

論文審査の結果の要旨

氏名 田沼 敏弘

本論文は6章からなり、第1章は序論、代替フロン合成用の触媒として、第2章では金属ハロゲン化物触媒、第3章では金属酸化物触媒について述べ、代替フロン関連化合物について、第4章では半経験的分子軌道(MNDO)法計算による配座解析を用いたNMR化学シフト解析、第5章では非経験的分子軌道法を用いたNMR化学シフト計算について述べ、そして第6章では結論および今後の展望について述べている。

第1章では、代替フロン開発の背景にあるCFC類による南極オゾン層破壊のメカニズムについて概要を解説し、続いてCFC、HCFCコードの命名法について説明し、さらにCFC類とその代替化合物の開発の歴史について述べている。

第2章では、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$: CFC-113)代替化合物であるジクロロペンタフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$: HCFC-225ca と $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$: HCFC-225cbの混合物)の合成反応における金属ハロゲン化物(TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , AlCl_3)触媒の利用について述べている。ジクロロフルオロメタンの四フッ化エチレンへの付加反応に対し、四塩化ジルコニウムはジルコニウムクロロフルオリド($\text{ZrCl}_x\text{F}_{4-x}$)となることで、高い触媒活性を発現すること、また従来の塩化アルミニウム触媒を用いる場合と比べ、反応副生物が非常に少なくなることを見出した。さらに、反応副生物の生成メカニズムを明らかにし、触媒($\text{ZrCl}_x\text{F}_{4-x}$)のX線回折と熱重量/示差熱同時分析(TG-DTA)により、触媒が四塩化ジルコニウムを含まないアモルファスであることを示している。

第3章では、フッ素化処理した金属酸化物(TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3)が、金属ハロゲン化物の場合と同様に、ジクロロフルオロメタンの四フッ化エチレンへの付加反応に高い触媒活性を示すことを示している。この反応について反応速度解析を行い、四塩化ジルコニウムより、酸化ジルコニウムを触媒に用いた場合の活性化エネルギーが小さく、反応速度が大きいことを明らかにした。また、主生成物の一つであるHCFC-225cbの選択性が、金属酸化物触媒を用いると対応する金属塩化物触媒を用いる場合よりも大きくなることも示している。さらに触媒のX線光電子分光(XPS)分析を行い、酸化ジルコニウムでは触媒表面が四フッ化ジルコニウムにまでフッ素化されやすいが、酸化チタンでは、四フッ化物はほとんど生成していないことを示している。

第4章では、半経験的分子軌道法計算により代替フロン関連のハロゲン化プロパン類の立体配座解析を行い、分子構造とNMR化学シフトの相関解析を行っている。その結果、ジフルオロメチレン基の ^{19}F NMR化学シフトは隣接置換基の磁気異方性が影響し、末端置換基の ^1H , ^{19}F NMR化学シフトは、反対末端の置換基からのファンデルワールス相互作用を受けていることを示した。 ^{13}C NMR化学シフトについても解析し、メチレン基の化学シフトは、メチレン基炭素に結合する原子の電気陰性度に依存し、末端基の化学シフトは、反対末端の置換基からのファンデルワールス相互作用と隣接炭素に結合する原子の磁気異方性に依存することを示した。

第5章では、非経験的分子軌道法計算によるNMR化学シフトの計算を行い、 CF_3 基を有するエタン類($\text{CF}_3\text{-CXYZ}$)の ^{19}F NMR化学シフトの計算値と観測値の相関は、HF/6-31G(d)//HF/6-31G(d)レベ

ルの計算結果が、密度汎関数法による B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)レベルの計算結果よりも高いことを示した。また、CFC 及び代替フロン類の ^{13}C , ^{19}F NMR 化学シフト計算の精度を系統的に検証し、HF/6-31G(d)レベルでの計算値が置換基効果を精度よく再現し、化学シフト予測にも適用可能であることを示した。

なお、本論文は森川真介・大西啓一・岡本秀一・入澤潤・鈴木俊夫・宮島隆との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および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。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。