

## [別紙 2]

### 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 山本 勝俊

本論文「Studies on hydrophobic molecular sieves ---Synthesis, organic functionalization, and catalysis---」は、疎水性な性質を持つモレキュラーシーブを合成するための様々な手法を開発し、得られた物質のキャラクタリゼーションを通じ、その表面特性、構造安定性、及び触媒活性などへの影響について論じている。ゼオライトやメソポーラスシリカのようなモレキュラーシーブは吸着剤、触媒としての利用が期待されているが、その疎水性は構造安定性、触媒活性等に大きな影響を与えることがわかっており、このような表面の疎水化は非常に意義深いものと考えられる。疎水的モレキュラーシーブを得る手段として、有機官能基化による方法、及び高シリカ化による方法が試みられ、そのうち有機官能基化については、モレキュラーシーブ表面を有機修飾する post-synthesis 的手法と、有機シランを Si 源に用いてモレキュラーシーブを合成する直接的な手法が用いられており、それぞれの手法で得られた物質の特徴についても言及されている。

第1章は研究の背景として、モレキュラーシーブの構造、特徴と共に、その疎水性の起源、疎水性向上のための手法について述べられている。

第2章では、post-synthesis 的有機修飾方法の新しい手法として、Grignard 試薬を用いたメソポーラスシリカの有機官能基化を行っている。この手法を用いることによりメソポーラスシリカに高い疎水性を賦与することに成功している。さらに、Grignard 試薬を用いることにより有機基は加水分解に対して安定な Si-C 結合を通じてシリカ表面を有機修飾していることが確かめられており、そのためこの物質は高い水熱安定性を持つことが明らかにされている。様々な有機基が Grignard 試薬を通じてシリカ表面にグラフトできることが明らかにされており、この手法はメソポーラスシリカの多機能化、高機能化に有効であると思われる。

第3章では、直接法による有機官能基化として、これまで報告例の多い末端有機基を持つ有機シランではなく、Si 間架橋有機基を持つ有機シランを用いてモレキュラーシーブを合成し、得られた物質を触媒として応用している。このような有機シランを Si 源として用いて得られた Ti 含有メソポーラスシリカは、有機基を導入していないものに比較して高い疎水性を示すことが明らかにされ、これを過酸化水素水を酸化剤として用いたオレフィンのエポキシ化に触媒として用いたところ、高い活性、選択性を示すことが見いだされている。

第4章では、同様の架橋有機基を持つシリカ源を用いたゼオライトの合成について検討されており、無機骨格内の酸素原子の一部をメチレン基で置換した構造を持つゼオライトの合成に初めて成功している。用いる型剤や合成条件を変化させることにより、数種の構造を得ることに成功しており、他の構造を持つゼオライトの合成にも応用可能な合成方法であると考えられる。このようにして得られた有機-無機ハイブリッドゼオライトは通常のゼオライトと同等の表面積、細孔径を有している一方、有機基含有量が増加するに従い有機物に対する吸着量は著しく増加しており、有機基骨格の導入により有機物に対する親和性が増加していることが明らかにされている。このようなゼオライトの有機基修飾は、無機材料であるゼオライトへの新しい機能の付与が期待できるだけでなく、ホスト化合物としての利用の範囲を広げるという面でも意義深い。またこのような有機シランを Si 源とすることによる新規ゼオライトの合成の可能性についても言及されている。

第5章では、疎水的ゼオライトを得るもう一つの手段として、有機テンプレートを用いた高シリカゼオライトの合成を行っており、ゼオライト UTM-1 の構造を解明し、合成条件の最適化により純シリカ組成からなる物質の合成に成功している。また、このゼオライトが工業触媒として広く用いられている ZSM-5 と同等の酸強度と広い外表面を持つことを見だし、外表面で起こる酸触媒反応に対して高い触媒活性を示すことを明らかにしている。

以上のように本論文は、疎水的なモレキュラーシーブ合成の為に新しい手法を提案し、適切なキャラクタリゼーション方法を用いて合成された物質の特徴的な性状を明らかにしている。またそれらの物質について今後考えられる応用範囲や、用いた手法の今後の展開についても的確な言及がなされている。

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。