



Title	DEVELOPMENT OF NOVEL CATALYTIC SYSTEMS BASED ON REDOX PROPERTIES OF $\pi$ -CONJUGATED POLYMERS
Author(s)	樋口, 昌芳
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40573">https://hdl.handle.net/11094/40573</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	樋口 昌芳
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第13873号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	DEVELOPMENT OF NOVEL CATALYTIC SYSTEMS BASED ON REDOX PROPERTIES OF $\pi$ -CONJUGATED POLYMERS ( $\pi$ -共役系高分子の酸化還元特性に基づいた新規触媒系の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 平尾 俊一
	(副査) 教授 米山 宏 教授 城田 靖彦 教授 甲斐 泰 教授 大島 巧 教授 野島 正明 教授 小松 満男 教授 足立 吟也 教授 新原 瞬一 教授 田川 精一

### 論文内容の要旨

本論文は、 $\pi$ -共役系高分子の酸化還元特性に基づいた、合成化学における新しいタイプの触媒システムに関する研究をまとめたものであり、緒論、本論3章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、及びその背景について述べるとともに、本研究の概略を示している。

第一章では、酸素雰囲気下、 $\pi$ -共役系高分子ポリアニリンやポリピロールを触媒として用いたアミン類やフェノール類の脱水素酸化反応について検討し、 $\pi$ -共役系高分子が可逆的酸化還元サイクルを形成することで酸化反応が触媒的に進行することを明らかにしている。この触媒システムでは、 $\pi$ -共役系高分子の特性を反映し、プロトン酸ドーピングによって触媒活性が制御されている。定電位におけるin situ紫外可視吸収スペクトル測定から、ポリアニリンの酸化還元プロセスにおいてプロトン酸ドーピングが重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

第二章では、 $\pi$ -共役系高分子と遷移金属からなる多核錯体を用いた触媒システムについて検討しており、ポリアニリン-塩化銅(II)錯体が、ポリアニリンのみ、あるいは塩化銅(II)のみでは酸化されにくい基質の脱水素酸化に有用であることを明らかにしている。定電位におけるin situ紫外可視吸収スペクトル測定から、この錯体では、塩化銅(II)がプロトンの代わりをすることで、ポリアニリンの円滑な酸化還元サイクルが形成されることを明らかにしている。また、パラジウム触媒によるワッカー酸化において、 $\pi$ -共役系高分子がレドックス活性配位子として機能することを見い出している。

第三章では、カリックスアレーンに複数の $\pi$ -共役系鎖を並列に導入した化合物の合成とその触媒機能について検討している。例えばカリックスアレーンに4本のアニリン3量体鎖を導入した化合物では、鎖間で電子的相互作用が働くことを明らかにしている。また、この化合物とナトリウムイオンとの錯形成によって、アニリン3量体部位の電気的特性が変化することを明らかにしている。さらに、この化合物およびポリアニリンを導入したカリックスアレーンが、酸素雰囲気下、脱水素酸化反応における触媒として機能することを見い出している。

結論では、第一章から第三章までで得られた知見を総括している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、 $\pi$ -共役系高分子ポリアニリン、ポリピロールの可逆的酸化還元特性を利用した、合成反応における新しい触媒システムの開発を目的としたものであり、主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 従来、導電性機能材料として研究してきた $\pi$ -共役系高分子ポリアニリン、ポリピロールの可逆的酸化還元特性に着目し、それらの高分子が触媒として、酸素雰囲気下、ベンジルアミンやフェニルグリシン、フェノール類の脱水素酸化反応に有効であることを明らかにしている。
- (2) プロトン酸ドーピングが $\pi$ -共役系高分子ポリアニリンの電気化学的特性に大きな影響を与えることは知られているが、ポリアニリンを触媒とした酸化反応においても、プロトン酸ドーピングは触媒活性に大きな影響を与えることを見出している。さらに、定電位における *in situ* 紫外可視吸収スペクトル測定により、ポリアニリンの円滑な酸化還元サイクルにおいてプロトンが不可欠であることを明らかにしている。
- (3) ポリアニリンと塩化銅(II) や塩化鉄(III) からなる多核錯体は、ポリアニリンのみ、あるいは塩化銅(II)、塩化鉄(III) のみでは酸化することが難しいシンナミルアルコールやマンデル酸の脱水素酸化反応における触媒として機能することを見出している。ポリアニリンは塩化銅(II) と錯形成することで酸化能力が高まることを、電気化学的に明らかにしている。
- (4) パラジウム触媒によるオレフィンのワッカー酸化において、助触媒として塩化銅の代わりにポリアニリンやポリピロールを用いても、反応が触媒的に進行することを明らかにしている。紫外可視吸収スペクトル測定から、酢酸パラジウム(II) とポリアニリンとの配位圈内におけるレドックス相互作用を明らかにしている。
- (5) カリックスアレーンに複数の $\pi$ -共役系鎖を並列に導入した化合物の合成に成功し、 $\pi$ -共役系鎖間の相互作用の存在を見出すとともに、ナトリウムイオンとの錯形成による $\pi$ -共役系鎖間の相互作用の変化を明らかにした。さらに、その合成した $\pi$ -共役系化合物の触媒機能を明らかにしている。