

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 關 祐威

序

本論文は 6 章からなる。第 1 章は研究全般の緒言であり、超臨界二酸化炭素と固体塩基触媒の性質および実用例が記述されている。第 2 章では Tishchenko 反応について概説した後、進行しにくいことで知られるフルフラールの Tishchenko 反応が、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウム触媒表面で円滑に進行するという発見が述べられている。また、第 2 章にはアルカリ土類酸化物および γ -アルミナ触媒が、芳香族 1,2-ジアルデヒドの分子内 Tishchenko 反応を高速かつ選択的に促進した結果、およびそれらの詳細な触媒作用が記述されている。第 3 章には環境調和型反応媒体として注目されているが、Lewis 酸性であるために強塩基触媒反応は行えないと考えられていた超臨界二酸化炭素中で、メソポーラスアルミナや硫酸イオンを骨格内部に含む γ -アルミナが高い強塩基触媒作用を示すこと、およびメソポーラスアルミナの骨格内部に硫酸イオンを導入するとさらに強塩基触媒活性が向上するという発見が詳しい触媒作用とともに記述されている。第 4 章では第 3 章の発見に引き続き、メソポーラスアルミナが従来の規則性細孔を持たない γ -アルミナよりも超臨界二酸化炭素中でより高い強塩基触媒活性を示す要因を、代表的な塩基触媒反応である Knoevenagel 反応および二酸化炭素を酸性プローブ分子として用いる昇温脱離測定の結果を通じて解明している。第 5 章にはナトリウム担持メソポーラスアルミナの創製、およびそのオレフィン二重結合移行に対する強塩基触媒作用が述べられている。最後の第 6 章では研究全般の結論および今後の展望が記述されている。

本研究で評価できる点は、既存の固体塩基触媒の Tishchenko 反応への適用性をさらに広げたこと、酸性媒体であるがゆえに、酸触媒反応・遷移金属触媒反応に限られて使用されてきた超臨界二酸化炭素媒体中でも機能する固体強塩基触媒を発見・創製し、それらの触媒が超臨界二酸化炭素中の Tishchenko 反応および Knoevenagel 反応を促進することを示したこと、の触媒が超臨界二酸化炭素中で強塩基触媒作用を示す要因を突き止めたこと、高分子量の副生物による、反応物・生成物の拡散を妨げる細孔閉塞が起こりにくいナトリウム担持メソポーラスアルミナを創製し、工業的に価値のあるオレフィンの二重結合移行に対し、高効率で強塩基触媒作用を示すことを実証したことである。

第1章では、現在までに公表されている文献を基に、超臨界二酸化炭素の物性値、超臨界二酸化炭素中における固体触媒反応の反応論（速度論・平衡論）、実験法、および実例について詳しく述べる一方で、固体塩基触媒の定義、利点、種類、表面性質、キャラクタリゼーション方法、および反応への実用例が詳しく解説されている。超臨界二酸化炭素中における不均一系触媒作用の研究がまだ広範に行われていないこと、および固体塩基触媒作用を調べる研究者の数が近年減少していることから、第1章の内容は、これらの研究分野の最新情報をまとめた総説として価値の高いものになっている。

第2章では、無溶媒条件下および汎用有機溶媒中における固体塩基触媒のTishchenko反応に対する高い適用性を実証した結果が述べられている。フルフラールはTishchenko反応を起こしにくい物質として知られており、フルフラールに対して高活性・高選択性を示す触媒の開発は、Tishchenko反応の研究において一つの課題となっていた。關 祐威氏はそれまで開発されてきた触媒では、求核性の高い錯体触媒ほどより高い活性を示すことに着目し、強塩基性の固体触媒であるアルカリ土類酸化物の使用を試みた。その結果、酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムがフルフラールのTishchenko反応を高速で促進し、選択的にエステル生成物を与えることを発見した。同様の好結果は、従来の均一系錯体触媒では未だ実現されておらず、本結果は固体塩基触媒が有する独特の表面塩基性質がしばしば有機反応に対し、非常に有効に機能することを示す好例となっている。一方、關 祐威氏はそれまでモノアルデヒドの分子間Tishchenko反応にのみ使用されていた固体塩基触媒を、ジアルデヒドの分子内Tishchenko反応にも適用し、フタルアルデヒドからフタリドが得られることを見出した。この反応に対しては、特に酸化カルシウムが適しており、40 °C という温和な条件下、わずか 15 min でフタルアルデヒドが完全に消失し、フタリドが 100% の選択性で生成する。本法は、用いる試薬の毒性が低いこと、および触媒と生成物の分離が容易に行えることなどから、医薬品の分野で重要なフタリド誘導体の高効率的環境調和型合成法として今後、汎用されることが期待される。赤外分光法による反応中間体の観測と可能な反応中間体の量子力学計算による立体的・電子的性質の予測から、触媒活性種は二つのフタルアルデヒド分子間のCannizzaro型不均化反応で生成した還元生成物であることが明らかとなった。

第3章では、アルミナ、特に 3 nm 程度の規則性メソ細孔を持ち、少量の硫酸イオンを骨格内部に含むものが超臨界二酸化炭素中の Tishchenko 反応に対し、優れた強塩基触媒作用を示すという発見が記述されている。この発見は、Lewis 酸性であるがゆえに、酸触媒反応・遷移金属触媒反応に限られて使用されてきた超臨界二酸化炭素媒体の溶媒としての可能性をさらに広げるものであり、近年有毒物質使用の低減を目指している環境調和型化学合成（グリーンケミストリー）の観点からもインパクトの高いものとなっている。ピロールを酸性プローブ分子として用いる赤外分光法の結果、および非常に弱い Brønsted 酸であるメタノールが毒

物質として作用したことから、硫酸イオン含有メソポーラスアルミナの塩基点の大部分はかなり弱い、表面には強塩基点も点在し、それらは超臨界二酸化炭素中でも機能し Tishchenko 反応を促進したと結論した。また、強塩基点が中和されずに生き延びられた要因として、隣接 Lewis 酸点（アルミニウム原子）により促進される二酸化炭素の表面拡散機構を提案し、多くの触媒研究者の興味を引くこととなった。

第 4 章では、代表的な塩基触媒反応である Knoevenagel 反応を試験反応に選び、二酸化炭素を酸性プローブ分子として用いる昇温脱離法（CO₂-TPD）を駆使してメソポーラスアルミナ自身が、本質的に超臨界二酸化炭素中での使用に適した強塩基触媒であることをさらに実証した。超臨界二酸化炭素中の Knoevenagel 反応に対する活性は、酸化マグネシウム > 規則性細孔を持たない従来の γ -アルミナ > メソポーラスアルミナの順に減少した。この序列は CO₂-TPD の結果が示した各触媒の表面積当たりの二酸化炭素吸着量に相関している。CO₂-TPD はまた、メソポーラスアルミナ表面の大部分の塩基点は不活性で塩基性をほとんど示さないが、メソポーラスアルミナ表面には γ -アルミナの最強塩基点よりもさらに強い塩基点が少量ながら存在することも示した。關 祐威氏は、メソポーラスアルミナは γ -アルミナよりも活性強塩基点密度が低く、そこへ強く吸着した二酸化炭素の周囲はより空間的に空いており、反応物吸着を促進する二酸化炭素の表面拡散が円滑に進行しやすい表面環境になっているという新たな見解を提案した。

第 5 章には、アジ化ナトリウムの熱分解により得られるナトリウムを、活性化したメソポーラスアルミナ表面へ担持させ、メソポーラスアルミナ本来の表面塩基性を向上させることに成功した結果が述べられている。得られたナトリウム担持メソポーラスアルミナは、担持前の規則性メソ細孔構造を維持しており、代表的な強塩基触媒反応で、かつ工業的にも利用価値の高いオレフィンの二重結合移行を低温でも円滑に促進することが示された。これまで工業プロセスで使用されてきた、主としてマイクロ細孔からなるナトリウム担持アルミナと異なり、ナトリウム担持メソポーラスアルミナでは高分子量副生物による細孔閉塞が起こりにくいという利点がある。二重結合移行に対する活性は、ナトリウム担持メソポーラスアルミナよりも従来のナトリウム担持アルミナの方が高く、これはメソポーラスアルミナ自身の塩基点の平均強度が弱いと考えられ、第 4 章で提案した見解を支持する結果となった。

結び

本論文中の第 2 章の一部は、服部英教授、田地川浩人博士、山田岳博士との共同研究、第 5 章の一部は池田真也氏との共同研究であるが、研究を主体となって遂行したのは關 祐威氏であり、關氏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。