

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 大 石 高 路

本論文は「金属水酸化物の特長を利用した高機能固体触媒の開発に関する研究」と題し、全5章で構成されている。

第1章は序論であり、高機能な固体触媒を開発することの有用性および担持金属水酸化物触媒の特性について、これまでの報告例を基にまとめている。担持金属水酸化物触媒は、同一金属上に有する金属由来のルイス酸点および水酸基由来のブレンステッド塩基点の協奏的な効果によって様々な官能基変換反応に対して優れた活性を有し、選択された担体は活性点の構造ひいては触媒の反応性に影響を与えることを示している。さらに担体を単なる金属水酸化物種の下地として捉えるのではなく、活性金属種との電子授受など直接反応に関わる役割を持たせることで、さらなる高機能化が可能であることを指摘し、適切な金属種と担体との組み合わせを選択するという固体触媒開発の設計指針について提案している。

第2章では、第一級アルコール類とアンモニアから直接ニトリル類を合成する新規触媒反応系の開発に成功している。種々の担持金属水酸化物触媒を調製し比較検討を行った結果、アルミナ担持ルテニウム水酸化物触媒が、本反応に対して高い活性を示し、目的とするニトリル類を高効率で合成できることを明らかにしている。本反応は分子状酸素を酸化剤として用いており、添加剤等も必要としないことから副生成物が水のための非常にグリーンな反応系となっている。また、本触媒が、第一級アルコールの酸化的脱水素反応によるアルデヒドの生成、アルデヒドとアンモニアの脱水縮合によるイミンの生成、イミンの酸化的脱水素反応によるニトリルの生成、という3段階の反応を効率よく **one-pot** で進行させていることを明らかにしている。

第3章では、担持銅水酸化物種が末端アルキンとの反応により銅アセチリド種を生成するという特長を利用して、末端アルキンの酸化的ホモカップリング反応および末端アルキンとアジドとの1,3-双極子付加環化反応という2つの高効率触媒系の開発に成功している。まず、チタニア担持銅水酸化物触媒が分子状酸素を利用した末端アルキンの酸化的ホモカップリング反応に対して高い触

媒活性を示すことを明らかにしている。しかしながら、銅の遅い再酸化により反応途中で不活性な低原子価の銅アセチリド種が生成し、触媒が失活することも同時に明らかとしている。この問題を解決するために、担体に活性金属種の下地としてのみではなく電子移動中間体としての役割を持たせるという触媒設計を試みている。種々の酸化物について検討を行い、高比表面積・高電子伝導性・酸素還元能という特長を有するマンガン酸化物 **OMS-2** を担体とすることで先述した問題を解決することに成功している。すなわち、**OMS-2** 担持銅水酸化物触媒が種々の末端アルキンの酸化的ホモカップリングに対する有効な触媒となることを見出している。また、本触媒は活性・選択性を低下させることなく再使用が可能であることを明らかにしている。さらに、アルゴン雰囲気下で反応を行うことで低原子価銅種を保持したまま活性種として利用することも可能であることを見出し、これを利用した高効率な末端アルキンとアジドとの 1,3-双極子付加環化反応系の開発にも成功している。

第4章では、末端アルキンとヒドロシランの酸化的クロスカップリング反応によるアルキニルシラン合成に成功している。本反応系は副反応であるヒドロシリル化反応の抑制が問題であったが、第3章で明らかにした酸化反応に有効な **OMS-2** を担体として選択することでこれを解決している。すなわち、**OMS-2** 担持金触媒を用いることで高選択的にアルキニルシランを得ることに成功している。本反応は分子状酸素を酸化剤としてアルキニルシランを合成した初めての例であり、添加剤等も必要としないことから副生成物が水のみで原子効率の高いグリーンな反応系であるといえる。

第5章は全体の総括である。

以上のように、本論文では適切な金属水酸化物種による基質の活性化、さらには適切な担体の選択による触媒の高機能化という触媒設計に基づき新たな高機能固体触媒の開発に成功し、種々の高効率触媒反応系および新反応を実現している。これらの成果は、高機能固体触媒開発の設計指針に対して学術的に重要な知見を与えるのみならず、今後の実用的な応用展開も期待される。

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。