

氏名(本籍)	宮 治 孝 行 (愛知県)			
学位の種類	博 士 (理 学)			
学位記番号	博 甲 第 6011 号			
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 23 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
審査研究科	数理解物質科学研究科			
学位論文題目	<b>Study on Applications of Tripodal Linker Units to Immobilized Molecular Catalysts</b> (三点結合型リンカーの固定化分子触媒への応用に関する研究)			
主査	筑波大学教授 (連携大学院)	理学博士	坂 倉 俊 康	
副査	筑波大学教授	理学博士	関 口 章	
副査	筑波大学教授	理学博士	木 越 英 夫	
副査	筑波大学教授	理学博士	市 川 淳 士	

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

有機金属錯体などに代表される分子触媒(均一系触媒)には、固体触媒(不均一系触媒)と比較して活性点の構造が明確であり、反応機構の理解に基づいた精密な分子設計による高性能化が可能であるという利点がある。その反面、反応基質と同一相で作用するため、反応終了後に生成物からの触媒除去が容易でなく、蒸留やクロマトグラフィーのような高環境負荷の精製工程を要するという欠点がある。このような背景から、分子触媒をシリカ担体などに結合させた「固定化分子触媒」の実用化に向けた研究が盛んに行われているが、従来の固定化手法では一般に活性や安定性に問題があり、反応中に担体から触媒成分が流出(リーチング)してしまうことによる触媒成分の生成物への混入が主な課題となっている。本研究では、メソポーラスシリカを担体とした固定化触媒におけるリーチングの防止を目的として、3つの独立した共有結合によって分子触媒を強固に担体上に固定化することのできる新規な「3点結合型リンカー」を利用したシリカ表面への固定化および触媒反応への適用について検討し、従来法に比べ耐リーチング性能や触媒の再使用性が向上することを明らかにした。

第1章では、不斉配位子である(2S, 4S)-4-(ジフェニルホスフィノ)-2-(ジフェニルホスフィノメチル)ピロリジンをメソポーラスシリカ担体に3点結合型リンカーを介して固定化させ、固定化Rh触媒として(Z)- $\alpha$ -アセトアミドケイ皮酸の不斉水素化反応にて性能評価を行った。従来手法のトリアルコキシシランで固定化した触媒に比べて、3点結合型触媒はRhおよびPのリーチングが低減できること、および触媒性能を損なうことなく3回繰返し使用できることを示した。

第2章では、3点結合型リンカーを介して汎用性の高いジフェニルホスフィン配位子を効率良くシリカ担体に固定化できる手法を検討した結果、プロモプロピル基を有する前駆リンカーを固定化した後、プロモ基をジフェニルホスフィン基に変換する手法が有効であることを明らかにした。

第3章では、固定化ジフェニルホスフィン配位子と酢酸パラジウムを反応させ、パラジウムジフェニルホスフィン錯体固定化触媒を調製し、プロモアリアルとフェニルボロン酸を基質とする鈴木-宮浦カップリング反応によって触媒性能を評価した。3点結合型触媒は種々のプロモアリアル基質に対して活性を示し、従

来型のトリアルコキシシランを利用した固定化触媒より Pd および P のリーチングを低減できることを明らかにした。また、Hot filtration test 及び Solid poisoning test によって反応中に溶出した Pd 種が主な触媒活性種であることを示し、3点結合型触媒は反応終了後に溶出 Pd 種が再び固定化配位子に戻ることににより、触媒の再使用を可能にしていることを提案した。

第4章では、種々のパラジウムアミン錯体固定化触媒を調製し、リンカー構造やパラジウムと配位子の比率が触媒性能に与える影響を、鈴木-宮浦カップリング反応で評価した。第3章のパラジウムジフェニルホスフィン錯体固定化触媒と同様、種々のプロモアリアル基質に対して活性を示すこと、従来型固定化触媒より Pd のリーチングを低減できること、および触媒の再使用が可能であることを明らかにした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

リンカーを介して分子触媒をシリカ担体などに結合させる固定化分子触媒は広く研究されているが、固定化部分のリンカー構造に着目した研究は殆ど無いのが現状である。著者は、3つの独立した共有結合によって分子触媒を強固に担体上に固定化することのできる独自の「3点結合型リンカー」を利用して、従来型固定化触媒に比べて、耐リーチング性能、触媒の再使用性能の優れた固定化触媒を開発した。本研究の新規な固定化手法の開発は、固定化分子触媒の実用化に向けて大いに期待できるものである。

平成24年2月13日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。