

氏名	吉田 友則
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3647号
学位授与の日付	平成20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 TEMPO-Mediated Electrooxidation of Amphiphilic Alcohols in O/W Nanoemulsion (O/Wナノエマルジョン中でのTEMPO をメディエーターとする両親媒性アルコールの電解酸化に関する研究)
論文審査委員	教授 田中 秀雄 教授 酒井 貴志 教授 高井 和彦

学位論文内容の要旨

近年、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) 誘導体を電子担体 (メディエーター) として用いるアルコールの電解酸化が環境調和型反応として研究されている。本反応は通常、極性有機溶媒中、分離型電解槽を用いて行われ、高濃度の支持電解質を含む難処理性有機廃液が大量に排出されることが問題である。鳥居・田中には有機溶媒・水二相系や固体粒子分散水系などの二相系電解法を開発し、簡便な非分離型電解槽中でのアルコールの電解酸化に成功した。しかし、これらは水相で働く第二のメディエーターである臭化物イオンを必要とし、臭素化など副反応が起きることが難点である。一方、Schäfer らは TEMPO を用いる糖類の水中電解酸化を報告した。この電解系は、均一系でありながら非分離型電解槽中で酸化反応が進行し、臭化物イオンの添加が不要であるなど、従来法とは際立った違いがある。著者は本水系電解酸化について精査し、O/W ナノエマルジョン系というこれまでにない全く新しい電解系を発見した。本博士論文は O/W ナノエマルジョン系の生成やその挙動、あるいは O/W

ナノエマルジョン系電解法の適用範囲について精査した結果を取りまとめたものである。

まず、基質及びメディエーターの検討を行い、① 本電解酸化が両親媒性アルコールについてのみ効率よく進行し、その他の水溶性・非水溶性アルコールでは反応性が低下する、② 水にわずかに溶ける無置換の TEMPO を用いたときのみ反応が効率よく進行し、親水基、疎水基を導入した、あるいは固体粒子に固定化した TEMPO を用いると酸化が起りにくくなることを見つけた。これらの結果より、一見均一に見える両親媒性アルコールの水溶液中でアルコールと TEMPO とが疎水性相互作用して凝集体を形成していると考えた。

次に、サイクリックボルタンメトリーによって基質/TEMPO 間の電子移動の挙動を調べ、本系において両親媒性アルコールのみが水中で特異的に相互作用していることを観測した。さらに動的光散乱法による粒径測定によって溶液の微細構造を分析し、両親媒性アルコールが水中で不安定な O/W ナノエマルジョンを形成し、この O/W ナノエマルジョンが TEMPO を加えることで安定化することを見つけた。温度効果及びアセトニトリルの添加効果を検討し、高温・低温条件下、あるいはアセトニトリルの添加により O/W ナノエマルジョンは形成されにくくなり、それに伴い電解酸化の反応性も低下することが分かった。これらのことから、O/W ナノエマルジョンの形成が、本電解酸化が効率よく進行するための鍵になっていると結論した。

本研究で明らかにした O/W ナノエマルジョン系を反応場とする有機電解合成はほとんど例がなく、極めてユニークな反応系である。すなわち、本系は O/W ナノエマルジョン系という水中有機合成の新たな反応プロセスの構築にとってその指標となるので、今後の水系有機反応の発展にとって大変有意義である。

論文審査結果の要旨

2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (TEMPO) 誘導体をメディエーターとするアルコールの電解酸化が環境調和型反応として活発な研究が展開されている。しかし、通常、高濃度の第4級アンモニウム塩を含む極性有機溶媒中で行われるので、これに伴う大量の難処理性廃液の排出は避けられず、この問題の解決が望まれている。著者は極性有機溶媒にかわる溶媒として水に着目し、水中でのアルコールの電解酸化を精査するなかで、O/W ナノエマルジョン系というこれまでに例のない新しい電解系を見出した。本論文は O/W ナノエマルジョン系の生成とその挙動、さらには、O/W ナノエマルジョン系電解の適用範囲について検討した結果を取りまとめたものである。

まず、種々のアルコールについてTEMPOを含む水中での電解酸化を行った。本電解系では、糖やポリエチレングリコールなどの両親媒性アルコールだけが効率よく酸化され、その他の水溶性アルコールや非水溶性アルコールの酸化では著しく収率が低下した。一方、同様の水系電解を、親水基や疎水基を導入したTEMPO、あるいはシリカゲルやポリマー粒子に固定化したTEMPO を用いて行くと酸化反応は起こりにくくなることが分かった。これらの結果は、両親媒性アルコールとTEMPOとの親水・疎水作用の絶妙なバランスの中でつくられる微細疎水場の形成を示唆している。

次に、サイクリックボルタンメトリーや動的光散乱法による溶液の微細構造の解析を行って、両親媒性アルコールとTEMPOとが水中でO/W ナノエマルジョンを形成すること、さらには、このO/W ナノエマルジョンの形成が、本電解酸化が効率よく進行するための鍵となることを明らかにした。

本研究で解明された O/W ナノエマルジョンは、水系有機電解の反応場として、極めてユニークであり、これまでに類似の報告例は見当たらない。また、広く水系有機合成の観点から、多くの示唆を与えるもので、O/W ナノエマルジョンの生成とその反応媒体としての基礎・応用研究は、水中での有機合成の新しい展開を図るうえで、その指標として有益である。これらの成果は、学術的にも実際的にも意義深いもので、博士論文として要件を備えているものと評価する。