

Investigation of Soft Lewis Acid Function in Supported Noble Metal Nano-catalysts for Sustainable Synthesis

黄, 啓安

<https://hdl.handle.net/2324/6787402>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名	黄 啓安			
論 文 名	Investigation of Soft Lewis Acid Function in Supported Noble Metal Nano-catalysts for Sustainable Synthesis (担持貴金属触媒におけるソフトルイス酸機能の解明と持続可能な合成への応用)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	徳永 信
	副 査	九州大学	准教授	村山 美乃
	副 査	九州大学	教授	大石 徹
	副 査	九州大学	講師	末永 正彦
	副 査	大阪大学	教授	奥村 光隆

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

金属酸化物担持貴金属触媒は、低コスト、高耐久性、大量生産性など多くの大きな利点を有している。担持触媒の研究では、様々な反応における無機固体上の真の活性種や活性サイトを調査し構造決定することが重要であった。しかし、担持貴金属は単一種ではなく、分子触媒と比較して反応機構が十分には解明されていない。そこで本研究では、酸化物担持貴金属触媒において、特にソフトルイス酸機能に関する研究を行い、高活性で再利用可能な触媒による実用プロセスを開発することを目指した。

ハード・ソフト酸・塩基 (HSAB) 原理では、ルイス酸はハード酸とソフト酸に分類され、対応するハード塩基またはソフト塩基を活性化することができる。工業的な触媒反応では、代表的なハード酸であるゼオライトが広く用いられてきた。一方、ソフトなルイス酸を用いる反応では、まだ均一系触媒にほぼ限定されている。低原子価の貴金属はソフトな性質を持つため、ソフトルイス酸として機能し、配位した分子の求電子攻撃を促進する。アルケンやアルキンの π 電子などソフト塩基を活性化し、求電子攻撃の過程を含む反応の触媒として働く。金と白金は HSAB 原理ではソフトな遷移金属であるため、本論文では主に担持金および白金触媒を取り上げた。

塩化物を残留させた担持白金触媒が、不均一系ソフトルイス酸として作用することを初めて実証した。アリエステル類の異性化反応への応用では、無溶媒条件下で高い触媒回転数を実現した。X 線光電子分光法 (XPS) および X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析により、Pt-Cl 結合を持つ高分散白金クラスターが高活性化に重要な役割を果たすことが明らかになった。また、DFT 計算とコントロール実験により、反応機構と残留塩化物イオンによるルイス酸性向上効果が検証された。さらに、Pt-Cl/CeO₂ 触媒の再利用性を検討し、失活した触媒も希塩酸での処理により活性が回復することを見出した。XAFS を用いて触媒の不活性化および再生のメカニズムを解明した。

また、より長寿命なソフトルイス触媒として、ジルコニア担持金ナノ粒子を開発した。アリエステルの触媒的異性化において、流通式反応で 2 週間以上の連続運転行っても活性がほとんど低下せず、38,000 以上の触媒回転数およびキログラムスケールでの反応を実現した。また、0 価の担持金ナノ粒子触媒では、ガスとして酸素を供給すると金ナノ粒子のルイス酸性が上昇し、活性が向上する効果があることも見出した。

さらに、ナトリウム塩修飾担持金ナノ粒子触媒を開発し、アルキニルカルボン酸の分子内環化反応において、安定で再利用可能な触媒であることを見出した。従来の研究で見落とされていたナ

トリウムイオンの効果を調べたところ、塩基として作用し、反応促進に重要な役割を果たすことが判明した。また、速度論実験と金ナノ粒子のサイズの関係から、触媒の活性部位が金ナノ粒子の表面全体に存在することを明らかにした。

さらに、ソフトルイス酸としての酸化物担持金ナノ粒子触媒の活性を調節・最適化に有用な要因を見出した。調製した金属酸化物担持金ナノ粒子触媒の比表面積と触媒活性の関係を比較すると、比表面積が小さい触媒ほど優れた触媒活性を示すことがわかった。この傾向は、アリエステル類の異性化反応、アルキニルカルボン酸の環化反応、ヒドロアミノ化反応などの反応において、複数の担体において観測された。XPS スペクトルから、比表面積の小さい金属酸化物に担持された金ナノ粒子は結合エネルギーが高い傾向にあり、表面に多くの $\text{Au}^{\delta+}$ 種が形成されることが明らかになった。

最後に、ブタ-1,3-ジエンからの C4 合成プロセスの持続性をさらに高めるために、二機能性 Rh/Al-MCM-41 触媒を調製して二酢酸ブタ-2-エン-1,4-ジイル (1,4-DABE) からテトラヒドロフランのワンポット合成も開発した。さらに、最適化した触媒を用いることで、60%前後の収率を得ることができた。

以上のように、白金、金、ロジウムなどの貴金属を担持した触媒について、主にソフトルイス酸としての機能を中心に、その作用機序の共通した要素や、各々の反応に特徴的な部分を明らかにして、今後の触媒設計や最適化に有用な知見を提供した。

以上の結果は、触媒化学における重要な業績と認められる。よって、本申請者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものとする。