

Title	Study on Development of Dendrimer-Bound Palladium Catalysts in Selective Functional Group Transformations
Author(s)	大江, 匡彦
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45024
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="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	お 大 江 匡 彦		
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)		
学位記番号	第 1 8 1 3 0 号		
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 30 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻		
学位論文名	<i>Study on Development of Dendrimer-Bound Palladium Catalysts in Selective Functional Group Transformations</i> (選択的官能基変換反応におけるデンドリマー固定化パラジウム触媒の開発に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 金田 清臣 (副査) 教授 大垣 一成 教授 北山 辰樹 教授 高橋 成年 助教授 海老谷幸喜		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、精密分子設計が可能な樹木状多分岐高分子であるデンドリマーを触媒活性種の担体として用いた新規デンドリマー固定化パラジウム触媒の開発と、その触媒作用に関する研究を記述したものである。

1 章では、高分子固定化触媒開発の意義とその現状を示した。また、本研究で触媒担体として用いたデンドリマーの特性について述べた。

2 章は、デンドリマーの外表面を固定化部位とした外殻型デンドリマーPd 錯体の調製と、アリル位置換反応における触媒作用について述べた。デンドリマー固定化 Pd(0)錯体触媒では、デンドリマー末端の込み合いにより、類似の均一系錯体では得られない高い立体選択性を示すことを見出した。また、加熱・冷却により可逆的に相分離する thermomorphic 溶媒系を用いることで、デンドリマー触媒の回収・再使用が容易になることを示した。さらに、デンドリマー末端のアミノ基と配位子とのイオン結合を利用した自己組織化により外殻型 Pd(II)錯体触媒を調製した。緩やかなイオン結合を固定化に用いることで、類似の低分子量 Pd(II)錯体と同様の高い触媒活性、高選択性が得られることを明らかにした。

3 章には、デンドリマー内部のナノ空孔へ活性種を固定化した内包型デンドリマー触媒の調製と、その触媒作用について記述した。Pd(II)錯体をイオン結合によりデンドリマー内部に固定化した内包型 Pd 錯体は、デンドリマー内部の高極性場を反応場とするナノリアクターとして利用でき、ヘック反応において少量の配位子の添加で活性種を安定化し、高活性を示すことを見出した。また、アリル位置換反応や水素化反応においても、ナノリアクターとして機能することを明らかにした。さらに、デンドリマー内部のナノ空間をテンプレートとし、2-3 nm にサイズ制御された Pd(0)ナノ粒子を調製した。本内包型 Pd(0)超微粒子は、世代数の増加に伴い末端がナノフィルターとして作用し、また、デンドリマー内部のアミノ基と基質との水素結合により基質特異的なオレフィンの水素化反応が進行することを見出した。

以上、本研究ではデンドリマーの特性に基づき、デンドリマーの外表面及び内部空間への Pd(0)錯体、Pd(II)錯体、Pd(0)ナノ粒子の選択的固定化法を開発し、種々の官能基変換反応におけるデンドリマー固定化 Pd 種の特異な触媒機

能を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究は、分子設計の自由度の高さを利用した dendrimer 固定化パラジウム触媒の開発とその触媒作用に関する研究を記述したものである。

ポリアミン dendrimer の外表面を固定化部位とした dendrimer 固定化 Pd(0) 錯体触媒では、dendrimer の世代数によって末端の込み合いを制御すると、アリル置換反応において類似の均一系錯体では得られない高い立体選択性を示すことを見出した。また、温度調整により可逆的に相分離する thermomorphic 溶媒系を用いることで、dendrimer 触媒の回収・再使用が容易になることを示した。さらに、dendrimer 末端のアミノ基と配位子とのイオン結合を利用した自己組織化により外殻型 Pd(II) 錯体を調製した。共有結合に比べ自由度の高いイオン結合により活性点を固定化することで、類似の低分子量 Pd(II) 錯体と同様の高活性、高選択性が得られることを明らかにした。

さらに、ポリアミン dendrimer 内部のナノ空孔へ活性種を固定化した内包型 dendrimer 触媒の開発を行った。Pd(II) 錯体をイオン結合により dendrimer 内部に固定化した内包型 Pd 錯体は、dendrimer 内部の高極性場を反応場とするナノリアクターとして利用でき、 Heck 反応において少量の配位子の添加で活性種が安定化され、高活性を示すことを見出した。さらに、dendrimer 内部のナノ空間をテンプレートとした内包型 Pd(0) 超微粒子は、dendrimer 内部のアミノ基と基質との水素結合により基質特異的なオレフィンの水素化反応が進行することを明らかにした。

以上のように、本研究では、dendrimer の特性に基づき、dendrimer の外表面及び内部空間への Pd(0) 錯体、Pd(II) 錯体、Pd(0) ナノ粒子の選択的固定化法を開発し、種々の官能基変換反応における dendrimer 固定化 Pd 種の特異な触媒機能を明らかにした。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。