

Title	ヒドロペルオキシド法の新しい工業的展開に関する研究
Author(s)	伊藤, 健
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/35874
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

【26】

氏名・(本籍)	伊藤 健
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 7836 号
学位授与の日付	昭和 62 年 7 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	ヒドロペルオキシド法の新しい工業的展開に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 松田 治和 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 大城 芳樹 教授 笠井 暢民

論文内容の要旨

本論文はヒドロペルオキシド法をフェノール誘導体および多価フェノールに展開させる際に生じる諸問題に関して、アルキル化、酸化、分解、精製等の工程別に詳細に解析・検討し、*m*-、*p*-クレゾール、レゾルシノール、ハイドロキノン、フロログルシノール、 β -ナフトールなどの芳香族水酸化物のほか、脂肪酸としてセバシン酸の合成に応用展開し、さらに一部の誘導品の合成も含めてそれぞれ工業的プロセスとして確立させるに至る研究結果をまとめたものである。

第 1 章では、ヒドロペルオキシド法によるクレゾール合成の検討の結果、アルキル化工程での異性体生成、酸化工程での副生成物、分解工程での樹脂状物質生成などへの対応法に優れた成果を挙げ、さらに、*m*-、*p*-クレゾールの分離・精製法として尿素アダクト法が有用なことを明らかにしている。

第 2 章では、レゾルシノール、ハイドロキノンへの展開においては二段の酸化が必要となり、かつ高濃度系で反応させるため、多種多様になる副生成物の制御法について検討し、反応系が気・液・固体・乳化系と複雑になるにもかかわらず、満足すべき合成条件を確立している。

第 3 章では、フロログルシノールへの展開に際しては三段の酸化が必要となり、ヒドロペルオキシドが熱に不安定であるためレゾルシノールより一層複雑な系となるが、特に酸化工程の条件設定を詳細に検討することにより、高収率でフロログルシノールを合成できることを明らかにしている。

第 4 章では、 β -ナフトールの合成に関してアルキル化の触媒として $AlCl_3$ を採用し、副生する α -ナフトールとの分離には、選択的溶媒を用いる再結晶法が有利なことを明らかにしている。

第 5 章では、ヒドロペルオキシド法を橋頭位炭素をもつデカリンに応用し、本法がセバシン酸の新しい工業的合成法となることを明らかにしている。

第6章では、クレゾール、レゾルシノールの誘導体の新しい合成法について述べ、特にBF₃系触媒を用いることにより選択的にm-クレゾールがアルキル化され、チモールが高収率で合成できることを明らかにしている。

第7章は、以上の成果の要約である。

論文の審査結果の要旨

芳香族水酸化物は有機合成化学における基幹原料として重要な一連の化合物である。そのうちフェノールの合成法に関してはヒドロペルオキシド法が工業的に主流となっているが、クレゾール、レゾルシノールなどのフェノール誘導体に本法を応用するには極めて困難な課題が多くある。それは本法の基本反応が三級炭素の酸化・分解にあるため、誘導体や多価フェノールに対しては副反応が多く、かつ異性体が生成すること、副生成物の分離精製が困難となるなどの理由によるものである。

本論文はこのような技術的諸問題について詳細な検討を続け、アルキル化、酸化、分解、精製等の各工程についてそれぞれ独創的な数々の新手法を試み、ヒドロペルオキシド法を応用する一連の重要な中間体合成法の確立を目指した研究の成果をまとめたものである。

その結果、工業的に極めて需要の多いm-, p-クレゾールの合成法をヒドロペルオキシド法によって確立したのをはじめ、ハイドロキノン、フロログルシノールさらにはβ-ナフトールの合成にまで本法の応用を展開させ、さらにセバシン酸、チモールの合成にも成功するなど数々の重要な化合物を容易に生産することに成功している。

以上のように本論文は有機合成化学の発展の上に学術的、工学的に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。