

分子・物質合成領域における支援成果

Pd/USYゼオライトを触媒とした高選択的かつ高効率のC-C結合生成反応の開発

A鳥取大学, b分子科学研究所

奥村 和^a, 大崎 隆典^a, 櫻井英博^b

【研究目的】 おわん型共役化合物である「バックキーボウル」は六員環と五員環からなる化合物である。その特異な分子構造から機能性材料への応用に期待が高まっている。骨格の合成段階において、均一系Pd触媒が用いられるが、その際に配位子や大量の四級アンモニウム塩を使用する必要がある。そこで触媒調製と後処理が容易なゼオライト担持高分散パラジウム(Pd/USY)を触媒とした簡便な合成法の開発を目的とした。

【成果】 まず反応条件の最適化を行った。触媒量 1 mol%において異なる溶媒と塩基を用い、反応を行った。その結果、溶媒としてDMSO、塩基としてK₃PO₄が最適であった。このときの収率は均一系Pd触媒で行った場合(49%)を上回った。さらに触媒量を10mol%にすると、収率は57%に達した。他の担体と比較したところ、Pd/Cの収率は42%であり、代表的な不均一系触媒であるPd/Cよりも高活性であった。さらに再利用性の検討をおこなった。Pd/USYの場合では初期の収率を保ったまま、10回再利用することができた。その一方で、Pd/Cの場合では再利用4回目で失活した。以上の成果から、Pd/USYは、1) 四級アンモニウム塩が不要、2) 均一系および一般的な不均一系Pd触媒の触媒活性を上回り、3) 再利用性に優れる触媒であることがわかった。

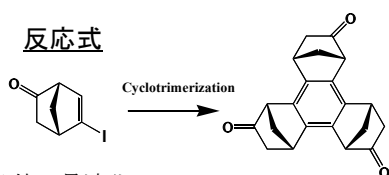


Table 反応条件の最適化.

Entry	Solvent	Base	Conv. /%	Trimer yield /%	Dimer yield /%
1	DMAc	NaOAc	100	9.0	0.8
2	Dioxane	NaOAc	30.7	0.0	0.0
3	DMF	NaOAc	100	9.8	0.0
4	Mesitylene	NaOAc	34.0	0.0	0.0
5	NMP	NaOAc	100	18.5	3.9
6	o-xylene	NaOAc	36.0	0.1	10.2
7	CPME	NaOAc	0.0	0.0	0.0
8	DMSO	NaOAc	100	10.5	1.0
9	DMSO	Cs ₂ CO ₃	99.5	10.1	0.4
10	DMSO	K ₂ CO ₃	98.2	15.1	0.0
11	DMSO	K ₃ PO ₄	98.1	23.3	0.0
12	DMSO	K ₃ PO ₄	100	57.3	0.0

a) r.t-140 °C; 6%H₂/Ar bubbling, 140 °C, 24 h; under Ar .
 b) Entry 1-11; Pd 1.0 mol%, Entry 12 ; Pd 10 mol% .

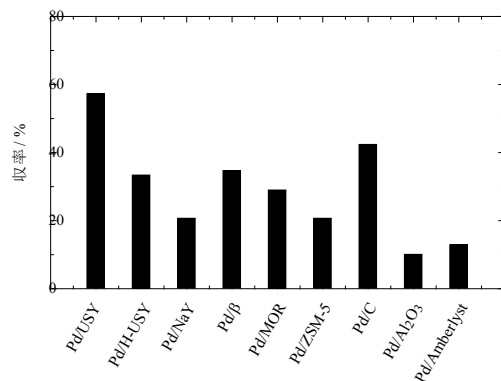


Figure 1 各担体の触媒活性.

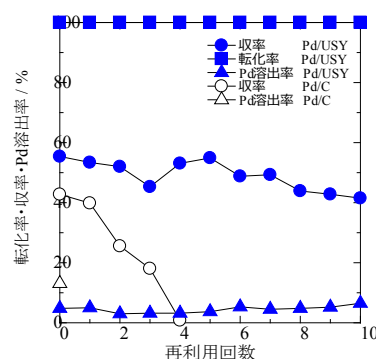


Figure 2 Pd/CおよびPd/USY触媒における繰り返し反応結果.