

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 及川 隆

序

本論文は 5章からなる。第1章は序論であり、研究の背景や目的が述べられている。第2章は、メソポーラスアルミナ担体に担持したレニウム酸化物が示す、単純オレフィン反応基質としたメタセシス反応に対する触媒作用について述べている。第3章は、官能基を有するオレフィンのメタセシス反応のための不均一系メタセシス触媒の開発に関して述べたものであり、有機金属化合物であるメチルトリオキソレニウム (MTO) と、メソポーラスアルミナをはじめとする既存の多孔質担体とを組合せた不均一系触媒作用について述べている。第4章は、メソポーラスアルミナを金属ルイス酸で化学修飾した新規担体物質の創製と、それを MTO と組み合わせることにより、極性官能基を含むオレフィンに対しても、非常に高いメタセシス触媒活性を示すことを述べている。第5章で結論が述べられ、メソポーラスアルミナ細孔表面に固定化したレニウム化合物種の示すメタセシス触媒特性に関して、本研究で得られた成果が纏められている。

19世紀から急速に発展した化学は、医薬革命をもたらし、抗生物質の大量供給は多くの病気から人類を救うことを可能にした。また、20世紀の農薬、肥料の化学合成により、食料の生産量が飛躍的に伸び、人口の拡大を可能とした。さらに、衣料・住居・通信・機械などに関わる材料も化学により大きく変わり、人類の生活の質を格段に高めることに寄与している。しかし、それと同時に、これら化学物質の大量生産・大量使用・大量廃棄に伴って、地球環境が悪化し、その影響で人間の健康を損なうことも多く見られるようになってきた。そこで、21世紀の化学合成では、人類の生活水準や地球環境をより良いものにしながら、限られた地球資源を活用して、持続可能な物質生産体系に移行することが緊急課題となり、化学合成における効率的な触媒の登場が強く望まれる状況にある。

本研究の対象としたオレフィン・メタセシス反応は、見かけ上オレフィンの炭素-炭素二重結合を一度に切り換えて、新たなオレフィン生成物を与える反応である。特に、最近10年間に、有機金属錯体で構成された高性能のメタセシス触媒が開発されたことにより、ファインケミカルズ合成のための反応プロセスが一変したといっても過言ではない。そこで次の触媒開発の段階として、高いメタセシス触媒活性を維持しながら、実用面でも優れた不均一系触媒の登場が切望される状況となってきた。

第2章での触媒開発の方針は、1996年にDavisらにより合成が報告された、均一な細孔径をもつメソポーラスアルミナの細孔構造の高い規則性に着目し、そのナノ細孔表面にレニウム酸化物を化学結合で固定化すれば、一定の曲率をもつアルミナ表面とレニウム酸化物種との間の特異な相互作用によって、レニウム金属種の示すオレフィンのメタセシス触媒活性を高めることを目論んだものである。本研究では、メソポーラスアルミナと既存の γ -アルミナとを比較した。 γ -アルミナの細孔径は一定ではなく、幅広い分布をとるのに対して、Davis法に従って調製したメソポーラスアルミナの細孔径分布は、2-4ナノメートルの範囲の非常に狭い分布をとっており、しかもその比表面積は γ -アルミナの3倍以上であることがわかった。また赤外吸収スペクトル測定から、メソポーラスアルミナの表面酸性質は、 γ -アルミナとほぼ同じであることもわかった。メソポーラスアルミナと γ -アルミナ表面に同重量のレニウム酸化物を担持し、オレフィン・メタセシス触媒活性を比較したところ、メソポーラスアルミナに担持したレニウム酸化物($\text{Re}_2\text{O}_7/\text{meso-Al}_2\text{O}_3$)は、末端オレフィン基質および内部オレフィン基質に対して、著しいメタセシス触媒活性の向上が認められた。この触媒活性の増大は、メソポーラスアルミナのもつ大表面積によるものではないことも確かめた。一定曲率をもつメソポーラスアルミナ表面を構成する $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ 結合との相互作用により、反応中間体のレニウムカルベン種が安定化され、表面濃度が高められるために、メタセシス反応の速度が増大したと考えている。

第3章および第4章では、官能基を分子内に有するオレフィンに対して、効率よくメタセシス反応を誘起する不均一系触媒の新規開発に成功したことが述べられている。まず、固体酸（無定型シリカーアルミナ）共存下で特異なオレフィン・メタセシス反応活性を示すことが知られている有機金属錯体のメチルトリオキシレニウム(MeReO_3 , MTO)を触媒金属種として選び、固体表面によって

MTO を活性化する触媒設計を行った。まず、第 3 章では、ルイス酸性を帯びた種々の多孔質担体に MTO を担持することにより、官能基化オレフィンに対するメタセシス活性が発現することを見出した。しかし、その触媒活性は、MTO/無定型シリカ-アルミナ触媒には及ばなかった。そこで、第 4 章では、まずメソポーラスアルミナのもつ均一な細孔表面を各種ルイス酸で化学修飾することにより、修飾メソポーラスアルミナ担体を新規に合成した。特に、塩化亜鉛 (ZnCl_2) で化学修飾したメソポーラスアルミナ ($\text{ZnCl}_2 \in \text{meso-Al}_2\text{O}_3$) に MTO を固定化した触媒 ($\text{MTO}/\text{ZnCl}_2 \in \text{meso-Al}_2\text{O}_3$) は、官能基を有するオレフィンに対しても高いメタセシス触媒作用を示し、何も化学修飾しないメソポーラスアルミナに固定化した MTO 触媒に比べ、30 倍の触媒回転数 (Turnover number) を示した。MTO の示す触媒活性は、メソポーラスアルミナ表面の塩化亜鉛による化学修飾率に大きく依存することがわかった。このことは、担体物質の微小なナノ空間を精緻にデザインすることにより、固定化される金属錯体が示す触媒作用を制御出来ることを意味する。本研究で開発した MTO 担持触媒 ($\text{MTO}/\text{ZnCl}_2 \in \text{meso-Al}_2\text{O}_3$) は、ケトン、エステル、ハロゲンを含むオレフィンに対して高いメタセシス活性を示し、既知の不均一系メタセシス触媒の示す触媒作用を遙かに凌駕するものであることを明らかにした。

本研究は、メソポーラス物質のもつメソ細孔内のナノ空間に新たな化学特性を付与することで、そこへ担持した金属種が高い触媒作用を示すことを見出したものであり、触媒作用をもつ様々な金属錯体へ適用可能と考えられ、今後高性能な不均一系金属錯体触媒の開発が大いに期待される。

結び

本論文中の第 2 章の一部は、大越 徹氏、田中庸裕氏、山本 孝氏との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって実験、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士 (学術) の学位請求論文として合格と認められる。