

審査の結果の要旨

氏名 河野 愛紗

本論文は「Investigation on base catalytic properties of nitrogen sites in nitrogen-containing porous materials (和文：窒素含有多孔質材料における窒素種の塩基触媒特性に関する研究)」と題し、3種類の窒素含有多孔質材料に含まれる窒素種を比較することで、優れた固体塩基触媒を調製する指針の構築を目指している。

第1章では、本研究の背景となる固体塩基触媒の重要性、従来の固体塩基触媒の研究紹介、窒素含有多孔質材料(窒化シリカ、多孔質カーボンナイトライド、アミン修飾メソポーラスシリカ)の合成法・キャラクタリゼーション・触媒特性等について説明されている。上記の3種類の窒素含有多孔質材料には、それぞれ異なる窒素種が存在している。3種類の材料の塩基触媒特性を比較することによってそれぞれの特徴を明らかにし、優れた固体塩基触媒を調製する指針の構築を目指すという目標について述べている。

第2章では、窒化層剥離ゼオライトおよび窒化メソポーラスシリカという2種類の窒化シリカにおける窒素種の違いについて検討している。まず、層剥離条件の異なる層剥離ゼオライトを多数合成し、窒化後の触媒活性をベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルの **Knoevenagel** 縮合によって比較した。その結果、外表面積と反応初速度の間に相関が見られた。これは表面構造に由来する一級アミンが外表面積の増加とともに増えるためと示されている。また、窒化層剥離ゼオライトと窒化メソポーラスシリカの触媒活性を比較することにより、窒化シリカの窒素種はシリカ材料のマクロ構造の影響を受けないことが示されている。

第3章では、多孔質カーボンナイトライドと窒化シリカにおける窒素種の違いについて検討している。マロニトリルとシアノ酢酸エチルという異なる pK_a の活性メチレン化合物を用いた **Knoevenagel** 縮合によって触媒活性を比較したところ、多孔質カーボンナイトライド内の窒素種には電子求引基が結合しているため、多孔質カーボンナイトライドは窒化シリカよりも活性が低くなることが判明した。耐久性の比較では、安定な C-N 結合をもち、加水分解されやすい Si-N 結合をもたない多孔質カーボンナイトライドの方が窒化シリカよりも高

耐久であることが判明した。

第 4 章では、アミン修飾メソポーラスシリカと窒化シリカにおける窒素種の違いについて検討している。さまざまなシランカップリング剤を用いて複数のアミン修飾メソポーラスシリカを合成し、Knoevenagel 縮合によって塩基触媒特性の比較を行った。アミン修飾シリカ同士の比較では、官能基に電子供与される脂肪族アミンを修飾したものが芳香族アミンを修飾したものよりも高活性であり、脂肪族アミンの中では反応においてより安定な中間体を形成する一級アミンを修飾したものが最も高活性であることが明らかとなった。アミン修飾シリカと窒化シリカの比較では、アミン修飾シリカ中の一級アミンは窒化シリカ中の一級アミンよりも高活性であることが示された。また、耐久性を比較したところ、安定な C-N 結合をもち、加水分解されやすい Si-N 結合をもたないアミン修飾シリカの方が窒化シリカより高耐久であることが判明した。

第 5 章では、CO₂ 吸着によって、第 2 章から第 4 章で合成した窒素含有多孔質材料の塩基性評価を行っている。CO₂ 吸着は分子が小さいことから立体障害の影響が小さいうえ、触媒反応のように中間体の安定性の影響を受けずに塩基性の評価が行えると期待される。密閉容器内への CO₂ の導入と脱気を行い、FT-IR 測定によって CO₂ の状態を測定した。全ての材料によって表面シラノールおよびアミン等への水素結合による CO₂ 吸着が観測され、脂肪族一級アミンおよび脂肪族二級アミン修飾メソポーラスシリカにのみ CO₂ の強い吸着によるカーバメート種の生成が観察された。CO₂ の水素結合による吸着における平衡定数を計算したところ、触媒活性との間に相関が見られた。CO₂ 吸着と触媒反応テストに似た傾向が見られたことから、第 4 章でアミン修飾シリカ中の一級アミンは窒化シリカ中の一級アミンよりも高活性となったのは表面の疎水性によることが示唆された。また、一級アミンが二級アミンよりも平衡定数が大きく CO₂ を吸着しやすかったという結果から、一級アミンが高活性であるのは中間体の影響だけでなく官能基の立体障害の影響によるものと判明した。

第 6 章では、各章で示された成果が総括され、疎水性構造の中に存在し、電子供与基と結合した窒素種が固体塩基触媒の活性点として望ましいものであると結論づけている。また、各材料に期待される用途を説明し、将来の展望について述べられている。

以上のように、本博士論文では 3 種類の窒素含有多孔質材料の特徴を明らかにし、固体塩基触媒の調製指針を提案している。この研究の成果を元に、用途に応じて適切な触媒を選択・調製することが可能になると期待される。したがって、化学システム工学の発展に大いに貢献するものと認定される。

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。