



Title	Studies on Transesterification of Acrylates and Methacrylates with Diols Using Zinc Catalyst Systems
Author(s)	Kato, Taito
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/89644
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (加 藤 泰 斗)	
論文題名	Studies on Transesterification of Acrylates and Methacrylates with Diols Using Zinc Catalyst Systems (亜鉛触媒系による(メタ)アクリレートとジオールのトランスエステル化反応に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、アルコキシドにより架橋された亜鉛四核錯体と2座キレート配位子を組み合わせた触媒系による(メタ)アクリル酸エステルとジオールのエステル交換反応に関する研究成果をまとめたものである。</p> <p>第一章において、本博士論文の研究背景をまとめた。化学工業に対する社会的要請として、循環型社会の実現に向けて製造にかかる廃棄物やエネルギーの低減が強く求められている。この課題を解決する方法の一つが優れた触媒を開発することであり、例えば複雑な構造体であるファインケミカル製品に多く含まれる重要な構造部位の一つとして挙げられるエステル基を高収率で合成する触媒系が開発されてきた。近年では、分子触媒を固体担体上に担持することで均一系触媒と固体触媒の両方の特徴を併せ持つ固定化触媒の研究が活発になっており、その展開として、ファインケミカル製品の連続生産方式への応用が精力的に検討され始めている。このような背景のもと、本申請者は、第一遷移金属錯体と2座キレート配位子から成る触媒系がエステル交換反応の触媒活性種となる点に着目し、均一系・不均一系の両側面に立ち、優れた固定化触媒の開発に向けて研究を実施した。</p> <p>第二章では、アルコキシド架橋亜鉛四核キューバン型錯体とビピリジン配位子からなる触媒系が、(メタ)アクリル酸メチルとジオールのエステル交換反応に対して高い活性を示すことを見出した。また、詳細な速度論解析により算出した速度論パラメーターから平衡状態を正確に予測し、実用化の観点からも有用な、ジオールの一方のヒドロキシ基のみがエステル化されたモノエステル体を最も効率的に生成する反応条件を特定した。さらに触媒反応のDFT計算を行うことで、系中で発生する単核錯体が活性種として作用する触媒反応機構を推定した。</p> <p>第三章では、ビピリジンを含むメソポーラス有機シリカを用いて、固体担体表面上のビピリジン配位子に亜鉛錯体を固定化し、アクリル酸メチルと1,4-ブタンジオールのエステル交換反応の優れた不均一系触媒を開発した。また、触媒有効係数の算出により担持された錯体が効率的に作用する最適な粒子径範囲を求めた。さらに、固定床に亜鉛四核錯体とメソポーラス有機シリカから成る固定化触媒を充填した反応装置を用いて、触媒種の溶出を抑制しつつ高い触媒活性を維持し、エステルの連続生産に成功した。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (加 藤 泰 斗)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	宮 坂 博
	副 査	教 授	水 垣 共 雄
	副 査	教 授	久 木 一 朗
	副 査	准 教 授	劔 隼 人
	副 査	特 任 教 授	真 島 和 志 (大阪大学大学院薬学研究科)

論文審査の結果の要旨

本博士論文には、亜鉛四核錯体と2座キレート配位子の触媒系による(メタ)アクリル酸エステルとジオールのエステル交換反応に関する研究がまとめられており、学術的にも興味深い触媒活性種や反応機構の解明から実用化に向けた連続生産方式への応用までが包括的に述べられている。有機化合物に最も多く含まれる部分構造の一つであるエステル基を高効率で合成するための触媒的エステル交換反応の連続プロセス開発において、多核錯体が二座配位子によって真の触媒活性種へと構造変化する点に着目し、二座配位子を固体担体上に含むメソポーラス有機シリカを用いて多核錯体を固定化することで触媒分離を必要としない固定化触媒の開発へと展開した点は、学術的にも実学への応用の観点からも独創性に優れており、高く評価できる。

加藤君は、第一章においてエステル交換反応およびエステル化反応に焦点を当てて(1)均一系(2)不均一系(3)連続的フロー法における触媒反応に分類して概観し、本学位論文の研究背景をまとめている。

第二章では、アルコキシド架橋亜鉛四核錯体とビピリジン配位子からなる触媒系を用いた(メタ)アクリル酸メチルとジオールのエステル交換反応に関して記載されている。エステル交換反応の詳細な速度論解析により速度定数などの各パラメーターが明らかにされており、その結果、実用化の観点からも有用なヒドロキシ基が残されたモノエステル体が最も効率よく得られる反応条件を明らかにした点は高く評価できる。さらに、DFT計算と組み合わせることで本反応の触媒活性種がビピリジン配位子によって切り出された単核亜鉛錯体であることを明らかにしており、学術的にも優れた内容である。

第三章では、連続生産方式への応用にも耐えうる、担体上の配位子に固定化した亜鉛触媒の開発とジオールのモノエステル化反応への応用について述べられている。均一系触媒と様々な固体担体の組み合わせから、狙いとする反応に最適な固体担体を見出したことに加えて、多孔性固体触媒の内部空間が有効に使われる適切な粒子径が算出され、実際に高い触媒活性を示すことが見出されている。さらに、フロー式の連続反応装置へと固定化触媒を用いることで、触媒活性を損なうことなく、連続的かつ効率的にエステル交換反応物を合成することに成功している。

第二章で見出した触媒活性種に関する知見を活かし、第三章にて優れた固定化触媒の開発に至った本博士論文の一連の研究成果は、化学産業における実用化の観点からも非常に注目されており、当該分野の更なる発展に対し波及効果の大きな内容である。均一系および不均一系の触媒化学分野の発展に貢献する優れた成果であり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。