

論文審査の結果の要旨

氏名 竹平 悟市

天然に産出する層状粘土鉱物モンモリロナイトは多孔性触媒の材料として用いられている。モンモリロナイトはイオン交換性を持ち、積層したアルミノシリケート層間の交換性カチオンを単核あるいは多核の金属 (M) イオンで交換して得られるイオン交換モンモリロナイト (M-Mont) 及びピラードクレイ (M-PILC) は、固体酸触媒として種々の有機反応を促進する。従来の M-Mont 及び M-PILC がアルミノシリケート層の積層構造を有していたのに対し、申請者の所属する研究室が開発した水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) では、モンモリロナイトを塩化スズ(IV)水溶液で処理し洗浄及び乾燥するだけで、水酸化スズナノ粒子が析出しアルミノシリケート層が非積層化 (デラミネーション) し、それにより高い比表面積と細孔容積、並びに優れた酸触媒作用を示すことが分かっている。本論文は、デラミネーション構造を有するアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物/酸化物ナノ粒子から成る多孔性粘土触媒の開発及びその触媒作用の解明について述べたものである。

本論文は、8章から構成されている。

第1章では、序論として多孔性酸触媒としての M-Mont 及び M-PILC の応用例、並びに申請者らが開発してきた Sn-Mont についての構造特性、酸触媒特性などの研究背景を述べた後、申請者が修士課程で明らかにした多価金属イオン交換モンモリロナイトの構造の多様性について述べている。

第2章では、Sn-Mont を触媒とする嵩高いケトンの向山アルドール反応に関する検討を述べている。従来の固体酸触媒に比べて、Sn-Mont 触媒は、種々の嵩高く求電子性の低いケトンに対しても、ケトン及びエステル由来のケイ素エノラートの求核付加により、酸性条件で加水分解しやすいシリル化アルドール生成物を効率的に与える、優れた酸触媒特性を示すことが高く評価された。

第3章では、Sn-Mont 及び M-Mont の構造形成機構及び構造を支配する因子に関する考察が述べられている。先行研究で求められた加水分解平衡定数及び溶解平衡定数、ならびに錯形成平衡定数を与える経験的關係式を利用して算出した自由エネルギー変化の値を

Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} の間で比較することにより, M-Mont の構造を決定する因子を定量的に議論している. スズでのみ完全にデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る構造が得られるのは, 金属イオンとアルミノシリケート層及び金属水酸化物との間の相互作用が強く, 多量の Sn^{4+} イオンがアルミノシリケート層に引き付けられてサイズの大きな水酸化スズナノ粒子として析出するためとの結論の論理性, 妥当性が評価された.

第 4 章では, Sn-Mont のような完全にデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る粘土多孔体を, スズ以外の金属元素でもつくるための調製法について述べている. チタンイオンを含む新規な粘土多孔体「水酸化スズ含有モンモリロナイト ($\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$)」の開発に至った.

第 5 章では, $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の調製及び構造解析について述べている. Ti-Mont 調製時に塩基を加えることにより, Sn-Mont より高い比表面積及び大きな細孔容積を有し, (水)酸化チタン自身よりも構造の耐熱性があり, 従来の Ti-Mont 及び Ti-PILC とは異なる完全にデラミネートしたアルミノシリケート層から成る $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を調製することに成功した点が特に評価された.

第 6 章では, $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ が示す酸触媒作用が述べられている. $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ は従来の Ti-Mont 及び Ti-PILC, さらに Sn-Mont よりも高効率的にケトンの向山アルドール反応を促進するのみならず, その酸性質は高温に対して Sn-Mont よりも耐久性がある特徴をもつことを明らかにした.

第 7 章では, $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を加熱処理して得られる酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{TiO}_x\text{-Mont}$) を触媒とするアルコールによるケイ素エノラートのアルキル化反応について述べている. $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ は高温でも高い酸触媒活性を示した点が特筆される.

第 8 章では, 本研究の総括及び今後の展望について述べている.

本論文中の第 2 ~ 7 章の一部は, 尾中 篤氏, 増井洋一氏との共同研究であるが, 論文の提出者が主体となって実験, 解析を行ったものであり, 論文提出者の寄与が十分であると判断する.

したがって, 博士 (理学) の学位を授与できると認める.