

審査の結果の要旨

氏名 山崎 清行

メソ多孔性シリカは、均一な大きさのメソ孔をもち規則的な構造をもつシリカ材料として知られている。ミクロ孔しかもたないシリカ材料と比べてアクセシビリティが高く、大きな基質分子に対しても触媒作用を有することが期待される。このメソ多孔性シリカの一種である SBA-15 を窒素置換したものが NSBA-15、さらにメチル基修飾したものが MeNSBA-15 である。本論文は「Clarifying catalysis of nitrogen-substituted mesoporous SBA-15 in CO₂ transformation」(和文: CO₂ 変換反応における窒素置換 SBA-15 の触媒作用解明)と題し、固体塩基触媒として開発されていたメチル基修飾した窒素置換 SBA-15 を CO₂ 変換反応の一種である環状カーボネート合成に適応し、この触媒の反応機構を特定することで CO₂ 変換反応に対する触媒設計指針を得ることを目的として行われた研究の成果をまとめたものである。本論文は英語で執筆され、6つの章から構成されている。

第1章では、原料の CO₂ によるものと考えられている気候変動について、CO₂ 変換反応の必要性、従来の固体塩基触媒の研究紹介、窒素置換メソ多孔性シリカの合成法、キャラクターゼーション、触媒活性について説明されている。MeNSBA-15 や NSBA-15 は先行研究において Knoevenagel 縮合反応と Morita-Baylis-Hillman 反応に対して触媒作用を見出し、さらに MeNSBA-15 は NSBA-15 よりも触媒活性が大きいことについて解説されている。

第2章では、今回用いた触媒である MeNSBA-15 および NSBA-15、SBA-15 の合成手法を紹介し、実際に合成したシリカ材料に対してキャラクターゼーションを行った結果について考察している。また本研究で題材にした環状カーボネート合成の反応スキームを解説している。

第3章では、環状エーテルと CO₂ からの環状カーボネート合成について触媒作用解明を行っている。この反応は NSBA-15 ではほとんど触媒活性を示さなかったが、MeNSBA-15 になって初めて触媒活性を示した。ターンオーバー頻度 (TOF) は基質濃度に対しボルケーノ型の依存性を示したため、両基質が固体触媒上で活性化されて反応が進行することが予想された。多くの既報と同様に環

状エーテルが触媒によって開環し気相の CO_2 と反応するメカニズムでは算出した反応速度式がボルケーノ型の基質濃度依存性を説明できなかった。そこで IR 分析によって表面活性種の特特定を行った。その結果、環状エーテルと CO_2 が活性化したアルコキシドとカーバメートが生成しうることがわかった。この 2 種の活性種が生成するメカニズムを考案し、算出した反応速度式の検討を行った結果、メチル基修飾された窒素原子が活性点となり、それが近傍にペアで存在することで反応が進行していることがわかった。

第 4 章では、不飽和結合をもったアルコールと CO_2 からの不飽和結合をもった環状カーボネート合成について触媒作用解明を行っている。この反応においても NSBA-15 ではほとんど触媒活性を示さなかったが、MeNSBA-15 になって初めて触媒活性を示した。ターンオーバー頻度 (TOF) は基質濃度に対し一様に増加する依存性を示した。既報と照らし合わせ MeNSBA-15 が塩基触媒として働き、不飽和アルコールのプロトンを引き抜き、生成したアニオンに CO_2 が付加し、閉環して反応が進行するメカニズムを考案したが、反応速度式が基質濃度依存性を説明できなかった。そこで第 3 章の反応と同様にカーバメートが生成し、カーバメート上に不飽和アルコールが吸着し、閉環を促すことで反応が進行するメカニズムを考案した。このメカニズムにおいて算出した反応速度式は基質濃度依存性を説明できた。このことから、この反応では、メチル基修飾された窒素原子が活性点となり、それが単サイトとして作用することで反応が進行していることがわかった。

第 5 章では、第 3 章と第 4 章で考案した反応メカニズムおよび数々の知見に対して、さらなる考察および裏付けを行うために量子化学計算による検討を行った。その結果、カーバメート種の生成は多くの CO_2 吸着材料とは異なり、吸熱反応において生成していることがわかった。また CO_2 はガス相では直線状の分子として存在しているが、カーバメート種となると、 CO_2 部分は折れ曲がった構造となり、エネルギーが蓄えられ活性化している状態になっていることがわかった。

第 6 章では、各章で示された成果が総括されている。また、 CO_2 変換反応に対する固体塩基触媒の設計指針について説明している。

以上のように、本論文は CO_2 変換反応の一種である環状カーボネート合成を通して固体塩基触媒の CO_2 に対する活性化のメカニズムに関する研究成果が述べられている。この研究成果によって、全世界的に求められている CO_2 変換反応を促進する固体塩基触媒を開発するために重要な設計指針を示すことができるようになり、低炭素社会への転換および化学システム工学に大きく貢献するものであると考えられる。

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。