

## 審査の結果の要旨

氏名 後安 康秀

本論文では結晶性チタノシリケートモレキュラーシーブを触媒として用いた液相酸化および塩基触媒反応について論じている。なかでも、環境調和型プロセスに用いる触媒の調製を目指して行った研究結果がまとめられている。

第1章では、近年のゼオライト合成に関する動向、種々のチタノシリケートの合成、触媒機能に関する研究例について解説されている。

第2章から第4章では、3次元酸素12員環細孔構造を有するTi-Betaの触媒特性とその機能化について論じられている。

第2章では、構造規定剤除去前の[Ti,Al]-Betaに対し、硝酸アンモニウムもしくは酢酸で構造規定剤抽出の処理を行い、200 °C という穏和な条件で熱処理を行うことによって得た触媒が、アルケンのエポキシ化反応において極めて高選択的であることを見出した。FT-IR測定により、触媒中に残存する構造規定剤のテトラエチルアンモニウムカチオンが、強い酸点であるブリッジ水酸基全てと弱い酸点である孤立水酸基の一部をブロックしていたことを明らかにし、そのために酸性が発現せず、高選択性を示したと結論づけた。

第3章では、第2章で示した第4級アンモニウムイオンによる酸点の選択的被毒の効果を踏まえ、焼成後の[Ti, Al]-Betaを第4級アンモニウム塩をはじめとする種々の塩でイオン交換することにより、同様に高活性・高選択性を有する触媒調製を試みた。その結果第4級アンモニウム塩でイオン交換を行ったときに高活性・高選択性を実現した。また、酸化活性点自身が有する酸性も第4級アンモニウムイオンによる処理を行うことによって抑えたことを見出し、酸化活性点の酸性発現の機構を提案した。この方法により、従来は不可能であった高い酸化活性を有しながら、酸性が低くエポキシド選択率の高い大口径チタノシリケートの調製が可能となった。

第4章では、フッ化物法により合成したTi-Betaからのフッ素の除去とそれに伴う酸化活性への影響について検討した。焼成した試料をテトラメチルアンモニウム水酸化物水溶液で処理を行うと活性が向上した。第2章および第3章で用いた[Ti, Al]-Beta触媒をフッ素化すると活性が低下し、どちらの触媒も触媒中に残存するフッ素量が多いほど低活性であった。従来はフッ化物法で得られたTi-Betaは粒子径が大きいために活性が低いとされていたが、本章ではむしろ触媒表面に残存するフッ素の影響であることを主張した。

第5章および第6章では6配位のTi種を含むETS-10の触媒特性について論じられている。

第5章では、ETS-10の塩基触媒特性について検討した。ETS-10は従来から塩基触媒とし

での機能が知られている Y 型ゼオライトに比べて液相 Knoevenagel 反応において高活性を示した。また、骨格に Al や Ga を導入することによりさらに活性が向上することを見出した。CsY は NaY に比べて塩基性が強く、本反応の活性が高いことが知られているが、ETS-10 を Cs でイオン交換した場合は細孔より大きい分子が関与する反応では形状選択性によりイオン交換による効果が認められなかった。しかし、小さい分子が関与する反応では Cs でイオン交換することにより活性の向上が見られた。また、従来の有機アミン触媒では弱い塩基点上で進行する副反応がより優勢であったのに対し、ETS-10 では副反応を起こさずより強い塩基を必要とする Knoevenagel 反応が 100% の選択性で進行することを見出した。

第 6 章では、ETS-10 の酸化触媒としての特性を検討した。ETS-10 は本来酸化触媒能を示さない材料として知られていたが、硝酸アンモニウムや塩酸で処理を行うことにより酸化活性が発現することを見出した。このとき処理に伴い一部の Ti が構造中より脱落し 5 mol% 以上の Ti が脱落すると焼成により結晶構造が崩壊した。酸化活性の発現は、処理に伴い一部の Ti が酸化活性を示す 4 配位構造に変化したためであることを、UV-Vis 測定、XAS 測定により明らかにした。また、無機の原料のみから高い酸化活性を有する結晶性チタノシリケートを調製できたことは、環境的、コスト的にも意義がある。

以上のように、本論文ではチタノシリケートの活性・選択性を左右する細孔径、Ti 周辺の配位環境や基質分子のアクセスのしやすさ、親・疎水性、酸・塩基性などといった複雑に絡み合う因子を触媒調製時に巧みに制御することにより、常圧液相反応という極めて穏和な条件下で高活性・高選択性を有するチタノシリケート触媒を調製するための指針を提案した。また、これらの触媒および触媒調製の方法が環境調和型触媒プロセスの構築に有効であることを示した。

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。