

京都大学	博士 (工学)	氏名	古川 森也
論文題目	Studies on Catalytic Aerobic Oxidation of Organic Molecules: Development in Activation of Molecular Oxygen and Substrates (有機分子の酸素酸化に関する研究：分子状酸素および基質の活性化)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、高効率・高選択的な酸素酸化反応系の開発を目指して行った研究成果をまとめたものであり、緒論とそれに続く9章及び結論から成り立っている。第1-3章では、単核非ヘム鉄錯体を用いた均一系における炭化水素酸化について、第4-9章ではニオブ酸化物光触媒を用いた不均一酸化反応系についての研究が記されている。</p> <p>緒論においては本研究の背景ならびにその意義について述べている。</p> <p>第1章では、窒素四座型配位子を有する鉄二価錯体のスピン状態および配位環境を溶媒やカウンターアニオンで制御することで酸化活性が発現することを見出した。反応のメカニズムを詳細に検討した結果、酸素活性化により生成した鉄三価スーパーオキシ錯体が基質のC-H結合を活性化することで炭化水素の酸化反応が進行するということが分かった。また鉄イオンが二価かつ高スピン状態であることおよびカウンターアニオンの配位力が弱いことが、この鉄三価スーパーオキシ錯体の生成に不可欠な要素であることを明らかにした。</p> <p>第2章では、鉄二価錯体の電子状態がニトロ基の導入によって段階的に変化することを明らかにするとともに、それら一連の錯体を用いた触媒反応において電子状態の変化がもたらす触媒活性への影響を検討した。ニトロ基の導入により酸化活性種の反応性は向上すると理論的には予想されるものの実際には活性種が熱力学的に不安定であり、その生成自体が抑制されるため活性が低下することを見出した。</p> <p>ニトロ基の導入により鉄錯体の高スピン状態が安定化されるという一般的な挙動があるが、第3章においてはこれとは逆の現象が起こりうることを再確認した。量子化学計算、種々の機器分析を用いて詳細に検討を加えた結果、ニトロ基の導入により鉄から配位子への逆供与が強められ、d軌道分裂が増加し低スピン状態が有利になるということを見出した。</p> <p>第4章では、ニオブ酸化物を光触媒としてアミン類の酸化反応に適用した結果、酸化チタンを用いた系に比べ高い選択性を示すこと、またニオブ酸化物のバンドギャップ励起より長波長側の可視光においても反応が進行するという特異な現象を見出した。反応機構について詳細に検討した結果、本反応はアミンの化学吸着種(アミド)自身の光励起を伴う酸化的脱水素であることが判明した。またこのアミンの化学吸着によりニオブ酸化物の禁制帯内にドナー準位が形成され、吸着種自身が光励起される事によってバンドギャップ励起よりも低エネルギーでの可視光で反応が進行することを明らかにし、従来のバンドギャップ励起機構とは異なるユニークな光励起機構を提唱した。</p>			

第5章においては、ニオブ酸化物がアルカン類の光酸化に対しても高い選択性を示すことを見出だし、その反応機構について詳細な検討を行った。アルカン酸化の場合には基質の化学吸着が起これず、ニオブ酸化物のバンドギャップ励起により生成した正孔と励起電子それぞれ基質と酸素を活性化し、酸素化反応が進行することを明らかにした。またニオブ酸化物の選択性が酸化チタンに比べ高い要因として、酸化力の強い酸素アニオンラジカル (O_3^-) が生成しないという点を見出した。

第6章においては、ニオブ酸化物上でのアルコール光酸化活性に対する金属の添加効果について検討した。電荷分離促進の効果が期待される金属 (Ru, Rh, Ni, Pt, Ag) を添加した場合には活性の向上は見られない反面、銅の添加により活性が大幅に向上することを見出した。またこの銅の添加効果は一級および二級アルコール一般の光酸化に対しても同様にみられることを見出した。この触媒系は無溶媒条件下においてもアルコールの酸化的脱水素が定量的に進行する。このように高効率な光触媒活性は従来の光触媒系ではかつて報告が無いものである。

第7章では、第6章で見出された触媒活性向上に対する銅の役割について分子論的検討を加えた。FT-IR, ESR, XAFS, ならびに速度論解析を含む詳細な反応機構解析から、銅一価が脱離サイトとして働くことで律速段階である脱離が促進されること、また銅二価がアクセプターとして機能することで反応中間体の生成物への変換が加速されるということ明らかにし、従来の電荷分離とは異なる新規な活性向上の効果を見出した。

第8章では、酸化状態の異なる Cu/Nb_2O_5 触媒を用いアルコール光酸化活性を比較することで、銅の酸化状態とアルコール光酸化活性との相関について検討を行った。触媒上の銅一価の割合に従って光酸化活性が変化することから、第7章で見出された二つの役割のうち銅の脱離サイトとしての機能が活性の向上において最も重要であると結論した。

第9章では、第5章で見出された、ニオブ酸化物上では酸化力の強い酸素アニオンラジカルが生成しないという知見に基づき、酸化チタン表面をニオブ酸化物で修飾し新規光触媒の設計を行った。その結果、酸化チタンの高活性を保持したままアルコール光酸化における選択性が大幅に向上する光触媒の調製に成功した。ニオブ酸化物の添加量の増加に従い酸素アニオンラジカルの生成量が減少し、モノレイヤーを形成する担持量以降で高い選択性が得られることを見出した。

最終章において、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子状酸素を酸化剤とした選択酸化反応に有効な錯体触媒および半導体光触媒の開発とその反応機構解析に関する一連の研究成果であり得られた主な成果は以下の通りである。

1. 鉄錯体を用いた酸素酸化

窒素四座型配位子を有する単核鉄二価錯体の空配位座に π 供与性分子 (カウンターアニオン・溶媒) を配位させ高スピン状態を誘起することで酸素活性化能が発現した。この酸素活性化により生成した鉄三価スーパーオキシ錯体が基質の C-H 結合を活性化することで炭化水素の酸化反応が進行するということを明らかにした。また、配位子に電子吸引性基を順次導入することで錯体の電子状態を段階的に変化させることに成功した。さらにこれら一連の錯体を用いて酸化反応を行い、錯体の電子状態と酸化活性との相関に関し検討を行った結果、鉄二価錯体では従来酸化活性種の反応性が向上するものと一般的には予想されてはいたが、実際には活性種自体が不安定でありその生成自体が抑制されるために、活性が低下することを明らかにした。その知見に基づき高効率触媒設計に対する指針を見出だした。

2. ニオブ酸化物光触媒を用いた選択酸化

ニオブ酸化物がアルコールだけでなくアミンおよびアルカンの光酸化においても高い選択性を示すことを見出した。これに関し、ニオブ酸化物上では酸化力の強い酸素アニオンラジカルが生成しないために高い選択性が得られるということを見出した。この知見に基づき、酸化チタン表面をニオブ酸化物で被覆することで酸素アニオンラジカルの生成を抑制し、アルコール光酸化における選択性を向上させることにも成功した。またアルコール光酸化において銅を添加することで活性が大幅に向上することを見出した。詳細な反応機構解析から銅は律速段階である脱離過程を促進する脱離サイトとして機能することを見出した。一方、アルコール酸化同様アミン酸化の場合においても、ニオブ酸化物のバンドギャップより低エネルギーの可視光によっても反応が進行することを見出した。量子化学計算を含めた詳細な検討から、基質の解離吸着によりニオブ酸化物の禁制帯内に基質由来のドナー準位が形成され、この吸着種自身が光を吸収することで可視光応答性が発現するという従来のバンドギャップ励起機構とは異なるユニークな光励起機構を提唱した。またこれらの知見から、光触媒反応系の可視光応答化に関する新たな指針を得た。

以上、本論文は、均一系触媒・不均一系触媒の双方において高効率な酸素酸化反応系を開発するとともに、詳細な反応機構解析を行うことによって活性・選択性の向上および可視光応答化といった更なる高機能化に関する知見を得たものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。