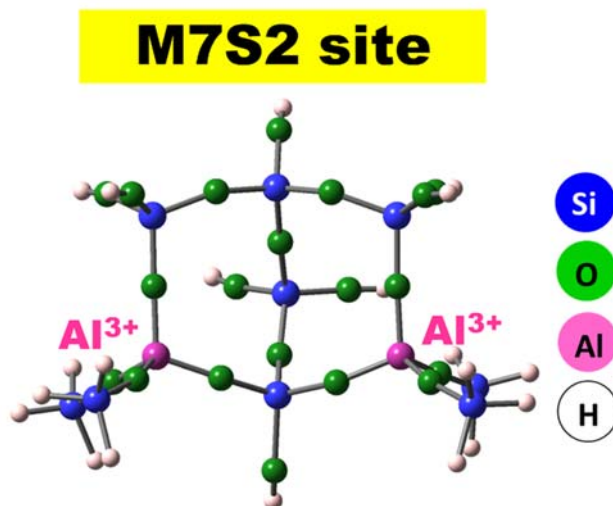


氏名	織田 晃		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第5145号		
学位授与の日付	平成27年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	特異 Al 配列を有するゼオライトサブナノ空間場を利用した新奇亜鉛イオン ( $Zn^{2+}$ , $Zn^+$ , $Zn_2^{2+}$ ) の創製		
論文審査委員	教授 黒田 泰重	教授 石田 祐之	准教授 大久保 貴広

### 学位論文内容の要旨

12 族元素の亜鉛の酸化数は主に+2 であり、二価の亜鉛イオン ( $Zn^{2+}$ ) は酸化還元反応に対して不活性な物性に起因する優れた触媒活性を生体内や固体表面上で示すことで知られている。本研究では、MFI 型ゼオライトのサブナノ空間場を利用して、酸化・還元反応に対して不活性であると認識されていた亜鉛イオンの状態を様々に制御できることを発見した。即ち、MFI 型ゼオライトのサブナノ空間内に「 $H_2 \cdot CH_4$  不均一結合開裂反応を室温で引き起こすほど優れた電子受容性を示す  $Zn^{2+}$ 」, 「室温で  $O_2$  に一電子供与して安定な超酸化物を形成するといった相互作用している分子に対して高い還元力を秘めた常磁性の一価亜鉛 ( $Zn^+$ )」, 「紫外光と熱処理過程で可逆的に  $Zn^+-Zn^+$  結合を解離するといった奇妙な物性を有する熱安定な  $Zn_2^{2+}$ 」をつくり出せることを X 線微細構造スペクトル (XAFS) 等の種々の分光機器を利用した *in situ* 実験で明らかにした。さらに、それらの現象を DFT 計算によって再現することに成功した。上述した三種の亜鉛イオンの形成メカニズムやそれらの電子状態, および反応性を DFT 計算で再現する過程で、MFI 細孔を構築するチャンネル部位に適切な Al-Al 距離を有する Al-Al 対が存在する MFI 場 (M7S2 site) の存在を仮定することが必要不可欠であることを提案した。それらのモデルに基づき、亜鉛イオンの様々な電子状態を創出する MFI 場のモデル化およびそれらの性質発現のメカニズムを解明することに成功した。一連の研究成果は、触媒化学のみならず、12 族元素の無機化学の発展に貢献するポテンシャルを秘めた成果である。



## 論文審査結果の要旨

亜鉛イオン交換MFI型ゼオライト中にイオン交換された亜鉛イオンについて、ゼオライトの特異反応場を利用することによって新奇な亜鉛種が創製できることおよびその形成メカニズムの解明とそれらの種を活性点として利用した新たな反応開拓に関する研究内容である。ゼオライトサブナノ空間を利用することによる既存元素に新機能を賦与できることを見いだした、現代の“錬金術”の一つともいえる研究である。

12族元素である亜鉛の主たる酸化数は0または+2であり、二価の亜鉛イオンは酸化還元反応に対して不活性であり、そのことに由来する優れた触媒特性を、生体内や固体触媒表面上で、示すことが知られている。MFI型ゼオライトが有するサブナノ空間場を利用することによって、酸化還元反応に対して不活性であると考えられている二価の亜鉛イオンの状態を、種々の状態に操ることができることを発見した。主な成果は、①水素やメタンの室温付近で活性化する二価亜鉛イオンの創出、②室温で酸素分子を活性化する常磁性一価亜鉛の創出、③紫外光と熱に対して応答する一価亜鉛から形成される二量体種、 $[Zn_2]^{2+}$ 種、の創出を行い、それらの種について実験手法を駆使して、現象の解明を行ったことである。また、それらの電子状態の特徴や形成メカニズムについて計算化学的手法により解明し、提案した。さらに、それらの過程で、ゼオライト中のAl-Al間の距離がこれらの現象出現のためには不可欠であることを提案した。ゼオライト中のAlの配置や相対的な位置関係については、現在、全く解明されていない。その点について、世界で初めて、Al配列に関する提案を行ったという画期的な研究成果でもある。一連の研究成果は12族元素の無機化学分野の発展に貢献する事はもちろん、触媒化学の分野にも多大の貢献をするものと期待できる内容である。

以上の点から、本研究は学位 [博士 (理学)] に値すると判断できる。