

学位論文題名

Application of Solid Base Catalysts in Organic Synthesis

(固体塩基触媒の有機合成への応用)

学位論文内容の要旨

化学工業のプロセスの中には塩基触媒で進行する反応が多くあるが、現在のところカセイソーダ等の均一系(溶液)触媒が用いられている。固体の塩基触媒を用いることができれば、その工業的意義ははかり知れないほど大きいと考えられている。しかしながら、固体塩基触媒の有機反応への応用の研究例が極めて少ないため、各塩基触媒反応に対する固体塩基の触媒作用は明らかにされておらず、塩基触媒反応系のプロセスに固体塩基が適用された例はこれまでほとんどなかった。無数に存在する塩基触媒反応に対する固体塩基の触媒作用を解明することができれば、化学工業のプロセスあるいは実験室における有機合成においても、固体塩基を触媒として適用する際の重要な指針になり、触媒としての応用範囲は格段に広がることが期待される。

本論文は、温和な条件における有機合成の反応例やファインケミカルズ合成において有用と考えられるモデル反応に対する固体塩基の触媒作用を明らかにするために行われたもので、7章から構成されている。各章の内容は次のとおりである。

第1章では、固体塩基の塩基点発現の機構と触媒機能について、既報の研究を概説するとともに本研究に関連した固体塩基の種類や有機反応への応用例を解説した。また、固体塩基を触媒として有機反応へ応用することの有用性を述べ、本論文の目的を明確化した。

第2章においては、固体塩基が触媒として化学工業のプロセスに用いられた数少ない例の一つで、ゴム添加剤合成に用いられている5-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-eneの二重結合異性化に対する種々の固体塩基の触媒作用について検討を行った。この二重結合異性化は固体超強塩基であるNa/NaOH/aluminaを用いて実用化されているが、適切な前処理さえ行えば、一般的な固体塩基であるMgO, CaO, SrO, BaO, KOH/aluminaを用いても定量的にこの反応を進行させることができることを見いだした。また、触媒の塩基強度と塩基量で反応活性の結果を整理できると結論した。

第3章においては、アルデヒドやケトンなどのアルドール縮合において生成する α, β -不飽和カ

ルボニル化合物が起こす逐次的な反応のモデル反応で、反応機構的にマイケル付加に属するクロトン酸メチルの二量化に対する種々の固体塩基の触媒作用について検討を行った。このクロトン酸メチルの二量化において、MgOのみが特異的に活性を示すことを見いだした。また、反応機構的な検討からクロトン酸メチルのアリル位の水素が触媒の塩基点によって引き抜かれ、付随する電子対移動により α -ビニル位の炭素が、もう一方のクロトン酸メチルの β -ビニル位に付加すると結論した。

第4章においては、ニトロメタンの α, β -不飽和カルボニル化合物へのマイケル付加に対する種々の固体塩基の触媒作用について検討を行った。 α, β -不飽和カルボニル化合物としては、クロトン酸メチル、ブテン-2-オン、2-シクロヘキセン-1-オン、クロトンアルデヒドの四種類を用いたが、いずれの場合もKF/aluminaやKOH/aluminaのようなアルカリ担持アルミナ系の固体塩基がよい触媒となることを見いだした。また、第3章と第4章とでは同じマイケル付加ではあるが、活性な触媒の種類は異なる。このことから、反応物に含まれる置換基によって活性な触媒系が異なると結論した。

第5章においては、アルコールのシアノエチル化に対する種々の固体塩基の触媒作用について検討を行った。この反応に対して、アルカリ土類酸化物やアルカリ担持アルミナ系の固体塩基がよい触媒となることを見いだした。また、反応活性の因子を触媒表面上の塩基強度、アルコールの酸性質、反応中間体の立体障害等で整理した。さらに、固体塩基触媒は均一系の塩基触媒と比較しても同程度以上の反応活性を示すことや大気に触れても被毒を受けないことから、アルコールのシアノエチル化に対して固体塩基が実用的な触媒になりうると結論した。

第6章においては、現在、最も有機合成に応用例の多い固体塩基のひとつであるKF/aluminaの表面性質や触媒作用について検討を行った。KF/aluminaを真空中で加熱排気処理すると1-オレフィンの二重結合異性化を促進させることを見いだした。この反応に対する活性は真空排気処理温度への依存性があり、573K以上の温度で真空排気処理すると活性が得られるようになり、最大活性は623K-723K付近で処理すると得られ、823K以上の処理では再び活性を示さなくなることを見いだした。一方、ニトロメタンのマイケル付加に対するKF/aluminaの活性の真空排気処理温度への依存性は、1-オレフィンの二重結合異性化に対するような顕著な温度依存性がないことを見いだした。このことから、KF/aluminaの表面には複数の塩基点が存在し、反応の種類によって活性な塩基点が異なると結論した。

第7章では、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒
副 査 教 授 千 葉 忠 俊
副 査 教 授 奥 原 敏 夫 (地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Application of Solid Base Catalysts in Organic Synthesis

(固体塩基触媒の有機合成への応用)

化学工業のプロセスの中には塩基触媒で進行する反応が多くあるが、多くの場合、カセイソーダ等の均一系（溶液）触媒が用いられている。固体の塩基触媒を用いることができれば、その工業的意義ははかり知れないほど大きい。しかしながら、固体塩基触媒の有機反応への応用の研究例が極めて少ないため、各塩基触媒反応に対する固体塩基の触媒作用は明らかにされておらず、塩基触媒反応系のプロセスに固体塩基が適用された例はこれまでほとんどなかった。無数に存在する塩基触媒反応に対する固体塩基の触媒作用を解明することができれば、化学工業のプロセスのみならず実験室における有機合成においても、固体塩基を触媒として適用する際の重要な指針になり、固体塩基を触媒として用いることの出来る応用範囲が格段に広がることが期待される。

本論文は、温和な条件における有機合成の反応例やファインケミカルズ合成において有用と考えられる種々のモデル反応に対する固体塩基の触媒作用を明らかにすることを目的として行われた研究をまとめたものである。研究の成果は以下のように要約される。

1 固体塩基が触媒として化学工業のプロセスに用いられた数少ない例の一つで、ゴム添加剤合成に用いられている5-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-eneの二重結合異性化は、固体超強塩基であるNa/NaOH/aluminaを用いて実用化されているが、適切な前処理さえ行えば、一般的な固体塩基であるMgO, CaO, SrO, BaO, KOH/aluminaを用いても効率的にこの反応を進行させることができることを明らかにした。また、触媒の反応活性は、固体表面に存在する塩基点の強度と量で決められることを明らかにした。

2 アルデヒドやケトンなどのアルドール縮合において生成する α, β -不飽和カルボニル化合物が起こす逐次的な反応のモデル反応で、反応機構的にマイケル付加に属するクロトン酸メチルの二量化に対する種々の固体塩基の触媒作用について検討を行った結果、

MgOのみが特異的に活性を示すことを見いだした。また、MgO触媒を用いたときの反応機構的な検討から、クロトン酸メチルのアリル位の水素がMgO触媒の塩基点によって引き抜かれ、付随する電子対移動により α -ビニル位の炭素がもう一方のクロトン酸メチルの β -ビニル位に付加することを明らかにした。

3 ニトロメタンの α, β -不飽和カルボニル化合物へのマイケル付加に対する種々の固体塩基の触媒作用について検討を行った結果、 α, β -不飽和カルボニル化合物としては、クロトン酸メチル、ブテン-2-オン、2-シクロヘキセン-1-オン、クロトンアルデヒドの四種類を用いたが、いずれの場合もKF/aluminaやKOH/aluminaのようなアルカリ担持アルミナ系の固体塩基がよい触媒となることを見いだした。また、マイケル付加に区分される反応でも、反応物が持つ官能基の種類により活性な触媒が異なることを見だし、反応活性におよぼす反応物の酸塩基性質と触媒表面塩基性質の影響を明らかにした。

4 アルコールのシアノエチル化に対する種々の固体塩基の触媒作用について検討を行った結果、アルカリ土類酸化物やアルカリ担持アルミナ系の固体塩基がよい触媒となることを見いだした。また、反応活性を決める因子には、触媒表面上の塩基強度や塩基量だけでなく、アルコールの酸性質、反応中間体の立体障害が含まれることを明らかにした。

5 有機合成に応用例の多い固体塩基のひとつであるKF/alumina触媒の表面性質と触媒作用について検討を行った結果、KF/alumina触媒表面には数種類の活性点が存在し、活性点の制御は触媒の加熱処理によって行えることを明らかにした。

これを要するに、著者は、有機合成反応に対する活性な固体塩基触媒についてその触媒作用と表面塩基性との関連に新知見を得たものであり、触媒化学の発展と有機化学工業に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。