

## 審査の結果の要旨

氏名 大西 武士

本論文は「メタノールを原料とする触媒反応の開発 C<sub>1</sub> 源としてのメタノールの利用」という題目で、メタン、一酸化炭素とともに主要な C<sub>1</sub> 原料であるメタノールを利用する新たな触媒技術の開発に関する研究成果を全 5 章まとめたものである。脱石油をめざす化学工業プロセスの原料転換への大きな流れとして、今後これらの利用技術が大きな役割を果たすと考えられ、メタノールを原料として、目的とする化合物を合成するためには新たな触媒技術の開発が必要である。

第一章（序章）では、CO を利用した C<sub>1</sub> 化学についてこれまでの研究例を示した後、CO から容易に誘導されるメタノールの反応性に着目した触媒反応の開発の現状について述べている。メタノールの利用としては脱水素反応および炭素-炭素結合形成、そして -Me、-OMe 基導入を基本とする反応設計が重要であると考えられるため、本論文ではこれらを基に均一系、および不均一系における触媒反応について説明している。

第二章では酢酸合成の主流であるメタノールのカルボニル化法（モンサント法）に対し、その問題点を克服するプロセスの一つとして、Ru(II)-Sn(II)の直接結合をもつ異核クラスター触媒によるメタノールのみからの酢酸合成について述べている。本反応は CO およびヨウ化物助触媒は不要であり、また Rh より安価な Ru, Sn を触媒金属として用い、そして、非石油系資源（天然ガス）から容易に誘導されるメタノールのみを原料とするため、石油代替資源の利用という観点からも意義深いと考えられる。ここでは反応機構、および活性種に関する考察のため、速度論的な解析を行っている。この反応では Ru(II)だけでなく Sn(II)上にも空配位座ができる必要があり、基質（中間体）と多中心的な相互作用をし、異性化が起こり酢酸が生成することを明らかにした。

第三章では前章の Ru(II)-Sn(II)クラスターを担体上に担持した固気相均一系での反応について述べている。Y 型ゼオライトにイオン交換で担持した Ru-Sn/Y 触媒でもメタノールから酢酸への一段合成が可能であるため、均一系で選られた知見をもとに、ゼオライト細孔内に Ru-Sn 活性種を効率よく担持する方法について説明している。Ru-Cl<sub>x</sub>種を細孔内に形成し、さらに SnCl<sub>2</sub>を真空下で昇華させ、気相で処理する新しい Ru-Sn 種調製法を試み、その触媒の活性を評価した結果、比較的高活性で、高選択的に酢酸メチルを生成することを明らかにしている。また調製の各段階で触媒のキャラクタリゼーションを行い、有効な Ru の酸化数は 2 から 3 の間で、誘導期中に Ru<sub>m</sub>-Sn<sub>n</sub>種が生成していること、調製法によりスーパーケージ内に Ru-Sn 活性種を形成することで、比較的高活性で寿命も長い触媒を調製できることを明らかにしている。

第四章では Ru/モルデナイト触媒によるメタノールを使ったメラミンの選択的 N-メチル化反応について述べている。メラミン樹脂の加工面での問題改善のため、アミノ基を部分的な N-アルキル化反応の開発が望まれている。アルコールによるアルキル化反応を行う場合、メラミンと部分的にアルキル化したメラミンのアミノ基の反応性にほとんど差がないため、連続してアルキル化

が進行し、モノ、ジ、トリアルキル体の混合物を与え選択性が低下する。ここでは Ru の脱水素（および水素化）とゼオライトの形状選択性を組み合わせた効果について説明している。モルデナイトにイオン交換で Ru を担持した触媒を調製しメラミンのメチル化反応を行った結果、メラミンの *N*-メチル化反応に選択性がみられ、トリメチル体の生成を抑制できることを示している。ここでは遷移金属を細孔内に担持することで細孔構造による生成物の制御および活性サイトでの反応性を示し、選択的な反応が可能であることを明らかにしている。

第五章では金属酸化物を触媒とするメタノールとアリルアルコールからの選択的 3-メトキシ-1-プロパノール合成について述べている。3-メトキシ-1-プロパノールはリソグラフィー用洗浄剤、各種溶剤、また医薬製造の中間体として重要な化合物であり、安価な合成法が求められている。そこで、比較的毒性の少ないメタノールとアリルアルコールを原料に、炭素二重結合への付加反応による合成法は有望なものと考えられる。金属酸化物は酸点と塩基点をもち、アルコールをプロトンとアルコキシドに活性化し、二重結合への付加反応の触媒となることが知られている。ここでは金属酸化物とゼオライトを触媒とし液相懸濁系で反応について述べている。

MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、3-メトキシ-1-プロパノールが主生成物として得られ、なかでも MgO が転化率、3-メトキシ-1-プロパノールへの選択性ともに最も高く、SiO<sub>2</sub> はまったく活性を示さず、ZrO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は中間的な性質を示すことを明らかにしている。この反応で金属酸化物触媒で 3-メトキシ-1-プロパノールが高選択的に生成するには、塩基点上でメトキシドイオンが生成することが重要なステップと考えられ、アリルアルコールとメタノールから、3-メトキシ-1-プロパノールを選択的に合成することができ、活性の発現には適度な塩基性が必要であることを明らかにしている。

以上のように、メタノールを利用した炭素-炭素結合生成、脱水素、メチル化、メトキシ化反応について、その機構、選択性に関して新たな知見を報告している。これらはメタノールを利用した合成反応の基本であり、その分野についての進展に寄与するものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。