

窒化ガリウム基板を用いた固定型遷移金属触媒の開発

育成研究：JSTイノベーションプラザ・サテライト徳島 平成19年度採択課題
「窒化ガリウム基板を用いた固定型遷移金属触媒の開発」

代表研究者：阿南工業高等専門学校 地域連携・テクノセンター
日亜化学寄附講座 特別研究教授 塚本史郎



■ 研究概要

パラジウムなどの遷移金属触媒を用いるクロスカップリング反応は、医薬品、電子材料、高分子など様々な分野の有機合成化学における最も重要な炭素-炭素結合形成反応のひとつです。一般に実施されている均一系触媒プロセスは、様々な高効率の触媒システムが開発され非常に強力な手法である一方で、触媒の遷移金属が高価であること、反応後の生成物との分離が困難または精製にコストがかかることなどから、もし再利用可能な不均一系触媒が開発できれば、特にプロセス化学において大きなメリットとなります。現在、不均一系 Pd 触媒としては高分子担持型触媒が市販されていますが、熱や溶媒に耐性がないという課題を抱えています。プロトタイプである開発済みのガリウム砒素基板触媒では、上記の再利用回数、プロセス操作性などの問題は解決されています。しかし、砒素を含んでおり、工業化に適していません。そこで、毒性が無く、取り扱いの容易な窒化ガリウム基板に硫黄終端して、ガリウム砒素基板と同様な（もしくは、それ以上の）特長を有する固定化触媒（GaN-S-Pd 触媒）を開発しました。

■ 研究内容、研究成果

この GaN-S-Pd 触媒（図1）の性能を代表的なクロスカップリング反応である溝呂木-Heck 反応、鈴木-宮浦反応、菌頭反応で評価した結果、従来の高分子担持型 Pd 触媒よりも耐熱性が高い、繰り返し利用が可能である、特にマイクロ波合成に適し、高い触媒活性を示す、などの利点が見出されました。鈴木-宮浦反応では30回使用しても活性が維持されました（図2）。オイルバスで加熱する従来法よりもマイクロ波照射により短時間で反応が進行しますが、プロトタイプのガリウム砒素基板では、マイクロ波をかけると粉碎して使用不可能であったことに対して、GaN-S-Pd 触媒は使用可能な上に、低いマイクロ波出力で反応を進行できる省エネ触媒であることもわかりました。すなわち、従来の Pd/C 触媒と比較して、低いマイクロ波出力で設定温度に到達する現象を確認、同じマイクロ波エネルギー照射条件下で GaN-S-Pd 触媒のより高い反応変換率を確認することに成功しました。また、酸化・還元反応にも適用でき、従来法とは異なる生成物がより温和な反応条件下で得られるなどのユニークな性質が確認しました。さらに、GaN-S-Pd 触媒は、酸化反応や還元反応にも適用可能です。第2級アルコールはケトンへ、ベンジルアルコールはアルデヒドを経てカルボン酸へとそれぞれ定量的に酸化されます（表1）。還元反応では、Pd/C 触媒を用いるよりも温和な条件で異なる生成物が得られるほか、ニトロ基の還元では少なくとも10回再利用可能であることが確認しました。フェニルアセチレンを基質とした場合、Lindlar 触媒では定量的にエチルベンゼンに還元されるのに対し、GaN-S-Pd 触媒ではスチレンが93%の収率で得られました（表2）。

GaN-S-Pd 触媒の特長

- ・マイクロ波照射反応で高活性、反応時間短縮、省エネ効果
- ・鈴木-宮浦反応、溝呂木-Heck 反応などのクロスカップリング反応及び酸化還元反応に適用可
- ・触媒の再利用（リサイクル）可能（鈴木-宮浦反応で30回以上リサイクル可を確認済み）
- ・既存触媒とは異なる反応性
- ・半導体基板のため熱に安定、取扱いが簡便
- ・生成物への Pd 混入を抑制

特許

- ・「固定型遷移金属触媒及びその製造方法並びにその使用方法」 特願2009-1641

■ 今後の展開、将来の展望

現在、GaN-S-Pd 触媒反応の反応条件の最適化、適用反応のさらなる拡大を目指して研究が継続しています。また、上記の特長を活用し、迅速かつ経済的な化合物ライブラリーの構築にも、すでに実績をあげています。シグマアルドリッチジャパン株式会社のホームページで紹介され、依頼があれば、シオノギファーマケミカル株式会社（旧 日亜薬品工業株式会社）を通じて、ライブラリー合成、販売できる環境は整っています。さらに、GaN-S-Pd 半導体基板そのものも、限定数ではありますが、シグマアルドリッチジャパン株式会社を通じて、サンプル提供を開始しています。

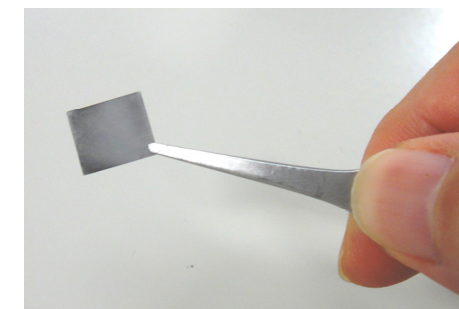


図1 GaN-S-Pd 半導体基板触媒

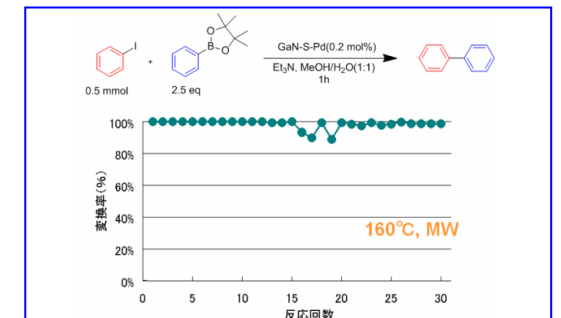


図2 鈴木-宮浦反応での繰り返し使用

Substrate	product	time	result
		4hr	100% ^{##}
		4hr	100% ^{##}
		4hr	100%(18:82) ^{##}
		4hr	46% [#]

[#] determined by HPLC ^{##} determined by NMR

表1 酸化反応への適用

Pd catalyst(mol%),time	(conv.%)	(conv.%)	(conv.%)
GaN-S-Pd(0.2mol%),2h	0.0	93.0	0.0
Lindlar catalyst(0.2mol%),8h	14.1	4.0	81.9
Pd/C(0.2mol%),5h	0.0	7.08	92.3
Pd(OAc) ₂ (0.2mol%),2h	0.1	14.6	85.3
Pd(OAc) ₂ (0.2mol%),1h PhSPn添加	0.6	68.0	31.5

表2 還元反応への適用

■ 研究体制

◆ 代表研究者

阿南工業高等専門学校 地域連携・テクノセンター 日亜化学寄附講座 特別研究教授 塚本史郎

◆ 研究者

小西智也（阿南工業高等専門学校）、西脇永敏（阿南工業高等専門学校）、平山基（阿南工業高等専門学校）、植田有紀子（阿南工業高等専門学校）、杉岡智教（シオノギファーマケミカル株式会社）、近藤竜二（シオノギファーマケミカル株式会社）、西本遼右（シオノギファーマケミカル株式会社）、下田正彦（物質・材料研究機構）、吉川英樹（物質・材料研究機構）、高橋正光（日本原子力研究開発機構）、藤川誠司（日本原子力研究開発機構）、石井晃（鳥取大学）、横山真美（鳥取大学）、小田泰丈（鳥取大学）

◆ 共同研究機関

シオノギファーマケミカル株式会社（旧 日亜薬品工業株式会社）、物質・材料研究機構、日本原子力研究開発機構、鳥取大学

■ 研究期間

平成20年4月 ～ 平成23年3月