

## 固体 DNP-NMR を活用するポリマー担持型有機分子触媒の開発

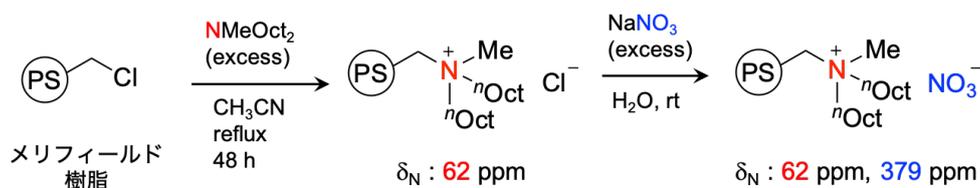
(産総研触媒化学融合 RC) ○田中 真司・中島 裕美子・佐藤 一彦  
 Solid-state DNP-NMR spectroscopy for polymer-supported organocatalysts (*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Shinji Tanaka, Yumiko Nakajima, Kazuhiko Sato

Due to high reusability and separable nature, solid-supported catalysts are useful for practical organic synthesis. Organic polymers such as cross-linked polystyrene (PS) are relatively stable under acidic and basic conditions, and thereby a suitable solid support for acid-base mediated catalysis. A general issue of solid-supported catalysts is the ambiguity of structure due to limited analytical methods compared with those for molecular catalysts. Herein we demonstrated that the detailed structure of polymer-supported organocatalysts is elaborated by solid-state DNP-NMR spectroscopy, which enabled the observation of NMR signals with high sensitivity.

*Keywords* : solid-supported catalyst; solid-state NMR; organocatalyst

固体担持型触媒は、触媒除去や再利用性の高さから均一系触媒に比べて実用的であるものの、分析手法の乏しさから構造が不確定のまま反応に用いられることが多かった。我々は以前に、四級アルキルアンモニウム塩がグリシドール存在下でエステル交換反応に活性を示すことを見出し、グリシジルエステルの効率的な合成法となることを報告した<sup>1),2)</sup>。今回、本触媒をポリマー担持型へと展開するにあたり、近年注目されている高感度固体 NMR 測定手法である固体 DNP-NMR の活用に着目し、本分析法が触媒開発の強力な構造解析ツールとなることを見出したので報告する。

最適なポリマー担持型アルキルアンモニウム塩として、Oct 基と Me 基を有し、アニオンとして硝酸イオンを有する構造を設計した (下図)。しかし、本触媒の調製においては、反応中のアンモニウム塩の三級アミンへの分解が懸念される。そこで各触媒調製段階において、固体 DNP-NMR を用いる天然存在比での <sup>15</sup>N NMR により、窒素官能基の状態を分析した。触媒担持後は四級窒素に相当する <sup>15</sup>N シグナルが 62 ppm 付近に観測された。このシグナルは塩素から硝酸イオンへのアニオン交換後も変化せず、新たに硝酸イオンのシグナルが 379 ppm 付近に観測された。固体 DNP-NMR 測定により構造を明確化できた本触媒は、狙い通りメチルエステルとグリシドールのエステル交換反応に高い活性を示した。さらに、固体 DNP-NMR を用いる触媒活性種や劣化種の同定も進めたので報告する。



1) Tanaka, S. *et al. ACS Catal.* **2018**, *8*, 1097. 2) 産業技術総合研究所 特許 6798674 号