

多孔質超高分子量ポリエチレンを支持体とした Pd ナノパーティクルの調製と炭素－炭素カップリング反応への応用

日大生産工(院)

日大生産工

日大総科研

○大森 浩明

藤井 孝宜

平田 光男

1 緒言

近年、遷移金属ナノパーティクルの調製、構造決定、応用が注目をされており、触媒特性は興味深い用途を導いている¹⁾。金属ナノパーティクルを担持した不均一系触媒は、ろ過により反応液から分離でき、煩雑な反応処理が不要であり、触媒の回収・再利用も容易になるなどの利点を有している。

不均一系触媒は主に二つの点で脚光を浴びている。一つ目は、グリーンサステイナブルケミストリーの柱としてである。不均一系触媒は上述したように回収・再利用が容易であることから、理想的には廃棄物を限りなくゼロに近づけることができ、環境への付加も削減できることが期待される。二つ目は、コンビナトリアル・ケミストリーと関連した「ハイスループット合成」の柱としての期待である。コンビナトリアル・ケミストリーは、現在、医薬品開発の分野にとどまらず、様々な分野でその有用性が示されてきている²⁾。

最近我々は、高活性で安定な不均一系 Pd 触媒の開発を行っている。基本母体を多孔質超高分子量ポリエチレン(pUHMWPE)として用い、アニオン性モノマーであるメタクリル酸(MAA)をグラフト化した PMAA-g-pUHMWPE に分岐型ポリエチレンイミン(BPEI)とパラジウムナノパーティクルを結合させた Pd(0)担持フィルムを合成した。この触媒を用いた Suzuki カップリングおよび Heck 反応に対する触媒能を検討したので報告する。

2 実験

2.1 PMAA-g-pUHMWPE の調製

増感剤ベンゾフェノン溶液 (0.0550 M) に多孔質超高分子量ポリエチレン(pUHMWPE)

フィルムを1分間浸漬させてフィルム表面に塗布をした。反応管に 1.0 M の MAA 水溶液 60 cm³ とベンゾフェノンを塗布したフィルムを入れ、これを光化学反応装置に設置し、温度 60 °C で 400 W 高圧水銀灯から紫外線を照射することにより光グラフト重合を行った。

2.2 Pd(II)/BPEI-PMAA-g-pUHMWPE の調製

ポリカチオン層を結合させるため 1 mg/mL の BPEI と 2.0 mM の K₂PdCl₄ を溶解させた BPEI-Pd(II)溶液を PMAA-g-pUHMWPE と 80 °C で反応させた。

2.3 Pd(0)/BPEI-PMAA-g-pUHMWPE の調製

フィルム上に存在する Pd(II)の還元は 1.0 mM の NaBH₄ 水溶液に Pd(II)/PEI-PMAA-g-pUHMWPE を 30 分間浸漬させることで Pd(0)の不均一系 Pd 触媒を調製した³⁾。

2.4 Suzuki カップリング反応

Pd(0)担持触媒存在下、炭酸カリウム(0.724 mmol)を塩基として用い、フェニルホウ素酸(0.950 mmol)と *p*-ブロモトルエン(0.650 mmol)との反応を種々の条件で検討した^{4a)}。

2.5 Heck 反応

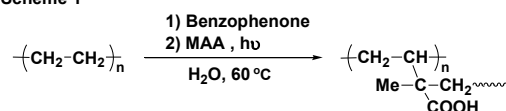
Pd(0)担持触媒存在下、炭酸カリウム(1.78 mmol)またはトリブチルアミン(3.70 mmol)を塩基として用い、スチレン(1.51 mmol)と *p*-ブロモトルエン(1.36 mmol)のカップリング反応を DMF 中 140 °C で行った^{4b)}。

3 結果及び考察

3.1 Pd(0)/BPEI-PMAA-g-pUHMWPE の調製

PMAA-g-pUHMWPE の調製は Scheme 1 の方法で行った。

Scheme 1



Preparation of Porous Ultra-High-Molecular Weight Polyethylene Film Supported Palladium Nanoparticles and Application for Carbon-Carbon Coupling Reactions

Hiroaki OMORI, Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

次に、Pd(0)/BPEI-PMAA-g-pUHMWPE の調製は Scheme 2 の方法で行った。得られた Pd(0)/BPEI-PMAA-g-pUHMWPE の同定は IR, XPS により行った。Pd(0)/BPEI-PMAA-g-pUHMWPE の IR スペクトルから、 1645 cm^{-1} と 3200 cm^{-1} 付近に PMAA の C=O 伸縮と BPEI の N-H 伸縮に起因する吸収バンドが観測された。また、XPS を用いて表面分析を行い、還元前後の Pd 3d 軌道スペクトルを比較した (Fig.1)。その結果、338 と 343 eV に Pd(II) のスペクトルが観測され、還元後では、335 と 340 eV にスペクトルが観測され、Pd(II) から Pd(0) に変化したことが示唆された³⁾。

Scheme 2

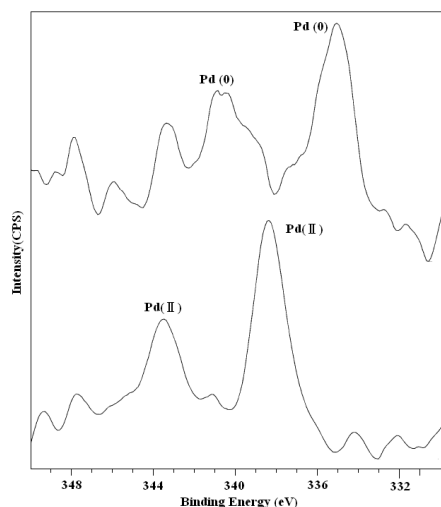
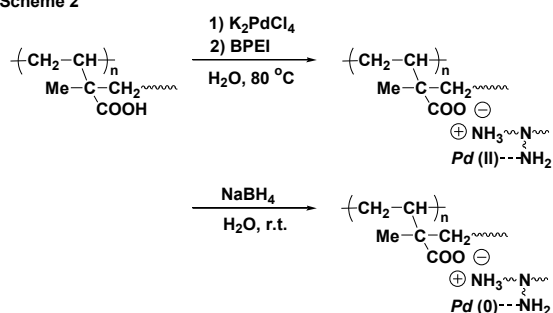


Fig.1 XPS spectra of Pd/BPEI-PMAA-g-pUHMWPE before(bottom) and after(top) reduction with NaBH₄

3.2 Suzuki カップリング反応

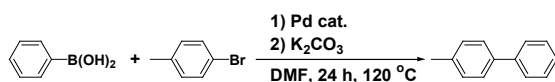


Table 1. Pd/C-Catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction of *p*-bromotoluene with phenylboronic acid

Entry	Solvents	Pd/C (mg)	Yield [%]		
			First	Second	Third
1	DMF	20	82	70	54
2	DMF	40	85	71	65
3	EtOH	20	13	NR	

調製した Pd(0)担持フィルム存在下、フェニルボウ素酸と *p*-ブロモトルエンとの反応を行い、その結果を Table 1 に示した。溶媒 DMF 中で反応させたところ、少量の触媒量で目的生成物が高収率で得られた(Entry 1)。触媒のリサイクル能を評価するため同様の反応を繰り返し行った結果、収率の低下はみられたがリサイクルが可能であることが分かった。不均一系触媒の収率低下は、結合した Pd が剥がれ流出してしまうか、表面に原料または生成物が吸着することで生じる。調製した触媒は多孔性であり、また、アミノ基による塩基点を有するため、原料や生成物が吸着・配位し、触媒能が低下したと考えられる。次に触媒量を増加させ、反応を行ったところ、収率の向上が見られた(Entry 2)。また、プロトン性溶媒であるエタノール中で同反応を試みたところ、触媒活性が低いことが分かった。

3.3 Heck 反応

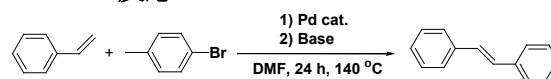


Table 2. Pd/C-Catalyzed Heck reaction of *p*-bromotoluene with styrene

Entry	Base	Pd/C (mg)	Yield [%]		
			First	Second	Third
1	<i>t</i> -Bu ₃ N	50	21	17	
2	K ₂ CO ₃	50	79	74	72

調製した Pd(0)担持フィルム存在下、スチレンと *p*-ブロモトルエンとの反応を行い、その結果を Table 2 に示した。*t*-Bu₃N を塩基として用いた場合、低収率で目的物を得たが(Entry 1)、塩基を K₂CO₃ に代えたところ、79%の収率でスチルベンを得ることができ、さらにリサイクル能も確認された。

4 結言

Pd(0)を担持させた不均一系触媒の調製に成功し、Suzuki, Heck 反応に対し触媒活性が認められた。また、触媒のリサイクル能も見られるため、有機合成プロセスにおいて有用な触媒として期待できる。

5 参考文献

- 1) L. Djakovitch, K. Koehler, de Vries. Johannes G, "Nanoparticles and Catalysis", WILEY-VCH : Weinheim 2008 ; Chapter 10
- 2) 小林修, "固定化触媒のルネッサンス", シーエムシー (2007)
- 3) S. Kidambi, M. Bruening, *Chem. Mater.*, **17**, 301 (2005)
- 4) a) S. Aizawa, T. Hase, T. Wada, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 813, (2007) ; b) S. Aizawa, M. Kondo, R. Miyatake, M. Tamai, *Inorg. Chem. Acta*, **360**, 2809 (2007)