

フェニルアゾメチン dendritic 内包型 PdNPs 触媒を用いた不均一系鈴木・宮浦カップリング反応と Pd リーチングの抑制

(和歌山県工業技術センター¹・和歌山県産業技術政策課²) ○藤井 亮¹・芳井 朝美¹・西山 靖浩²・森 一¹

Application of dendritic polyphenylazomethine-encapsulated PdNPs for heterogeneous Suzuki-Miyaura coupling reaction and Suppression of the Pd leaching (¹Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture, ²Wakayama Prefecture, Industrial Technology Policy Planning and Evaluation Division) ○Akira Fujii,¹ Asami Yoshii,¹ Yasuhiro Nishiyama,² Hajime Mori¹

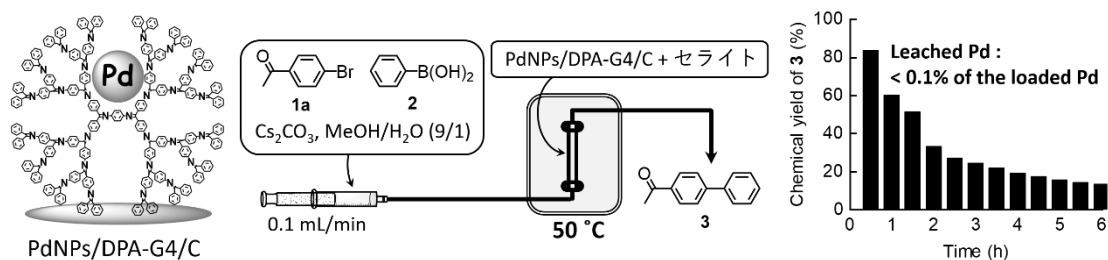
Pd leaching is one of the subjects of heterogeneous Pd catalysts in continuous flow synthesis. We applied 4th generation of dendritic polyazomethine-encapsulated PdNPs immobilized on carbon support for suppression of Pd leaching in Suzuki-Miyaura coupling reaction. Strong base induced Pd leaching more effectively than aryl halide from ICP analysis in batch. Use of milder base brought short reaction time and lower amount of leached Pd, even at higher turnover number. In continuous flow, the chemical conversion was decreased, however, the leached Pd was only a low amount.

Keywords : Heterogeneous Pd catalyst, Dendrimer, Continuous flow synthesis, Cross coupling reaction

不均一系触媒を用いるフロー系クロスカップリング反応において、担体からの Pd 浸出が課題の一つとして挙げられる¹。本研究では、不均一系鈴木・宮浦カップリング中の Pd 浸出抑制を目的として、活性炭担持第4世代フェニルアゾメチン dendritic 内包型 Pd ナノ粒子 (PdNPs/DPA-G4/C) を適用した。

ろ過試験によって Pd 浸出の要因を調査したところ、反応に使用する水酸化ナトリウムの作用によって Pd 浸出量が増加することが示唆された。MeOH/水混合溶媒中、比較的マイルドな塩基である炭酸セシウムを使用することで、バッチでの反応が 30 分で完結し、かつ浸出 Pd 量が導入した Pd の 1%未満であることがわかった。

また、PdNPs/DPA-G4/C とセライトの混合物を PTFE チューブに充填し、フロー系鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果、時間経過とともに目的物の収率の低下が見られたが、浸出した Pd 量はごくわずかであった。



1) D. Cantillo, C. O. Kappe, *ChemCatChem* **2014**, 6, 3286-3305.

2) K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature* **2002**, 415, 509-511.