

## 論文の内容の要旨

論文題目 新規固定化パラジウム触媒の設計および構造に関する研究

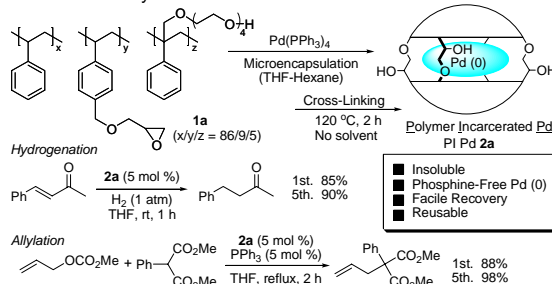
氏名 岡本 訓明

近年、グリーンケミストリーへの関心が高まる中、回収・再使用を目的とした触媒の開発は数多くなされている。しかしながら、真に効率的な固定化触媒は限られており、触媒を固定化することによって活性が低下するケースが多く、また触媒の担体からの溶出もしばしば起こるのが現状である。本研究では、固定化により活性が低下せず回収・再使用が可能な固定化触媒の開発、その適用範囲の拡大、ならびに、触媒のさらなる高活性化を目的に検討を行った。

筆者らの研究グループでは、担体として合成高分子を用いることに着目して触媒の固定化を検討し、これまでにマイクロカプセル化パラジウム触媒 (MC Pd) ならびに、その耐溶媒性を改良した高分子カルセランド型触媒 (PI Pd 2a) を開発してきた。これらの触媒は、強い結合ではなく、弱い相互作用により金属触媒を固定化するため固定化による活性の低下が少ないのが特徴である。また、高分子を架橋することによって溶媒や基質に対する耐性が増した PI Pd 2a は、アリル位置換反応や水素化反応において、MC Pd では使用できなかった反応溶媒を用いても回収・再使用が可能となり、より実用性が高められた (Scheme 1)。そこで筆者は、PI Pd 2a の適用をさらに拡大するべく、まず、本触媒を用いる鈴木 - 宮浦カップリングの検討を行った。

鈴木 - 宮浦カップリングは、汎用性が高く工業生産にもしばしば用いられる反応である。近年、高分子に固定化した配位サイトにパラジウムを担持させた固定化パラジウム触媒が数多く開発され、本反応に適用されている。本反応では、用いる配位サイトによって反応性が大きく変わることが知られており、目的のカップリング反応において良好な結果を得るため

Scheme 1. Polymer Incarcerated Palladium

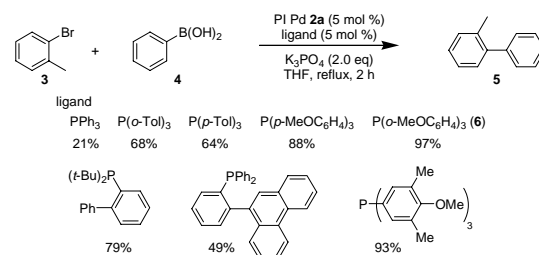


に、しばしば最適な配位子のスクリーニングが行われる。しかしながら、これらの固定化触媒を用いる場合、反応によって配位子を適宜変更するのは困難である。PI Pd 2a を用いる鈴木 - 宮浦カップリング反応を種々検討した結果、様々なホスフィン配位子を外部から添加することが可能であり (Scheme 2) 配位子を適宜変更することで、反応性を大きく向上させられることを明らかにした。特に、立体障害の大きい基質を用いるカップリング反応では、その効果が顕著に現れた。また、2a の回収・再使用も可能であること (Table 1) ならびに 2a が本反応において、非常に高い活性を示すことを明らかにした (Scheme 3)。

次に、高分子カルセランド型パラジウム触媒を高温・高圧下における水素化反応に適用するため、より耐久性の高い触媒を新たに設計した。工業生産における水素化反応では、生産性の向上のために過酷な条件 (高温・高圧) が適用される場合も少なくない。そこで筆者は、より耐久性の高い高分子担体 1b から、PI Pd 2b を合成し (Scheme 4)、種々の水素化反応に適用した。その結果、オレフィンの水素化だけでなく、ベンジルエーテルの切断、ニトロ基の還元、キノリンの芳香環の水素化などが、室温、常圧条件下で円滑に進行することを見出した。また、高温・高圧下において、ナフタレンやフェナントレンの芳香環の還元が円滑に進行し、この条件でも触媒の回収・再使用が可能であることが明らかとなった (Table 2)。さらに、パラジウムを被毒することで知られる、窒素や硫黄原子を分子内に有する基質の水素化も円滑に進行し、2b が被毒に対しても耐性を示すことが明らかとなった。

一方、PI Pd 2a を、鈴木 - 宮浦カップリングと同様に有用な反応である Heck 反応へ展開する中で、配位性の極性溶媒を用いた場合に顕著なパラジウムの溶出が起こるといった問題が浮上した (Scheme 5)。配位性の極性溶媒はホスフィンフリーの Heck 反応において効果の高い反応溶媒であることが知られている (Jeffery's condition)。そこで筆者は、配位性の極性溶媒を用いる Heck 反応においても回収・再使用が可能な触媒の創製を目的として、固定化方法を根本的に改良することとした。疎水性のベンゼン側鎖と親水性側鎖が主鎖に対して完全に分離された両親媒性高分子 1c は、適当な極性溶媒を含む溶媒中で高分子ミセルを形成すると考えられる (Scheme 6)。このミセル溶液に極性の低い Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

**Scheme 2.** Effect of Phosphine Ligands

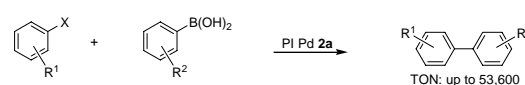


**Table 1.** Reuse of PI Pd 2a

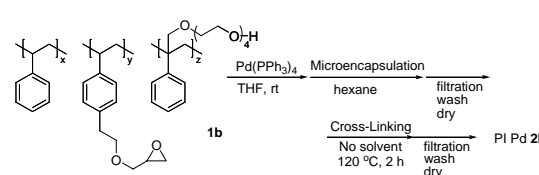
run	1	2	3	4	5
yield (%)	83	88	85	85	83
leaching of Pd	nd	nd	nd	nd	nd

nd = not detected (< 0.94%).

**Scheme 3.** Suzuki-Miyaura Coupling Using PI Pd 2a



**Scheme 4.** Preparation of PI Pd 2b

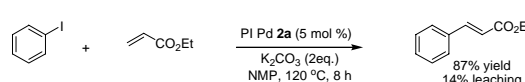


**Table 2.** Reuse of PI Pd 2b Under Harsh Conditions

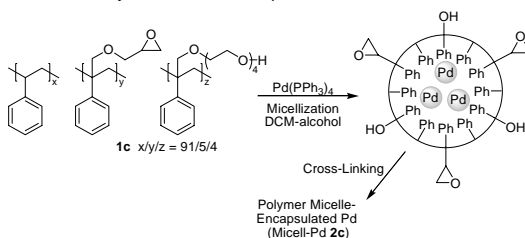
run	1	2	3	4	5
yield (%)	quant	quant	quant	99	quant
ratio of 7/8 <sup>a</sup>	73/27	74/26	74/26	74/26	74/26
leaching of Pd <sup>b</sup>	nd	nd	nd	nd	nd

<sup>a</sup> Determined by GC analysis. <sup>b</sup> nd = not detected (< 0.94%)

**Scheme 5.** Heck Reaction Using PI Pd 2a.



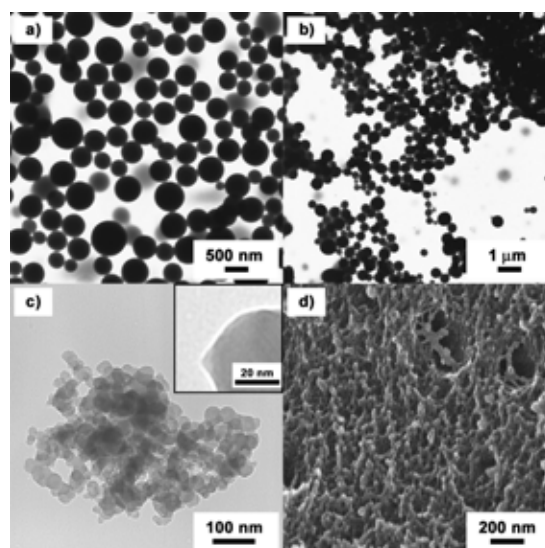
**Scheme 6.** Polymer Micelle-Encapsulated Palladium



が存在すると、パラジウムは高分子ミセル内に局在化し、これによって、極性溶媒中での反応においてもパラジウムの溶出が抑えられると考えた。また、高分子ミセルの内側で安定化を受けながら0価パラジウムが生成することで、クラスターが大きく成長するのを抑制できる可能性があり、触媒のさらなる高活性化も期待できる。1cとPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>とを、DCM/アルコール中で混合したところ、直径数百ナノメートルの球状ミセルが形成された。この時、用いるアルコールを変えることでミセルの凝集度に差が生じた。*t*-アミルアルコール (*t*-AmOH) を用いた場合はミセルの分散性が高く (Figure 1a) MeOHの場合はミセルが凝集し析出物を与えた (Figure 1b)。この析出物をろ過後に加熱架橋したところ、直径数十ナノメートルの球状ないし棒状ミセルからなる3次元網目構造を有する架橋高分子ミセル型パラジウム触媒 (PI Pd 2c) が得られた (Figure 1c, 1d)。得られた 2c は *N*-メチル-2-ピロリジノン (NMP) を溶媒に用いる Heck 反応において回収・再使用が可能であり、パラジウムの溶出も認められないことが明らかとなった (Table 3)。なお、2c がミセル性を有していること、およびパラジウムがミセルの内部 (疎水性部分) に局在化していることが種々の実験により確認されている。

また、DCM/*t*-AmOH を溶媒に用いて得られる高分子ミセル型パラジウム触媒が、ミセル性および触媒活性を維持したまま、ガラス、樹脂などの担体表面にコーティングできることを見出した (Scheme 7)。この時に用いる担体の量を相対的に増やすことで、パラジウムの担持量を極端に減ずることも可能となった。これにより反応液中での触媒の拡散性が向上したことで、Heck 反応においてさらなる触媒量の低減化が可能となり、turnover number (TON) が 28 万に達した (Scheme 8)。

次に、さらに詳細に触媒構造を調べるために、X線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルによる解析を行った。2c および金属パラジウム (Pd foil) の XANES、EXAFS スペクトルの比較から、本触媒中のパラジウムは金属状態の Pd(0) クラスターであることが判明した。また、フーリエ変換 EXAFS スペクトルのカーブフィッティング解析を行ったところ、2c 中の Pd-Pd の原子間距離が 2.76 Å、配位数 (CN) が 4.4 と計算された (Table 4)。球状の最密充填構造をとる、いくつかのモデルクラスターの



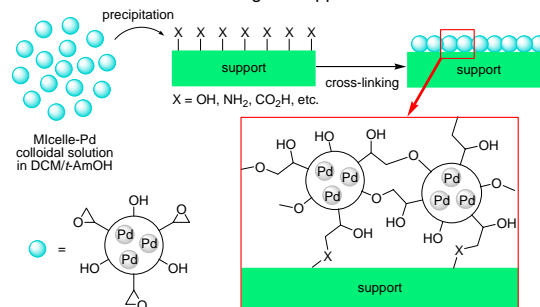
**Figure 1.** a) TEM image of micelle solution (DCM/*t*-AmOH), b) TEM image of micelle solution (DCM/MeOH), c) TEM image of 2c. d) SEM image of 2c.

**Table 3.** Reuse of Micelle-Pd 2c

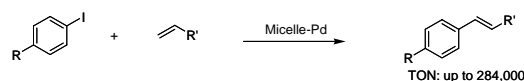
Run	1	2	3	4	5
Yield (%)	93	92	91	91	92
Leaching of Pd (%) <sup>a</sup>	nd	nd	nd	nd	nd

<sup>a</sup> Determined by XRF analysis. nd = Not detected (< 0.94 %).

**Scheme 7.** Micelle-Pd Coating on Support



**Scheme 8.** Heck Reaction Using Micelle-Pd



**Table 4.** Curve-fitting Analyses of Fourier-Filtered EXAFS

Sample	Shell	Coordination number (CN)	Interatomic distance (Å)
PdO	Pd-O	4.0	2.01
	Pd-Pd	4.0	3.05
	Pd-Pd	8.0	3.43
2c	Pd-C (O)	1.2	1.96
	Pd-C (O)	1.0	2.14
	Pd-Pd	4.4	2.76
	Pd-Pd	12.0	2.75
Pd foil	Pd-Pd	12.0	2.75

の

粒子径および配位数を計算し、Pd の原子数に対してプロットしたところ、それらの相関曲線から CN が 4.4 の Pd(0)クラスターは Pd 原子 7 つからなり、その直径は 0.7 nm と見積もられた (Figure 2)。筆者が調べた限り、これまで 1 nm 未満の安定なクラスターは確認されておらず、本 Pd クラスターは现阶段で最小の安定クラスターであると言える。また、2.14 Å の距離に炭素原子または酸素原子の存在が確認できた。この距離はごく最近、その構造が明らかにされたペリレン - テトラパラジウム錯体における Pd - C 結合の距離、2.14 - 2.47 Å と一致するものであり、これによって 2c における Pd と高分子中のベンゼン環との間の相互作用が示唆されたものと考えている。

ところで、Pd(0)クラスター(Pd/C など)を用いた Heck 反応では、真の活性種はクラスターそのものではなく反応液中へ溶出した極めて微小な Pd 種であることが、最近複数の研究グループにより報告されている。その根拠として、クラスターから活性種が生成するための誘導期が反応初期に観測されること、および反応途中でろ過により触媒を除去しても、そのろ液で引き続き反応が進行することなどが示されている。2c を用いて同様の実験を行ったところ、反応初期に誘導期は観察されたが、ろ液では反応は全く進行しなかった (Figure 3)。すなわち、2c では反応初期にクラスターから活性種が生成すると考えられるが、生成した活性種は高分子ミセルの外側に出ることはなくミセル内で触媒サイクルが回り、反応後に再生した Pd(0)も微小クラスターとしてミセル内に留るものと考えられる (Scheme 9)。

以上、筆者は高分子カルセランド型パラジウム触媒の適用の拡大、ならびに、新規固定化パラジウム触媒の設計および構造に関する研究を行い、以下の知見を得た。

- 1) PI Pd 2a を触媒として用いる鈴木 - 宮浦カップリングを実現し、また、外部から添加するホスフィン配位子の種類によって顕著に反応性が変化することを明らかにした。
- 2) 担体高分子の構造を耐久性の高いものに変更することで、より過酷な条件下における水素化反応に適用できることを明らかにした。
- 3) 新たに開発した架橋高分子ミセル型パラジウム触媒が、ホスフィンフリーの Heck 反応に有効であり、回収・再使用が可能かつパラジウムの溶出も起こらないことを見出した。また、その触媒構造を解析しパラジウムが極めて微小なクラスターとして固定化されていることも明らかにした。さらに本触媒が著しく高い活性を有することを示した。

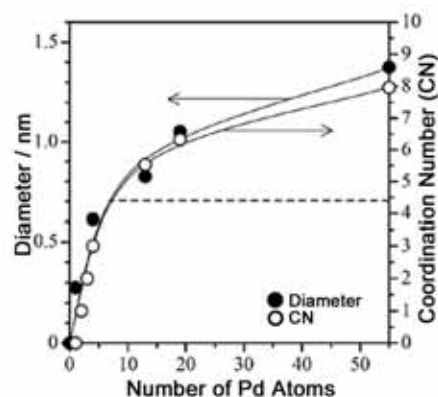


Figure 2. Geometrical Calculation of Diameter of Small Sphere Pd Clusters and the Average Coordination Number in the Cluster.

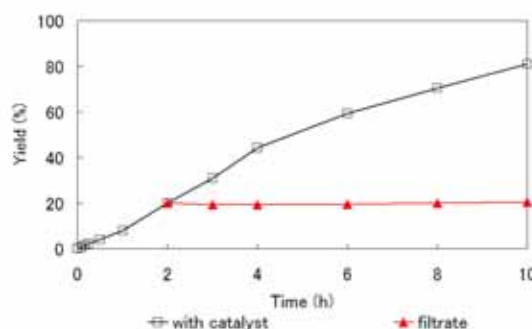
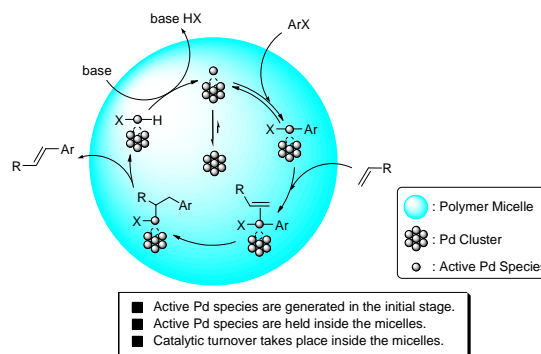


Figure 3. Plot of Yield Versus Time for Heck Reaction and Filtrate Test.

Scheme 9. Assumed Mechanism



以上、筆者は高分子カルセランド型パラジウム触媒の適用の拡大、ならびに、新規固定化パラジウム触媒の設計および構造に関する研究を行い、以下の知見を得た。

- 1) PI Pd 2a を触媒として用いる鈴木 - 宮浦カップリングを実現し、また、外部から添加するホスフィン配位子の種類によって顕著に反応性が変化することを明らかにした。
- 2) 担体高分子の構造を耐久性の高いものに変更することで、より過酷な条件下における水素化反応に適用できることを明らかにした。
- 3) 新たに開発した架橋高分子ミセル型パラジウム触媒が、ホスフィンフリーの Heck 反応に有効であり、回収・再使用が可能かつパラジウムの溶出も起こらないことを見出した。また、その触媒構造を解析しパラジウムが極めて微小なクラスターとして固定化されていることも明らかにした。さらに本触媒が著しく高い活性を有することを示した。