京都工芸繊維大学

氏　　名	ふじたに　かんごう **藤谷　貫剛**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　552　号
学位授与の日付	平成 22 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　生命物質科学専攻
学位論文題目	Studies on Preparation of Polycarboxylic Acids by Oxidative Cleavage of Carbon- Carbon Double Bonds Using Environmental - Friendly Oxidants - Hydrogen Peroxide and Molecular Oxygen - （環境にやさしい酸化剤（過酸化水素および分子状酸素）による炭素ー炭素二重結合の酸化解裂によるポリカルボン酸の合成に関する研究）
審査委員	(主査)教授　川瀬徳三 教授　三木定雄 教授　原田俊郎

論文内容の要旨

持続可能な社会の実現に向けて化学工業が 21 世紀も持続的に成長を続けていく為には、特にファインケミカル分野で個性的な化合物や製造プロセスを開発していくことが必要不可欠な条件であり、従来に増してグリーンケミストリーの観点から廃棄物の少ない製造プロセスの開発が必要とされている。ファインケミカル分野で重要な機能性有機化合物の大部分は比較的酸化状態の高い化合物である。炭素と水素のみからなる石油原料に官能基を付与して機能性有機化合物に変換する反応の代表として、酸化反応はおそらく最も基本的で重要な化学プロセスである。しかし、酸化反応は環境を汚染しやすい性質を持っていることが多く、酸化剤の選択によって環境への負荷量は著しく影響を受ける。

アジピン酸、アゼライン酸（1,9-ノナンジカルボン酸）、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などのポリカルボン酸は、シクロオレフィンや不飽和脂肪酸の二重結合を酸化解裂して得られる化学工業において重要な原料である。これらのポリカルボン酸の製造プロセスにおいて酸化剤は重要なキーマテリアルであり、これまでにも多くの酸化剤が検討されてきた。しかし、大部分の酸化剤は大量の副生成物を発生することから、工業的な製造プロセスにおいては環境への負荷が高いことが問題となる。一方、過酸化水素は活性酸素と水だけからなり、また、分子中の活性酸素の含有率が大きいことから環境に優しく効果的な酸化剤である。また、分子状酸素やオゾンも 100%が活性酸素である。すなわち、安価で環境に優しい酸化剤として、過酸化水素や分子状酸素を利用してポリカルボン酸を合成する方法を検討することは、グリーンケミストリーの見地から大きな意味を持っている。

本論文は、環境に優しい酸化剤である過酸化水素および分子状酸素に注目し、不均一系もしくは水溶液において過酸化水素を使用して炭素—炭素二重結合を酸化解裂する方法、および、均一溶液系において分子状酸素による酸化開裂する方法による、脂肪族オレフィンの酸化解裂によるポリカルボン酸の製造方法とその反応機構に関する研究をまとめたものであり、6 章から構成さ

れている。

第 1 章は序論であり、化学工業における酸化反応、さらにグリーンケミストリーの重要性を説明するとともに、本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章では、12-タングスト燐酸－過酸化水素系による、脂環式オレフィンからの炭素—炭素二重結合の酸化解裂によるポリカルボン酸の効率的かつ廃棄物の少ない合成法を開発している。

これまで、過酸化水素を酸化剤とする酸化解裂の方法として、四級アンモニウム塩を添加剤と方法が幾つか報告されていたが、これらの方法には、有機化合物に濃縮される過酸化水素が爆轟組成を形成する危険性、さらに、四級アンモニウム塩を除かなければならない煩雑な操作などが問題であった。本合成法により，添加物を加えることなく、シクロヘキサンからアジピン酸を、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸から 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸を、高収率で得ることに成功している。さらに，炭素－炭素二重結合の酸化解裂の反応機構についても検討し、二重結合がエポシキ化を経由して隣接ジオールとなり、この隣接ジオールの酸化解裂反応が本酸化開裂の律速段階であることを明らかにしている。

第 3 章では、炭素－炭素二重結合の酸化の過程で生成する隣接ジオールの酸化解裂の反応機構について、より詳細な検討を行っている。隣接ジオールのメチルエーテル誘導体である 1-ヒドロキシ-2-メトキシシクロヘキサン(HMC)の 12-タングスト燐酸－過酸化水素系による酸化の検討から、第 1 段階で形成されたα-ヒドロキシケトンに過酸化水素が反応してジヒドロキシ-ヒドロペルオキシドを形成した後、バイヤー・ビリガー転移を経由する反応経路で酸化開裂が進行することを明らかにしている。

次に、第 4 章では、酢酸中におけるコバルト触媒系を用いた液相空気酸化（LPAO）によるポリカルボン酸の合成法を開発している。工業用オレイン酸の二重結合を過酸化水素－ギ酸により酸化し、隣接ジオール化合物、エステル-モノオール化合物およびエーテル-モノオール化合物を含有した混合物（DEE 混合物）に変換した後、酢酸中で Co-Br 系触媒存在下での分子状酸素による酸化開裂について検討している。この液相空気酸化により、DEE 混合物からのアゼライン酸、スベリン酸などのジカルボン酸及びモノカルボン酸を得ることに成功している。

第 5 章では、コバルト触媒系液相空気酸化の工業化への課題となる反応釜の腐食等の解決に取り組み、ハライドを使用しない DEE 混合物の液相空気酸化として、アセトアルデヒドの三量体であるパラアルデヒドを共酸化剤として使用する方法を提案している。転化率およびアゼライン酸収率は Co-Br 系に及ばないものの、アゼライン酸の選択率が高くなる等の特徴を見出している。

第 6 章は結論であり、本研究成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

酸化剤として過酸化水素や分子状酸素を利用した二重結合の酸化解裂について詳細に検討したことが本論文の特長である。具体的には、12-タングスト燐酸－過酸化水素系ならびにコバルト触媒系を用いた液相空気酸化（LPAO）系を開拓し、シクロオレフィンや不飽和脂肪酸の二重結合の酸化解裂を実用化をも見据えて検討している。本研究で得られた成果は、アジピン酸をはじめとする化学工業において重要な原料であるポリカルボン酸を製造するにあたり、環境に優しい酸化剤とされる過酸化水素や分子状酸素を有効に活用することを可能とするものであり高く評価でき

る。また、各種ジオール誘導体を用いて、隣接ジオールの酸化解裂反応が本酸化開裂の律速段階であり、第1段階で形成されたα-ヒドロキシケトンに過酸化水素が反応してジヒドロキシ-ヒドロペルオキシドを形成した後、バイヤー・ビリガー転移を経由する反応経路で酸化開裂が進行する反応機構を解明したことは特筆すべき点である。

酢酸中で Co-Br 触媒存在下での分子状酸素による液相空気酸化により、オレイン酸などの DEE 混合物からの酸化開裂生成物としてアゼライン酸、スベリン酸などのジカルボン酸及びモノカルボン酸を得ることに成功しており、工業化での課題となる反応釜の腐食等の解決に対しても、パラアルデヒドを共酸化剤として使用する方法を提案するなど、実用化のための基礎を築いたことも評価できる。

また、本研究で得られた成果は、二重結合の酸化解裂に関する有機化学分野においても学術的に意義ある成果と考えられる。

以上のように、本論文は、過酸化水素や分子状酸素を有効に活用する廃棄物の少ない酸化反応プロセスの開発に関して有意義な知見を与えており、今後グリーンケミストリーに貢献することが期待できる。

本論文は、以下に示す、レフェリー制度の確立した学術雑誌に掲載され、申請者が筆頭著者である3篇の学術論文と投稿準備中の1篇の論文を基礎としている。

(1) Kango Fujitani、 Toshio Mizutani、 Tatsuo Oida、 Tokuzo Kawase; “Oxidative Cleavage with Hydrogen Peroxide: Preparation of Polycarboxylic Acids from Cyclic Olefins”、 *Journal of Oleo Science*、 58 (1)、 37-42 (2009).

(2) Kango Fujitani、 Toshio Mizutani、 Tatsuo Oida、 Tokuzo Kawase; “Oxidation of Cyclohexanediol Derivatives with 12-Tungstophosphoric Acid - Hydrogen Peroxide System”、*Journal of Oleo Science*、58(6)、 323-328 (2009).

(3) Kango Fujitani、 Hiroshi Manami、 Mikio Nakazawa、 Tatsuo Oida、 Tokuzo Kawase; “Preparation of Polycarboxylic Acids by Oxidative Cleavage with Oxygen / Co-Mn-Br System”、 *Journal of Oleo Science*、 58 (12)、 629-637 (2009).

(4) Kango Fujitani、 Hiroshi Manami、 Mikio Nakazawa、 Tatsuo Oida、 Tokuzo Kawase; “Preparation of Polycarboxylic Acids by Oxidative Cleavage with Oxygen / Co-Paraldehyde System”、投稿準備中

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに学術的意義のみならず工業プロセスへの実用化にも貢献すると考えられ、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。