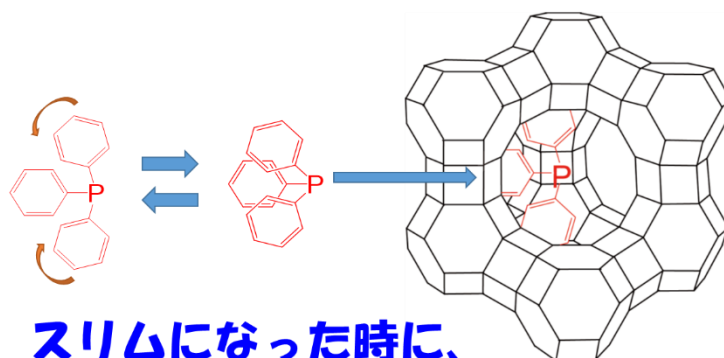


Y型ゼオライトの細孔内へのトリフェニルホスフィンの導入

シップ・イン・ボトル法は Y 型を中心とするゼオライトのスーパーケージ内に金属錯体やカルボニルクラスターを形成させる手法として広く研究されてきました。これまで Y 型ゼオライトを使用したシップ・イン・ボトル法では、12 員環で形成される細孔入口径の 0.74 nm よりも小さな分子である CO やピペリジンなどをパーツとしてスーパーケージ内に導入されています。0.74 nm よりも大きなサイズの分子が用いられてこなかったのは、当然のことながら、大きい分子では細孔入口を通過できず、スーパーケージに到達できないからです。しかし、構造的に柔軟な特徴を持つ分子は、たとえそのサイズが 0.74 nm よりも大きくとも、スーパーケージに到達できることが予想されます。そこで約 1.0 nm のサイズをもつトリフェニルホスフィン (PPh₃) を直接 Y 型ゼオライトのスーパーケージに導入することを試みました。その結果、PPh₃ と Y 型ゼオライトを混合し、加熱するという簡単な操作で、最大 21 wt% もの PPh₃ を Y 型ゼオライトの細孔内に導入することができることを見出しました。おそらく PPh₃ の Ph-P-Ph の角度 (cone angle) が熱振動により変動し、角度が小さくなった際に入口をすり抜けて、PPh₃ がスーパーケージ中に侵入したものと予想されます。21 wt% という担持量ではスーパーケージあたり平均 1.5 個という非常に多くの PPh₃ 分子が細孔内に導入されたこととなります。興味深いことに、一旦細孔内に導入された PPh₃ が完全に脱離するには、約 600°C という高温条件が必要で、PPh₃ が細孔内から脱離しにくいことも分かりました。さらに PPh₃ を導入した Y 型ゼオライトに PdCl₂ を担持した試料がアリルアルキル化および菌頭カップリング反応に高い触媒活性を示すことも見出しています。今後、さまざまなホスフィンと金属原子の組み合わせにより多様な金属錯体をスーパーケージ中に形成させることができれば、研究が大きく展開されることが期待されます。以上のように、分子の形や大きさに加え、柔軟性という特徴を利用した新しい触媒設計の方法を提案します。

熱振動で Ph-P-Ph の角度が変化する



**スリムになった時に、
細孔に入る！**