

審査の結果の要旨

氏名 萩尾 浩之

現代有機化学において、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の保護につながることから、グリーンケミストリーの中核を成す最重要課題の一つである。本論文は金属触媒の固定化において、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、固定化するという新しい概念に基づき、実用性を視野に入れた開発研究を行った結果について述べたものである。

第一章ではまず、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)の合成法に基づき、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い出している。また、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も明らかにしている。さらに、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い、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に対し、ホスフィンの代わりにアンモニウム塩を外部安定化剤として加えると、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明らかにしている。

第二章では、第一章で見い出した安定化しつつ固定化するという固定化の手法の拡張として、安価で取り扱い容易な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ている。アンモニウム塩を添加せずにポリマーによって安定化しつつ徐々に加熱分解する方法によって、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ている。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も明らかにしている。

第三章では、第二章で開発した手法に基づき、2価の白金源を還元的に固定化する検討を行っている。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、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も見い出している。

第四章では、新たな担体としてポリシランに着目し、ポリ(メチルフェニルシラン)

を用いることにより、主鎖の σ 電子とベンゼン環の π 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という仮説のもと、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を開発している。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も明らかにしている。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を見い出し、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明らかにしている。さらに、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}Si CPMAS NMR、XPS、GPCを用いた検討により、主鎖に非局在化した σ 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ている。さらに、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い、側鎖にヒドロキシル基を有する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い出している。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も明らかにしている。

以上、本論文はポリマー担持型微小金属クラスター触媒の開発を行い、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を明らかにしている。これらの触媒は、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であり、博士(薬学)の学位に値するものと判定した。