

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 関 峻哲

本論文は低級アルカンの選択酸化におけるヘテロポリ化合物への遷移金属イオンの添加効果の解明、さらにそれらの知見をベースにした遷移金属置換ポリオキソモリブデートの合成及びその選択酸化触媒反応への応用に関する研究をまとめたものであり、全5章より構成されている。

第1章は序論であり、アルカン選択酸化の研究の背景および関連研究分野の概要をまとめている。また、ヘテロポリ化合物の特長である酸化力と超強酸性の制御、対カチオンやポリ元素の置換による酸化活性点の構築についてこれまでの研究を概観している。さらに、ヘテロポリ化合物を用いたアルカン選択酸化研究の概要をまとめ、本研究の目的を述べている。

第2章では、低級アルカンの選択酸化において古典的な担持法により調製した触媒を用い鉄イオンの添加効果を検討し、ヘテロポリ化合物が分子状酸素を用いた低級アルカンの選択酸化に有効であること、とりわけ鉄イオンの添加がイソブタン、プロパン、エタンの選択酸化において酸素過剰、酸素不足両条件下で有効であることを明らかにしている。これは銅イオンが酸素不足下でのみ有効な添加物であるのとは異なっている。さらに、鉄イオンの添加により酸素過剰下では選択性が向上、酸素不足下では活性が向上することを明らかにした。酸素過剰下での選択性の向上はFeとMoの協同作用によること、酸素不足下では5価のMoのESRシグナル強度が増加すると活性が低下することからFeイオンはMoの再酸化を促進していること、を明らかにしている。

第3章では、金属添加モリブドリン酸セシウム塩触媒によるメタンの分子状酸素による選択的酸化反応について検討し、貴金属であるPd, Pt, Rhが高いギ酸選択性を示すこと、なかでもPdが最も高いギ酸収率を示すことを見出している。Pd添加ヘテロポリ化合物上では、反応温度120℃というこれまでに報告されている中でも最も低温で反応が進行し、その活性はこれまでにこの反応に高活性と報告されているFePO₄系触媒の約300倍であることを見出している。ギ酸生成にPdとH₂、O₂の共存が必須であること、H₂O₂でも反応が進行することからPd上でH₂とO₂から過酸化水素または過酸化水素由来の活性酸素種が生成すること、担体の酸強度の序列と触媒の活性序列が一致することからこの反応には酸性も寄与していることを推定している。

第4章では、鉄一置換リンモリブデン酸塩の合成とキャラクタリゼーションおよびその酸化反応特性の結果をまとめている。新規な化合物である鉄一置換体のフェニルトリメチルアンモニウム塩 ($[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{N}]_5[\text{PMo}_{11}\{\text{Fe}(\text{Cl})\}\text{O}_{39}] \cdot 1\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$)はモリブデンの一欠損種

($\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$)を経由して合成した。その元素分析及び X 線単結晶構造解析結果から鉄がアニオン中に置換されており、対カチオンとしては存在しないことを明らかにした。結晶構造は三斜晶系でそのパラメータは $a = 15.103 \text{ \AA}$, $b = 20.708 \text{ \AA}$, $c = 14.834 \text{ \AA}$, $\alpha = 100.20^\circ$, $\beta = 116.55^\circ$, $\gamma = 81.07^\circ$ である。また、UV-vis 及び FT-IR スペクトルの結果からもケギン型鉄一置換モリブドリン酸であることを確認している。FT-IR、TG/DTA の結果より鉄一置換体セシウム塩は約 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ まで構造が安定であることがわかった。さらに、このセシウム塩を用いて 2-プロパノールの脱水素反応を行い、鉄をアニオン中に置換することの有効性を実証した。すなわち、鉄一置換体 ($\text{Cs}_{2.8}\text{H}_{1.2}\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$)、担持鉄触媒 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}_{3.0}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)、鉄未置換体 ($\text{Cs}_{3.0}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)を用いて反応温度 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ で 2-プロパノール酸化反応を行うと、鉄一置換体は他の触媒に比べ高い選択酸化活性を示すこと、これが触媒の高い酸化力によることを水素を用いた昇温還元法、同位体を用いた実験等により解明した。

第 5 章は全体の総括である。

以上、本論文は低級アルカンの選択酸化におけるヘテロポリ化合物触媒の有効性を示すとともに遷移金属の添加効果を解明し、さらにそれらの知見をベースにして新しい遷移金属置換体を合成し、その置換の有効性を示している。これらの結果は触媒化学のみならず無機化学的にも重要な知見である。よって、本論文は、博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。