

## 論文の内容の要旨

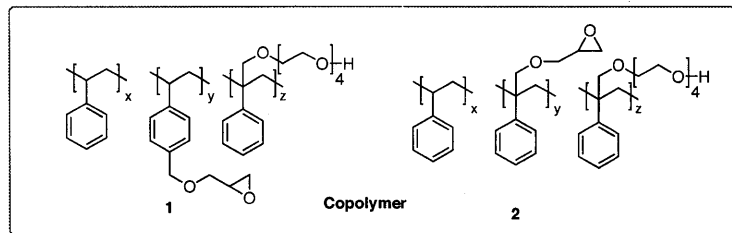
論文題目 ポリマー担持型微小金属クラスター触媒の開発

氏名 萩尾 浩之

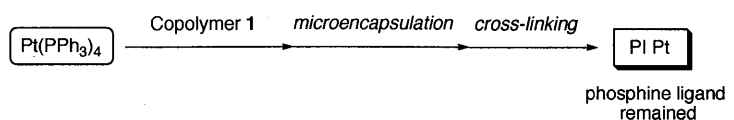
回収、再使用可能な反応試剤、触媒の開発は、省資源化や産業廃棄物の低減化、資源のリサイクルなど、地球環境保護に繋がることから、現代有機化学における最重要課題の一つである。本研究で筆者は、金属粒子の凝集を抑制しつつポリマー上に均一に、分散、安定、固定化するという概念の基、実用性を視野に入れた固定化触媒の新たな合成法の開発の検討を行った。本論文は、その成果について4章に渡り、記述したものである。

第1章ではまず、当研究室で開発された高分子カルセランド型パラジウム触媒(PI Pd 触媒)の適用範囲の拡張としてポリスチレンをベースとするポリマーのベンゼン環とホスフィン配位子の配位子交換法を用い、高分子カルセランド型白金触媒が効率的に調製できることを見出した(第2節)。

本手法においてはホスフィンオキシドが触媒中に残存してしまうものの、本触媒はヒドロシリル化反応において、白金の流出を伴うことなく有効に機能し、回収、再使用可能であることを見出した(第3節)。

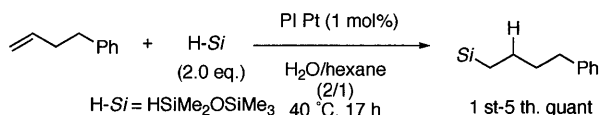


Preparation of PI Pt (ligand exchange strategy)



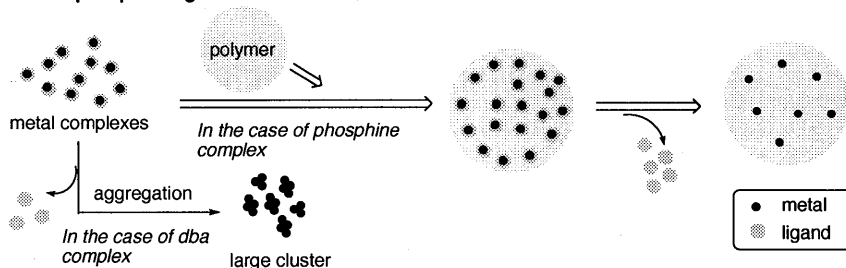
また、ホスフィン錯体以外の白金源から配位子交換法によってホスフィンフリーカルセランド型白金触媒を調製する検討を行った。その結果、0 価の白金ジベンジリデン錯体を白金源として用いると、白金粒子は直ちに凝集してしまうことがわかった。ホスフィン錯体を用いた時にはこのような現象は観測されないことから、微小金属粒子を凝集させることなく固定化できたのはポリマーのベンゼン環のみならず、ホスフィン配位子そのものが固定化において凝集を抑制する安定化剤として、重要な役割を担っていることが示唆された。そこで、ホスフィンに替わるアンモニウム塩を外部安定化剤として加えることで、白金を凝集させることなくポリマー上に固定化できることを見出した(第4節)。

#### Application to hydrosilylation



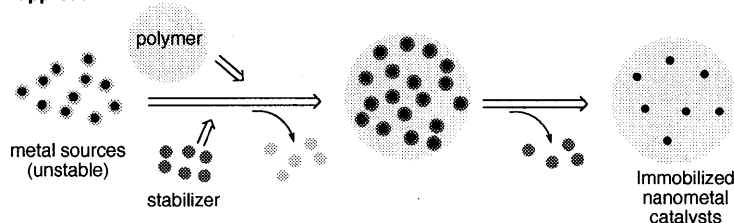
# Leaching of Pd was not detected by XRF analysis in any cases.

#### Role of phosphine ligand



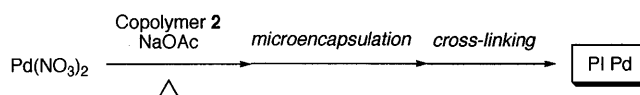
子を凝集させることなく固定化できたのはポリマーのベンゼン環のみならず、ホスフィン配位子そのものが固定化において凝集を抑制する安定化剤として、重要な役割を担っていることが示唆された。そこで、ホスフィンに替わるアンモニウム塩を外部安定化剤として加えることで、白金を凝集させることなくポリマー上に固定化できることを見出した(第4節)。

#### New approach



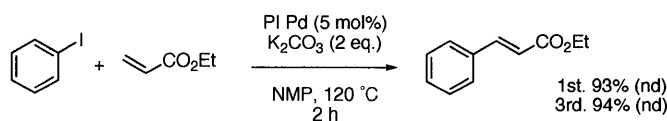
第2章では、第1章で得られた「安定化しつつ固定化する」という概念の拡張として、安価で取り扱いの容易な2価のパラジウム塩からパラジウムを還元的にポリマー上に固定化する検討を行った。その結果、アンモニウム塩を添加せずにポリマーにより安定化しつつ徐々に加熱分解することによって0価に還元するという手法によって、パラジウムを凝集させることなく円滑に固定化が行えることを明らかにした(第2節)。

#### Preparation of PI Pd (reduction strategy)

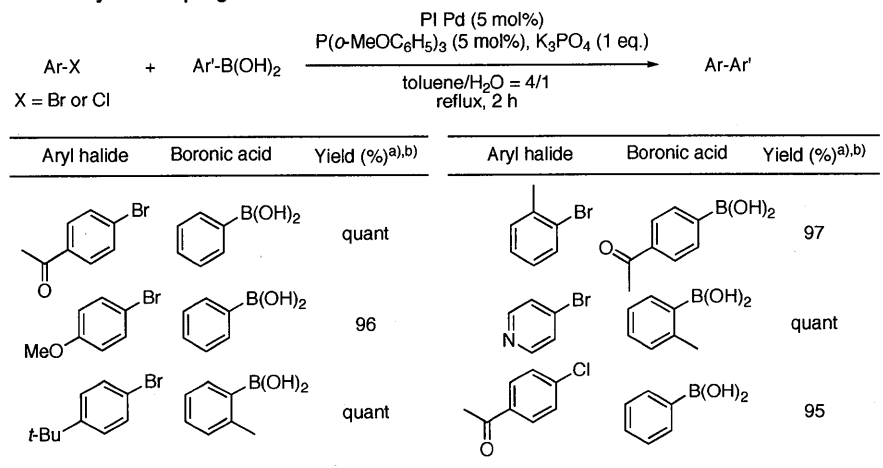


また、ここで調製したPI Pd触媒は溝呂木-Heck反応、鈴木-宮浦カップリング反応において有効に機能し、回収、再使用可能であることを明らかにした(第3節)。

#### Mizoroki-Heck reaction



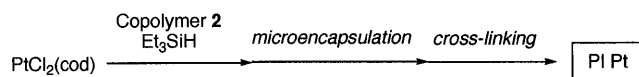
### Suzuki-Miyaura coupling



a) Isolated yield. b) Leaching of Pd was not detected by XRF analysis in all cases (<0.94%). c)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (2 eq.) was used. d) 2-(Dicyclohexylphosphino)biphenyl was used as a ligand. Reaction time was 6 h.

第3章では、上記の手法の他の金属錯体への適用として、2価の白金源を用い、これを還元的に固定化する検討を行った。その結果、ポリマー存在下、穏やかな還元剤にて徐々に還元することで、白金粒子を凝集させることなく担持できることを明らかにした(第2節)。

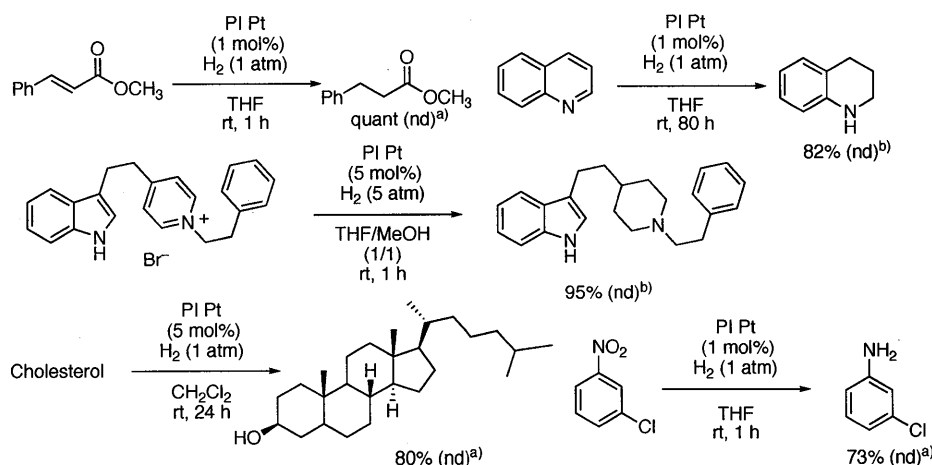
### Preparation of PI Pt (reduction strategy)



また、ここで得られた PI Pt 触媒

は、コレステロールの還元、四級ピリジニウム塩やニトロ基の選択的水素化反応などにおいても有効に機能し、回収、再使用可能であることを見出した(第3節)。

### Application to hydrogenation

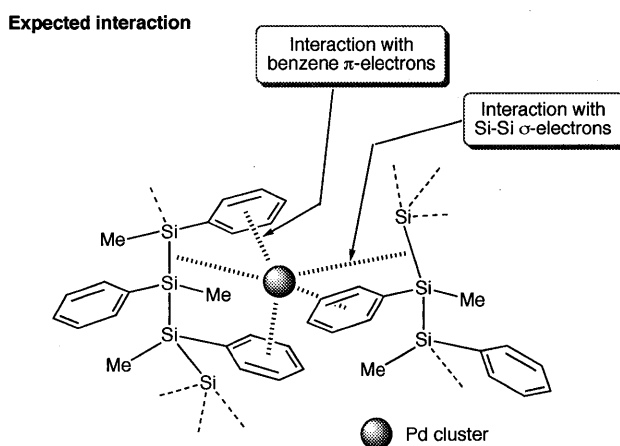


a) No leaching of Pt was observed by XRF analysis (<2%). b) No leaching of Pt was observed by ICP analysis (<0.06%).

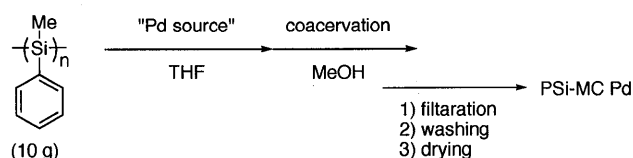
さて、これまで、ポリスチレンをベースとする担体を用いてきたが、ここで得られた知見は他の担体にも適用できるのではないかと考えた。そこで第4章では、簡便かつ、実

用的な触媒の調製ならびに多点安定化相互作用のコンセプトを生かせる担体として、新たにポリシランに着目した。すなわち、ポリ(メチルフェニルシラン)を用いれば、主鎖の $\sigma$ 電子とベンゼン環の $\pi$ 電子の両者を活用することで、金属を凝集させることなく担持できるのではないかと考えた。

検討の結果、ポリシラン担持型マイクロカプセル化パラジウム及び白金触媒が、効率的に調製できることを見出した(第2節)。また、ここで得られた触媒は、水素化反応等において円滑に機能し、回収、再使用可能であることを見出した。



#### Synthesis of PSi-MC Pd



Entry	"Pd source"	Yield (g)	Loading (mmol/g) <sup>a)</sup>	PSi-MC Pd
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8.00	0.121 (quant)	<b>1a</b>
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	7.20	0.134 (96%)	<b>1b</b>

a) Determined by ICP analysis. Percentage of the loaded Pd are shown in parentheses.

#### Application to hydrogenation

Substrate (1.0 mmol)		PSi-MC Pd <b>1b</b> (0.5 mol%) H <sub>2</sub> Bubbling Hexane, rt.		Product			
Substrate	Time (h)	Product	Yield (%) <sup>a),b)</sup>	Substrate	Time (h)	Product	Yield (%) <sup>a),b)</sup>
	1		quant (nd)		2		quant (nd)
	2		97 (nd)		1.5		quant (2.28)
	2		quant (nd)		9		quant (nd)
	3		quant (nd)		2		96 (nd)

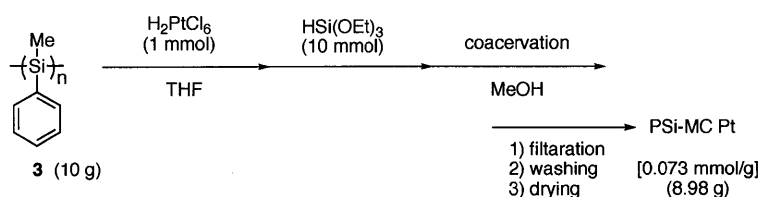
a) Calculated by <sup>1</sup>H NMR. b) Leaching of Pd (%) was measured by ICP analysis and is shown in parenthesis. nd = not detected (<0.08%).

また、本手法を用いることで、白金の固定化も円滑に行えることがわかった。また、ここで得られた触媒はヒドロシリル化反応において有効に機能することを見出した。

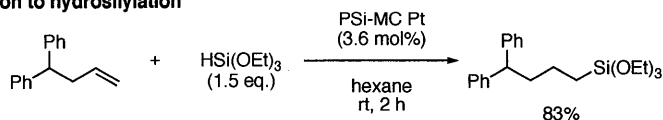
また、ポリシラン担持型マイクロカプセル化パラジウム触媒の触媒構造解析を行い、透過型電子顕微鏡 (TEM)、 $^{29}\text{Si}$  CPMAS NMR、XPS、GPC を用いた検討により、主鎖に非局在化した  $\sigma$  電子がパラジウムの安定化に十分に寄与していることを明らかにした(第3節)。更に、汎用性ならびに耐溶

媒性ならびに耐久性の向上を目指し、カルセランド型パラジウム触媒の調製検討を行った(第4節)。その結果、側鎖にヒドロキシル基を有するコポリシランを用いることによって膨潤性のカルセランド型パラジウム触媒が円滑に調製できることを見出した。また、ここで得られた触媒は、水素化反応において有効に機能し、回収、再使用可能であることを見出した。また、ここで調製した触媒の構造解析を行った。

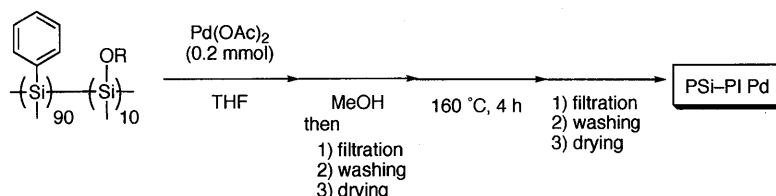
#### Synthesis of PSi-MC Pt



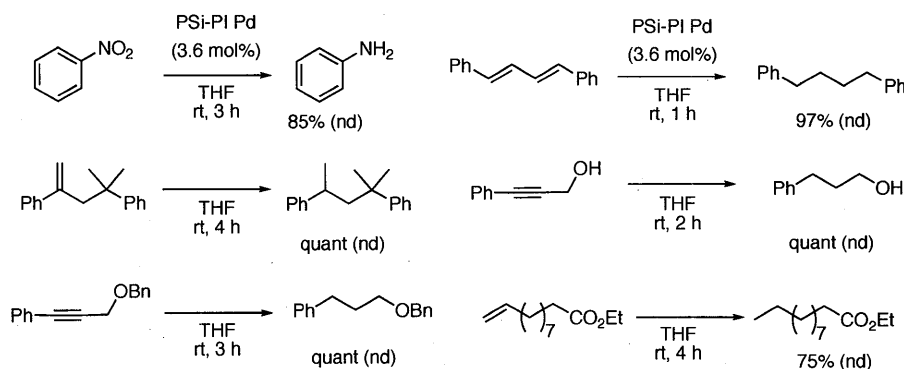
#### Application to hydrosilylation



#### Synthesis of PSi-PI Pd



#### Application to hydrogenation



以上、筆者はポリマー担持型微小金属クラスター触媒の開発を行った。ここで調製した触媒は、高活性であり、金属の流出が無く、回収、再使用可能であることから、医薬品や農薬などの有用な化合物を合成する上で、威力を発揮するものと期待できる。また、本研究は PI 法の拡張のみならず他の固定化触媒を調製する上でも有用な指針を与えるものと考えており、学術研究のみならず産業界での幅広い活用が期待される。