

| | |
|--------------|---|
| Title | Development of Homogeneous Catalysis for Practical Synthesis of Indigo and Glycolic Acid |
| Author(s) | 山本, 喜博 |
| Citation | 大阪大学, 2012, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/59092 |
| 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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【75】

| | |
|------------|--|
| 氏名 | やまもと よしひろ 山本喜博 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 第 25260 号 |
| 学位授与年月日 | 平成24年3月22日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻 |
| 学位論文名 | Development of Homogeneous Catalysis for Practical Synthesis of Indigo and Glycolic Acid (インジゴ及びグリコール酸の実用的合成用均一系触媒の開発) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 真島 和志 (副査) 教授 戸部 義人 教授 實川浩一郎 |

論文内容の要旨

優れた触媒の開発は、有機合成化学における重要な研究テーマであり、特に、化学品を高効率かつ高選択的に合成する触媒反応の開発は、化学工業において最も重要な研究ターゲットとなっている。

第一章において、化学品製造の新規プロセスについて国内で工業化された最近の事例を概説し、その中での触媒技

術の重要性を示すと共に、本論文の目的を明示し、第二章から第四章において本申請者の得た研究内容の概略を示した。

第二章では、モリブデン系触媒の存在下にインドールの3位での選択的酸化反応を伴う酸化二量化反応が進行することにより、新規で高効率なインジゴの一段製造法を開発した。嵩高いアルコール類溶媒、カルボン酸又はシラノール類添加剤を系統的に検討し、有機ヒドロペルオキシド酸化剤の存在下にインドール基準で80%以上の収率を達成した。生成したインジゴは反応液から晶析させることにより高純度のインジゴを単離できることを明らかにした。

第三章では、グリオキサールの水溶液からのグリコール酸水溶液の直接製造法を開発した。触媒等の促進剤を使用せずともグリコール酸水溶液が得られることを見出し、この場合のグリコール酸の収率は70%程度であった。更には、触媒として乾燥水酸化アルミニウムゲルを触媒として使用することによりグリコール酸の収率を飛躍的に向上(>95%)させ、工業的に適用可能なグリコール酸製造法を確立した。

第四章では、グリオキサールの水溶液からのグリコール酸水溶液の直接製造法の反応機構を理論計算により解明した。可能性のある2つの機構(脱水反応機構及び1, 2-水素移動機構)について密度汎関数法計算を実施して検討した結果、ルイス酸(A1(I I I))とブレンステッド酸(H⁺)の両者により活性化(プロトン化されたルイス酸による活性化)された1, 2-水素移動機構によって反応が進行する事を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

山本喜博氏は、重要な化成品を環境負荷が少なく経済性に優れた触媒反応により合成することは、学術的に重要なばかりでなく、化学工業においても重要であるという視点から、近年国内で工業化された化学品製造プロセスの研究事例を第一章において概観し、本論文の学術的意義を示した。

山本氏の最初の研究成果は、有機ヒドロペルオキシド酸化剤の存在下にモリブデン系触媒を用いることにより、インドールの3位の選択的酸化反応によるインジゴの一段合成反応に成功したことである。この合成法により、インドール基準で80%以上の収率でインジゴを合成出来ることを示した(第一章)。次に、山本氏は、グリオキサールの水溶液からのグリコール酸水溶液の直接合成法の研究を進め、乾燥水酸化アルミニウムゲルを触媒として用いることにより、グリコール酸の収率を大幅に向上させ、>95%の収率を達成し、工業的に適用可能なグリコール酸合成反応を見いだした(第三章)。さらに、山本氏は、新規に開発したグリオキサール水溶液からグリコール酸水溶液への直接合成法の反応機構を理論計算の手法で解明した。具体的には、可能な2つの機構(脱水反応機構および1, 2-水素移動機構)について密度汎関数法計算を実施した。その結果、ルイス酸である3価のアルミニウムとブレンステッド酸(H⁺)の両者により活性化(プロトン化されたルイス酸による活性化)されたグリオキサールの1, 2-水素移動機構によって反応が進行する事を明らかにした(第四章)。

これらの結果は、有機合成反応の研究として独創性に優れているばかりでなく、化学工業への貢献も大きいことから、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認められる。