

Green catalytic reactions with high atom economy: oxidation of isoprene glycol, unsymmetric disulfane synthesis, polysulfane synthesis, and asymmetric aminolysis

河合, 靖貴

<https://hdl.handle.net/2324/4784407>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏名	河合 靖貴			
論文名	Green catalytic reactions with high atom economy: oxidation of isoprene glycol, unsymmetric disulfane synthesis, polysulfane synthesis, and asymmetric aminolysis (高原子効率でグリーンな触媒反応：イソプレングリコールの酸化、非対称ジスルファン合成、ポリスルファン合成、不斉アミノリシス)			
論文調査委員	主査	九州大学	教授	徳永 信
	副査	九州大学	教授	桑野良一
	副査	九州大学	教授	大石 徹
	副査	九州大学	准教授	村山美乃
	副査	九州大学	助教	山本英治

論文審査の結果の要旨

本研究では、近年、重要性が増しているグリーンケミストリーの概念を念頭に置き、均一系触媒、不均一系触媒を駆使して、高原子効率で環境負荷の少ない触媒反応の開発に取り組んだ。

まず、空気（分子状酸素）を酸化剤に用いてアルコールをカルボン酸に酸化する反応に取り組んだ。このとき化学量論量の塩基を必要としない白金触媒系を用い、汎用工業原料のイソプレングリコール (IPG) から筋肉増強用の成分として需要の大きい 3-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸 (HMB) を得る反応をターゲットとして検討した。この反応系では、白金の凝集や流出が起こり、触媒の再利用性が低い問題があることが指摘されていた。本研究では、ビスマスを助触媒に、ジルコニアやチタニアを担体に用いるとこれらの問題を解決でき、再利用性がかなり改善できることを見出した。

次に、チオールによるジスルファンの置換反応による非対称ジスルファンの合成法を開発した。非対称ジスルファン化合物は、生理活性物質などにもしばしばみられる構造であるが、対称なものに比べてその合成は難しい。硫黄原子上を脱離基で置換したチオールに対し、無置換のチオールが S_N2 反応を起こす系が多く開発されているが、脱離基由来の分子量の大きい副生成物を伴うため、原子効率の低い反応が多かった。本研究では、市販の塩基性ゼオライトを触媒に用いると、極めて容易にジスルファンとチオールの置換反応が可能になることを見出した。

一方、有機ポリスルファン化合物は、潤滑油の添加剤として需要や生産量の大きい化合物であるが、アルケンと単体硫黄に加え、有毒な硫化水素を原料に用いる必要があり、より安全性の高い合成法が望まれていた。本研究では、不均一系のコバルト触媒と先の塩基性ゼオライト触媒を用いることにより、硫化水素の代わりに水素を用いることができる、優れた触媒反応を開発することに成功した。

有機分子触媒は、金属廃棄物を伴わない環境調和性の高い触媒として注目されている。本研究では、アズラクトン類の不斉アミノリシスの開発を行った。カルバジン酸エステルを求核剤に、キラルチオウレア触媒を用いて現在、69% ee の立体選択性が得られている。選択性や収率には、まだ改善に余地があるが、得られた生成物が優先富化現象を極めて起こしやすい性質を持つことも見出し、今後不斉アミノリシスと優先富化を組み合わせた不斉合成法へと展開できる可能性がある。

以上の結果は、有機化学、触媒化学、工業化学分野における重要な業績と認められる。よって、本申請者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものとする。