

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 林 大次郎

本論文は 全4章からなる。第1章は序論であり、研究の背景や目的が述べられている。α, β-不飽和アルデヒド中で、炭素数が最少のアクロレインおよびプロピナールに対するベンゼン誘導体の1,4-付加反応は、末端にホルミル基を持つC3炭素鎖をベンゼン環に直接導入できるため、有用性の高い合成中間体を作り出すための化学変換法として有用と考えられる。しかし、アクロレインは重合しやすいことから、触媒的にこの形式の反応を進行させた前例は無く、また求核剤として働くベンゼン誘導体の適用範囲を調べた先行研究もなかった。また三重結合を有するプロピナールに対する同様のベンゼン誘導体の付加反応例も知られておらず、この反応形式が可能となれば、新規なシナムアルデヒド類の合成法になり得ると期待された。そこで第2章では、酸性を示すプロトン型ゼオライトのH-BetaやH-Yの共存下で、メトキシベンゼン類がアクロレインに1,4-付加する反応を効率的に進める反応条件を探索した。第3章では、メトキシベンゼン類がプロピナールへ1,4-付加する反応を調べた。第4章では総括が述べられ、ゼオライトの酸触媒作用によって、不安定な不飽和アルデヒドに対してメトキシベンゼン類が種々の可能な副反応を抑制しながら付加する反応成果が纏められている。

もともと吹管であぶると水蒸気を出すことから、「沸騰する石」という意味の名前が付けられているゼオライトは、均一な細孔構造をもつ材料の代表格であり、現在天然物から人工物まで百数十種類の骨格構造が知られている。その固有のサブナノメートルサイズの細孔構造、イオン交換能、吸着分離能、固体酸・塩基性質などの特徴は、古くから乾燥剤、吸着剤、分子篩、イオン交換体、触媒材料、あるいは種々の添加剤として、学術研究ばかりでなく、産業、さらに日常生活に至るまで、大きな貢献をしてきた。

土の成分と同じアルミノケイ酸塩で構成された安全な物質であるゼオライトの触媒材料としての用途は、従来高温条件下で行う石油精製・化学プロセスに重きがおかれてきた。一方、有機反応の促進に有効な酸性や塩基性を有し、サブナノ～ナノメートル領域の均一な細孔空間により、吸着できる分子のサイズを選択する、いわゆる分子形状選択性を示す特徴は、高い効率や選択性が要求される精密化学品の

合成の際に、より有効に活かされると考えられる。本研究は、ゼオライトの中でも比較的新しいベータ型ゼオライトおよび天然型の Y 型ゼオライトがもつ化学的・物理的特性を巧みに活用して、高付加価値の精密化学品や医薬品の合成の際に利用できる有用な合成法を確立した。

第 2 章の「H 型ゼオライトによるアクロレインの 1,4-付加反応の反応促進」では、まずアニソールのアクロレインへの 1,4-付加反応について酸触媒活性を比較し、均一系酸は低活性であったが、H 型ゼオライトを用いると触媒的な反応進行が可能となることを示した。3 種類のゼオライト H-Y, H-Beta, H-Mor の比較により、H-Beta が最適と判断した。H-Beta 触媒によるメトキシ置換ベンゼンのアクロレインへの 1,4-付加反応について条件を最適化したところ、H-Beta の酸触媒作用は失活していないものの中程度の収率に止まった。この原因として、(1) 2 種類の副反応の併発、(2) アクロレインの競争的な自己重合反応による無駄な消費、を考え、これらの副反応を抑制し、目的生成物の収率を向上させる手法を探索した。

まず、(1)への対処法を検討した。副生成物は嵩高いため、H-Beta の細孔外で生じると予測し、ゼオライト触媒の外表面酸点を選択的に被毒するトリフェニルホスフィン塩基として添加すると、副生成物はほとんど生成しなくなり、目的物の収率が增大した。この結果より、副反応は主に H-Beta の外表面で進行すること、また目的の 1,4-付加反応は細孔内で進行することを特定した。

次に(2)の要因の抑制を検討した。アクロレインの自己重合反応は H-Beta の酸点により促進されることを確かめ、反応場であるゼオライト細孔内のアクロレイン濃度を低く抑える工夫で自己重合反応を抑制できると考えた。反応中のアクロレイン濃度を低く抑える手法として、アクロレイン環状 3 量体を用いてアクロレインを系中で徐々に発生させるところ、目的物の収率が大幅に上昇した。また、アクロレインをゆっくり反応系中に添加する方法でも同等の結果が得られた。

さらに、次に極性溶媒の細孔内への競争吸着現象を利用すれば、細孔内でアクロレイン濃度を低く保てると考え、極性溶媒を種々検討したところ、予想通りにアクロレインの自己重合が抑えられ、目的物の収率を向上させることに成功した。このようにゼオライト細孔内への反応溶媒の競争吸着を利用することで、不安定有機分子のアクロレインの自己重合反応を抑制する手法は新規なものと言える。

さらに、求核剤として用いるベンゼン誘導体の置換基の種類を変えて反応性を調べることで、この合成法の適用範囲を明らかにした。

第 3 章の「ベンゼン誘導体のプロピナールへの 1,4-付加反応」では、受容体とし

てアクロレインの代わりに、三重結合を有するプロピナールを用いて、第2章と同様の反応形式の可能性を探った。アクロレインは重合禁止剤入りであるものの市販されているのに対して、プロピナールは市販されていないことから、その不安定さが想像できる。プロパルギルアルコールを酸化することで調製できるが、常温で容易に重合する非常に取り扱いにくい化合物である。種々反応条件、Na-Y型およびH-Y型ゼオライトの組み合わせ等を詳細に検討した結果、アクロレインの場合と同様に1,4-付加反応が選択的に進行し、競争的に進むと考えられる1,2-付加反応が抑制され、目的付加物を中程度の収率で与えることがわかった。ベンゼン誘導体をプロピナールに対して1,4-付加させ、シナムアルデヒド誘導体を1段階で作りに出すこの合成法は前例の無い反応形式であり、今後の活用が大いに期待される。

第4章では論文全体の総括が纏められている。本研究では不安定な α , β -不飽和アルデヒドに対し、電子供与基を有するベンゼン誘導体が求核的に1,4-付加するための新規な手法を開発した。論文中、(1)アクロレイン環状3量体からのアクロレイン単量体の緩慢な発生、(2)溶媒との競争吸着、をゼオライトによる酸触媒反応に適用した点が最も独創的な部分である。(1)の手法は、例えば1,3,5-トリオキサン誘導体およびポリオキシメチレン誘導体から反応性の高い単量体を徐々に生成させることへの応用が考えられる。また、(2)の手法は、種々の不安定有機分子の自己重合反応の抑制に適用できる。本論文では不安定有機分子の反応利用を拓げる手段として、ゼオライトが有する酸性、形状選択性および吸着特性を活かした反応場の構築を考察した。これにより従来の一系酸触媒では実現が困難であった触媒活性や反応選択性を達成することがゼオライトには期待される。

結び

本論文の第2章の一部は尾中 篤氏、増井 洋一氏、成澤 朋之氏との、また第3章の一部は尾中 篤氏、増井 洋一氏、伊倉 悠太氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。