



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Catalysis of Metal Complexes and Nanoparticle on Inorganic Supports [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	石戸, 信広
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12775号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65559
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Nobuhiro_Ishito_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学) 氏名 石戸 信広

学 位 論 文 題 名

Studies on Catalysis of Metal Complexes and Nanoparticle on Inorganic Supports

(無機担体に担持した金属錯体および金属ナノ粒子の触媒作用に関する研究)

持続可能な社会の実現のために、環境に負荷を与えず資源を最大限に活用するための技術として高機能触媒の開発が望まれている。現在、大規模な化学工業プロセスでは生成物との分離が容易で再使用が可能な不均一系触媒が用いられているが、一方で高い選択性が求められるファインケミカルの合成では均一系触媒の利用が主である。均一系触媒を不溶性の担体に担持して不均一系触媒とする手法がこれまでも検討されてきたが、触媒活性や選択性の低下、担体からの触媒の溶出などが問題である。本研究では、メソ細孔構造に由来する高い表面積と有機基の結晶状配列構造を有するメソポーラス有機シリカ (PMO) に着目し、均一系触媒の固定化や金属ナノ粒子の担体として利用した。また、再使用可能な炭素資源として二酸化炭素の有効利用法が期待されており、その一つに水素と二酸化炭素から合成ガスの原料となる一酸化炭素と水を生成する逆水性ガスシフト反応がある。本研究では、この反応に有効な固体触媒であるアルミナ担持金触媒による機構研究にも取り組んだ。本論文は五章により構成されており、以下ではその概要を示す。

第一章では、対象となる研究分野について概説している。本論文でとりあげた均一系触媒の固定化や金属ナノ粒子についての既存研究について述べ、PMO の担体としての潜在的な有用性を説明した。また、二酸化炭素を炭素源として有効利用する必要性について言及し、これまでの報告例と克服すべき課題を論じた。さらに、本学位論文の構成および研究目的を述べた。

第二章では、ビピリジン基(BPy)を含有したメソポーラス有機シリカ(PMO)表面上でのルテニウム錯体の形成と、それを用いたアルカンの酸化反応について記述している。BPy-PMO に対して前駆体として $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ を THF 中で作用させることにより、ルテニウム種を固定化した PMO (Ru-BPy-PMO) が得られた。この表面修飾により、BPy-PMO の細孔構造が保持されたまま骨格表面にルテニウムビピリジン錯体を形成することに成功した。この Ru-BPy-PMO をアルカンの選択酸化反応に適用した。具体的には、機能性材料や医薬品原料の合成中間体を与えるアダマンタンやステロイドの基本骨格である *cis*-デカリンの酸化反応に対する触媒活性を検討したところ、Ru-BPy-PMO は 3 級 C-H 結合の酸化生成物である 1-アダマンタノール (主生成物) と 1,3-ジアダマンタノールを NaClO 存在下にて生成することを確認した。一方、2 級 C-H 結合の酸化生成物である 2-アダマンタノールおよび 2-アダマンタノンの生成量は非常に少なく、2 級と 3 級 C-H 結合の活性種に対する反応割合 ($3^\circ/2^\circ = [(1\text{-アダマンタノールの収率}) / (2\text{-アダマンタノールの収率} + 2\text{-アダマンタノンの収率})] \times 3$) はおよそ 50 であった。既報のアダマンタンの酸化触媒系では $3^\circ/2^\circ$ 比が 20-50 であるため、PMO 触媒は 3 級 C-H 結合に対する高い酸化選択性を示している。また、Ru-BPy-PMO の活性は対応する均一系触

媒の活性に匹敵しており、さらに初期活性および選択性を維持したまま繰り返し使用が可能であった。均一系触媒は再使用が出来ないので本触媒 (Ru-BPy-PMO) の利点の一つである。さらに BPy-PMO の担体としての活性や再使用性における優位性を示すために、ビピリジン基を含む有機基をシランカップリング剤でメソポーラスシリカ表面に固定した試料 (BPy-MCM41) に Ru 錯体を固定化してアダマンタンの酸化活性を評価したところ、Ru-BPy-PMO に比べ活性は低く活性サイトの溶出により再使用はできなかった。これは、BPy-MCM41 上のビピリジンに配位した Ru 活性種同士が互いに相互作用して分解したためと考えられる。一方、BPy-PMO 骨格のビピリジン基に固定化された Ru 錯体は互いに相互作用することができないため、反応中に分解することなく繰り返し使用が可能になったと考えられる。さらに、Ru-BPy-PMO は多様な反応基質に対して適用可能であり、種々のアルカンの 3 級の C-H 結合を選択的に対応するアルコールへと酸化した。特に、*cis*-デカリンの酸化反応においては基質の立体を完全に保持して 3 級 C-H 結合を酸化し *cis*-9-デカロールを与えた。よって、Ru-BPy-PMO は炭化水素類の 3 級 C-H 結合の酸化反応に対して高い安定性と酸化選択性を示す優れた触媒である。

第三章では、BPy-PMO への錯形成を利用した担持金ナノ粒子触媒の合成について記述している。金ナノ粒子は特異的な触媒活性を示すため注目されているが、担体や前駆体の組み合わせや合成法に制限がある。特に、金前駆体との相互作用が小さいシリカ担体上では 6nm 以下の金ナノ粒子を形成することは難しい。本研究では、BPy-PMO と $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をエタノール中、還流条件下で反応させることにより BPy-PMO 表面に Au 錯体を形成し、その後の水素下、150 °C での還元処理によって金粒子を生成させた。Au 錯体の固定化および還元処理後も BPy-PMO の細孔構造が保持されていることを確認した。金ナノ粒子の形成は、XRD、XAFS 測定、UV-vis DRS によって確認されているが、TEM 測定による直接観察によりその平均粒子径は 3.8 nm と見積もられた。金前駆体の高分散担持とメソ細孔 (4.4 nm) による空間制御により、これまでの手法では困難であった 6 nm 以下の金ナノ粒子をシリカ担体上に形成することができた。

第四章では、アルミナ担持金触媒による逆水成ガスシフト反応の機構研究について記述している。二酸化炭素は、水素還元により工業化学における基幹原料の一つである一酸化炭素やメタノールへと変換できるが、既存の方法ではいずれも高温高压を必要とすること、また逐次反応の進行によりメタンなどを副生する場合が多い。本研究では、水素を還元剤とした二酸化炭素の逆水性ガスシフト反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) の中間体であるギ酸に着目し、拡散反射赤外分光法を用いて γ -アルミナ上でのギ酸の分解を観測した。昇温過程において、ギ酸の吸着種である η^1 配位のカルボニル基に由来する 1678, 1645, 1618 cm^{-1} のピークが 200 °C 付近から減衰すること、さらなる高温域にて μ^2 配位のカルボニル基に由来する 1597, 1388 cm^{-1} のシグナルの減少が見られた。これらの分解過程では CO のみが選択的に生成しており、その主な温度域は 200 °C から 350 °C であった。CO の生成速度と各ピークの減少速度を比較したところ、 η^1 配位の減少と CO の生成が良く相関していることが確認されたため、担持触媒によって生成するギ酸中間体がアルミナ表面で η^1 配位状態となれば目的の CO へと効率的に変換できることが分かった。そこで、 γ -アルミナに Au ナノ粒子を担持した固体触媒を用いた二酸化炭素の水素還元反応を行ったところ、350 °C において CO 収率 20%、選択率 >99% を与えた。金触媒上でのギ酸生成に続き、担体であるアルミナ上でのギ酸の CO への分解が高選択性を与えたと考えられる。

最後に、第五章で以上の結果をまとめ、本研究を統括している。