

氏名	丑 靖 宇
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第2806号
学位授与の日付	平成16年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on Oxidation of Alcohols in <i>N</i> -Oxyl-immobilized Silica Gel/ Aqueous NaOCl Disperse Systems (<i>N</i> -オキシル固定化シリカゲル/次亜塩素酸ナトリウム水溶液分散系におけるアルコールの酸化に関する研究)
論文審査委員	教授 田中秀雄 教授 宇根山健治 教授 酒井貴志

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

アルコールの酸化は有機合成における基本的かつ重要な反応であり、多くの重金属や有機酸化剤あるいは多種多様な酸化法が報告されている。しかし、環境にやさしい化学“Green Chemistry”の展開が求められる中で、環境負荷の小さい酸化法の開発に向けて活発な研究が続けられている。今日、汎用されるアルコールの酸化法の一つに Anelli らの触媒的酸化が挙げられる。触媒量の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル及びその誘導体 (*N*-オキシル) 存在下、臭化物塩と NaHCO₃ を含む水溶液と塩化メチレンからなる二相系で NaOCl を作用させるもので、穏和な条件下高選択的なアルコールの酸化が進行する。しかし、本反応は環境負荷の大きい塩化メチレン等の有機溶媒が用いられるので、実用化には多くの問題を残している。

本論文は、この問題を解決するための“有機溶媒を用いない新しい反応媒体”としてシリカゲル/水分散系を創案し、この分散系でのアルコールの酸化について検討した結果が記されている。即ち、著者は大きな表面積を有し効果的に有機化合物を吸着できるシリカゲルに着目し、基質を吸着・担持したシリカゲルを NaOCl 水溶液に分散して反応を行う新しいアルコールの酸化法を開発している。

まず、基質と触媒量の *N*-オキシルとをシリカゲルに吸着し、NaOCl 水溶液に分散して反応を行ったところ、アルコールの酸化が進行し、相当するケトンあるいはアルデヒドを高収率で与えることが分かった。本反応は、従来の Anelli らの触媒的酸化とは異なり、臭化物塩や NaHCO₃ がなくても進行することを見出し、シリカゲル/液界面で生成する HOCl が酸化剤として働く反応機構を提案した。

つぎに、*N*-オキシルを化学的に固定化したシリカゲルを調製し、これを分散相に用いるシリカゲル/水分散系でのアルコールの酸化について検討した。基質を *N*-オキシル固定化シリカゲル上に吸着・担持し、NaOCl 水溶液中に分散して反応を行ったところ、アルコールの酸化が効率よく進行した。反応後ろ過によりシリカゲルを分取、アセトンで洗浄、洗液を濃縮する簡便な操作で相当するケトンあるいはアルデヒドを高収率で得た。また、回収した *N*-オキシル固定化シリカゲルは繰り返し再利用できることを明らかにしている。

さらに、自動合成への応用展開を念頭に、カラムフローシステムについても検討している。即ち、*N*-オキシル固定化シリカゲルをカラムに充填、これにアルコールを担持し、つづいて NaOCl 水溶液を繰り返し通した後、アセトンでカラムを洗い、洗液を濃縮することにより、目的物のカルボニル化合物を高収率で得た。また、カラムを繰り返しアルコールの酸化に用いることにも成功しており、廃棄物のないクロードシステムへの展開の可能性を示唆している。

論文審査結果の要旨

本論文は、有機合成に於ける基本的且つ重要な反応であるアルコールの酸化について研究を行ったもので、シリカゲルを水中に分散した新しい反応媒体の開発について述べている。まず、アルコールと触媒量の 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル誘導体 (*N*-オキシル) をシリカゲルに吸着・担持し、これを NaOCl 水溶液中に分散して反応を行うことにより、相当するケトン、アルデヒドあるいはカルボン酸を得ている。本シリカゲル/水分散系の反応は環境負荷の大きい有機溶媒を用いず、従来汎用されてきた有機溶媒-水系で行う同種の反応 (Anelli らの酸化) に匹敵する高効率、高選択的なアルコールの酸化が起こる。また、Anelli らの酸化では必須であった臭化物塩や 緩衝液 (NaHCO₃) がなくても酸化反応が効率よく進行することを見つけ、シリカゲル/液界面で生成する HOCl が酸化剤として働く反応機構を提案している。

つぎに、*N*-オキシルを化学的に固定化したシリカゲルを調製し、これを分散相に用いて同様なシリカゲル/水分散系でのアルコールの酸化を行った。反応後、①ろ過によりシリカゲルを分取、②アセトンで洗浄、③洗液を濃縮する簡便な操作で相当するケトンあるいはアルデヒドを高収率で得ている。また、回収した *N*-オキシル固定化シリカゲルは繰り返し再利用できることを明らかにしている。

さらに、自動合成への応用展開を念頭に、カラムフローシステムについても検討している。即ち、*N*-オキシル固定化シリカゲルをカラムに充填、これにアルコールを担持し、つづいて NaOCl 水溶液を繰り返し通した後、アセトンでカラムを洗い、洗液を濃縮することにより、目的物のカルボニル化合物を高収率で得た。また、*N*-オキシル固定化シリカゲルを充填したカラムをアルコールの酸化に繰り返し用いることにも成功しており、廃棄物のないクローズドシステムへの展開の可能性を示唆している。

このように、学術的にも実際的にも意義深い多くの成果を挙げており、博士論文としてふさわしい内容であると評価する。