

# 論文の内容の要旨

## 多孔質アルミナ固定化触媒の開発と精密有機合成反応への応用

### (Development of Porous Alumina-Immobilized Catalysts and Their Application to Fine Chemicals Synthesis)

氏名 工藤 大輔

近年、地球環境に配慮した持続可能な科学技術に対する要求の高まりから、従来の均一系錯体触媒に比べ分離、回収が容易で、廃棄物の削減につながる、不均一系金属担持触媒の利用が注目されている。触媒の不均一化には、大別して二つの方法がある。一つは、担体骨格内の配位子成分により金属錯体を固定化する研究であり、もう一方は、金属微粒子を担体上へ高分散化し、反応物との接触の増大ばかりでなく、担体と金属微粒子との特異的相互作用による触媒作用の向上を狙った研究である。このうち、後者は触媒の調製が簡便なことが多く、反応規模の拡大が容易であるが、適用される反応は、低分子量の反応物の酸化・還元などの基本的な反応が主であり、種々の官能基を伴う、より複雑な有機合成反応への適用は、十分に検討されていない。

アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は、自動車排ガス浄化触媒など、金属触媒の支持担体として用いられる一方、それ自身が酸、あるいは塩基触媒活性を示す機能性材料でもある。またアルミナは、地球上に豊富に存在し、将来にわたって永続的に供給可能であることから、さらなる有効利用が望まれている。私は、シリカ担体に比べて検討例が少ない、表面積の大きな多孔性アルミナ担体上で調製したパラジウム触媒の作用機構の解明、及び、多孔性アルミナを担持試薬とした精密有機合成反応の開発について研究を行なった。

#### 1. 鈴木-宮浦カップリング反応のための $\gamma$ -アルミナ担持パラジウム触媒の開発と、その触媒活性発現の機構

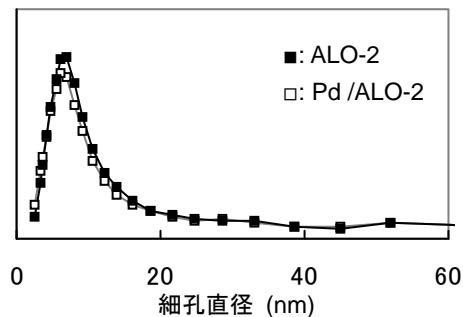
最も利用されているクロスカップリング反応の一つである、鈴木-宮浦カップリング反応のための新規な固体パラジウム触媒の開発を試みた。酢酸パラジウムのみを空気流通下、 $300^\circ\text{C}$ で焼成すると、還元が進行し0価のパラジウム黒が生成する。一方、トルエン溶媒中、酢酸パラジウムを $\gamma$ -アルミナに含浸担持した後に焼成したPd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒では、橙色は維持され、2価のパラジウム成分が安定化を受けていることが示唆された(図 1)。

窒素吸着法による担体の細孔構造の評価を行なった結果、得られた Pd / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は、未担持の $\gamma$ -アルミナ担体とほぼ同じ細孔容積、表面積を有し、その細孔構造も保持されていた(図 2)。



図 1. Pd / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALO-2)の調製と外観

1) 細孔径分布曲線

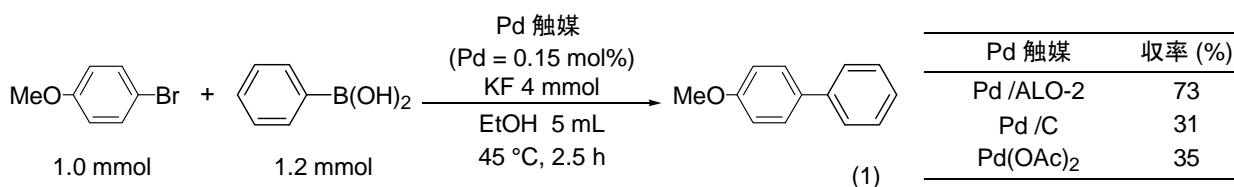


2) 細孔特性

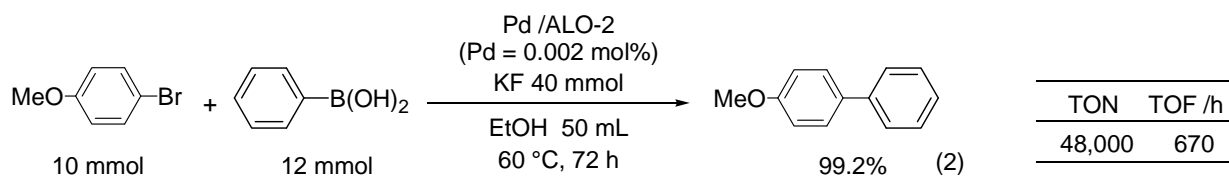
	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (mm <sup>3</sup> /g)
ALO-2	290	1020
Pd /ALO-2	280	890

図 2. Pd / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALO-2)の細孔構造

三種類の  $\gamma$ -アルミナ(ALO-2, ALO-3, ALO-7) より調製したPd / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び、市販品のPd /C、および酢酸パラジウムを用いて、反応性が比較的低い4-ブロモアニソールとフェニル硼酸のカップリング反応に対する活性を比較したところ、Pd / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はいずれも高い活性を示し、Pd /ALO-2 が最高の収率を与えた(式 1)。



この触媒は、フッ化カリウムを塩基とした場合に最も高い活性を示した。そこで、60 °C、エタノール中という温和な条件の下、Pd /ALO-2 触媒 (Pd = 0.25 mol%) を用いて種々反応を試みた結果、CN, Ac, CF<sub>3</sub>などの電子吸引基を含み、反応性が高い電子不足の臭化アリールに対しても、また、Me, OMe などの電子供与基を含み、反応性が低い電子豊富な臭化アリールに対しても、生成物が定量的に得られ、高い官能基許容性を示した。また、パラジウム触媒量を減らした場合も、触媒の活性は長時間維持され、触媒回転数(TON)は 48,000 に達した(式 2)。この値は、従来の高活性な固体担持パラジウム触媒に匹敵する。



X線回折及び電子顕微鏡による観察の結果、Pd/ALO-2 触媒中に結晶粒子構造は確認されず、パラジウム成分は微小なクラスター状であることが示唆された。また、ALO-2 は硫酸イオン成分を多く含んでおり、酸性を示す。XPS による Pd3d<sub>5/2</sub> の結合エネルギー測定の結果、Pd /ALO-2 中のパラジウムは 338.2 eV にピークを与え、2 価の酸化パラジウムや ALO-3、ALO-7 に担持したパラジウムに比べて電子不足な状態にあることが窺われた(図 3)。

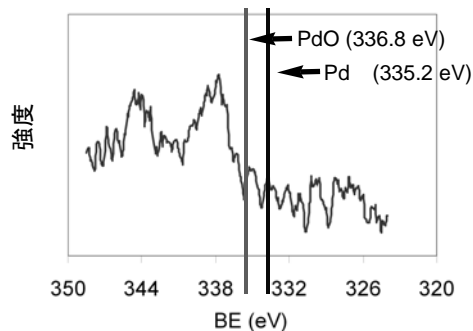
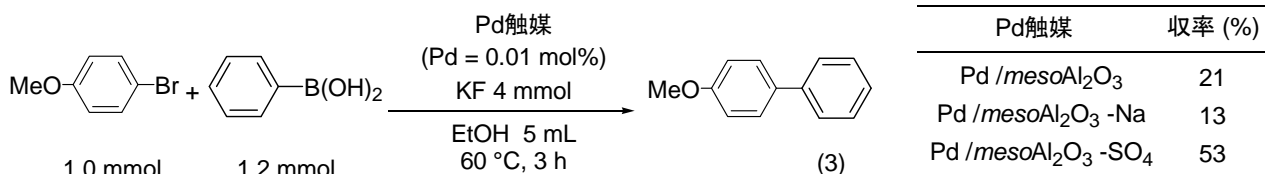


図 3. Pd /ALO-2 の XPS (Pd3d<sub>5/2</sub>)

アルミナの酸-塩基性質の影響を詳しく調べるために、アルミニウムアルコキシドを原料とし、硫酸イオンあるいはナトリウムイオン導入メソポーラスアルミナを調製した。パラジウム担持後にそれらの触媒性能を比べてところ、ALO-2 と同様に、硫酸イオンを含んだメソポーラスアルミナが担体として優れた結果を与えた(式 3)。すなわち、ALO-2 はパラジウム成分を安定に高分散化するとともに、酸素原子を介した強い相互作用により、パラジウムを電子不足な状態にすることで、凝集による触媒の失活を抑制する効果があると考えられる。

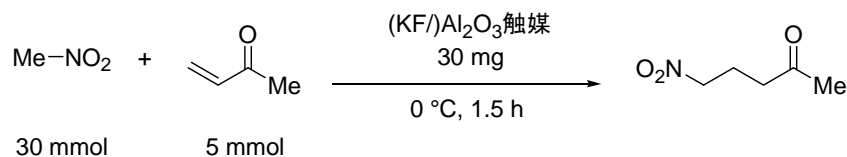


不均一系パラジウム触媒を用いたカップリング反応では、溶液中に溶解したパラジウム成分が触媒活性種となる例も知られる。しかし、Pd /ALO-2 触媒の場合は、ICP 分析により、パラジウム成分の反応後の溶出量は、元の使用量の 3% 以下であったこと、及び反応中に固体触媒成分を濾別すると、反応の進行はほぼ停止したことから、パラジウム成分は溶媒エタノールによる還元の後も、アルミナ表面に留まり、反応に関与していることが確認された。Pd /ALO-2 触媒のカップリング反応への再使用時には、初回の 80% 程度の活性が得られた。

## 2. フッ化カリウム担持メソポーラスアルミナ触媒 KF /mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の開発

10 年ほど前に発明されたメソポーラスアルミナ(mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、非常に狭い分布のメソ細孔構造を有する機能性アルミナである。このものを触媒として用いると、 $\gamma$ -アルミナの 2 倍以上の大きな表面積と、均質な表面 Al-O-Al ネットワーク構造により、特異的な触媒活性の発現が期待される。一般にアルミナはそれ自身でも塩基性を示すが、フッ化物塩を担持することにより、塩基性が増大することが知られている。そこで、mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にフッ化カリウムを担持し、その塩基触媒作用を調べた。

含浸時に水を添加すると、メソ細孔構造の破壊が見られた。一方、メタノール溶媒中、室温で含浸することで、広い表面積と規則的な細孔構造を維持したメソポーラス塩基触媒フッ化カリウム担持メソポーラスアルミナ(KF /mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が得られた。この触媒を真空中加熱した後に、ニトロメタンと 3-ブテン-2-オンとの Michael 反応に用いたところ、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持したものと比べ、重量あたりの触媒活性は優れていた(図 4)。



また、KF /mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活性は、前処理の加熱温度に大きく依存していた。これは、表面の塩基点に吸着した CO<sub>2</sub> 等の分子が除去された結果であると考えている。KF /mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いることで、種々の Michael 受容体に対する Michael 反応が進行した。

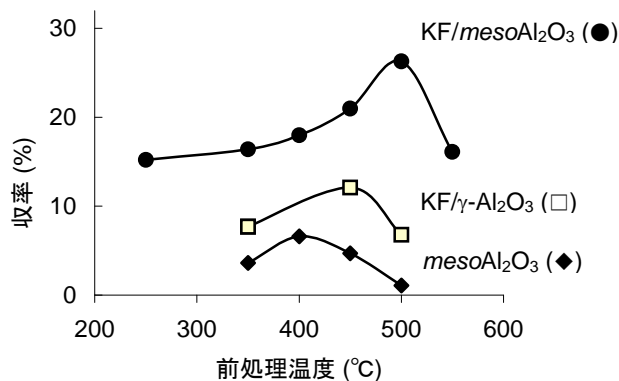
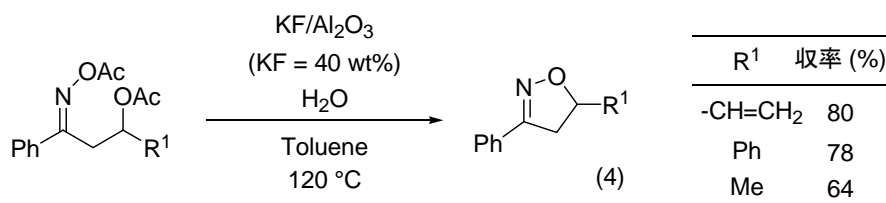


図 4. 塩基触媒活性の前処理温度依存性

### 3. KF /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた 4,5-ジヒドロイソキサゾールの新規合成法の開発

炭素-窒素二重結合を有するオキシムは、含窒素化合物の合成原料として有用であり、これまでに数多くの含窒素環状化合物の合成に用いられてきた。固体塩基である KF /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、表面の反応点が協奏的に作用することで、分子内環化反応に有用であると考えられる。そこで、置換オキシムを原料とした、4,5-ジヒドロイソキサゾール構造の合成を試みた。分子内に脱離基(アセタート基)を有するβ-アセトキシ-*O*-アセチルオキシムに対し、トルエン還流条件で KF /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を作用させたところ、短時間で環化が進行し、良好な収率で 3-フェニル-4,5-ジヒドロイソキサゾール類が得られてきた(式 4)。反応の進行には少量の水の存在が不可欠であり、また、β-ヒドロキシオキシムからは全く反応が進行しなかったことから、この反応は分子内のアセトキシ基の一方が加水分解し、その後、生じた水酸基の分子内求核攻撃で環化が進行したと考えられる。



以上、筆者は博士課程において、アルミナ表面上で進行する有機反応の検討を行い、①鈴木-宮浦クロスカップリング反応のための Pd /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の新規開発とその作用機構の解明、②新規メソポーラス塩基触媒 KF /mesoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の開発、③KF /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた 4,5-ジヒドロイソキサゾールの合成法の開発を行なった。これらの研究を通じて、アルミナの触媒および触媒担体としての新たな可能性を示した。