

氏 名 荒川 孝保

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1028 号

学位授与の日付 平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 両親媒性 P S - P E G 担持白金族触媒による水中高機能性
触媒の開発

論文審査委員 主 査 教授 田中 晃二
教授 魚住 泰広
助教授 佃 達哉
助教授 永田 央
助教授 川面 基（鳥取大学）

論文内容の要旨

ポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合レジン (PS-PEG) は有機溶媒のみならず、水にも親和性を持つ両親媒性レジンとして知られている。当研究室では、これまでに両親媒性 PS-PEG レジンに固定化した遷移金属錯体触媒を開発し、多くの Pd あるいは Rh 触媒反応を水中で達成している。

今回、私はこの方法論を用い、安全で高効率な水中反応の開発を目標とし、以下の2つの研究を行った。すなわち、1) 両親媒性 PS-PEG 担持 Pt ナノ触媒による水中でのアルコールの酸化反応と 2) ピロロイミダゾロン-Pd 触媒を用いた不斉鈴木宮浦反応と水中反応への展開である。

金属ナノ粒子はその特異な電子状態や広い表面積から高度な触媒機能が期待される。当研究室でも両親媒性 PS-PEG レジン担持 Pd ナノ粒子触媒を調製し、これを利用した水中でのアルコールの酸化反応やオレフィンの水素化反応、ハロゲン化アリの脱ハロゲン化反応等、種々の有機変換反応を実施している。

今回、Pt 金属の特性に着目し、より活性が高く調製の簡便な触媒創製を行うべく、PS-PEG レジン担持 Pt ナノ粒子触媒の開発および水中での酸素酸化反応の検討を行った。PS-PEG-NH₂ レジンと KPtCl₃(C₂H₄) を水中で混合し、1 時間攪拌したところ、PS-PEG レジンに固定化された Pt 錯体が得られた。この固定化 Pt 触媒を水中においてベンジルアルコールで還元することにより、両親媒性 PS-PEG レジンに分散した Pt ナノ粒子を調製した。TEM による観察では、平均粒子サイズ 5.9 ± 0.75 nm の Pt ナノ粒子がレジン中に均一分散していた。この Pt ナノ粒子触媒を用いて水中常圧酸素雰囲気下でのアルコールの酸化反応を行った。

Pt ナノ粒子触媒 (5 mol%) と 1-phenylethanol を水中で混合し、常圧酸素雰囲気において 60 °C で 24 時間攪拌した。反応終了後、ろ過し、レジン中に濃縮されている反応生成物を抽出し、目的とする acetophenone を収率 82% で得た。また回収した触媒の再利用を検討したところ、触媒活性を維持したまま 5 回の触媒の再利用が可能であった。また幅広い種類のアルコールの酸化反応も行い、高収率で目的のケトンを得ることが出来た。さらに酸素雰囲気下だけでなく、空気雰囲気下においても反応が進行し、収率良く対応するケトンが得られている。

Phenyl octanol の酸化反応では、反応終了後超臨界二酸化炭素による抽出を行うことで、有機溶媒を全く用いずに反応、後処理ができる完全水系反応・精製系が確立できた。さらにこの触媒が大量合成にも適用できることを示すため、2.16 g (20 mmol) のベンジルアルコールの酸化反応を検討し、2.41 g (99%) の安息香酸を得ることに成功した。

また固相触媒を医薬品合成などで使用する場合、固相から漏れ出した金属が生成物へ残留してしまう問題がある。しかし PS-PEG レジン担持 Pt 触媒の場合、2-octanol の酸化反応において、生成物である 2-octanone に Pt が残留していないことを ICP 分析により確認した。このように PS-PEG レジン担持 Pt ナノ粒子は、水中触媒機能を有し、またその触媒活性が高く、回収・再利用が簡単であるため、中・大規模プロセスへの適用可能な触媒といえる。

また一方で、軸不斉バイアリアル骨格は、キラルユニットの一つであり、有機合成化学

や触媒化学において非常に重要な化合物である。軸不斉バイアリアル化合物の触媒的自在合成は、十分には確立されてはいない。

当研究室で開発したピロロイミダゾロン骨格をもつホスフィン配位子は、高度な不斉誘起水中不均一系への展開を可能とする高機能不斉配位子である。今回筆者は、このピロロイミダゾロン骨格をもつ不斉配位子を用いた、不斉鈴木宮浦カップリングによる光学活性ビアリアル合成を検討し、またその水中不均一条件下での実施を試みた。

1-Iodo-2-methyl-naphthalene と 5 当量の 2-methylnaphthalene-1-boronic acid をトルエン中、10 mol%の不斉配位子-Pd(OAc)₂ 存在下、100 °C、5 時間反応に付したところ、(S)-2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthalene が 99%収率,90%ee の選択性で生成した。この触媒は、様々な置換基を持つヨウ素化アリールおよびブロモ化アリールとアリールボロン酸のカップリングに有効であることを 50 種類以上の組み合わせで確認し、対応する様々なクロスカップリング生成物を 51-91%ee の選択性で得ることができた。

さらに水中で、1-iodo-2-methyl-naphthalene, 2-methylnaphthalene-1-boronic acid と樹脂担持不斉配位子-Pd 触媒を混合し、100°Cで反応を行ったところ、89%収率,87%ee の選択性で(S)-2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthalene が得られた。

このように、このピロロイミダゾロン骨格を持つ不斉配位子-Pd 錯体は、不斉鈴木カップリングに有効であり、中～高選択性で生成物を得ることができた。また配位子を PS-PEG樹脂に担持することにより水中機能型触媒として働き、同不斉鈴木カップリング反応において、中程度の選択性で生成物が得られることが分かった。

論文の審査結果の要旨

本提出論文において荒川氏は(1) PS-PEG 担持白金ナノ粒子触媒によるアルコール類の水中酸素酸化；(2) PS-PEG 担持不斉パラジウム錯体触媒によるビナフチル類の水中での触媒的不斉合成、の2つの研究成果を詳述した。

(1) 両親媒性高分子であるポリスチレン-ポリエチレングリコール (PS-PEG) のマトリクス中で白金錯体を調整後、同錯体を還元処理することで白金金属を析出させ PS-PEG 担持白金ナノ粒子を創製した。その過程でナノ粒子の分散度やその粒子サイズに関する詳細な観察を行い、適切なナノ粒子発生条件を見いだしている。調製した高分子担持白金ナノ粒子を利用し水中での各種アルコール類の酸素酸化反応を検討し、幅広い基質適用範囲を有する酸化反応として確立した。従来、アルコールの酸化によるカルボニル化合物合成は有機分子変換の基幹的工程であるにも関わらずクリーンで環境調和性および安全性に優れ一般性に富む触媒反応系は確立されておらず、その開発が待たれていた。荒川氏が開発した触媒的酸化システムは水中で反応実施可能であり、常圧酸素ガスのみを酸化剤とし、触媒回収再利用も容易である。適用範囲はベンジル型、アリル型、鎖状脂肪族型、環状脂肪族型の各種アルコールに及んでいる。また常圧酸素ガスはもちろんのこと、通常の空気条件下でも本触媒的酸素酸化反応が円滑に進行することを示している。金属種の反応媒体や生成物への漏洩・混入がないことや、反応後処理(生成物の単離工程)においてさえ有機溶剤を利用しないこと(超臨界二酸化炭素を利用する)、をあわせて考慮すると、現在世界でも最高レベルの基質一般性と環境調和性を兼ね備えた優れた触媒システムであると高く評価できる。実際にその成果はトップレベルの国際学術誌に既に掲載されている。

(2) 遷移金属錯体触媒を利用する交差カップリング反応は有機合成化学上極めて活発に研究されている反応であり、合成的有用性が確立されてきた。しかしながらこれらカップリング反応を触媒的不斉合成に展開した研究は必ずしも多くなく、特に軸不斉ビナフチル類縁体の合成に適用した報告例は限られている。ビナフチル類縁体の不斉ユニットとしての汎用性・有用性を鑑みるならば、各種有機官能基を有するビナフチル類縁体合成に適用可能な触媒的不斉交差カップリング反応の開発は重要な研究課題と言える。荒川氏は本論文において同反応に焦点をあて、特に水中での反応実施と触媒の回収再利用の実現を視野に据えた両親媒性高分子 PS-PEG 担持型錯体触媒の利用によるビナフチル形成交差カップリング反応を提案し高いレベルの立体選択的触媒工程を確立している。すなわち研究所既段階では魚住らが開発した新規な不斉触媒(光学活性イミダゾインドールホスフィン-パラジウム錯体)を利用することで、一方の鏡像異性体を高い選択性(最高97/3)で得る新手法を確立し、さらにその発展段階として両親媒性高分子担持型光学活性イミダゾインドールホスフィン-パラジウム錯体によって同反応工程を有機溶剤をまったく用いず完全水系メディア中で高分子固定化触媒を利用して達成することで、次世代化学プロセスの命題の一つである環境調和性を高レベルで達成している。世界で初めて、水中で機能する環境調和性を高度な立体選択性とともにも実現した。

これら研究内容は達成レベルも十分であり、またその反応条件の最適化やナノ触媒形成条件の精査などに十分な基礎化学的知見が得られており、博士学位に値する内容であった。