

氏名	矢野 友健		
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4143号		
学位授与の日付	平成22年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	Studies on Reduction of Pentavalent Phosphorus Compounds Directed toward Recycle of Triphenylphosphine (トリフェニルホスフィンの再生を指向した五価リン化合物の還元に関する研究)		
論文審査委員	教授 田中 秀雄	教授 菅 誠治	准教授 黒星 学

学位論文内容の要旨

トリフェニルホスフィン (Ph_3P) はビタミン A の合成における鍵反応である Wittig 反応や光延反応、Appel 反応などに用いられている有機合成上有用な反応剤である。いずれも重要な反応であり世界で年間 5000 トンもの Ph_3P が生産・消費されている。これらの反応に伴って量論量のトリフェニルホスフィンオキシド (Ph_3PO) が副生するが、難燃性で化学的に安定であるため、産業廃棄物として各事業所に大量に保管されている。この Ph_3PO を還元し Ph_3P へと変換できれば有用な反応剤である Ph_3P の循環再利用が可能であり、難処理性廃棄物の問題も一挙に解決する。これまで Ph_3PO の還元反応について多くの報告があるが、いずれもコスト、安全性、反応条件の煩雑さを理由に実用的な Ph_3P の再生方法には至っていない。

著者は Ph_3PO から容易に調製される五価リン化合物 (Ph_3PX_2) の電解還元法を精査し、安全、安価、簡便な操作で Ph_3PO から Ph_3P へと変換する反応を確立した。その中で、五価リン化合物 (Ph_3PX_2) の溶液中における構造が反応性及び Ph_3P の収率に大きく影響することを明らかとした。また一方で、アルミニウムを用いた Ph_3PO のワンポット変換反応を開発し、 Ph_3P の実用的な再生法となりうることを示した。

電解還元では、種々の Ph_3PX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の電解還元反応を分離型電解槽中で行い、ハロゲンの違いによって反応収率が大きく異なることを見つけた。 ^{31}P NMR によって Ph_3PX_2 の溶液中での構造を精査し、 Ph_3PX_2 が溶液中で 4 配位ホスホニウム塩を形成することが収率向上の鍵であることを見つけた。次に Ph_3PX_2 の電解還元反応を犠牲電極を付した非分離型槽中で行い、陽極にアルミニウム電極を用いることによって、 Ph_3P を中程度から高収率で得ることに成功した。本系は通電によって陽極から発生する金属塩がルイス酸として働くことにより、系中で 4 配位ホスホニウム塩を形成しながら還元反応を行うことができる、非常にユニークな還元系である。次に塩化オキザリルを塩素化剤に用いた Ph_3PO から Ph_3P を経由する Ph_3P へのワンポット変換法を開発し、高収率で目的の Ph_3P を与えることを見出した。

次に、還元剤としてアルミニウムを用いる実用的な Ph_3P の再生方法を開発した。通常アルミニウムは安定な酸化皮膜に覆われており、還元反応に用いるためには活性な微粉末にする必要がある。著者はアルミニウムに臭化鉛(II) を添加することでアルミニウムが活性化され、 Ph_3P の還元反応が速やかに進行することを見つけた。本系では箔、粉、板、粒状といった様々な形状のアルミニウムが用いられることが特徴である。また過剰量のアルミニウム粒を用いると、反応後に未反応のアルミニウムを回収できること、またその回収アルミニウムを用いた反応では、臭化鉛を再添加せずに還元反応が進行することを見つけた。本反応はコスト、安全性、簡便さ等において他の報告例を圧倒しており、実用的な Ph_3P の再生法になりうることを期待できる。

本研究で明らかにした Ph_3PX_2 構造による電気化学的あるいはアルミニウムによる還元挙動の変化は学術的に興味深く、本法は Ph_3P の実用的な再生法として非常に強力な手段となる。

論文審査結果の要旨

トリフェニルホスフィン (Ph_3P) は Wittig 反応や光延反応等等、広く用いられる有用な反応剤であり、年間 5000 トンを超える Ph_3P が生産され、消費されている。これらの反応に伴って、トリフェニルホスフィンオキシド (Ph_3PO) が副生するが、難燃性で化学的に安定であるため、難処理性の産業廃棄物として各事業所に大量に保管されている。この Ph_3PO を還元して Ph_3P に変換できれば、 Ph_3P の循環利用が可能となり、難処理性廃棄物の問題も一挙に解決する。これまでに Ph_3PO の還元反応については多くの報告があるが、いずれもコスト、安全性、反応操作の煩雑さなどに難点があり、簡便で効率よい Ph_3PO の還元法の開発が待望されている。

本論文は Ph_3PO から容易に調製される五価リン化合物 (Ph_3PX_2) の電気化学的な還元及びアルミニウムによる化学的な還元を取り扱っており、安全、安価、簡便な操作で Ph_3PO から Ph_3P へ変換する実用的な Ph_3P の再生法の開発に向けた研究を展開している。

電気化学的な還元については、まず、種々の Ph_3PX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を分離型電解槽中で電解還元を行うとともに、 ^{31}P NMR により溶液中での Ph_3PX_2 の構造を精査し、4 配位ホスホニウム塩の形成が Ph_3P を効率良く得る鍵であることを見つけた。また、同反応を犠牲電極としてアルミニウム電極を付した簡便な非分離型槽中を行って Ph_3P を収率よく得ることに成功した。後者では、通電によってアルミニウム電極から Al^{3+} が溶出し、これがルイス酸として働き Ph_3PX_2 から 4 配位ホスホニウム塩 ($\text{Ph}_3\text{PX}^+\text{AlX}_4^-$) を形成し、効率的な還元が進行したものと考えられる。さらに、 Ph_3PO に塩化オキザリルを作用させて Ph_3PCL_2 を調製、その反応混合物を電解還元する簡便な操作 (ワンポット) で、目的の Ph_3P を高収率で得ることに成功している。

アルミニウムを用いる化学的な Ph_3P の再生法の開発にも成功している。 Ph_3PO にアルミニウム、塩化オキザリル、触媒量の臭化鉛(II)を順次作用させることで一挙に Ph_3P を得ている。コスト、安全性、簡便さに於いて他の報告例より優れており、実用的な Ph_3P の再生法になるものと期待できる。

本論文は、五価リン化合物 (Ph_3PX_2) の立体化学と電気化学的挙動に関する興味深い考察や、 Ph_3P の実用的な再生法の開発など、学術的あるいは実際的に有用な研究成果が記されており、学位論文としての要件を十分備えているものと評価する