

博士論文要旨

機能性不均一系触媒の開発と効率的化学変換法への展開

市川 智大

効率的でグリーンな有機合成プロセスを構築するためには、環境負荷が小さく安全な触媒やエネルギー効率に優れた技術を組み合わせた方法論の開発が必須である。

溶解せずに作用する不均一系金属触媒は、反応後の単純なろ過で生成物から容易に分離・回収できるため、医薬品を始めとする機能性材料を製造する際に問題となる残金属を軽減・回避することができる。また、高価な金属触媒の再利用も可能となるため、環境負荷とコストパフォーマンスに優れた反応を開発できる。著者の研究室では、様々な高分子素材を担体とする不均一系パラジウム触媒を開発しており、担体の物性に依存した特徴的な触媒活性の発現に成功している。

反応溶液を狭小流路内に連続的に移送して反応するフロー反応は、フラスコなどを使用する従来型の反応様式と比較すると反応の制御が容易であり生産性の向上が見込める。不均一系触媒を充填したカートリッジを、フロー反応流路内に組み込んだ方法論がプロセス化学的に注目されている。反応剤と触媒が狭小流路内で確実に接触することで反応効率の向上が期待される。また、発火しやすい不均一系白金族触媒を、密封したフロー流路内で使用するため、安全性の高い反応を構築できる。このような観点から、著者が所属する研究室では、不均一系白金族触媒充填カートリッジ使用する接触還元反応、芳香核還元反応、鈴木-宮浦反応を確立している。

マイクロ波加熱は、迅速、均一、選択的に加熱が可能することができるため、反応プロセスの効率向上に適している。

著者はこれらの背景を鑑み、以上の概念を利用して、新しい機能性不均一系触媒の開発に加えて、フロー反応、マイクロ波技術、そして不均一系触媒を組み合わせた方法論を開発した。以下、得られた知見を要約する。

1. 分子内に第三級アミンが装備された陰イオン交換樹脂に担持したパラジウム触媒，7% Pd/WA30は，2価Pdを樹脂に吸着にした後，還元することで調製した．調製後の触媒には，2価と0価の Pd種がナノサイズの粒子として均一に分散していることを明らかにした．
2. 7% Pd/WA30は比較的強い接触還元触媒活性を示し，脂肪族ベンジルエーテル，ベンジルアルコール，シリルエーテル以外の還元性官能基を還元・脱保護できる．この触媒活性は，Pd種が担体の第三級アミンで適度に被毒されて発現したと考えている．溶液中への触媒金属溶出は認められず回収再利用が可能である．
3. 鈴木－宮浦反応ではWA30の第三級アミノ基がPdの補助的なりガンドとして作用する．電子豊富となったPd種は，反応性の低い芳香族塩素化合物への酸化的付加能力が向上し，カップリングが促進されることが明らかとなった．触媒回収も容易であり，金属の溶出も無いためプロセス化学的に優れており，実用的適用が期待される．
4. 7% Pd/WA30とマイクロ波フロー装置を組み合わせた溝呂木－Heck反応を確立した．様々なヨウ化アリールとアルケンのカップリングに適用できる．触媒の連続使用も可能であり実用的適用も期待される．
5. 粒状活性炭担持型白金族触媒とマイクロ波フロー反応を組み合わせると，わずか10 Wのマイクロ波照射で進行するメチルシクロヘキサンの脱水素化反応による水素製造法と，複素脂環式化合物を含む飽和環状炭化水素の脱水素型芳香化反応を確立した．本法では粒状活性炭がマイクロ波を選択的に吸収することで形成されるエネルギー集約型反応場が極めて重要である．エネルギー効率にも優れており，長時間の連続水素製造が可能である．

論文審査結果の要旨

氏名（本籍）	市川 智大 (岐阜県)
学位の種類	博士（薬科学）
学位記番号	甲 第 1 9 号
学位授与年月日	平成 3 1 年 3 月 1 0 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文の題名	機能性不均一系触媒の開発と効率的化学変換法への展開
論文審査委員	(主査) 近藤 伸一
	(副査) 宇野 文二
	(副査) 山口 英士

本研究では、新規機能性不均一系触媒の開発を行うとともに、フロー反応、マイクロ波技術との組み合わせによる効率的な反応法の開発について詳細に検討を行った。分子内に第三級アミンを有する陰イオン交換樹脂 DIAION WA30 にパラジウムを担持させた新規不均一系触媒「7%Pd/WA30」を開発した。本触媒は比較的強い接触還元触媒活性を示し、脂肪族ベンジルエーテル、ベンジルアルコール、シリルエーテル以外の還元性官能基を還元・脱保護出来ることを見出した。さらに、本触媒を鈴木 - 宮浦反応に適用すると、第三級アミノ基が Pd の補助的なりガンドとして作用し、Pd が電子豊富となり、反応性の低い芳香族塩素化合物のカップリング反応が促進することが明らかとなった。また、7%Pd/WA30 とマイクロ波フロー装置と組み合わせた溝呂木 - Heck 反応により、様々なヨウ化アリールとアルケンとのカップリング反応に適用できることを見出した。一方、粒状活性炭担持型白金触媒とマイクロ波フロー装置とを組み合わせ、メチルシクロヘキサンの脱水素化反応による効率的な水素製造法を確立することができた。以上の結果から、本研究において開発した機能性不均一系触媒とフロー反応、マイクロ波技術との組み合わせによる効率的な反応法を開発しており、博士（薬科学）論文として価値あるものと認める。