

論文審査の結果の要旨

氏名 貝塚 互輔

本論文は、高分子カルセランド型二元金属ナノクラスター触媒の調製、物性評価さらにはそれらを用いる有機合成反応への展開について、3章に渡って述べたものである。

固定化触媒は、反応の後処理・分離・精製が容易であることや、触媒の回収・再使用が可能であるなどの利点を有している。一方、均一系触媒と比較すると触媒活性が低下することや、担体から触媒が漏出しやすいといった欠点がある。当研究室ではこれらの問題を解決するために、金属触媒の新しい固定化法としてマイクロカプセル化触媒および高分子カルセランド型触媒 (PI 触媒) を開発している。一方、アルコール類の選択酸化は有機合成化学において最も重要な反応の一つである。これまでに多くの酸化法が開発されているが、その多くは化学量論量以上の酸化剤を必要とし多量の副生物が生じるため、分子状酸素を酸化剤とし、回収・再使用可能な固定化触媒を用いた酸化法の開発が求められている。この課題への取り組みとして、近年、金ナノクラスターを触媒とするアルコール類の酸素酸化反応が広く研究されており、当研究室でも、PI Au および PI Au/Pt を触媒とするアルコール類の酸素酸化反応およびベンジルアルコールを基質とする酸化的直接メチルエステル化反応を開発している。しかしながら、金ナノクラスター触媒による酸化反応において、第二金属を添加して反応経路を制御した例は報告されていなかった。本論文ではまず、金ナノクラスターに第二金属を添加し、二次担体として活性炭を用いた高分子カルセランド型二元金属ナノクラスター触媒 (PI-CB 触媒) を開発している (第1章)。ここで1-オクタノールをモデル基質とし、アルコール類の選択酸化反応における触媒活性を検討し、中性条件下、BTF/水の溶媒系において PI-CB/Au-Pt を用いることで92%と良好な収率で目的とする1-オクタノールが得られ、塩基性条件下では、1-オクタン酸が収率94%で得られることを明らかにしている。一方、塩基性条件下、メタノール/水の混合溶媒系において PI-CB/Au-Pd を用いることで、酸化的直接メチルエステル合成が円滑に進行することを見い出している。ここで、PI-CB/Au-Pt と PI-CB/Au-Pd 両クラスターの構造を詳細に調べ、Au-Pd クラスター中ではパラジウム原子は3個ないし4個の金原子に囲まれていることを示し、

パラジウムの電気陰性度が金よりも小さいことから、クラスター中のパラジウム原子は強いルイス酸性を有していると考えられている。このパラジウムのルイス酸性によって、アルデヒドとメタノールからのヘミアセタール生成が促進されると同時に、ヘミアセタールが安定化される反応機構を提唱している。本反応系は様々なアルコールに適用可能であり、脂肪族 1 級アルコールおよびベンジルアルコール類は、PI-CB/Au-Pt を用いることで対応するアルデヒドに、PI-CB/Au-Pd を用いることで対応するメチルエステルに円滑に変換され、また、2 級アルコールはケトンに高収率で変換されることを明らかにしている。

第 2 章では、高圧反応系における酸化的直接エステル化反応について述べている。第 1 章では、酸化的直接メチルエステル合成が円滑に進行することを明らかにしたが、エチルエステル化およびイソプロピルエステル化反応はその立体障害から進行しなかった。この問題を解決するため、中性条件下における高圧反応系での反応を試み、10 atm の酸素雰囲気下、反応温度を 100°C とすることで、目的とするエチルエステル及びイソプロピルエステルがほぼ定量的に得られることを明らかにしている。また、エタノールを基質とした酢酸エチル合成についても検討を行い、10 atm の酸素雰囲気下、反応温度 150°C において目的とする酢酸エチルが良好な収率で得られることを示している。

第三章では、開発した触媒を連続流通系システムへ適用し、気相-液相-固相の三相系システムにおける PI-CB 触媒を用いたアルコール類の選択酸化反応を行っている。流通系システムを用いることで、バッチシステムと比較して高い反応性および選択性を実現しており、例えば、1 級アルコールからアルデヒドへの選択酸化では、流通系システムでの収率 (81%) はバッチシステム (92%) に及ばないものの、選択性ではバッチシステムでの 92% を上回る 98% と極めて高い選択性を達成している。また、酸化的直接メチルエステル合成では、流通系システム (収率 87%、選択性 95%) はバッチシステム (収率 78%、選択性 90%) と比較して高い反応性および選択性を示すことを明らかにしている。また、単位時間・体積当たりの収率では、流通系システムはバッチシステムの 5 から 10 倍であり、流通系システムにおける高い生産性を示すことも明らかにしている。

以上のように、本論文は、高分子カルセランド型二元金属ナノクラスター触媒を開発し、その物性評価を行い選択的な酸化反応に適用、高圧反応系および連続流通系システムにも展開し、顕著な成果を挙げている。よって本論文は、博士 (理学) の学位に十分値するものと判定された。