



Title	Studies on Development of Catalytic Oxidation Systems Based on Vanadium Redox Properties
Author(s)	菊蔭, 孝太郎
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57506
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【65】	
氏 名	菊 鷹 孝 太 郎 きく しま こう たろう
博士の専攻分野の名称	博 士（工 学）
学 位 記 番 号	第 2 3 7 8 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 22 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Development of Catalytic Oxidation Systems Based on Vanadium Redox Properties (バナジウムのレドックス能に基づく触媒的酸化システムの開発に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 平尾 俊一 (副査) 教 授 桑畑 進 教 授 井上 豪 教 授 大島 巧 教 授 林 高史 教 授 今中 信人 教 授 宇山 浩 教 授 町田 憲一 教 授 安藤 陽一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、バナジウムのレドックス能に基づく触媒的酸化反応システムの開発に関する研究について述べたものであり、緒言、本論4章および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的と意義、および研究の概略について述べた。前周期遷移金属バナジウムの合成化学的特徴およびこれを利用した酸化的分子変換法の例を示した。また、生物学的特徴、特に臭素化酵素であるバナジウムプロモペルオキシダーゼについて紹介した。さらに、オキシ金属によるハロゲン化物イオンの酸化の例にも言及し、バナジウムおよび酸素による触媒的臭素化反応の可能性を示した。

第一章では、環境調和型臭素化反応を指向した、バナジウム触媒－臭化物塩－ブレンステッド酸－酸素システムによる酸化的臭素化反応について述べた。安価かつ入手容易でリガンドフリーなバナジン酸アンモニウムを触媒として用い、取り扱いが容易な臭化物塩およびブレンステッド酸を共存させることにより、酸素を末端酸化剤とした触媒的臭素化反応が進行することを見出した。芳香族化合物、アルケンおよびアルキンの臭素化に対して有効であり、対応する臭素化物が高収率で得られた。また、触媒量の減量およびグラムスケール反応に適応できることを見出し、その汎用性を明らかにした。詳細な反応機構は明らかではないが、臭素化反応の立体選択性などから、臭化物イオンが酸化されて生成した臭素カチオン様活性種が反応中間体である可能性を示した。本臭素化反応は、ブロミンや強い酸化剤を必要とせず、環境調和を配慮した手法の一つであると位置づけられる。

第二章では、酸化的臭素化反応のさらなる改良を目的とし、バナジウム触媒－臭化物塩－ルイス酸－酸素システムによる臭素化反応について述べた。ルイス酸として塩化アルミニウムを用いたところ、効率的に臭素化反応が進行することを見出した。塩化アルミニウムを用いることにより、臭化物イオンの酸化が促進されていると考えられる。ブレンステッド酸を用いた場合と比べて、収率の向上および添加物の減量に成功した。

第三章では、バナジウム触媒および分子状酸素を用いた臭化アルミニウム存在下における臭素化反応について述べ、効率的に臭素化が進行することを明らかにした。本臭素化において、臭化アルミニウムは臭素源およびル

イス酸の両方の機能を兼ねていると考えられる。また、バナジウムVNMRによる反応追跡について検討を行い、本酸化的臭素化反応はバナジウムのレドックスが関与していることを示した。

第四章では、上述の触媒的臭素化反応を応用した酸化的芳香族化について述べた。2-シクロヘキセノン誘導体に対し、酸化的臭素化反応条件下で反応させたところ、触媒的な脱水素酸化反応が進行し、フェノール誘導体が高収率で得られることを示した。本反応は、酸化的臭素化反応システムを有効に活用した反応例の一つであると位置づけられる。

総括では、以上の研究結果をまとめ、得られた成果とその意義について述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、バナジウムのレドックス能に基づく触媒的酸化反応システムの開発に関する研究の成果について述べたものである。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 安価かつ入手容易でリガンドフリーなバナジン酸アンモニウムを触媒として用い、取り扱いが容易な臭化物塩およびプレンステッド酸を共存させることにより、酸素を末端酸化剤とした触媒的臭素化反応が進行することを見出した。芳香族化合物、アルケンおよびアルキンの臭素化に対して有効であり、対応する臭素化物が高収率で得られることを明らかにしている。詳細な反応機構は明らかではないが、臭素化反応の立体選択性などから、臭化物イオンが酸化されて生成した臭素カチオン様活性種が反応中間体である可能性を提案している。
- (2) バナジウム触媒-臭化物塩-ルイス酸-酸素システムによる臭素化反応に成功した。ルイス酸として塩化アルミニウムを用いたところ、効率的に臭素化反応が進行することを見出した。プレンステッド酸を用いた場合と比べて、収率の向上および添加物の減量に成功した。
- (3) バナジウム触媒-臭化アルミニウム-分子状酸素システムを用いることにより、効率的に臭素化が進行することを明らかにした。本臭素化において、臭化アルミニウムは臭素源およびルイス酸の両方の機能を兼ねていることを提案している。また、バナジウム VNMR による反応追跡について検討を行い、本酸化的臭素化反応はバナジウムのレドックスが関与していることを見出した。
- (4) 2-シクロヘキセノン誘導体に対し、酸化的臭素化反応条件下で反応させたところ、触媒的脱水素酸化反応が進行し、フェノール誘導体が高収率で得られることを見出した。本反応は、酸化的臭素化反応システムを有効に活用した反応例の一つであると位置づけられる。

以上のように、本論文はバナジウムのレドックス能に基づく触媒的酸化反応システムの開発に関する研究が述べられている。本研究では、バナジウム触媒-臭化物塩-酸-分子状酸素システムを用いた触媒的臭素化反応および触媒的酸化反応に成功しており、プロミンや強い酸化剤を必要としない環境調和を配慮した手法の一つであると位置づけられる。これらの成果は、バナジウムを用いた新たな触媒反応の開発に貢献するものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。