

論文審査の結果の要旨

氏名 工藤 大輔

本論文は、多孔質アルミナ表面へのパラジウム化合物およびフッ化カリウムを固定化あるいは化学修飾することによって生じる化学種を解明するとともに、それらの触媒作用を精密有機合成反応に適用して、不均一系触媒としての有用性を実証・評価したものである。

本論文は、五章から構成されている。

第1章は、研究課題の背景や研究目的が示されている。まず、多孔質アルミナの一般的調製法、構造、酸-塩基触媒作用を述べた後、多孔質構造に特徴のあるメソポーラスアルミナの合成法、触媒作用、そして申請者の所属研究室で見出されてきたメソポーラスアルミナを基盤とする新規触媒の開発について概観している。最後に、本論文の目的が示されている。

第2章では、 γ -アルミナに酢酸パラジウムを含浸担持後、空气中で焼成することで、アルミナ担持酸化パラジウム触媒を新規に調製したことが述べられている。この不均一系パラジウム触媒を臭化アリールとアリールホウ酸との鈴木-宮浦カップリング反応に適用したところ、エタノール中 60°C という温和な条件下でありながら、わずか 0.25 mol% のパラジウム量でカップリング生成物を定量的に与えることを見出した。また、種々のアリール化合物の組み合わせに対応できることも示した。従来の均一系パラジウム触媒を使用する手法においては、ホスフィン化合物などの有機配位子の共存が必須であったが、本触媒系はすべて無機化合物のみで構成されることに特徴をもつ。アルミナ担持酸化パラジウム触媒の電子顕微鏡観察や X 線光電子分光分析から、アルミナ担体は、パラジウム成分を安定に高分散化するとともに、アルミナ表面酸素格子がパラジウム種に強く相互作用し、パラジウムの電子状態に摂動を与え、その結果触媒活性の低下の大きな要因となるパラジウム金属の凝集化を抑えていることを明らかにした。本論文で開発されたアルミナ担持酸化パラジウム触媒は、その調製法が非常に簡便であり、調製時の廃液を全く生じないこと、市

販の不均一系パラジウム触媒のように空気中で発火する恐れは無く、安定で取り扱いやすいこと、反応溶液へのパラジウム触媒成分の溶出がほとんどないことなど、多くの実用面での長所も持ち合わせている点が高く評価された。

第3章では、フッ化カリウム修飾メソポーラスアルミナ触媒の開発について述べられている。従来の γ -アルミナに比べ、メソポーラスアルミナは3 nm程度の均一な細孔をもち、大きな比表面積をもつことに特徴がある。その細孔表面をフッ化カリウムで均一に化学修飾した触媒が、 γ -アルミナを化学修飾したものに比べ、活性メチレン化合物の不飽和カルボニル化合物へのマイケル付加反応に、高い触媒特性を示すことを明らかにした。また、フッ化カリウム修飾メソポーラスアルミナ触媒の粉末 X 線解析、および固体 ^{19}F -MAS-NMR 測定から、アルミナ表面にはフッ化カリウムは存在せず、新たに K_3AlF_6 化合物が生成していることが明らかとなり、表面化学種に関しては γ -アルミナを化学修飾した場合と同様の結果であった。

第4章では、フッ化カリウム修飾アルミナ触媒による4,5-ジヒドロイソオキサゾールの新規合成法の開発について述べられている。オキシム化合物の分子内環化反応によって、位置選択的に4,5-ジヒドロイソオキサゾールを合成する反応は、従来強酸あるいは強塩基を用いて行われてきたが、フッ化カリウム修飾アルミナはその表面上の触媒点が協奏的に働くことによって効率的に進行することを見出した。この合成手法は、いろいろな置換基をもつ4,5-ジヒドロイソオキサゾールを合成できる点、触媒成分を濾過するだけで生成物を分離できる点に特徴がある。4,5-ジヒドロイソオキサゾールは様々な医薬品の合成中間体として有用であるので、本手法は新しい合成経路を提供するものとして高く評価された。

第5章は、論文を総括したものである。

本論文中の第2章の一部は、増井洋一氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。