なパラジウムクラスター(Pd<sub>13</sub>)が形成されたものと考えられる。2回水素導入(2nd)および3回水素導入(3rd)における配位数はそれぞれ6.7, 7.8であり、この配位数からクラスターサイズを見積もると、それぞれ約26, 52核のクラスターが形成しているものと推測される。

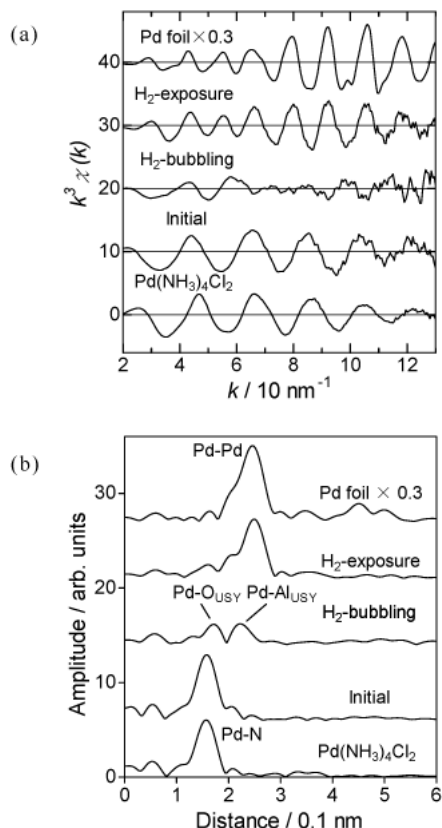
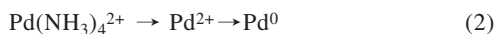


図3 Pd/USYおよびPd foilのPd K-edge EXAFS (a)  $k^3\chi(k)$ , (b)フーリエ変換スペクトル。

これは1回あたりの水素導入により、Pdクラスターサイズが段階的に成長していることを示唆している。また、XANES領域を解析したところ、1回目の水素導入時におけるPd<sup>2+</sup>の還元速度は水素分圧に依存しないことが分かった。Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>の還元過程は、式(2)のように、NH<sub>3</sub>の脱離、H<sub>2</sub>によるPd<sup>2+</sup>のPd<sup>0</sup>への還元の2段階で進むと考えられる。



Pd<sup>2+</sup>の還元速度が水素分圧に依存しないことから、Pdクラスターの形成過程において、NH<sub>3</sub>の脱離が律速段階であると思われる。このPd<sub>13</sub>クラスターの安定性を調べるために、昇温過程での変化を追跡したところPd-Pd配位数は約443 Kまでほぼ一定であり、さらに昇温すると急速に増大した。この結果は、室温で形成されたPdクラスターが443 K以下では凝集しないことを示している。一方、PdCl<sub>2</sub>を原料とし

て調製したPd/USYを使用し、室温、H<sub>2</sub>流通中でQXAFSを測定したところ、約2分間でPd<sup>2+</sup>がPd<sup>0</sup>に還元され、約3 nmのPd粒子に成長する様子が観察され、Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>を使用した場合のような微細なクラスターの形成は見られなかった。したがって、微細なPdクラスターを形成させるには、Pdアンミン錯体を使用することが必要であると言える。

### 3. *o*-キシレン溶媒中における水素バブリングによる原子状Pdの形成<sup>6)</sup>

上記のように、気相中でH<sub>2</sub>をPd/USYに流通させると、Pdクラスターが形成されることが分かった。しかし、溶媒中では、溶媒分子の効果により、異なったPd<sup>0</sup>種が形成される可能性がある。そこで、触媒を*o*-キシレンに浸漬した状態でXAFSを測定し、*o*-キシレン中での水素バブリングによって形成されるPd種の構造を調べた。図3(a)および(b)にPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>をイオン交換法によってUSYゼオライトに導入したPd/USYのPd K-edge EXAFS  $k^3\chi(k)$ 、およびフーリエ変換スペクトルを示す。調製直後の試料のスペクトルはPd-Nに帰属される振動およびピークが見られるが、このスペクトルはPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>と一致しており、パラジウムアンミン錯体が担持されていることが分かる。*o*-キシレン中に浸漬したPd/USYに383 Kで6%水素を流通させると、Pd-Nが消失し、USYゼオライトの格子のPd-O<sub>USY</sub>およびPd-Al<sub>USY</sub>に帰属される小さなピークが観測された(H<sub>2</sub>-bubbling)。このスペクトルではPd-Pd結合が見られず、担体の壁構造のピーク(Pd-O<sub>USY</sub>, Pd-Al<sub>USY</sub>)のみが現れていることから、USYゼオライトの細孔内で原子状に分散したPd種が形成しているものと考えられる。この原子状Pdはキシレンに浸漬した状態では空気中でも安定であり、*o*-キシレンによる原子状Pdの安定化効果が認められた。しかし、原子状Pd/USYを*o*-キシレンから取り出し空気中に放置すると、Pdはただちに酸化された。また、原子状Pdのスペクトルは、溶媒の外でPd/USYに室温で水素を流通させて形成したPd<sub>13</sub>クラスターのスペクトル(H<sub>2</sub>-exposure)とは全く異なることがわかった。

Pd K-edge XANESはPdの価数に対するスペクトル形状の変化が比較的鈍感であるが、Pd L<sub>3</sub>-edge XANESでは2p<sub>3/2</sub>→4d遷移に伴うホワイトラインが鋭く現れ、そのエネルギーや強度は価数に依存する

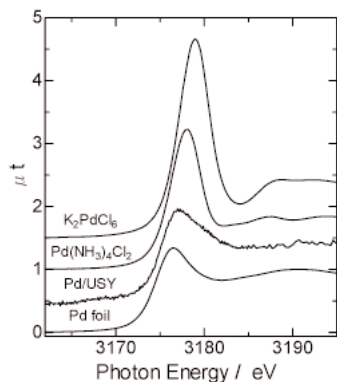


図4  $\alpha$ -キシレン中で水素バブリングしたPd/USY, および0-4価の標準試料のPd L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトル。

ことから、Pdの原子価を容易に見積もることができる<sup>7)</sup>。Pd/USY, 及び0~4価の標準試料のPd L<sub>3</sub>-edge XANESを図4に示す。キシレン中で水素をバブリングしたPd/USYのスペクトルはPd foilと類似していたが、ホワイトラインの強度はやや強く、高エネルギー側にシフトしていた。XANESの強度からPdの価数は約+0.3価であると見積もられ、USYゼオライトの細孔内に形成された原子状Pdが、わずかにプラスのチャージを帯びていることがわかった。

#### 4. 水素バブリングによるPd/USY触媒の高活性化<sup>6a,8)</sup>

固体Pd触媒を鈴木・宮浦反応に使う際、通常は反応前に比較的高温で水素によりPdを還元する、またはNaBH<sub>4</sub>のようなヒドリド還元剤でPdを還元し、Pd<sup>0</sup>状態にしてから反応を行われることが多い。しかし本研究では、アルゴンで希釈した6%水素をガラス管からフラスコ内に直接バブリングしながら反応を行った。これは反応中に水素をバブリングすることで、反応系内で原子状Pdが形成すると同時に、溶存する水素によって生成物の還元的脱離が促進され、Pdの触媒活性が高まることを期待したためである。図5に0.5 mgのPd/USYを触媒とした、プロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応での経時変化を示す。6%水素をバブリングしながら反応を行ったところ、30分でプロモベンゼンの転化率が88%に達し、1.5時間で反応は終了した。本反応により、約80gの生成物(ビフェニル)が得られる。反応終了時のターンオーバー数

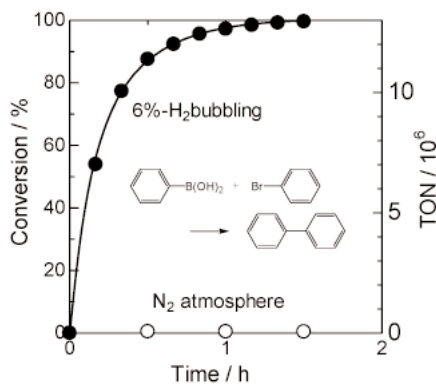


図5 プロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応におけるプロモベンゼン転化率の経時変化, 6%-H<sub>2</sub>バブリングの効果。

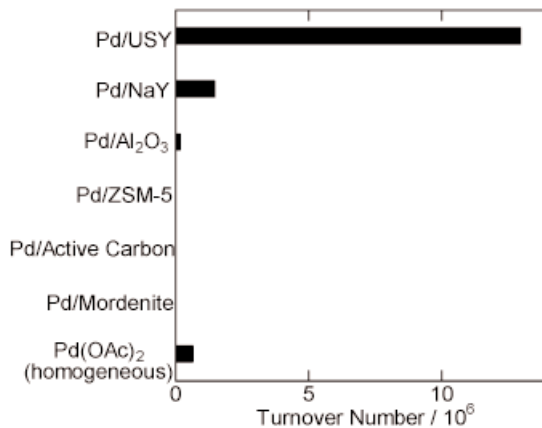






















図6 さまざまな担体に担持したPd触媒によるプロモベンゼンとフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応における活性比較。

(TON)は13,000,000に達し、Pd/USYが短時間で顕著な活性を示すことを見出した。一方、水素バブリングを行わない場合にはTON = 30,000であり、水素をバブリングした場合に比べ活性が著しく低かった。

図6に種々の担体に担持したPd触媒の6%水素をバブリングしながら反応を行った結果を示した。含浸法によって調製したPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/活性炭でのTONは最大200,000であった。Pd/ZSM-5, Pd/MordeniteのTONは34,000以下であり、Pd/USYに比べ、低活性であった。Pd/NaYは比較的高い活性を示し、TON = 1,500,000が得られた。また、液体触媒として作用するPd(OAc)<sub>2</sub>でも、水素バブリングにより

表1 Pd/USYを触媒とし、6%水素をバブリングしながら反応をおこなったプロモベンゼン、プロモナフタレン誘導体とフェニルボロン酸、1-ナフタレンボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応.

$$\text{Ar-Br} + \text{Ar}'\text{-B(OH)}_2 \rightarrow \text{Ar-Ar}'$$




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

約20倍活性が増大し、TON = 680,000に達したが、Pd/USYより低活性であった。このように、6%水素をバブリングしながら反応を行ったPd/USYが特異的に高活性を示すことがわかった。このようなUSYゼオライトの特異性の要因は、スーパーケージの存在および後述のようにスチーミングに伴って発現する強酸点による原子状Pdの安定化に起因するものと考えている。

表1, entry 1-5にPd/USYを触媒としたプロモベンゼン、プロモナフタレン誘導体とフェニルボロン酸、1-ナフタレンボロン酸による反応結果を示した。TONが2,400,000 - 13,000,000に達し、Pd/USYがさまざまな反応基質に対して高活性を示した(entry 1-5)。比較的高いプロモナフタレン誘導体や1-ナフタレンボロン酸を使った反応に対しては活性が低下したものの、20,000 - 760,000のTONが得られた(entry 6-10)。4-クロロベンゼン誘導体とフェニルボロン酸による反応では、溶媒や塩基の種類などの反応条件はプロモベンゼン誘導体を使った場合とは異なるが、TON = 1,200 - 2,000を得

表2 Pd/USYおよびPd/NaXによるクロロベンゼン誘導体とフェニルボロン酸による鈴木・宮浦カップリング反応.

$$\text{Ar-Cl} + \text{Ph-B(OH)}_2 \rightarrow \text{Ar-Ph}$$

Entry	Support	Ar-Cl	Pd / mol%	Yield / %	TON
1	USY		$4.1 \times 10^{-2}$	81	2,000
2	USY		$9.1 \times 10^{-2}$	92	1,200
3	NaX		$9.1 \times 10^{-2}$	0.3	4

た(表2, entry 1, 2)。このように、本触媒はクロロベンゼン誘導体やナフタレン同士をつなぐような嵩高い分子を使った反応に対しても高活性を示し、その適用範囲が非常に広いことが分かった。

Pd/USYを触媒とし、さまざまな溶媒を用いてプロモベンゼンとフェニルボロン酸による反応を行ったところ、上述のように、*o*-キシレンを使用することでPdが極めて高い活性を示した。トルエンを溶媒とした場合にはTON = 74,000が得られたが、DMAc, エチルベンゼン, H<sub>2</sub>O, トリデカン溶媒

とした場合にはTON < 17,000であり、非常に低活性であった。このように、*o*-キシレンを溶媒とすることで、Pd/USYが特異的に高活性を示すことがわかった。鈴木・宮浦反応では一般的に求核剤として、量論以上の塩基が添加される。さまざまな塩基を用いて反応を行ったところ、炭酸カリウムを使用した場合に最大活性が得られた。さらにパラジウムの原料の影響を検討したところ、Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>やPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>といったパラジウムアンミン錯体を使うことで、高活性が得られた。

### 5. USYゼオライト調製条件の影響<sup>6a)</sup>

さまざまな条件で調製したUSYゼオライトを担体として反応を行ったところ、スチーミング時の温

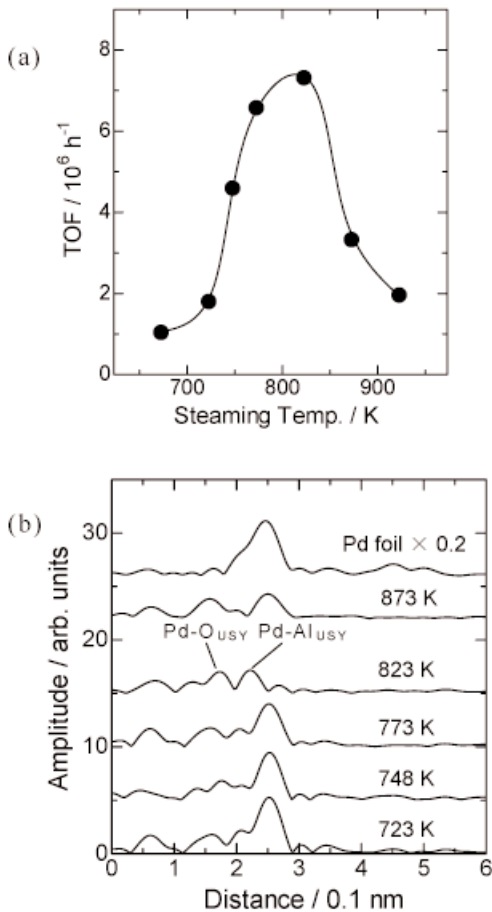


図7 (a) USY調製時のスチーミング温度と触媒活性 (TOF) の関係, (b) Pd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル。

度が触媒活性に大きく影響し、823 Kでスチーミングした場合に、Pdが最も高い活性を示すことがわかった (図7(a))。図7(b)に 383 K、*o*-キシレン中で6%水素をバブリングして調製したPd/USYのPd K-edge EXAFSを示す。773 K以下でスチーミングした試料ではPdクラスタの形成に伴うPd-Pd結合が現れていたが、最大活性を示した823 Kで調製したUSY上ではPd-O<sub>USY</sub>およびPd-Al<sub>USY</sub>結合が見られ、原子状のPdが形成しており、図7(a)の触媒活性とよく対応していた。

このようなスチーミングに伴うPd/USY触媒の高

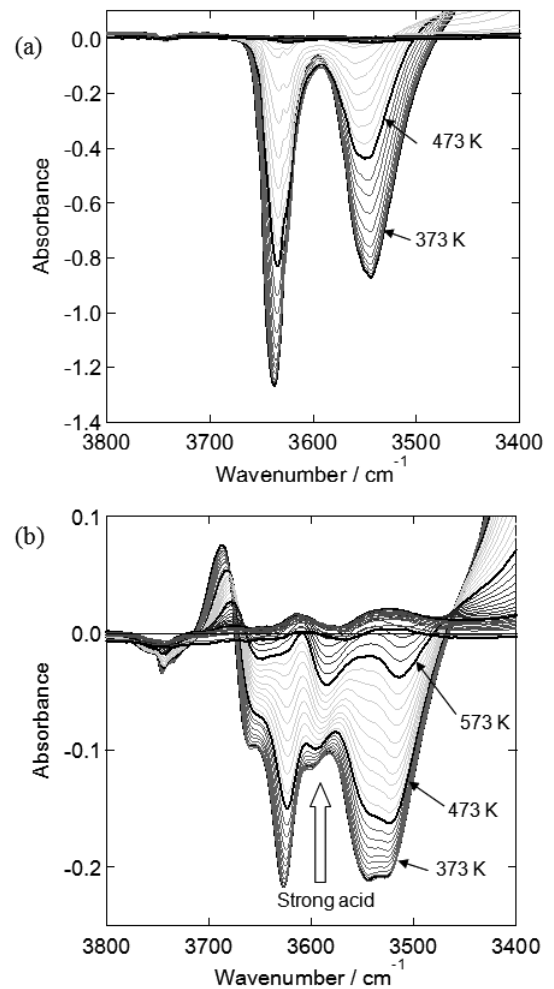


図8 (a) NH<sub>4</sub>-Y, (b) 823 K, 10 h, 18% H<sub>2</sub>Oによりスチーミングして調製したUSYゼオライトのアンモニアIR昇温差スペクトル。

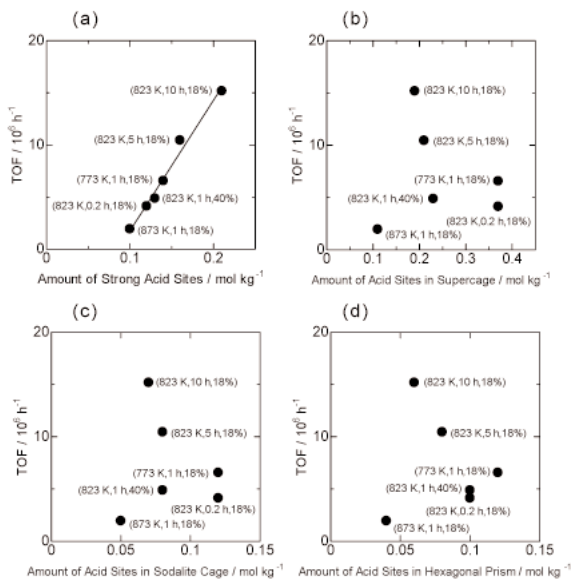


図9 プロモベンゼンとフェニルボロン酸の反応における各サイトの酸点量とTOFの関係。(a) 強酸点, (b) スーパーケージ, (c) ソーダライトケージ, (d) ヘキサゴナルプリズム。

活性発現の要因として、水素バブリングによる還元脱離の促進、および酸点による原子状Pdの安定化、およびUSYゼオライトでのメソ孔の形成が考えられる。窒素吸着等温線を測定したところ、明確なメソ孔の形成は認められなかったことから、メソ孔が反応に関与している可能性は低いと考えられる。そこで、温度を変えてNH<sub>4</sub>-Yをスチーミングして調製したUSYゼオライトの酸性質を、IRMS-TPD法によって詳細に解析した。図8にスチーミング前のNH<sub>4</sub>-YおよびNH<sub>4</sub>-Yをスチーミングして調製したUSYゼオライトのアンモニアIR昇温差スペクトルを示す。OH伸縮振動領域はスーパーケージ (3630 cm<sup>-1</sup>)、骨格外Al-OH (3609 cm<sup>-1</sup>)、ソーダライトケージ (3550 cm<sup>-1</sup>)、ヘキサゴナルプリズム (3520 cm<sup>-1</sup>) による吸収に分離することが出来る<sup>9)</sup>。NH<sub>4</sub>-Yのスペクトルと比較すると、スチーミング後の試料にはUSYゼオライト特有の強酸点による新たな吸収が3598 cm<sup>-1</sup>に現れている様子が見られる<sup>10)</sup>。これらの酸点の量と触媒活性 (TOF) の関係を図9に示す。スーパーケージ、ソーダライトケージ、ヘキサゴナルプリズムに起因する酸点量と触媒活性には相関性は見られなかった。一方、スチーミングに伴って発

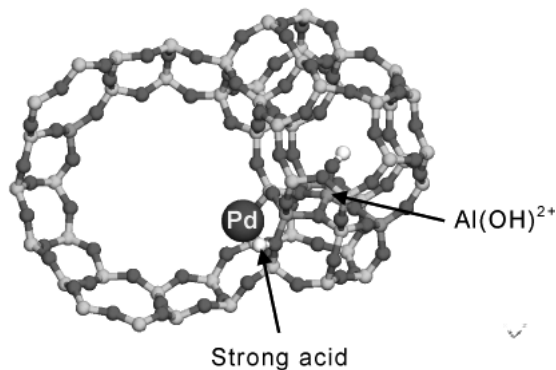


図10 USYゼオライトのスーパーケージ中に形成した原子状Pdの構造モデル。

現しているUSYゼオライトの強酸点の酸量と触媒活性 (TOF) には正の相関性が認められた (図9(a))。したがって、この強酸点がPd/USY触媒の高活性発現に大きく関わっていることが言える。以上の触媒反応・XAFS・酸性質解析の結果より、図10に示すように、スチーミングによって生成した骨格外Al種によって強められたUSYゼオライトの強酸点<sup>11)</sup>が原子状Pdの形成を促進し、反応中に原子状Pdを安定化させるために、Pd/USY触媒が高活性を発現したものと推論される。

## 6. おわりに

本稿で述べたように、Pdの原料 (アンミン錯体)、還元・活性化方法 (H<sub>2</sub>バブリング)、溶媒 (*o*-キシレン)、担体の強酸点 (USY) という種々の条件が揃った際に、Pd/USY触媒が鈴木・宮浦カップリング反応に高活性を発現することを見出した。担体のUSYゼオライトに関しては調製時におけるスチーミング条件を選択することで、その酸性質をオーダーメイドに最適化することが可能であることから、USYゼオライトは金属触媒の担体として大きな可能性があると言えよう。またUSYゼオライトは石油精製の触媒として汎用されており、ファインケミカルの分野においても実用化の可能性が考えられる。一方において、酸点とパラジウムとの相互作用や溶媒であるキシレンの役割など、現段階では解明されていない問題が残っている。今後、計算化学などの手法を併用することで高活性発現の機構をより明確にし、USYゼオライト担体によるPdの特異

的な触媒作用発現のメカニズムを解明していきたいと考えている。

## 謝 辞

Pd K-edge EXAFS の測定では高輝度光科学研究センター、本間徹生氏・平山明香氏に、Pd L<sub>3</sub>-edge XANES の測定では立命館大学SRセンター、中西康次氏にご指導いただいた。

## 文 献

- 1) a) A. Suzuki, *A Modern Arene Chemistry: In the Suzuki Reaction with Arylboron Compounds in Arene Chemistry*, Wiley, Weinheim, 2002; b) A. Suzuki, *J. Organometal. Chem.*, **576**, 147 (1999); c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
- 2) a) F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, *Synthesis-Stuttgart*, 2419 (2004); b) E. Peris and R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2239 (2004); c) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. L. Yang and S. P. Nolan, *J. Organometal. Chem.*, **653**, 69 (2002); d) E. Negishi and A. de Meijere, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, 2002.
- 3) a) K. Okumura and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9670 (2000); b) K. Okumura, R. Yoshimoto, T. Uruga, H. Tanida, K. Kato, S. Yokota and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6250 (2004).
- 4) 奥村和, 放射光, 151 (2009).
- 5) K. Okumura, T. Honma, S. Hirayama, T. Sanada and M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16740 (2008).
- 6) a) K. Okumura, T. Tomiyama, S. Okuda, H. Yoshida and M. Niwa, *J. Catal.*, **273**, 156 (2010); b) K. Okumura, H. Matsui, T. Tomiyama, T. Sanada, T. Honma, S. Hirayama and M. Niwa, *Chemphyschem*, **10**, 3265 (2009).
- 7) Z. L. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka and J. Kawai, *Spectrochim. Acta B*, **59**, 901 (2004).
- 8) K. Okumura, H. Matsui, T. Sanada, M. Arao, T. Honma, S. Hirayama and M. Niwa, *J. Catal.*, **265**, 89 (2009).
- 9) K. Suzuki, N. Katada and M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 894 (2007).
- 10) M. Niwa, K. Suzuki, K. Isamoto and N. Katada, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 264 (2006).
- 11) K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, N. Katada and M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 5672 (2009).

---

## Suzuki-Miyaura Coupling Reactions Catalyzed by Pd/USY

Kazu Okumura and Miki Niwa

Department of Chemistry and Biotechnology,  
Graduate School of Engineering, Tottori University

Suzuki-Miyaura coupling reaction was performed over the Pd/USY catalysts in which USY zeolites were prepared by steaming of NH<sub>4</sub>-USY under various conditions. We found that the Pd/USY exhibited extremely high activity when bubbling with 6% H<sub>2</sub> were applied to the reaction before and during reactions. For instance, TON = 13,000,000 was obtained in the reaction between bromobenzene and phenylboronic acid in 1.5 h. Pd/USY catalysts were applicable to the various kind of Suzuki-Miyaura reactions including naphthalene and chlorobenzene derivatives. Selection of an appropriate support (USY-zeolite), preparation condition of USY, solvent (*o*-xylene) and partial pressure of H<sub>2</sub> (6%) affected the catalytic activity of Pd to a great extent. Pd K- and L<sub>3</sub>- edge XAFS analysis revealed the formation of atomic Pd with cationic character in *o*-xylene. Furthermore, catalytic activity of Pd/USY prepared under different steaming conditions was correlated with the strong Brønsted acid sites arisen from extra-framework Al, which was characterized by the peak appeared at 3598 cm<sup>-1</sup> in IR spectra. Based on these data, atomic Pd anchored on the strong Brønsted acid site of USY zeolite was proposed to be the active species.

Keywords: Suzuki-Miyaura reaction, palladium, USY zeolite, XAFS, IRMS-TPD