

論文の内容の要旨

論文題目 金属水酸化物の構造制御を基盤とした
高機能固体触媒の開発に関する研究

氏名 小笠原 義之

1. 緒言

医薬品、農薬、有機機能性材料などに代表されるファインケミカルズは多様な官能基変換を経て、多段プロセスで合成されているが、量論試剤の使用等により多量の副生成物が排出されている。そのため、これらを環境調和性高く合成するために優れた触媒技術の開発が切望されている。触媒としては、生成物と触媒の分離・回収や触媒の再使用の観点から、錯体や金属塩などの均一系触媒より固体触媒が望ましい。

本研究では、金属水酸化物の特性に着目し、(i)共沈法による複合水酸化物の調製、(ii)金属種の溶存状態を制御して金属種の構造を保持したまま固体表面へ固定化、という方法で高機能固体触媒の開発を行った。共沈法により調製した複合水酸化物では、活性種を均質に分散できるため、異種金属の複合化により生じる活性点を効率的に構築できると考えられる。金属種の固定化に関しては、単核の金属水酸化物種の同一金属原子上に存在する金属由来の Lewis 酸点と水酸基由来の Brønsted 塩基点による協奏機能に着目した。溶液の pH、金属イオン濃度の調節により金属の溶存状態を制御し、担体上への固定化により、単核の担持金属水酸化物を調製できると考えられる。また、構造制御された金属水酸化物は酸化物触媒の前駆体としても有望である。

本研究では、共沈法で調製した Sn-W 複合水酸化物がアルドキシムのニトリルへの脱水反応に対する優れた固体触媒となることを見出した。さらに、Sn-W 複合水酸化物を前駆体として調製した Sn-W 複合酸化物が、種々の C-C 結合形成反応に対する優れた固体酸触媒となることを見出した。また、担持単核ロジウム水酸化物がアルドキシムからのアミド合成に対する優れた触媒となることを見出した。

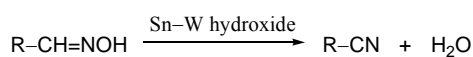
2. Sn-W 複合水酸化物によるアルドキシムのニトリルへの脱水反応

ニトリルは、種々のカルボニル化合物、一級アミン、および種々の合成の中間体として用いられる有用な化合物である。アルドキシムの脱水によるニトリルの合成反応は、副生成物は水のみでクリーンな合成プロセスである。従来の固体触媒を用いた反応系では過剰量の触媒や添加剤が必要であるため、より高活性な固体触媒の開発が望まれる。本研究では、Sn-W 複合水酸化物がアルドキシムの脱水反応に高い触媒活性を示すことを見出した。

Sn-W 複合水酸化物を用いてベンズアルドキシムの脱水反応を行ったところ、1 h で 86% の収率でベンズニトリルが得られた(Figure 1)。反応途中で触媒除去により直ちに反応が停止すること、溶液中への Sn、W 成分の溶出がないことから、本反応は固体表面上で進行することが明らかとなった。反応後に回収した触媒はほとんど活性の低下なしに少なくとも 3 回の再使用が可能であった。SnO₂、WO₃、およびそれらの物理混合物ではベンズアルドキシムの脱水反応がほとんど進行しなかった。Sn-W 複合水酸化物は本反応に対して酸型ゼオライトや SO₄²⁻/ZrO₂ などの固体超強酸、MgO、KF/Al₂O₃ などの固体塩基より高い活性を示した。

また、これまでの報告例にある固体触媒と比較しても Sn-W 複合水酸化物の活性は優れていることが明らかとなった。

また、種々の芳香族、脂肪族、不飽和およびヘテロ原子を有するアルドキシムを基質とした場合においても、対応するニトリルが高収率で得られた(Figure 1)。さらに、Sn-W 複合水酸化物を用いて、アルドキシムの原料であるアルデヒドとヒドロキシルアミンから、ワンポットでのニトリル合成にも成功した。



Conditions: Aldoxime (1 mmol), Sn-W hydroxide (0.1 g), *o*-xylene (3 mL), 149 °C, 1–3 h.

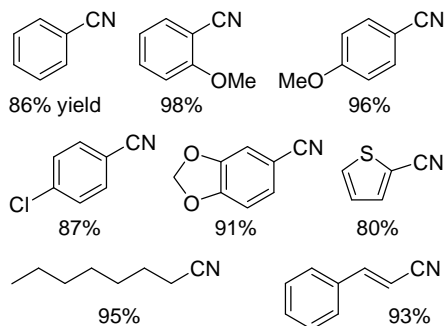


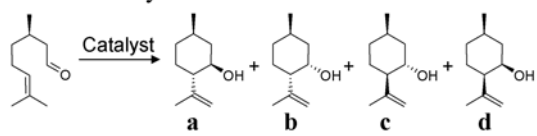
Figure 1. Dehydration of various aldoximes by Sn-W hydroxide.

3. Sn-W 複合酸化物による C-C 結合形成反応

Sn-W 複合水酸化物の触媒特性を検討していくなかで、焼成処理により調製した Sn-W 複合酸化物がシトロネラルの環化反応、Diels-Alder 反応、カルボニル化合物のシアノシリル化反応などの C-C 結合形成反応において、これまでにない高活性な固体酸触媒となることが明らかとなった。

Sn-W 複合水酸化物を前駆体として、Sn/W (mol/mol) の組成比 x 、焼成温度 t (°C) を様々に変えて Sn-W 複合酸化物を調製した (Sn-W- x - t と表記)。これらの複合酸化物を用いてシトロネラルの環化反応を行った (Table 1)。Sn-W 複合酸化物の触媒活性は焼成温度および組成比に大きく依存し、焼成温度 800 °C、Sn/W 比が 2 で調製した Sn-W 複合酸化物が最も高い活性を示した。本反応は Sn-W 複合水酸化物や SnO₂、WO₃ およびそれらの物理混合物ではほ

Table 1. Cyclization of (*R*)-citronellal with various catalysts^[a]



Catalyst	Conv. [%]	Select. [%]	Isomer ratio (a:b:c:d) [%]
Sn-W-2-400	12	95	59:35:4:2
Sn-W-2-600	46	94	59:37:3:1
Sn-W-2-800	95	93	58:38:3:1
Sn-W-2-800 ^[b]	92	92	58:38:3:1
Sn-W-2-1000	4	92	62:35:3:<1
Sn-W-1-800	25	89	60:36:3:1
Sn-W-1.5-800	86	90	58:38:3:1
Sn-W-5-800	69	90	58:38:3:1
Sn-W-10-800	30	91	59:37:3:1
SnO ₂	nr	—	—
WO ₃	nr	—	—
SnO ₂ + WO ₃ ^[c]	nr	—	—
Sn-W hydroxide	nr	—	—
None	nr	—	—

[a] Reaction conditions: (*R*)-citronellal (1 mmol), catalyst (10 mg), dichloromethane (5 mL), 20 °C, 1 h. [b] Reuse experiment (3rd reuse). [c] SnO₂ (5 mg) + WO₃ (5 mg). nr: no reaction.

とんど反応は進行せず、Sn と W の複合化および焼成処理により活性が発現していると考えられる。これまでの固体触媒の報告例の多くは高温(60–110 °C)が必要であるのに対し、本触媒はこれまでに報告されている固体触媒と比較して、20 °C という非常に温和な条件で、効率よく反応が進行することが明らかとなった。反応途中で触媒除去により直ちに反応が停止すること、溶液中への Sn、W 成分の溶出がないことから、本反応は固体表面上で進行することが明らかとなった。また、反応後に回収した触媒は活性の低下なしに少なくとも 3 回の再使用が可能であった。

Brønsted 酸点のみに選択的に吸着する 2,6-ルチジンの存在下、Sn-W-2-800 を用いてシトロネラルの環化反応を行ったところ、2,6-ルチジン添加量の増加にともない反応速度は低下した (Figure 2)。Sn-W-2-800 の Brønsted 酸量とほぼ等量の約 100 $\mu\text{mol g}^{-1}$ の 2,6-ルチジンを加えた場合反応はほとんど進行しなかった。したがって、本反応は主に Sn-W 複合酸化物の Brønsted 酸点上で進行することが明らかとなった。

Sn-W-2-400 を用いて 2,6-ルチジンの存在下シトロネラルの環化反応を行ったところ、2,6-ルチジン添加量の増加にともない反応速度は低下したが、反応速度の低下は緩やかだった。Sn-W-2-800 には Sn-W-2-400 と酸強度の異なる強い Brønsted 酸点が形成されていると考えられる。このような焼成温度による酸強度の変化は触媒の構造に起因すると考えられる。

Sn-W 複合酸化物の XANES スペクトルは焼成温度による変化はなく、Sn-W 複合酸化物中の W は歪八面体型六配位構造をしていることが明らかとなった。Sn-W 複合酸化物の Raman スペクトルには 958–968 cm^{-1} に W 酸化物クラスターの $\nu(\text{W}=\text{O})$ に帰属される Raman バンドが観測された。高温(800–1000 °C)での焼成により $\nu(\text{W}=\text{O})$ の Raman バンド強度は低下し、新たに結晶性 WO_3 由来の Raman バンドが現れた。また、Sn-W 複合酸化物の XRD パターンには SnO_2 に帰属されるブロードなシグナルが観測され、高温(800–1000 °C)で焼成した Sn-W 複合酸化物の XRD パターンには WO_3 のシグナルが観測された (Figure 3)。

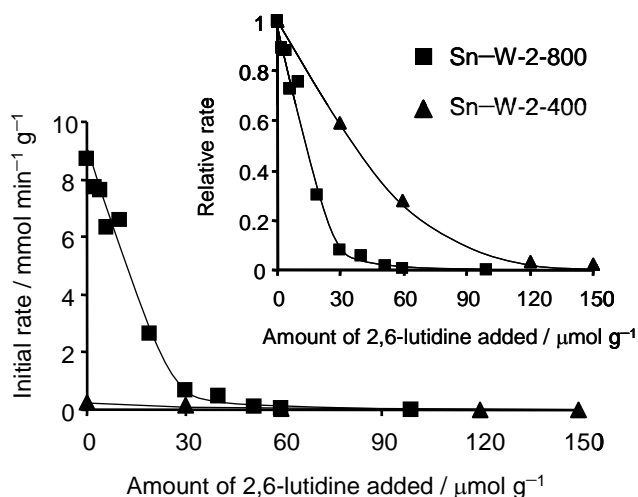


Figure 2. The dependence of the reaction rate of Sn-W-2-800 and Sn-W-2-400 on the amount of 2,6-lutidine added for the cyclization of (*R*)-citronellal.

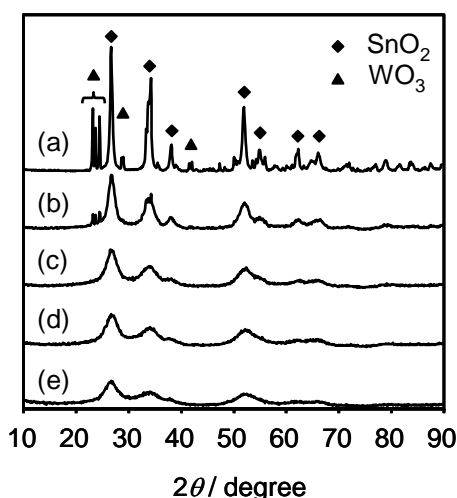
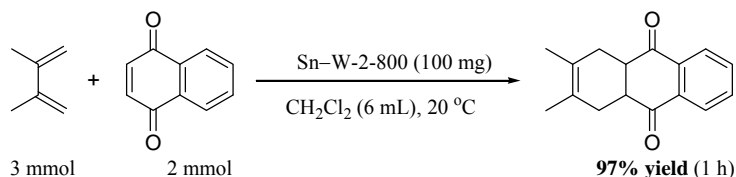


Figure 3. XRD patterns of Sn-W mixed oxides and hydroxide. (a) Sn-W-2-1000, (b) Sn-W-2-800, (c) Sn-W-2-600, (d) Sn-W-2-400, (e) Sn-W hydroxide.

Sn-W-2-1000 の XRD パターンは結晶性の SnO₂ と WO₃ の重ねあわせとなり、Sn-W-2-1000 は SnO₂ と WO₃ の混合物であると考えられる。Sn-W-2-800 の XRD パターンから求めた結晶性 WO₃ の量は、Sn-W-2-800 中に含まれる W の約 10% となった。したがって、Sn-W 複合水酸化物の焼成処理によって、W 酸化物クラスターから結晶性の WO₃ へ変化したことが明らかとなった。この構造変化の過程で、800 °C で焼成した場合に形成される W 酸化物クラスターが、本反応に対して有効な Brønsted 酸点として機能すると推察される。

さらに、Sn-W-2-800 は Diels-Alder 反応およびカルボニル化合物のシアノシリル化反応に対しても優れた固体触媒となることを見出した(Figure 4)。

Diels-Alder reaction



Cyanosilylation

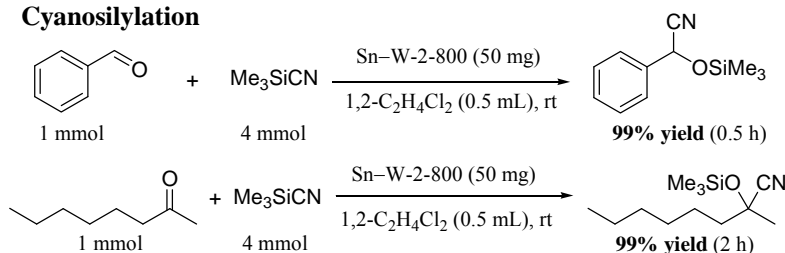


Figure 4. The catalytic properties of Sn-W-2-800 toward Diels-Alder reaction and cyanosilylation.

4. 担持水酸化ロジウム触媒によるアルドキシムからのアミド合成反応

一級アミドは様々な有機合成の中間体や、化成品の原料として利用される重要な化合物である。単核金属水酸化物種を固体表面上に創製することができれば、その金属原子に由来する Lewis 酸点と、水酸基に由来する Brønsted 塩基点の協奏機能により、アルドキシムの脱水反応とニトリルの水和反応が連続的に進行し、アルドキシムからのワンポットアミド合成が実現できると考えた。そこで、制御された金属溶存種の固定化という手法で

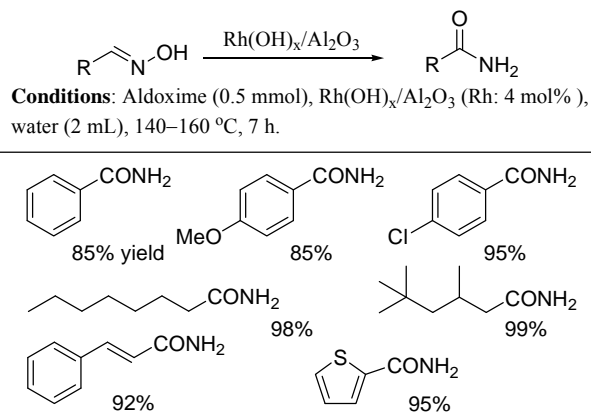


Figure 5. The Rh(OH)_x/Al₂O₃-catalyzed synthesis of amides from aldoximes.

種々の担持単核金属水酸化物触媒を調製した結果、担持水酸化ロジウム触媒 Rh(OH)_x/Al₂O₃ がアルドキシムからのアミド合成反応に高い活性を示すことを見出した。本触媒反応系は不均一系で反応が進行し、触媒は再使用可能であった。また、種々の芳香族アミド、脂肪族アミドおよびヘテロ原子を有するアミドの合成反応に適用可能であった(Figure 5)。さらに、Rh(OH)_x/Al₂O₃ を用いてアルドキシムの原料であるアルデヒドとヒドロキシルアミンからの、ワンポットでのアミド合成にも成功した。