

称号及び氏名 博士（工学） 齋藤 雅和

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 「Development of Single-Site Heterogeneous Catalysts
Constructed within Porous Materials and
Their Highly Selective Catalytic Reactivities」
(多孔性材料内に構築した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触媒反応性)

論文審査委員 主査 松岡 雅也
副査 辰巳砂 昌弘
副査 久本 秀明

論文要旨

天然資源の枯渇や環境汚染が深刻な問題となっている昨今、高効率に稼働する環境調和型の化学プロセスが求められている。化学反応の活性化エネルギーを減少させることで目的の反応を選択的に促進させる触媒は、反応プロセスの簡便化と消費エネルギーの削減を可能にするため、環境低負荷型の化学プロセスを設計する上で重要な役割を担っている。また、プロセス簡略化の観点から、均一系触媒を分離・回収の容易な不均一系触媒へと転換することが望まれている。均一系触媒の高い触媒活性と選択性を不均一系触媒で実現するには、固体表面に均一な触媒活性点と反応場を構築することが不可欠であるが、金属酸化物に代表される不均一系バルク触媒では表面に多様な活性点が存在するため、その構造制御が困難である。このジレンマを解決する触媒系として、不均一系シングルサイト触媒が注目されている。シングルサイト触媒の活性点は、同一の局所構造を有し、また、空間的に離れて存在するため、均一系触媒と同様に、極めて高選択的な反応を誘起できる。さらに、シングルサイト触媒では、各種化学的な手法を駆使し活性点構造や反応場を任意に設計・制御することで、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。

この様な背景を踏まえ、本研究は、ポストシンセシス法、水熱合成法、配位子交換法、CVD法を駆使し、各種多孔性材料骨格内に、活性点構造や反応場を原子・分子レベルで制御したシングルサイト触媒/光触媒を構築する新規触媒調製法の開拓を目的として行った。さらに、構築したシングルサイト触媒/光触媒の活性点構造を各種分光法により解明するとともに、その触媒/光触媒上で誘起される高選択的な触媒反応について検討した。本論文は、それらの結論をまとめたものであり、7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、ポストシンセシス法により BEA ゼオライトの欠陥サイトに Ti^{4+} イオンを導入した

Ti 含有 BEA ゼオライト光触媒 (TiSiBEA) の局所構造解析とその光触媒反応性について述べた。

TiSiBEA は、BEA ゼオライトの構造を維持しており、脱アルミニウム処理により生じた欠陥の T 原子サイトに Ti^{4+} イオンが導入された構造をとることを XRD 測定により明らかにした。また、発光測定の結果より、TiSiBEA 骨格内の Ti^{4+} イオンは、低導入量時には孤立四配位状態で存在しているが、導入量の増加とともに徐々に凝集チタン種を形成することを明らかにした。TiSiBEA は、紫外光照射下で N_2O による CO の光触媒酸化反応を進行させるほか、水中に含まれる微量の 2-プロパノールを光触媒的に酸化分解除去できることを明らかにした。また、Ti 導入量 3.2 wt.% および 5.8 wt.% の TiSiBEA がほぼ同等の光触媒活性を示したことから、Ti 導入量の増加とともに形成される凝集チタン種と比較して、低導入量時に存在する孤立四配位状態のチタン種がより有効な光触媒活性点として機能していると結論した。

第 3 章では、スズ含有メソポーラスシリカ (Sn-MCM-41) に対し、トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) による酸処理を行うことで調製した、スズトリフラート含有メソポーラスシリカ (SnOTf-MCM-41) の不均一系ルイス酸触媒特性について述べた。

水熱合成法により調製した Sn-MCM-41 は、四配位構造のスズ種を含有する規則性メソ細孔構造を有していることを UV-Vis および XRD 測定により明らかにした。また、FT-IR 測定の結果から、Sn-MCM-41 への TfOH による酸処理を通して、トリフラート基 (-OTf) が選択的にスズ種に配位し、MCM-41 骨格内にスズトリフラート種が形成されることを明らかにした。酸処理前の Sn-MCM-41 は、アルゴン雰囲気下、室温での 1-トリメチルシロキシシクロヘキセンとベンズアルデヒドとの向山アルドール反応に対し不均一系ルイス酸触媒として機能し、高い Syn 選択性を示すことを明らかにした。さらに、-OTf を有する SnOTf-MCM-41 では、Sn-MCM-41 の高い Syn 選択性を維持したまま、さらに高い触媒活性を示すことを見出した。ピリジンをプローブ分子とする In-situ FT-IR 測定によりそれぞれの酸性質を評価した結果、骨格内四配位スズ種由来のルイス酸点量は、Sn-MCM-41 よりも SnOTf-MCM-41 の方が多いことを明らかにした。これは、一般的な金属トリフラート同様、SnOTf-MCM-41 骨格内に形成されたスズトリフラート種が示す耐水性により、ルイス酸性を阻害する吸着水の影響が低減されたことに起因すると結論した。さらに、SnOTf-MCM-41 触媒は、不均一系触媒として再利用可能であることを明らかにした。

第 4 章では、骨格内にフェニレン(- C_6H_4 -: ph)またはビフェニレン((- C_6H_4)₂: biph)部位を含む無機・有機ハイブリッドメソ多孔性材料であるメソポーラス有機シリカ (HMM-ph、HMM-biph) を調製し、その有機部位に配位子交換反応を通して構築した有機ルテニウム錯体の不均一系触媒特性について述べた。

(CH_3CN)₃RuCpPF₆ 錯体との配位子交換反応を行った HMM-ph および HMM-biph は、(C_6H_6)RuCpPF₆ 錯体と同様の XANES スペクトルの形状および UV-Vis 吸収を示したことから、ph および biph 部位が配位子として機能し、シリカ骨格内にそれぞれ-[phRuCp]PF₆-、-[biphRuCp]PF₆- 錯体が形成されることを明らかにした。これら錯体は、固気相系での 1-ヘキシンのヒドロシリル化反応を触媒し、 β -ビニルシランに比較して熱力学的に不安定な α -ビニルシランを選択的に生成することを見出した。さらに、-[biphRuCp]PF₆- 錯体を含有する HMM-biph は、-[phRuCp]PF₆- 錯体を含有する HMM-ph よりも高い触媒活性を示すことを明らかにした。これは、ph 部位よりも高い電子供与性を有する biph 部位が、Ru に対してより強力な配位子として機能し、結果として-[biphRuCp]PF₆- 錯体が HMM-biph 骨格内に高密度に構築されたためであると結論した。

第 5 章では、MOF を構成する有機リンカーのフェニレン部位に置換基 (X) を導入した Zr 系 MOF (UiO-66-X; X = Br, H, NH₂) を調製し、そのフェニレン部位と Cr(CO)₆ を反応させることで構築したクロムトリカルボニル錯体(-[(C_6H_3X)Cr(CO)₃]-)の不均一系触媒特性について述べた。

FT-IR 測定の結果、Cr(CO)₆ を用いて CVD 処理した UiO-66-X は、(C_6H_3X)Cr(CO)₃ 錯体に特有の CO 振動モードに基づくピークを示したことから、UiO-66-X 骨格内に-[(C_6H_3X)Cr(CO)₃]- 錯体が形成されていることを明らかにした。また、置換基の種類を -Br、-H、-NH₂ と変えることで、振動ピークが低波数シフトすることから、分子状の(C_6H_3X)Cr(CO)₃ 錯体において見られる置換基

効果が、UiO-66-X 上に構築した $-(C_6H_3X)Cr(CO)_3-$ 錯体においても観測されることを明らかにした。さらに、 $-(C_6H_3X)Cr(CO)_3-$ 錯体を含有した UiO-66-X は、2-クロロ-2-メチルブタンの脱ハロゲン化水素反応を触媒し、2-メチル-2-ブテンを選択的に生成すること、また $-(C_6H_3NH_2)Cr(CO)_3-$ 錯体を含有した UiO-66-NH₂ は、骨格内 NH₂ 基の塩基性による協奏効果により高い触媒活性を発現することを明らかにした。

第6章では、ph および biph 部位を有機リンカーに持つ Zr 系 MOF (UiO-66、UiO-67)に注目し、これら MOF の ph および biph 部位と $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo)を反応させることで構築した金属トリカルボニル錯体($-phM(CO)_3-$ 、 $-biphM(CO)_3-$)の触媒活性とその活性に及ぼす MOF 担体の細孔径の影響について述べた。

ソルボサーマル法により調製した UiO-66 および UiO-67 は同一タイプの骨格構造を有するが、骨格内の ph および biph 部位の分子径に依存して細孔径が異なることを XRD 測定により明らかにした。また、 $M(CO)_6$ からの CVD 処理を通して、UiO-66、UiO-67 骨格内の ph および biph 部位上に、 $-phM(CO)_3-$ および $-biphM(CO)_3-$ 錯体を構築できることを FT-IR 測定により明らかにした。これら $-phM(CO)_3-$ および $-biphM(CO)_3-$ 錯体は、tert-ブチルヒドロペルオキシドを酸化剤とするシクロオクテンのエポキシ化反応を高選択的に触媒することを見出した。また、 $-biphM(CO)_3-$ 錯体を含有する UiO-67 は、 $-phM(CO)_3-$ を含有する UiO-66 に比べて高い活性を示すことを明らかにした。これは、UiO-66 に比べ大きな細孔径を有する UiO-67 を用いることで物質拡散が向上したことにより起因すると結論した。さらに中心金属を Cr から Mo へと変えることで著しく触媒活性が向上することを見出した。また、 $-biphMo(CO)_3-$ 錯体を含有する UiO-67 は、不均一系触媒として再利用可能であることを明らかにした。

第7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、化学的手法を駆使し、多孔性材料骨格内に活性点構造や反応場を原子・分子レベルで制御したシングルサイト触媒/光触媒を創製し、その触媒の活性点構造を各種分光法により解明するとともに、その上で誘起される高選択的な触媒反応性について検討した結果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 欠陥サイトに Ti^{4+} イオンを導入した BEA ゼオライトが、紫外光照射下での N_2O による CO の光触媒酸化反応および 2-プロパノールの光触媒分解反応を触媒することを見出した。また、低導入量時に形成される孤立四配位 Ti 種が有効な触媒活性点として機能することを明らかにした。
- (2) メソポーラスシリカ骨格内の孤立高分散スズ種に対しトリフルオロメタンスルホン酸による酸処理を施すことで、スズトリフラート種が形成されることを見出した。また、形成されたスズトリフラート種は、その耐水性により高活性かつ高選択的な Lewis 酸触媒として機能することを明らかにした。
- (3) $(CH_3CN)_3RuCpPF_6$ 錯体との配位子交換反応により、メソポーラス有機シリカ骨格内のフェニレン(ph)またはビフェニレン(biph)部位を配位子とする有機ルテニウム錯体の構築に成功した。また、同錯体が固気相系での 1-ヘキシンのヒドロシリル化反応を触媒し、 α -ビニルシランを選択的に生成することを見出した。
- (4) Zr 系金属-有機構造体(MOF)の有機リンカーの ph 部位に置換基を導入し、さらに CVD 法を通して、その ph 部位を配位子とするクロムトリカルボニル錯体の構築に成功した。また、構築した錯体は、導入されたアミノ置換基との協奏効果により 2-クロロ-2-メチルブタンの脱ハロゲン化水素反応を高効率に進行させることを見出した。

(5)有機リンカーにbiph部位を有するZr系MOFのbiph部位に構築した金属トリカルボニル錯体が、シクロオクテンのエポキシ化反応を高活性かつ高選択的に触媒することを見出した。また、MOFの細孔径の増大による基質拡散性の向上が触媒活性の向上に寄与することを明らかにした。

以上の成果は、高選択的な触媒反応を可能にするシングルサイト触媒/光触媒の開発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。