

氏名	奥智治
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第8489号
学位授与年月日	平成30年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理解物質科学研究科
学位論文題目	フロー反応システムに適する高機能性触媒開発に関する研究

主査	筑波大学 准教授	博士(理学) 崔 準哲
副査	筑波大学 教授	理学博士 木島 正志
副査	筑波大学 教授	博士(工学) 神原 貴樹
副査	筑波大学 教授	博士(工学) 藤谷 忠博
副査	筑波大学 講師	博士(理学) 桑原 純平

## 論文の要旨

審査対象論文は、環境負荷を低減するフロー合成反応の研究開発に対して、フロー反応システムの反応場に相応しい固体(固定化)触媒設計が基幹であるとの観点から、検討を加えたものである。第1章では、フロー精密合成反応の重要性と、E-ファクターから想起される課題設定について述べ、本論文の目標が明記されている。本論文で対象とされた固体酸・塩基触媒での従来の研究事例とその問題点を提示して、高密度流体を利用する着想と、ならびに、分子触媒の固定化によってフロー合成に適する触媒を高度化する狙いが述べられている。その方策として、具体的な2つの研究課題と各章における研究内容について記述されている。

第2章では、反応性に富む二官能性アミンであるアミノアルコールを、メタノールを用いて直接的に官能基選択的なN-メチル化反応物に変換するための酸塩基両機能性触媒システム開発について記述されている。酸塩基両機能性触媒の存在下に高密度メタノールを反応基質、かつ、媒体として用いると、気相条件とは選択性が大きく異なって、通常は困難なN-選択的なメチル化反応が進行するという新奇な反応系を見出しており、さらに、実験化学的、ならびに、反応速度的解析と触媒の化学構造分析による解析を行い、本触媒が気相条件と超臨界条件とで全く異なる生成物を与える作用機構として、反応温度の低温度化と、高密度メタノール流体による触媒表面吸着種の化学的な脱離促進作用とを明らかにしている。また、第3章では、フリーデルクラフツ型アルキル化反応に対して、第2章で述べられた高密度メタノールの利用反応を展開し、気相条件における固体塩基触媒の劣化やメタノールの無効分解の抑制により、選択性や触媒寿命を向上できることが示されている。第4章では、化石資源の利用をバイオマス資源に置

換する上で重要な植物油のエステル交換反応に対して、従来の均一系触媒プロセスを固体触媒プロセスに転換することで、廃棄物を生じずクリーンでシンプルな製造方法の開発について記述されている。既報の固体触媒の問題点(耐久性と選択性の両立)を解決できる新規固体触媒が見出され、高純度の脂肪酸エステルとグリセリンとが簡便に併産合成可能な二段階フロー反応システムが実現できることを明らかにしている。

第 5 章では、さらに高選択的な反応、すなわち、高難度な反応にフロー合成システムを展開する意図で、これまで不明だった有機ロジウム触媒によるアルケンのヒドロキシカルボニル化反応の詳細について、計算科学的手法と組み合わせて解析して、反応経路と触媒活性種の構造とが解明され、フロー合成反応用の触媒設計戦略について述べられている。

これらの研究成果は、通常気相や液相反応に用いられる既存の固体酸・塩基触媒を、そのまま高密度流体中での反応に用いるのではなく、また、バッチ反応で用いられる均一系触媒を、そのままの構造で固定化するのではなく、フロー反応の効果を最大化するために、作用機構を解明して厳密に触媒設計を行うことが重要となることを本論文は提起して実証したものである。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は、化学品製造プロセスにおける環境負荷低減を志向するフロー合成反応に用いる固体、あるいは、固定化触媒について、反応場や作用機構に基づく精密な触媒設計が基幹となると着目し、通常では実現しがたい反応選択性を発揮する手法と、その反応機構の考察を加えたものとして、意義があると評価できる。さらに、第 2 章、第 3 章、および、第 4 章で研究対象とされた反応生成物はいずれも工業的価値が高く、本論文の研究対象が学術面のみならず、産業面においても重要なものである。さらに、第 5 章では、近年、重要視されている“フロー精密合成反応”に必須となる固定化触媒の高度化を狙い、二酸化炭素を炭素源とする反応を対象に、計算科学的な考察を融合させ、反応機構と触媒活性種を特定し、理想的なフロー反応触媒と反応プロセスの提案について述べられている。バッチ反応で使用される均一系触媒に相当する錯体化学種を単に固定化するのではなく、触媒活性種の構造を特定した上で、反応場の特徴を活かすことのできる相応しい触媒設計を実行することが開発の鍵となることを提起し、その実例を示していることは、今後のフロー精密合成開発研究にとって意義があるものと認められる。

公開発表会における論文の説明は、専門性の異なる研究者にとっても明快であった。また、質疑においては、第 2 章の内容では、反応速度論的な定量性の高い解析と、触媒の化学構造解析結果とに基づいて、水の反応阻害効果や反応条件の物理化学的な意味を明快に説明し、逐次中間物や副生水を分離除去する際の反応器設計の考え方にまで言及した。第 3 章において、フェノールの反応性と触媒物性、および、妥当な反応機構を説明し、また、第 5 章では、DFT 計算結果の解釈や、提案する固定化触媒が実現する際の課題とメリットを、使用可能な原料の多様化という観点を加えて適切に説明することができた。さらに、第 4 章における研究開発戦略について、高密度流体利用に対する期待効果と触媒開発の技術背景とから明確にしたうえで、総括として、高密度流体を利用する特異な反応システムの将来的な応用可能性についても述べており、博士論文の発表、ならびに、質疑応答の内容は博士(工学)として十分な水

準にあると認められた。

〔最終試験結果〕

平成30年 2月16日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。