

## 審査の結果の要旨

氏名 小笠原 義之

本論文は「金属水酸化物の構造制御を基盤とした高機能固体触媒の開発に関する研究」と題し、全5章で構成されている。

第1章は序論であり、固体触媒開発の重要性、金属水酸化物の特徴、本研究における触媒設計指針を述べている。金属イオンの電気陰性度が金属水酸化物の酸・塩基性と相関があり、触媒設計の指標となりうることを指摘している。さらに、金属水酸化物の複合化と単核化という触媒設計指針、調製方針を提案している。

第2章では複合金属水酸化物の異種金属間の協奏作用による酸・塩基特性を生かした触媒反応系の開発について検討し、Sn-W 複合水酸化物が種々のアルドキシムの選択的脱水反応に対して優れた触媒作用を示すことを明らかにしている。反応は Sn-W 複合水酸化物固体表面上で進行し、触媒の再使用も可能であることを示している。さらに、アルドキシムの原料であるヒドロキシルアミンと種々のアルデヒドを基質とした場合でも、対応するニトリルが高収率、高選択的に得られることを明らかにしている。

第3章では Sn-W 複合水酸化物を前駆体として調製した Sn-W 複合酸化物の触媒特性について検討している。Sn-W 複合酸化物は Diels-Alder 反応、シトロネラル類の環化反応、シアノシリル化反応などの C-C 結合形成反応に不均一系触媒として高い酸触媒活性を示すことを明らかにしている。なかでも Diels-Alder 反応とシトロネラル類の環化反応に対しては、既報の固体酸触媒を凌駕する反応速度を示すことを明らかにしている。さらに、2,6-ルチジンを用いた被毒実験により Sn-W 複合酸化物の Brønsted 酸点が触媒活性点として作用することを明らかにしている。また、Sn-W 複合酸化物の焼成温度による構造変化を XANES、IR、Raman、XRD などの種々の分光学的手法により検討し、アモルファス状のタングステン酸化物クラスターが高い触媒活性を有する Brønsted 酸点として作用することを解明している。

第4章では単核金属水酸化物の同一金属上に存在する金属由来の Lewis 酸点

と水酸基由来の Brønsted 塩基点の協奏的機能に着目し、担持金属水酸化物触媒を開発している。金属溶存種の制御、およびその固定化により調製したアルミナ担持水酸化ロジウム触媒を水溶媒中で使用すると、アルドキシム、もしくはアルデヒドからの一級アミドの一段合成反応が高選択的に進行することを明らかにしている。

第 5 章は全体の総括である。

以上のように、本論文では金属水酸化物の複合化または単核での高分散化による触媒調製、およびそれを前駆体とした触媒調製により、高機能な固体触媒および触媒反応系の開発に成功し、さらに反応機構、活性点構造に対する考察を行っており、固体触媒設計に対して重要な知見を与えるものである。

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。