

学 位 論 文 題 名

Studies of Active Site Generation and
Catalysis on Solid Base Surface

(固体塩基表面における活性点発現と触媒作用に関する研究)

学位論文内容の要旨

本論文は酸化物等の固体表面の塩基性質についての研究成果をまとめたものであり、表面塩基点の発現、塩基性表面上でおこる吸着及び触媒作用について、広く新しい観点から知見を得ることを目的として行われたものである。塩基性表面の創製について、塩基性ゼオライトやアルカリイオン修飾型の酸化物、フッ化物担持型の酸化物の調製を試み、その表面塩基性質を電子構造的に考察することにより塩基点発現の要因について検討した。また、固体表面の塩基性質による触媒作用を利用した有機合成の基礎的な知見を得るために、液相での縮合反応に焦点をあて、Aldol縮合、Tishchenko反応、Michael付加などの反応に対して固体塩基の触媒活性、選択性を検討し、触媒特性を支配する表面機能を検討した。本論文は、序章、六章からなる本文、及び総括により構成されている。

序章では、これまでの固体塩基の研究の概要を述べるとともに、固体塩基触媒の可能性、及び将来の環境問題等に対する固体塩基触媒の有用性に触れた。また、固体表面の塩基性質及び固体塩基の触媒特性について未解決の問題に対して本研究に関連する点について見解を述べ、あわせて本研究の概要を記した。

第1章では、強い表面塩基性質を有するゼオライトの調製を試みた結果を記した。ゼオライトは代表的な固体酸であり細孔構造に起因した形状選択性を併せ持った触媒作用を示すが、骨格格子酸素の塩基性が弱いことから固体塩基触媒としての適用例は少なかった。本章では、ゼオライト構造を保ち、かつ骨格格子酸素によらない強い塩基点を発現させる調製方法を確立し、また、その塩基触媒作用について検討した。具体的には、マグネシウム酸化物微粒子を細孔内に形成させたゼオライトを調製し、強い塩基性質を有する触媒として機能することを確認した。導入されたマグネシウム酸化物の塩基性発現には、 MgO が集合体を形成することが必須であることを、調製方法の検討、及び $Mg-K$ 殻X線吸収スペクトルの測定により明らかにし、前駆体としてマグネシウムアルコキッドを用いて導入する方法が MgO 集合体の形成に有効であることを指摘した。また、ゼオライトのアルカリイオン交換過程において、イオン交換容量よりも過剰のアルカリイオンを含有するように調製したゼオライトが強い塩基点を発現することを見いだした。両ゼオライトともオレフィンの二重結合異性化において反応物の分子サイズにより塩基触媒活性に差異が見られることから、活性点である酸化物微粒子が細孔内に存在していることを結論した。

第2章では、固体表面の塩基性発現の要因を電子構造的に明らかにすることを目的とし、 $Mg-K$ 殻X線吸収スペクトルを用いた酸化マグネシウム表面の塩基性発現の評価を試みた。 $Mg-K$ 殻X線吸収スペクトルの吸収端構造がマグネシウムの空準位電子構造を反映することに着目し、アルカリイオン修飾した酸化マグネシウムや担持型の酸化マグネシウムを調製して表面感度の高い電子収量法でX線吸収スペクトルを測定

した。酸化マグネシウムのK殻吸収端構造を検討し、吸収端構造と表面塩基性質を対応させた結果、酸化マグネシウム表面の塩基性発現はイオン結合性の強い表面Mg-Oイオンペアサイトの形成と、それによる負電荷の集中した O^{2-} に起因していることが明らかになり、そのイオン結合性の強い表面サイトの形成には秩序だったMgO岩塩構造と、それに基づく有効なマードルングポテンシャルの作用が必要であることが推察された。また、アルカリイオンによる酸化マグネシウム表面の修飾は、酸化マグネシウムのMg-O間の結合をよりイオンのようにすることが明らかになり、表面塩基性質の増大の要因を説明することができた。

第3章では、固体表面のイオンペアサイトの性質を検討する方法として、 $C^{18}O_2$ を用いた昇温脱離分析を提案した。 CO_2 吸着種、いわゆるカーボネート吸着種の種類は表面イオンペアサイトの性質を反映すること、また二座配位吸着種のみが表面格子酸素との酸素交換が可能であることに注目し、代表的な固体塩基である酸化マグネシウムについて吸着 $C^{18}O_2$ の昇温脱離分析を行った。結果として、酸化マグネシウムの表面格子酸素は速やかに CO_2 の酸素と交換すること、また脱離成分における同位体分布から、殆ど全ての CO_2 が二座配位吸着種を経由して脱離し、 CO_2 吸着サイトの殆どが塩基-酸二元機能で作用していることが推察された。また、脱離した CO_2 のうち二つの酸素を表面格子酸素と交換したものが過大に含まれることを見だし、酸化マグネシウム表面上での CO_2 の吸着-脱離サイクルの間に、二座配位吸着種が表面上を酸素交換を伴いながらマイグレートする機構を提案した。

第4章では、固体塩基触媒の液相縮合反応への適用として、n-ブチルアルデヒドの自己縮合反応における固体塩基の触媒特性を検討した。アルカリイオン修飾型の固体塩基触媒は高いアルドール縮合二量体選択性で活性を示すのに対し、アルカリ土類酸化物系の固体塩基触媒では、Aldol縮合二量体に加えて、Aldol縮合二量体とn-ブチルアルデヒドとのTishchenko反応による三量体グリコールエステルが得られることを見いだした。選択性の違いは塩基性質の相違に基づくものではなく、アルカリ土類酸化物表面に少なからず存在する酸点が選択性に寄与していることを CO_2 、 NH_3 の昇温脱離分析により明らかにした。

第5章では、第2章で固体酸化物表面の塩基性発現がイオン結合性の強い表面イオンペアサイトの形成に起因していることが明らかになったことを踏まえ、固体塩基触媒の新規活性点として F^- に着目した。本章では有機合成分野において求核試薬として知られているKF担持型の固体塩基の塩基触媒反応に対する活性、及び塩基性質についての基礎的な知見を得た。KF/ Al_2O_3 が強い塩基性質を必要とするオレフィンの二重結合異性化に活性を示すことを見だし、773K以上の熱処理によって表面性質が急激に変化することを指摘し、 H_2 、 O 、 CO_2 による活性点の被毒効果を調べ、活性点の性質を検討した。また、液相縮合反応のMichael付加に対するKF/ Al_2O_3 触媒の特性を酸化物系の固体塩基触媒と比較することにより、その優れた活性を確認した。

第6章では F^- アニオンを表面に有するKF/ Al_2O_3 触媒がビバルアルデヒドのTishchenko反応に活性を示すことを見いだした。第4章で明らかになったTishchenko反応を進行させるに必要な触媒表面機能に基づき、 F^- を含有しない触媒との比較より表面性質を検討し、固体触媒の表面設計の関点からアルカリフルオライドによる表面修飾の特徴を酸塩基性質に基づき推察した。

以上、本論文は固体表面の塩基点の発現について、その要因を電子構造的に検討し、イオン結合性の強い表面サイトの重要性を明らかにするとともに、それに基づいた塩基性表面の設計を実践した。また、種々の固体塩基の液相縮合反応における触媒特性を明らかにし、活性、選択性を支配する表面機能を整理した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜 多 英 明

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 市 川 勝

副 査 教 授 平 尾 健 一

副 査 助 教 授 服 部 英

(地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Studies of Active Site Generation and Catalysis on Solid Base Surface

(固体塩基表面における活性点発現と触媒作用に関する研究)

当該学位論文は酸化物等の固体表面の塩基性質についての研究成果をまとめたものであり、表面塩基点の発現、塩基性表面上でおこる吸着及び触媒作用について、広く新しい観点から知見を得ることを目的として行われている。

本研究の主題のひとつである塩基性表面の創製について、まず強い表面塩基性質を有するゼオライトの調製を試み、ゼオライト細孔内にアルカリあるいはアルカリ土類金属酸化物微粒子を形成させたゼオライトが強い塩基点を発現することを見いだした。同時にゼオライト構造を保ち、かつ骨格格子酸素によらない強い塩基点を発現させる調製方法を確立している。また塩基性表面の創製にあたって重要な指針となる固体表面の塩基点発現の要因に関して、代表的固体塩基であるMgOのMg-K殻X線吸収スペクトルを測定し、吸収端構造と表面塩基性質を対応させることによる電子構造論的な検討から、塩基点発現はイオン結合性の強い表面ペアサイトの形成に依存し、それによる負電荷の集中した表面酸素が塩基点となることを結論した。さらにMgOの塩基点発現については、秩序だった岩塩構造とそれに伴う有効なMadelung Potentialの重要性を指摘するに及んでいる。イオン結合性の強い表面ペアサイトの形成による塩基点発現機構は上記のアルカリ、アルカリ土類金属酸化物担持ゼオライトの塩基点発現

を説明するものであり、この結果を踏まえ、アルカリイオン修飾型の酸化物、またF⁻アニオンを塩基点とするフッ化物担持型の固体塩基触媒の調製を試み、その表面塩基性質を明らかにした。また、表面イオンペアサイトの性質を、MgOを例にとり、考察したC¹⁸O₂を用いる昇温脱離分析から検討し、酸素交換を反映する同位体比より二座配位吸着種の優勢、すなわちCO₂吸着の殆どにイオンペアサイトに基づく塩基-酸二元機能が作用していることを明らかにした。さらに同位体分布より二座配位吸着種がMgO表面上を酸素交換を伴いながらマイグレートすることを見いだしている。

一方、その潜在的な有用性が指摘されながら展開が遅れている固体塩基触媒の有機合成反応への適用に関して、本研究では新規に調製した固体塩基も含めて、液相縮合反応における固体塩基の触媒作用を検討し、多くの基礎的知見を得ている。n-ブチルアルデヒドの自己縮合反応では、アルカリイオン修飾型の固体塩基触媒が高いアルドール縮合二量体選択性で活性を示すのに対し、アルカリ土類酸化物系の固体塩基触媒では、Aldol縮合二量体に加えて、Aldol縮合二量体とn-ブチルアルデヒドとのTishchenko反応による三量体グリコールエステルが得られることを見いだした。選択性を支配する表面機能について、塩基性質の相違に基づくものではなく、アルカリ土類酸化物表面に少なからず存在する酸点が選択性に寄与していることをCO₂、NH₃の昇温脱離分析により明らかにしている。また、ニトロアルカンのMichael付加やピバルアルデヒドのTishchenko反応に対する固体塩基の触媒特性に関して、優れた活性を示す固体塩基触媒を見いだすと同時に、優位な触媒の表面性質を考察している。

上記のように、本論文は固体表面の塩基点の発現について、その要因を電子構造から検討することによってイオン結合性の強い表面ペアサイトの重要性を明らかにするとともに、それに基づいた塩基性表面の設計を実践している。従来単独酸化物を中心に進められていた固体塩基の研究から一步踏み込んだ塩基性表面の知見は、固体酸塩基触媒の表面設計において極めて意義深い。また、種々の固体塩基の液相縮合反応における触媒特性を検討し、活性、選択性を支配する表面機能を明らかにした点においても、本論文で得られている知見は学術上重要であると考えられる。

参考論文4編（いずれも英文で国際誌）、著書1編（英文で共著）がある。

以上の所見から審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認めた。