

氏 名	ふいん ごっくく ちゃう HUYNH NGOC CHAU
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 656 号
学位授与の日付	平成 25 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	Preparation of Dicarboxylic Acid-Type Gemini by Oxidation of Carbon-Carbon Double Bonds and by Acidolysis (炭素一炭素二重結合の酸化およびアシドリスによるジカルボン酸型 Gemini 界面活性剤の合成)
審 査 委 員	(主査)教授 川瀬徳三 教授 三木定雄 教授 原田俊郎 准教授 老田達生

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。界面活性剤もその 1 つである。界面活性剤は家庭のみならず各種産業分野で利用されており、利用された界面活性剤は、最終的には排水や廃棄物と共に環境に排出され、なかには生物に対して有害なものや生物による分解がされにくいものもある。従って、環境に安全な界面活性剤の利用とその使用量の削減が進められている。同時に、その製造プロセスを廃棄物の少ないプロセスとすることは重要である。

Gemini 型界面活性剤は、通常の一鎖一親水基型の界面活性剤二分子がスペーサー（連結基）により親水基もしくはその近傍で連結された構造を有する界面活性剤である。通常の界面活性剤に比べて、界面活性能が格段に優れる、少量の添加で優れた機能性を発現する、クラフト点が低い、などの利点を有するため、近年、環境にやさしい次世代型界面活性剤として大きな注目をあびている。しかしながら、Gemini 界面活性剤を実用化する上で合成の複雑さおよびコストの高さが最大の難点となっている。

本申請者は、環境に優しい Gemini 界面活性剤として GemsufTM (1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid 2,3-diester)に注目している。Gemsuf は安価なテトラハイドロフタル酸無水物とアルコールとのエステル化、およびエステルの炭素一炭素二重結合のジカルボン酸への酸化により収率よくかつ大スケールで合成でき、ジカルボン酸型 Gemini 界面活性剤として市販されている。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。過マンガン酸塩をはじめとする大部分の酸化剤は大量の廃棄物や副生成物

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。したがい、安価で環境に優しい酸化剤として、分子状酸素やオゾン (O_3) を利用して **Gemsuf** 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オゾン (O_3) を使用して炭素一炭素二重結合を酸化解裂する方法、および、酸化反応を経由しないアシドリシスを利用する方法に関する研究をまとめたものであり、5章から構成されている。

第1章は序論であり、界面活性剤について概説するとともに、**Gemini**型の重要性ならびにその合成ルートを説明するとともに、グリーンケミストリーも踏まえ本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、炭素一炭素二重結合の酸化ステップにおいて $KMnO_4$ の代わりに硝酸酸化 ($HNO_3/NaNO_2$ system) およびオゾン酸化 ($O_3/NaClO_2$ system) を利用することにより、硝酸酸化の場合 23%の収率で、オゾン酸化の場合 67%の良い収率で、炭素一炭素二重結合をジカルボン酸に変換し、**Gemsurf** を合成することができることを明らかにしている。これらの方法においては、生成物に金属の混入の恐れが無いことや酸化後の重金属廃棄物の処理費用がかからないことなどは大きなメリットである。

第3章では、Trimethylsilyloxy (TMSO) グループを有する 2-trimethylsilyloxy-1,3-butadiene とジエノフィルとの Diels-Alder 反応で得られる Diels-Alder 付加物をオゾンにより酸化する **Gemsurf** の新規合成法を開発している。本合成法の特色として、TMSO-グループの酸素原子の効果で、Diels-Alder 反応がより進行しやすい、オゾン酸化後にも追加的な酸化剤を加える必要がないことが示されている。また、様々なジエノフィルを使うことで、**Gemsurf** の同類体を立体化学を制御して合成することができる。

第4章では、ブタンテトラカルボン酸 (BTC) を出発原料とする、酸化反応を経由しない **Gemsurf** の新規合成法が開発されている。BTC と脂肪アルコールとの Fisher エステル化およびエステル交換反応 (アシドリシス) により、酸化反応を経由せずに **Gemsurf** (2,3-Gemsurf) とその位置異性体を含むジエステルの混合物である **Gemsurfs** を効率よく得ている。**Gemsurfs** の主成分は、熱力学的に最も安定な 1,4-Gemsurf であり、界面物性の解析から **Gemsurfs** が単一構造の 1,4-Gemsurf や 2,3-Gemsurf のそれらとほぼ同じであり、1,4-Gemsurf や 2,3-Gemsurf と代替できることを明らかにしている。

第5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

次世代型界面活性剤として注目される **Gemini** 型界面活性剤として、ジカルボン酸型 **Gemini** 界面活性剤である **Gemsuf** (1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid 2,3-diester) について、環境に優しい酸化剤であるオゾン (O_3) を使用して炭素一炭素二重結合を酸化解裂する方法、および、

酸化反応を経由しないアシドリシスを利用する方法に関して検討したことが本論文の特長である。具体的には、炭素一炭素二重結合の酸化ステップにおいて従来用いられている $KMnO_4$ の代わりに、オゾン酸化 ($O_3/NaClO_2$ system) を利用する合成ルートを開拓している。特に Trimethylsilyloxy (TMSO) グループを有する 2-trimethylsilyloxy-1,3-butadiene とジエノフィルとの Diels-Alder 付加物をオゾンにより酸化する、生成物に金属の混入の恐れが無いことや酸化後の重金属廃棄物の処理費用がかからないなどのメリットを有する Gemsurf の新規合成法を開発しており、実用化のための基礎を築いたことは高く評価できる。また、ブタンテトラカルボン酸 (BTC) を出発原料としエステル交換反応 (アシドリシス) により、酸化反応を経由せずに Gemsurf (2,3-Gemsurf) とその位置異性体を含むジエステルの混合物である Gemsurfs を効率よく得ることにも成功した。Gemsurfs の主成分は、熱力学的に最も安定な 1,4-Gemsurf であり、Gemsurf の代替となることも明らかにしているなど評価できる。

また、本研究で得られた成果は、オゾンを用いた二重結合のカルボン酸への変換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、ジカルボン酸型 Gemini 界面活性剤の開発に当たり、オゾンを有効に活用する廃棄物の少ない酸化反応プロセスなど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予定の 2 篇 (1 篇は申請者が筆頭著者) 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) Tatsuo Oida, Ayumi Okumura, Daisuke Takeuchi, Huynh N. Chau, Tokuzo Kawase; “New Oxidation Methods of Carbon-Carbon Double Bond to Dicarboxylic Acid using Nitric Acid and Ozone”, *Material Technology*, 31 (2) (2013). in press.
- (2) Huynh N. Chau, Tokuzo Kawase, Tatsuo Oida; “Preparation of Dicarboxylic Acid-Type Gemini Surfactant via Diels-Alder Reaction and Ozone Oxidation”, *Journal of Oleo Science*, 62 (2013). in press.
- (3) Huynh N. Chau, Tokuzo Kawase, Tatsuo Oida; “Preparation of Dicarboxylic Acid-Type Gemini Surfactants via Acidolysis”、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。