

氏名（本籍）	家田 昇（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 361 号
学位授与日付	平成 21 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	酸触媒を用いた機能性材料の合成に関する研究 (Studies on synthesis of advanced materials by acid catalysis)
学位論文審査委員	(主査) 教授 杉 義 弘 (副査) 教授 松 居 正 樹 教授 橋 場 稔

### 論文内容の要旨

化学産業は、化学技術をもとに原料・素材を材料に変換して供給する産業のため、材料を開発するには、いかに合成工程を少なくし、有害な原料の使用や副生成物の回避、廃棄物の削減などを目標とし、クリーンなプロセスの実現の必要性が迫られている。このような問題に取り組むためにも、まずは材料開発の合成プロセスに視点を置き、効率且つクリーンな方法のプロセス開発が必要不可欠であると考えられる。本論文では、エステル化反応、アミド化反応、クロロメチル化反応における触媒の検討、条件の最適化を行い、環境に配慮したプロセスの開発に関する基盤研究を行った。

#### (1) 長鎖カルボン酸と長鎖アルコールのエステル化反応

長鎖脂肪酸のパルミチン酸(C16)と長鎖アルコールのセチルアルコール(C16)を基質とし、塩化鉄水和物、オキシ塩化ジルコニウム水和物、塩化アルミニウム水和物のような種々の金属塩を用いたエステル化を検討したところ、金属塩の中でも塩化第2鉄水和物が最も高い活性を示した。これらのエステル化においては、多価金属塩の加水分解による生成したカチオンクラスターがソフトな酸触媒としての機能を担っており、クラスターへの配位により反応が促進されると考えられた。本研究で見出されたエステル化法は、酸とアルコールは等量でも高い活性が発現するので、一方の基質を過剰に用いる必要がある従来法に比べて環境負担の低い方法であると考えられる。また、塩化第2鉄水和物は嵩高い置換基を有する第2アルコール及びステロイドアルコールに対しても高収率でエステルを与えた。

#### (2) 長鎖カルボン酸と長鎖アミンのアミド化反応

効率的な触媒の報告がなされていないアミド化における塩化第2鉄水和物の適用を検討した。基質に長鎖脂肪酸としてパルミチン酸(C16)と長鎖アミンとしてドデシルアミン(C12)を用い、種々の金属塩の触媒活性を検討した。これらの内、特に塩化第2鉄水和物が他の金属塩に比べ高い活性を示すことを確認した。本研究において見出されたアミド化法は、従来法では困難であった等量の酸とアミンからアミドを合成できる特徴を有する。

#### (3) 強酸性触媒を用いた芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

ベンゼン環の1,2,4,5-の位置に酸化可能な置換基を導入することは、ポリイミド原料であるピロメリット酸の製造に重要な技術である。本研究では *m*-キシレンのクロロメチル化による1,2,4,5-置換体の合成における有機強酸の触媒効果を検討した。各種酸を検討した結果、トリフルオロメタンスルホン酸及びトリクロロ酢酸が最も優れた触媒であることが確認された。反応はホルムアルデヒドから生成するクロロメチルカチオンを経由して起こる求電子的置換反応であり、比較的ソフトな酸であるトリフルオロメタンスルホン酸及びトリクロロ酢酸などの有機酸が、多量に存在する塩酸に比べて高い触媒機能を示し、対応すると考えられる。

本研究は以上に示した様に、ソフトな酸触媒を用いて、有機機能材料の合成法の開発を行ったものであり、次世代産業が求める機能材料合成を検討する上で重要な指針を与えるものである。

### 論文審査結果の要旨

化学産業は、化学技術をもとに原料・素材を材料に変換して供給する産業のため、材料を開発するには、いかに合成工程を少なくし、有害な原料の使用や副生成物の回避、廃棄物の削減などを目標とし、クリー

んなプロセスの実現の必要性が迫られている。このような問題に取り組むためにも、まずは材料開発の合成プロセスに視点を置き、効率且つクリーンな方法のプロセス開発が必要不可欠であると考えられる。本論文では、エステル化反応、アミド化反応、クロロメチル化反応における触媒の検討、条件の最適化を行い、環境に配慮したプロセスの開発に関する基盤研究を行った。

#### (1) 長鎖カルボン酸と長鎖アルコールのエステル化反応

長鎖脂肪酸のパルミチン酸(C16)と長鎖アルコールのセチルアルコール(C16)を基質とし、塩化鉄水和物、オキシ塩化ジルコニウム水和物、塩化アルミニウム水和物のような種々の金属塩を用いたエステル化を検討したところ、金属塩の中でも塩化第2鉄水和物が最も高い活性を示した。これらのエステル化においては、多価金属塩の加水分解による生成したカチオンクラスターがソフトな酸触媒としての機能を担っており、クラスターへの配位により反応が促進されると考えられた。本研究で見出されたエステル化法は、酸とアルコールは等量でも高い活性が発現するので、一方の基質を過剰に用いる必要がある従来法に比べて環境負担の低い方法であると考えられる。また、塩化第2鉄水和物は嵩高い置換基を有する第2アルコール及びステロイドアルコールに対しても高収率でエステルを与えた。

#### (2) 長鎖カルボン酸と長鎖アミンのアミド化反応

効率的な触媒の報告がなされていないアミド化における塩化第2鉄水和物の適用を検討した。基質に長鎖脂肪酸としてパルミチン酸(C16)と長鎖アミンとしてドデシルアミン(C12)を用い、種々の金属塩の触媒活性を検討した。これらの内、特に塩化第2鉄水和物が他の金属塩に比べ高い活性を示すことを確認した。本研究において見出されたアミド化法は、従来法では困難であった等量の酸とアミンからアミドを合成できる特徴を有する。

#### (3) 強酸性触媒を用いた芳香族炭化水素のクロロメチル化反応

ベンゼン環の1,2,4,5-の位置に酸化可能な置換基を導入することは、ポリイミド原料であるピロメリット酸の製造に重要な技術である。本研究では *m*-キシレンのクロロメチル化による1,2,4,5-置換体の合成における有機強酸の触媒効果を検討した。各種酸を検討した結果、トリフルオロメタンスルホン酸及びトリクロロ酢酸が最も優れた触媒であることが確認された。反応はホルムアルデヒドから生成するクロロメチルカチオンを経由して起こる求電子置換反応であり、比較的ソフトな酸であるトリフルオロメタンスルホン酸及びトリクロロ酢酸などの有機酸が、多量に存在する塩酸に比べて高い触媒機能を示し、対応すると考えられる。

本研究は以上に示した様に、ソフトな酸触媒を用いて、有機機能材料の合成法の開発を行ったものであり、次世代産業が求める機能材料合成を検討する上で重要な指針を与えるものである。

### 最終試験結果の要旨

審査委員会は、本論文及び論文別刷等を慎重に審査した結果、本論文が提出された論文別刷 3 編及び印刷中の論文校正刷 1 編を基にして記述されていることを確認し、さらに学位論文として十分に完成された内容を有しているものと認めた。その上で最終試験を開催し審査した結果、合格と判定した。なお、審査委員会は、各発表論文共著者による論文提出同意書によって、申請者が各発表論文を学位論文の主論文とすることについて、各論文共著者が承諾していることも併せて確認した。