The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Environmentally-Benign Liquid-Phase Transformations of Organic Compounds Using Various Heterogeneous Transition Metal Catalysts
Author(s)	橋本, 典史
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58270
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【67】

氏　　名	橋（はし）　本（もと）　典（のり）　史（ふみ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２４６３５　号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学　位　論　文　名	Studies on Environmentally-Benign Liquid-Phase Transformations of Organic Compounds Using Various Heterogeneous Transition Metal Catalysts （固体遷移金属触媒を用いた環境調和型の液相有機反応に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　實川浩一郎 （副査） 教　授　直田　　健　　教　授　西山　憲和　　特任教授　金田　清臣 准教授　水垣　共雄

論　文　内　容　の　要　旨

省資源かつ省エネルギー型の新規プロセスの開発は、21世紀の化学工学が解決すべき課題であり、環境調和型触媒反応の開発は、この課題を解く重要な鍵になる。本研究は、Pd、Rh、Vなどの遷移金属を活性中心とする固体金属触媒を開発し、有機塩素化合物の完全脱塩素化、含窒素ヘテロ環化合物の高選択的部分水素化、含窒素ヘテロ環合成などにおいて従来の触媒では実現できなかった高い選択性や反応活性を実現し、環境調和型の液相反応を開発した。本論文は6章から構成され、以下にその概要を述べる。

第1章では、環境調和型反応の理念となるグリーンケミストリー12ヶ条に基づく触媒反応の実践例を示し、特に固体触媒を用いた液相反応を開発する意義を述べた。固体触媒の利点である生成物との分離の容易さを保持したまま、反応の活性種となる金属種を担体表面に高分散に担持し、あるいはサイズ分布が狭い金属ナノ粒子の精密設計を行なうことで、新規な環境調和型反応に適する触媒を開発できることを示した。

第2章では、有機塩素化合物の完全脱塩素化を可能にするPd触媒反応系の開発について述べた。HAP(ハイドロキシアパタイト)にPdナノ粒子を担持したPd^0HAP触媒を用いることで、温和な条件で、環境汚染物質であるDDTの塩素原子を完全に除去し無害化できることを明らかにした。

第3章では、ヘテロ環化合物の高選択的変換反応に向けた触媒反応系の開発について記述した。キノリンの部分水素化による1,2,3,4−テトラヒドロキノリン類の合成に対して、活性中心であるPdの粒子径を制御して調製したPd^0HAP触媒は、キノリンの窒素環部分だけを選択的に水素化することが可能であり、目的物のみを得る優れた触媒であることを示した。

第4章では、環境に負荷をかける鉛含有Lindlar触媒を代替する新規触媒反応系として、シリカ表面にPd微粒子を担持したPd^0/SiO_2触媒にDMSOを添加する方法を開発し、温和な条件で各種アルキンの*cis* -アルケンへの高選択的部分水素化反応が可能となることを見出した。

第5章では、バナジン酸イオンを骨格に含む固体塩基触媒のVAPを開発し、含窒素ヘテロ環であるピラゾリノン誘導体が合成できることを見出した。従来の均一系塩基を用いたヘテロ環合成法で問題となった反応後の塩基処理が不要となることを示した。

第6章では、HT(ハイドロタルサイト)にRh^{3+}種を担持したRh/HTが、電子不足のオレフィンに対する有機ホウ素試薬の1,4-付加反応に高活性を示すことを見出した。Rh/HT触媒は、HT担体の塩基性とRhとの協奏効果により、シアノ酢酸エステルとフェニルボロン酸とアルデヒドの3成分を原料にするワンポット合成にも有効な固体触媒であること述べた。

以上、固体遷移金属触媒の特徴を活かして、温和な条件で高い選択性を発現するための活性中心を精密に設計し、環境調和型の液相有機反応を実現する新しい固体遷移金属触媒反応系の開発を行なうことができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属を活性中心とする固体金属触媒を開発し、従来の触媒では実現できなかった高い選択性や反応活性を実現した環境調和型の液相反応に関する研究を記述したものである

精密に粒子径を制御したパラジウム（Pd）微粒子を固体表面に高分散させた触媒を調製し、各種の環境調和型反応を行なった。有機塩素化合物の脱塩素化反応では、結晶性無機固体であるハイドロキシアパタイト（HAP）を担体とするPd/HAP触媒が、環境負荷物質であるDDTを温和な条件で完全に水素化分解して無害化できることを明らかにした。同じPd/HAP触媒を用いた含窒素ヘテロ環化合物の選択的水素化反応では、キノリンのピリジン環部分のみを高選択的に水素化するのに成功し、ヘテロ環化学に新しい官能基変換方法を提供できた。アルキン類の選択的部分水素化反応は、従来は触媒活性を制御するために鉛を共存させるなど、環境に負荷をかける合成法が用いられていたが、反応制御剤としてDMSOを添加したPd/SiO_2触媒が本反応に高活性を示すことを見いだし、温和な条件で進行する各種アルキンの*cis* -アルケンへの高選択的部分水素化反応を完成させた。

さらに、今まで均一系反応でしか進行しなかった含窒素ヘテロ環合成反応を、HAPのCaイオンをVイオンに変換したVAP触媒を用いて成功させた。固体触媒を用いることによって反応後の処理過程が大幅に簡略化でき、新規な型となる環境調和型反応を開発した。また、ロジウム(Rh)とハイドロタルサイト(HT)より調製したRh/HT触媒は、HT担体の塩基性とRhとの協奏効果により、電子不足のオレフィンに対する有機ホウ素試薬の1,4-付加反応に高活性を示すことを見いだし、異なる3成分を原料にするワンポット合成に適用可能な固体触媒となること見いだした。

以上、活性中心と結晶性無機固体の協奏的複合化が可能な固体遷移金属触媒の特徴を活かして、温和な条件で高い活性・選択性を発現するための活性中心を精密に設計した触媒を開発し、環境調和型の液相有機反応を実現した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。