

Development of Monolithic and Porous Polymer Gel Catalyst for Continuous-Flow Synthesis of Fine Chemicals

松本, 光

<https://hdl.handle.net/2324/4475071>

出版情報 : 九州大学, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

(様式2)

氏 名 : 松本 光

論 文 名 : Development of Monolithic and Porous Polymer Gel Catalyst for
Continuous-Flow Synthesis of Fine Chemicals
(ファインケミカルの連続流通合成を指向した
多孔質高分子ゲルモノリス触媒の開発)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

21世紀における急速な科学技術および医療技術の進歩に伴い、高機能化学品であるファインケミカルの需要が急増している。一方で、ファインケミカル製造は、製品重量あたり数倍から数百倍の廃棄物を伴い、これはバルクケミカルのそれに比べ数十倍から数千倍多い。すなわち、持続可能な発展を指向する現代の潮流において、省廃棄物かつ省エネルギーのファインケミカル合成が望まれる。従来のファインケミカル製造において、多様な反応系に適用可能なバッチ合成が採用されてきた。これに対し、近年注目されている技術がフロー合成である。高い伝熱効率、迅速な混合、および精密な反応時間制御に起因して、フロー合成は省廃棄物、安全、かつ自動化されたシステムを与える。さらに、固定化触媒をカラム反応器として用いることで、高効率かつ省エネルギーなシステムとなる。従来の固定化触媒を用いたファインケミカルのフロー合成においては、非孔あるいは多孔質材料の充填カラムが用いられてきた。しかしながら、これらカラム内の流路サイズは不均一であり液流れもまた不均一となる。さらに、粒子形状に応じてカラム内の空隙率が低く制限されるため、フロー操作に対して大きな圧力損失を示し深刻な問題となる。本研究では、サイズの制御された貫通孔をもつ一塊の構造体である多孔質モノリスを担体とし、ファインケミカルの触媒的フロー合成に応用した。さらに高分子ゲルからモノリスの骨格を構築し、固定化された触媒への分子拡散を最大限に向上する多孔質ゲルモノリスを開発した。貫通孔および膨潤したゲル空間という特異な反応場を有するこの材料は、ファインケミカルのフロー合成システムおよび固定化触媒の担体の設計指針を与え、当該領域の発展に貢献する。

第1章では、本研究の背景、意義、および概略を述べた。

第2章では、水系溶媒中でのフローSuzuki-Miyaura クロスカップリングを達成する固定化触媒としてハイドロゲルモノリスを開発した。このクロスカップリング反応は、種々の医薬品、化粧品、および香料の合成ルートで多用される重要な触媒反応である。配位子として三級アミンおよび金属触媒として Pd をゲルへ固定化した。貫通孔および高い空隙率のため、このゲルはろ過膜に匹敵する高い透過性を示した。他の無機多孔質膜あるいは微粒子上の Pd と異なり、Pd 担持多孔質ゲルのカラムは、有意に高い触媒回転数を示し、Pd 触媒は全く漏出しなかった。さらに、ゲルの架橋度は固定された Pd の触媒回転速度に影響し、ゲル内の分子拡散速度の差を反映していた。以上より、金属触媒をゲル内に固定することで、触媒部位への十分な拡散性および触媒の漏出の抑制が同時に達成され、フロー系における固定化触媒の生産性を向上できることを明らかにした。

第3章では、有機溶媒中で膨潤するオルガノゲルモノリスの調製および架橋空間内で高活性な金属錯体を形成するための設計指針を探索した。金属触媒反応においては、配位不飽和な金属中心を形成するための配位子設計が、高活性な金属錯体を与えるために重要となる。配位子としてホスフィンに着目し、これを架橋度の異なるオルガノゲルモノリスに導入することで、金属に対する配位挙動を制御した。導入されたホスフィンは、ゲルの架橋度に応じて導入される環境に差が生じ、これがPd触媒に対して異なる配位挙動を与えることを見出した。ゲルの不均一な架橋空間において、ホスフィンが過剰に配位しない“Site-isolated”な空間を形成するには、架橋度の精密な調節が重要であった。実際、不活性な塩化アリアルを含む Suzuki-Miyaura クロスカップリング（バッチ型）において、ゲルモノリスに固定されたホスフィン-Pd 錯体は、配位不飽和種の存在率に応じた触媒活性を示した。以上より、ゲルの架橋空間という特異な反応場において、高活性な金属錯体を選択的に与える設計指針を得た。

第4章では、有機系溶媒中でのフローSuzuki-Miyaura クロスカップリングを達成する固定化触媒としてオルガノゲルモノリスを開発した。ファインケミカル合成においては、有機溶媒に不溶な無機塩の使用/形成をしばしば伴う。この反応をフロー型に転換するため、有機/水溶媒を同時に流通可能な大きい孔および空隙率をもつオルガノゲルを開発した。共重合によりホスフィン配位子を導入し、触媒としてPdを固定した。二相分離した反応溶液は、ゲルのマクロ孔内で十分に拡散され、円滑にフロークロスカップリングを進行した。フロー型における触媒回転速度は、バッチ型におけるそれより高く、フロー操作により効率化された迅速な物質移動を強調している。さらに、固定されたPdの触媒寿命はゲルの架橋度に大きく影響されることを見出した。以上より、物質移動が大きく制限された反応系におけるフロー型の優位性および高寿命な固定化金属触媒を与えるオルガノゲルの設計指針を得た。

第5章では、本論の総括および今後の展望を述べた。

(1992 文字)