

本博士論文「ナノ構造が生み出す特異な固体酸機能に関する研究 (Unique Solid Acid Function Induced by Nanostructure)」は、全 6 章から構成されている。第 1 章で本学位論文主題である「ナノ構造が生み出す特異な固体酸機能」に関する見解を論じ、第 2 章から第 5 章において、それぞれ固有の化学的意義を持つ独立した 3 つの研究を紹介したうえで、それらの研究において第 1 章で述べた特異な固体酸機能がどのように組み込まれているかを述べている。

第 1 章「序論」においては、触媒化学や有機化学をはじめとした諸分野における基礎的な知識や、これまで筆者が関わった研究結果をもとにして、固体触媒の活性を決める因子に関して俯瞰的に議論している。中でも高機能ナノ構造酸触媒の設計の指針として

- (1) 広い表面積の利用
- (2) 細孔壁の立体障害による形状選択性の利用
- (3) 細孔内物質拡散障壁の緩和もしくは逆利用
- (4) 従来の、局所的構造歪み等で議論できる固体特有の酸性質の利用
- (5a) 中間体の特異的安定化による、固体特有の酸機能の利用
- (5b) ナノ空間配置が重要な意味を持つ、固体特有の酸機能の利用

の 6 種類があると、体系立てて説明している。この知見は、固体触媒開発の分野において、新規特性を解釈していく際の基礎的な指針として、当該分野の発展への寄与が期待できる。特に、化学構造に深く立ち入らずとも各状態におけるエネルギーの上昇・下降のみの一軸要素に簡略化した議論で、一般に認知されている以上に多くの現象が説明できるとする (5a) の項目は着目に値する。

第 2 章では、粘土鉱物モンモリロナイトにスズイオン交換操作を施した構造体 Sn-Mont が、常識的な単なるイオン交換体でなく直径 3 nm 以下の水酸化スズナノ粒子を Mont 層が乱雑に挟み込んだ、特異な三次元多孔質構造であることを明らかにし、それが拡散律速を緩和（上記指針(3)に相当）した触媒反応に適した構造であることを述べている。本構造の特異性を解明したことに加え、類縁構造の解析手順の常道にとらわれることなく、各種物性測定結果を総合的に解釈して構造決定した試みは評価に値する。

第 3 章では、Sn-Mont を固体酸触媒として利用し、ケトンおよびアルコールの活性化を中心とする 10 種の酸触媒反応への適用結果を示し、上記指針(3)および 5(a)に由来する Sn-Mont の高い酸触媒性能を報告している。それらの反応結果の多くは報告当時最も高いかそ

れに匹敵する触媒性能を示している。高活性触媒を開発したという直接的な研究成果に加えて、その高活性要因を第 1 章と関連付けて解明しており、同種のより幅広い合成反応への適用を期待できる点で評価される。

第 4 章では、第 3 章で得られた Sn-Mont でのカルボカチオン特異的安定化能の知見をもとに、より安定化能の高い酸性ゼオライトである H-Mor 中で、これまで低温でしか単離されていなかった、無置換もしくはハロゲン置換のジフェニルメチル型カルボカチオンを安定保持することに成功している。この生成機構に関しては、まず水の吸脱着により可逆的にカルボカチオンを生成消滅できる「熱力学的な準安定状態」にあることを示した。さらには「微細細孔内表面に高密度に存在している酸点」という使用した H-Mor 特有の構造が、生成したカルボカチオンからの 2 分子反応形式の副反応を効果的に阻害していることを主張している。前者は上記指針(5a)に分類され、ゼオライトを利用した触媒反応の高選択性の理由として従来説明されてきた「細孔壁の単なる立体障害による速度論的な安定化」とは異なる機構の介在を証明した点で評価される。後者は上記指針(5b)に分類され、実用的酸触媒として工業的にも広く用いられているゼオライト中での副反応阻害機構の一形態の提唱として、幅広い触媒反応系への応用性が期待される。

第 5 章においては、工業的にも利用価値の高い「メタノールと二酸化炭素からの炭酸ジメチル合成反応」において、既報のアルキルスズアルコキシドに比べてスズテトラアルコキシド型の触媒が高活性であることを理論的に予測して、実験的に証明した。

この反応経路では、反応物であるメタノール分子を介したプロトンの授受による酸塩基協奏効果（上記指針(5b)に相当）および、「強い水素結合」を含む複数の配位結合による鍵中間体が安定化効果（上記指針(5a)に相当）という、酵素触媒と類似の 2 つの効果に由来する低活性化エネルギー経路が実現されている。高活性触媒の発見という実用的な成果のみならず、発見された反応経路はこれまで述べられてきた反応経路とは一線を画す新奇な物である点は評価される。この知見は金属水酸化物、もしくは金属酸化物触媒上ルイス酸点に吸着したプロトン性分子がしめす酸塩基協奏作用として、本研究と同じ炭酸ジメチル合成やそれと類似の機構で進行するエステル交換型の各種合成反応の新たな反応経路の可能性を秘めている。

第 6 章では、これらの結果成果を総括するとともに、本研究で明らかとなったことを踏まえ、多孔性材料としてゼオライトが切り拓く新たな機能についてその展望を述べている。

このように、本学位論文は独創性、独自性に富む内容で、関連研究分野の将来の発展の礎となる優れた知見を提供している。よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。