

Study on Metal Oxide Supported Palladium Catalyzed Oxidative Reactions using Molecular Oxygen as the Oxidant

張, 振中

<https://doi.org/10.15017/1500499>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 張 振中

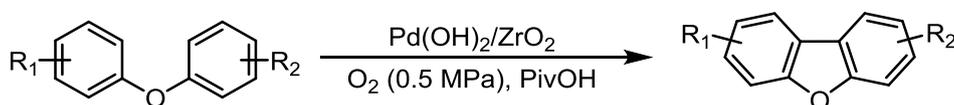
論 文 名 : Study on Metal Oxide Supported Palladium Catalyzed Oxidative Reactions using Molecular Oxygen as the Oxidant
(担持パラジウム触媒を用いた酸素を酸化剤として利用する酸化反応に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

酸化反応は有機化学の基礎反応の一つである。近年、様々な遷移金属を用いた酸化反応の開発が報告されている。例えば、アルコールの酸化、酸化的カップリング反応、ワッカー酸化等である。一般的に、均一系パラジウム触媒はこれらの反応に対して高い触媒活性を示す。しかしながら、触媒の回収・再利用が非常に困難であり、助触媒が必要な場合もある。さらに、多くの反応において、酸化剤として有機化合物や金属塩類等を使用している。酸素分子は安価な酸化剤であるが、これらの酸化反応に十分に広く利用されているわけではない。そこで、本研究では、環境に優しく、回収・再利用可能な固体金属触媒を用い、酸素を酸化剤とした酸化反応を開発することを目的とした。また、現行の石油化学プロセスの改良による省エネルギー化を目指して、基礎化学品の新しい合成方法に関する研究も行った。

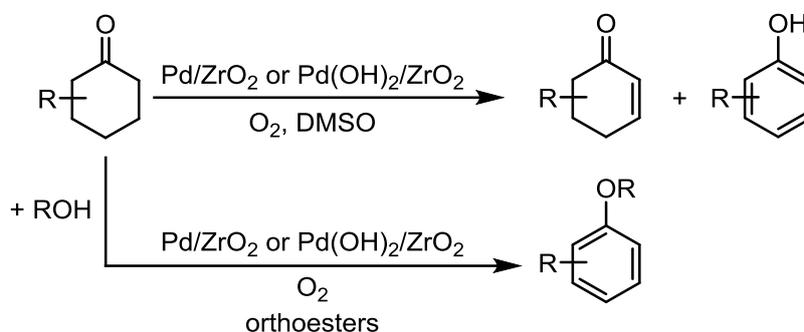
パラジウム触媒で行われる C-C カップリング反応は有機合成において応用の幅が広く大変有用である。しかし、ほとんどが均一系触媒で行われており、不均一系触媒についての研究は少ない。本論文の第二章では、ジフェニルエーテルを原料にして、パラジウムの固体触媒を用いたジベンゾフラン及びその誘導体の合成に関して述べた(Scheme 1)。反応条件や様々な固体触媒の検討を行い、水酸化パラジウムを担持した触媒が本反応に対して高い触媒活性を示すことが分かった。最適反応条件では、80%の収率(GC)でジベンゾフランが得られた。本反応では、電子供与性および電子求引性の、どちらの置換基が導入された化合物でも、良好な結果が得られた。



Scheme 1 Synthesis of dibenzofurans from diphenyl ethers over ZrO_2 supported $Pd(OH)_2$.

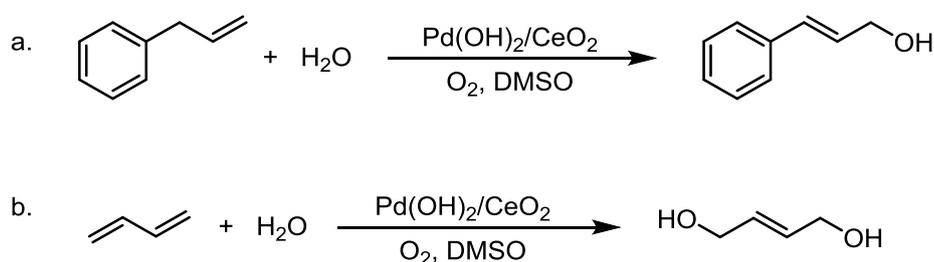
第三章では、固体触媒を用いたシクロヘキサノンから環状エノン類、フェノール類、およびフェニルエーテル類への酸化反応について述べる(Scheme 2)。この反応では同じ基質から色々な生成物を得られるので、選択的酸化を目的とした。固体触媒の $Pd(OH)_2/ZrO_2$ と Pd/ZrO_2 は、それぞれ環状エノンとフェノールの合成に高い触媒活性を示した。環状エノンの選択性は制御が困難であった。しかしながら、4,4-ジメチルシクロヘキサノンを基質とした場合、収率 81%で環状エノンに転換できた。DMSO 溶媒中ではフェノールが最高 99%の収率で得られた。さらに、過剰量のオルトエ

ステルを用いた場合、Pd(OH)₂/ZrO₂ と Pd/ZrO₂ の両方の担持触媒により、優れた収率でフェニルエーテル類が得られた。この反応について、基質の範囲、触媒の再利用実験及びメカニズムに関して検討した。



Scheme 2 Selective oxidation of cyclohexanones to cyclic enones, phenols, and aryl ethers.

第四章では、末端アルケンから直接一級アルコールを合成する反応に関して述べた。末端アルケンから直接一級アルコールを得る反マルコフニコフ型水和は困難な反応とされている。最近、均一系パラジウム触媒による末端アルケンの酸化反応で一級アリルアルコールを得る報告があるが、触媒の再利用が難しく、酸化剤として化学量論量のベンゾキノン類などを必要とするといった問題がある。そこで、今回、申請者は担持パラジウム触媒と酸素を用いて、末端アルケンから直接一級アリルアルコールを得る反応の検討を行った。アリルベンゼンからシンナミルアルコールの合成をモデル反応として検討したところ、Pd(OH)₂/CeO₂が高い触媒活性を示し、収率 65%で目的物が得られた(Scheme 3a)。このとき、不飽和アルデヒドとケトンが副生成物として確認できた。ケトンはワッカー酸化反応で得られた副生成物と考えられるので、アリル位酸化を受けにくいスチレンと1-オクテンを基質とした検討も行った。さらに、工業原料のブタジエンから大スケールで合成される1,4-ブタンジオールに至るルートの鍵となる新反応も検討した。現行の合成ルートでは酸化的なエステル化、還元、加水分解の三段階が必要である。アルコール、水、エステル、カルボン酸の混合物の分離の操作が必要であり、エネルギー的な無駄も大きいとされている。今回の研究ではブタジエンに一段階で酸化的に水酸基を導入して2-ブテン-1,4-ジオールを合成する反応の開発を行った(Scheme 3b)。現段階で31%の収率を達成しているが、本反応はプロセスの省エネルギー化に貢献できる可能性が大きいので、さらなる改良を進めている。



Scheme 3 (a) Transformation of allylarenes to primary allylic alcohols and (b) synthesis of 2-butene-1,4-diol from 1,3-butadiene.