

称号及び氏名 博士（工学） 亀川 孝

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 31 日

論 文 名 「Design and Development of Single-Site Heterogeneous Catalysts and Their Highly Selective Photocatalytic Reactivities」  
(不均一系シングルサイト触媒の開発とそれらの高選択的な光触媒反応性)

論文審査委員 主査 安保 正一

副査 辰巳砂 昌弘

副査 井上 博史

## 論文要旨

環境にやさしいグリーン・サステナブル・ケミストリーが重要視される昨今、多量の廃棄物を副生する非選択的反応から、副生成物の少ない高選択的触媒反応への移行が求められている。さらに、均一系反応から、触媒のリサイクルが容易な不均一系反応への転換が望まれている。このような要請をクリアーできる環境調和型の化学反応プロセスを可能にする触媒系として、不均一系シングルサイト触媒/光触媒が注目されている。シングルサイト触媒では、活性サイトが同一の局所構造を有し、空間的に離れて存在するため、極めて高選択的かつ均一な反応を誘起できる。また、各種の化学的手法を駆使することで、活性点構造や反応場を任意に設計・制御したシングルサイト触媒では、原子・分子レベルでの高機能化を達成することが可能である。さらに、*in-situ*での各種分子分光測定により触媒反応のメカニズムの詳細を追跡・検討ができ、反応の全容を明らかにすることも可能である。

このような背景を踏まえ、本研究は、水熱合成法、イオン交換法、および CVD 法などの手法を駆使し、各種担体上に、活性点構造と反応場を原子・分子レベルで制御したシングルサイト触媒/光触媒を構築する触媒調製法の開拓を目的として行った。さらに、これらシングルサイト触媒/光触媒上で誘起される新規かつ高選択的な触媒反応の探索を行うとともに、反応メカニズムの詳細を各種分光法により解明することを目的とした。

具体的には、第 1 の触媒系として、シリカやアルミナなどの酸化物、およびシリカメソ多孔体 (MCM-41) などの担体上に、Mo または Cr 酸化物種を孤立高分散状態で担持したシングルサイト光触媒を構築した。これらシングルサイト光触媒の局所構造とその光励起状態における反応性を各種分子分光法により明らかにするとともに、 $H_2$  中の微量不純物としての CO の選択的酸化反応を検討した。第 2 の触媒系として、無機有機ハイブリッドメソ多孔体の骨格内や AIMCM-41 のメソ細

孔内に、CVD法やイオン交換法により有機金属錯体 [AreneM(CO)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Ru<sup>+</sup>Cp] を固定化したシングルサイト触媒を構築した。これらシングルサイト触媒のキャラクタリゼーションを各種分子分光法により行うとともに、これらを不均一系触媒とするアルキンの重合反応やヒドロシリル化反応、不飽和炭化水素の選択的部分水素化反応について検討した。本論文は、それらの結果をまとめたものであり、6章からなる。

第1章は、本論文の緒言であり、論文の概要および本研究の目的と内容について述べた。

第2章では、Mo酸化物種担持シングルサイト触媒(Mo/SiO<sub>2</sub>)のキャラクタリゼーションとその光触媒反応特性について述べた。

含浸法により調製したMo/SiO<sub>2</sub>上では、Mo酸化物種は孤立四配位構造であることを、XAFSおよび発光測定により明らかにした。Mo/SiO<sub>2</sub>上では、各種酸化ガス(NO, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>)によるCO酸化反応が光触媒的に進行する。CO酸化の反応速度は、発光測定より求めたMo酸化物種の電荷移動励起種((Mo<sup>5+</sup>-O)<sup>\*</sup>)の相対濃度と良い対応関係を示すことから、四配位Mo酸化物種の光励起状態がCO酸化反応の活性サイトとして重要な役割をなすことを明らかにした。さらに、反応中の触媒をin-situ FT-IR測定により検討した結果、光励起されたMo酸化物種とCOの反応によるCO<sub>2</sub>の生成とMo酸化物種の還元、および酸化ガスによる還元されたMo酸化物種の再酸化からなる活性点のレドックス機構を通してCOの酸化反応が進行することを明らかにした。また、NOとN<sub>2</sub>Oの共存下でのCO酸化反応では、N<sub>2</sub>Oに対してNOが優先的に消費されるが、これはCOで還元されたMo<sup>4+</sup>種がNOに対して高い反応性を有することに基づくことを温度可変in-situ FT-IR測定により明らかにした。

Mo酸化物種の局所構造と光触媒活性に及ぼす各種担体(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の影響について検討した。XAFS測定の結果、Mo酸化物種は、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mo/SiO<sub>2</sub>の順で歪みの大きな孤立四配位構造をとり、特に歪みの大きなMo酸化物種上ではNO存在下におけるCOの酸化反応が高効率に進行することを見いだした。発光測定の結果、歪みの小さなMo酸化物種(Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は担体との相互作用が強く、光励起状態からの熱的緩和(無放射失活)の寄与が大きく光触媒活性が低下することを明らかにした。

第3章では、MoおよびCr酸化物種担持シングルサイト光触媒上でH<sub>2</sub>中に微量存在する不純物としてのCOの選択酸化除去反応を検討した結果について述べた。

燃料電池への高純度な水素供給の観点から、H<sub>2</sub>中の微量COの選択酸化反応が注目されているが、非貴金属系のシングルサイト光触媒としてMo/SiO<sub>2</sub>を用いると、紫外光照射下、常温でH<sub>2</sub>中のCOをCO<sub>2</sub>へと高選択的に酸化できることを見いだした (CO選択率：99%)。さらに、Cr酸化物種担持メソ多孔性シリカ (Cr-MCM-41)上では、可視光 (λ > 420 nm)または太陽光の照射下においても、CO酸化反応が高選択的に進行することを明らかにした (CO選択率：97%)。各種分子分光測定の結果、反応は活性種であるMoやCr酸化物種のレドックスで進行することを明らかにするとともに、CO酸化反応の高い選択性が、四配位のMoとCr酸化物の電荷移動型励起種 ((Mo<sup>5+</sup>-O)<sup>\*</sup>と(Cr<sup>5+</sup>-O)<sup>\*</sup>)とCOとの選択的かつ高い反応性に起因することを明らかにした。

一方、半導体型光触媒であるTiO<sub>2</sub>上でも、紫外光照射下においてCOの酸化反応は進行するが、シングルサイト光触媒に比較して、選択率は低いことがわかった (CO選択率：89%)。これは、光励起されたTiO<sub>2</sub>上で生成する活性酸素種(O<sub>2</sub><sup>-</sup>など)がCOとH<sub>2</sub>を非選択的に酸化することに起因すると考えられる。このように、半導体型光触媒では実現困難な高選択的な反応が光励起状態で

のシングルサイト酸化物種では可能となることを明らかにした。

第4章では、フェニレン( $C_6H_4$ : ph)部位を細孔骨格に含む無機・有機ハイブリッドメソ多孔性材料(HMM-ph)を調製し、ph部位を配位子とするアレーンカルボニル錯体 ( $phM(CO)_3$ ,  $M = Cr, Mo$ )をメソ細孔骨格内に構築する新規手法を確立するとともに、構築した錯体を不均一系シングルサイト触媒として進行する反応系を探索した結果について述べた。

HMM-phを金属カルボニル錯体( $M(CO)_6$ )によりCVD処理し、ph部位と $M(CO)_6$ の反応で、細孔骨格内に有機金属錯体 ( $phM(CO)_3$ )を直接組み込んだメソ多孔性材料(HMM-ph $M(CO)_3$ )の構築に初めて成功した。phCr( $CO$ )<sub>3</sub>錯体は523 Kでの真空排気によっても脱離せず、メソ細孔骨格内に安定に固定化されていることを明らかにした。さらに、HMM-ph $M(CO)_3$ を不均一系シングルサイト触媒として、シクロヘプタトリエンの水素化反応やフェニルアセチレンの重合反応、およびオレフィンメタセシス反応が進行することを見いだした。特に、シクロヘプタトリエンの水素化反応では、選択率ほぼ100%で部分水素化物であるシクロヘプタジエンが生成することを見いだすとともに、この触媒は、完全水素化物のみを与える貴金属触媒とは異なる、特異で高い反応選択性を有することを明らかにした。

第5章では、配位子交換法やイオン交換法により有機ルテニウム錯体をHMM-phおよびNa<sup>+</sup>AIMCM-41のメソ細孔内に固定化する新規な触媒調製法を確立するとともに、それらの光化学的特性および触媒特性について検討した結果について述べた。

配位子交換により、HMM-phのph部位と $(CH_3CN)_3Ru^+Cp$ を反応させることで、ph $Ru^+Cp$ 錯体をHMM-phのメソ細孔骨格内に安定に構築することに成功した。 $CH_3CN$ 蒸気存在下で骨格内のph $Ru^+Cp$ を紫外光照射すると、 $Ru^+$ に配位したph配位子と3分子の $CH_3CN$ が配位子交換し $(CH_3CN)_3Ru^+Cp$ を与えることを見いだすとともに、常温での真空排気で、 $Ru^+$ から3分子の $CH_3CN$ が脱離し、ph $Ru^+Cp$ が再生することを見いだした。この様に、ph $Ru^+Cp$ を骨格に含有するHMM-phは $CH_3CN$ 中での光照射とその後の真空排気により配位子交換を可逆的に行う特異な光化学反応特性を有することを明らかにした。

また、Na<sup>+</sup>AIMCM-41を $C_6H_6Ru^+Cp$ の $CH_3CN$ 溶液からイオン交換することで、 $C_6H_6Ru^+Cp$ をAIMCM-41内に安定に固定化できることを見いだした。さらに、この系を $CH_3CN$ 中で光照射し配位子交換することで、高い触媒活性を有する $(CH_3CN)_3Ru^+Cp$ をメソ細孔内に固定化することに成功した。このように、固定化した $(CH_3CN)_3Ru^+Cp$ をシングルサイト触媒として、不均一系で1-ヘキシンのヒドロシリル化反応やメチルアセチレンの水和反応が高効率に進行することを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、各種担体上に、活性点構造と反応場を原子・分子レベルで制御したシングルサイト触媒/光触媒を構築する触媒調製法の開拓と、その上で誘起される高選択的な触媒反応の探索を行うとともに、反応機構の詳細を各種分光法により解明することを目的として行った研究をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

(1) Mo酸化物種の局所構造と光触媒活性に及ぼす担体の影響を検討し、歪みの大きな孤立四配位

構造をとるMo/SiO<sub>2</sub>上でNO存在下でのCOの酸化反応が高効率に進行することを見いだしている。また、CO酸化の反応速度が、Mo酸化物種の電荷移動励起種の濃度と良い対応を示し、四配位Mo酸化物種の光励起状態がCO酸化反応において重要な役割をなすことを明らかにしている。

(2) シングルサイト光触媒のMo/SiO<sub>2</sub>上では紫外光照射下、Cr-MCM-41 上では可視光または太陽光の照射下において、常温でH<sub>2</sub>中の微量COをCO<sub>2</sub>へと高選択的に酸化できることを見いだしている。また、各種分光測定より、反応が四配位のMoやCr酸化物種のレドックスにより進行し、高いCO酸化の選択性は、これら酸化物の電荷移動型励起種とCOの選択的かつ高い反応性に起因することを明らかにしている。

(3) フェニレン(ph)部位を骨格内に含む無機・有機ハイブリッドメソ多孔性材料(HMM-ph)をM(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo)によりCVD処理することで、ph部位を配位子としてアレーンカルボニル錯体(phM(CO)<sub>3</sub>)を構築する新規手法の確立に成功している。また、安定に固定化したphM(CO)<sub>3</sub>を不均一系シングルサイト触媒として、不飽和炭化水素の部分水素化反応が高選択的に進行することを明らかにしている。

(4) 配位子交換やイオン交換により有機ルテニウム錯体をHMM-phおよびNa<sup>+</sup>AlMCM-41 のメソ細孔内に安定に固定化することに成功している。また、固定化した(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Ru<sup>+</sup>Cpを不均一系シングルサイト触媒として、1-ヘキシンのヒドロシリル化反応が高効率に進行することを見いだしている。

以上の諸成果は、シングルサイト触媒/光触媒の創製、およびその高選択的な触媒反応への応用とその作用機構の解明に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。