

# 博士論文要旨

## 固体触媒の開発と応用

吉村 昌壽

医薬品や電子材料などの機能性物質の構造が多様化・複雑化したことで、新たな有機合成方法論の開発に対する関心は一段と強まっている。任意の化合物間の炭素-炭素結合形成や、任意の化合物中の官能基の接触水素化により、目的とする化合物が高選択的に得られれば、合成戦略の幅が拡大するとともに、廃棄物の少ないグリーンな製造プロセスを確立することができる。著者は、回収・再利用が容易な不均一系遷移金属触媒に着目して、クロスカップリングによる炭素-炭素結合形成反応とニトリル基の水素化反応における活性・選択性の向上を達成するとともに、その反応機構解明に向けた詳細な検討を遂行した。以下に得られた知見を要約する。

1. 新規な不均一系 Pd 触媒として、表面積が大きい合成吸着材である DIAION HP20 を用いた触媒「10% Pd/HP20」を開発した。当該触媒は、DIAION HP20 を Pd(OAc)<sub>2</sub> を含むメタノール溶液中、室温で攪拌するだけで効率良く調製できる。
2. 10% Pd/HP20 は、接触水素化反応において 10% Pd/C とほぼ同等の活性を示す。担体である HP20 はロット間のバラつきもなく物性が安定していることから、10% Pd/C からの置き換えが可能であると考えられる。
3. 10% Pd/HP20 が、リガンドフリーのクロスカップリング反応でも触媒作用を示し、鈴木-宮浦反応、溝呂木-Heck 反応、園頭反応に有効であることが明らかになった。
4. 10% Pd/HP20 は、特定の基質において 10% Pd/C より優れた触媒作用を示すことが明らかとなった。すなわち鈴木-宮浦反応においては、アミノ基を保護すること

なくプロモアニリンを基質として使用できる。また、溝呂木-Heck 反応と菌頭反応においてはヨードヘテロアリアルを基質として使用することができる。

5. 10% Pd/HP20 を触媒とした溝呂木-Heck 反応における活性種を検証した結果、10% Pd/HP20 から反応系中に溶出した極微量のパラジウムが活性触媒種になっていることを確認した。
6. 脂肪族ニトリルを第 1 級アミンに選択的に接触水素化するには、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への Au の添加が効果的であることを見出した。
7. Pd,Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が発現する高い第 1 級アミン選択性は、Pd と Au の合金化により、触媒表面の性質が変化したことに起因するものと考えられる。Pd と Au の担持量の増量により合金化が進行することを、EXAFS 等の解析で明らかにした。
8. 25% Pd-5% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて、酢酸中 0.8MPa という比較的低压の水素存在下、デカンニトリルの水素化を室温で行うと、転化率 99%以上、選択率 99%で目的とする第 1 級アミンが生成した。

以上著者は、不均一系遷移金属触媒を用いた、炭素-炭素結合形成反応(クロスカップリング反応)と炭素-水素結合形成反応(ニトリルの水素化)に関する効率的な方法論を確立した。これらの反応は一般性が高く安全に実施できるため、工業化を目的としたプロセス化学的適用が期待される。

## 論文審査結果の要旨

氏名（本籍）	吉村 昌壽 ( 静岡県 )
学位の種類	博士（薬学）
学位記番号	乙 第 3 8 2 号
学位授与年月日	平成 3 0 年 9 月 2 5 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 2 項該当者
学位論文の題名	固体触媒の開発と応用
論文審査委員	( 主査 ) 近藤 伸一
	( 副査 ) 宇野 文二
	( 副査 ) 平山 祐

本研究では、回収・再利用が容易な不均一系遷移金属触媒に着目し、新規不均一系 Pd 触媒の開発を行うとともに、本不均一系触媒を用いたクロスカップリングによる炭素 - 炭素結合形成反応とニトリル基の水素化反応について詳細に検討を行った。合成吸着材である DIAION HP20 を用いた新規不均一系触媒「10%Pd/HP20」を開発し、本触媒はリガンドフリーのクロスカップリング反応が効率的に進行し、鈴木 - 宮浦反応、溝呂木 - Heck 反応、菌頭反応に有効であることを明らかにした。また、10%Pd/HP20 は、特定の基質において 10%Pd/C より優れた触媒作用を示すことも明らかにした。さらに、Pd と Au の合金をアルミナ粉末に担持した新規不均一系触媒「25% Pd-5%Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」を開発し、各種ニトリル化合物の水素化反応について検討した。25% Pd-5%Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて、酢酸中 0.8MPa という比較的低压の水素存在下、室温にて高選択率および高収率で、目的とする第 1 級アミンが生成することを見出した。以上の結果から、本研究において開発した新規不均一系触媒を用いた炭素 - 炭素結合形成反応およびニトリル基の水素化に関する効率的な方法を確立するとともに、本方法は一般性が高く安全に実施できるため、工業化を目的としたプロセス化学への適用も期待されることから、博士（薬学）論文として価値あるものと認める。