

氏 名 鳥越 裕恵

授与した学位 博士

専攻分野の名称 理学

学位授与番号 博甲第4637号

学位授与の日付 平成24年 9月27日

学位授与の要件 自然科学研究科 機能分子化学専攻

(学位規則第5条第1項該当)

学位論文の題目 ゼオライトを特異反応場として利用した Xe 新奇化合物合成および小分子の活性化

論文審査委員 教授 黒田 泰重 教授 石田 祐之 准教授 大久保 貴広

学位論文内容の要旨

本研究では特異反応場として金属イオン交換ゼオライトを利用し、室温における金属イオン-Xe 化合物の合成および小分子(H_2 および C_2H_6)の活性化における金属イオンの役割を検討した。

1. 金属イオン-Xe 化合物の合成

銅イオンあるいは銀イオンで交換した MFI 型ゼオライト(以下 CuMFI, AgMFI と表記)が室温でキセノンを強く吸着する現象を見出した。UV-vis 拡散反射(DR)スペクトルおよび X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトル等の測定を行い検討した結果、室温で安定に存在することが困難と考えられている金属イオン-キセノンの化合物が形成している可能性が示された。この現象をゼオライトを反応場として利用したキセノン化合物の創製にあたりと捉え、室温で創製されたキセノン化合物の特性について、実験から得られた結果に密度汎関数理論(DFT)法による量子化学計算を適用し、この現象を解明した。

DR スペクトルの測定によって、CuMFI においては一価銅イオン(Cu^+)が、AgMFI では Ag_n^{m+} クラスタが Xe と室温で相互作用することが分かった。これらの化合物の Xe-金属イオン間の結合距離を XAFS 測定法により算出した(XAFS 法を用いた Xe-金属イオン間の結合距離を直接測定したのは本研究が初めてである)。算出された結合距離は Cu^+ あるいは Ag^+ の有効イオン半径と Xe のファンデルワールス半径の和よりも約 0.4 Å 短く、試料中の上述の金属イオン種と Xe 間で化学的な結合が存在していることは明らかである。さらに、これらの実験データを基に DFT 計算を行い、ゼオライト中で形成される Xe 化合物のモデルを構築した。得られた Xe 化合物モデルについて DFT 法を用いて電子状態解析を行った結果、Xe から金属イオン種への電子移動が観察され、 σ -donation によって Xe-金属イオン種間で化学結合が生じていることがわかった。

2. 小分子(H_2 および C_2H_6)の活性化

亜鉛イオン交換 MFI 型ゼオライト(以下 ZnMFI と表記)が H_2 分子を室温で解離吸着する現象を見出し、その現象を解明する過程で、 H_2 解離反応に活性な Zn^{2+} が H_2 雰囲気での熱処理によって Zn^0 種に還元され、高温での真空排気処理により再び Zn^{2+} に酸化される現象も見出した。そこで、この還元酸化反応の解明を目指し、DFT 計算によって活性サイトの特定および還元反応機構の追跡を行った。その結果、M7 サイト(特に電荷補償のための二つの Al 原子間距離が比較的長いサイトからなるモデル)にイオン交換された Zn^{2+} が H_2 解離反応における活性サイトとして働くことが分かった。さらに、このサイトに交換された Zn^{2+} が原子状 Zn^0 に還元される反応過程も計算により再現することができた。反応過程には遷移状態が存在し、反応には加熱が必要であるという実験事実を支持する結果が得られた。電子状態解析によって、骨格 O および解離吸着した H が Zn^{2+} に電子を供給することで還元反応が進行することも明らかにできた。

また、CuMFI に C_2H_6 が強く吸着される現象について、 C_2H_6 の活性化につながる Cu^+ 交換サイトの特定および Cu^+ 種と C_2H_6 との相互作用の詳細を DFT 計算を用いて検討した。その結果、 C_2H_4 および C_2H_2 に活性を示すことが報告されている二核銅イオン種(MFI 型ゼオライトのメインチャンネル壁に隣り合ってイオン交換されている二つの Cu^+)が C_2H_6 に対して最も強い吸着サイトとして機能することが分かった(二核銅イオン種の Cu-Cu 間の結合距離および吸着している C_2H_6 の振動数が実験から得られた結果と良い一致を示した)。二核銅イオン種と C_2H_6 間の相互作用について電子状態解析を行った結果、Cu から C-H 反結合性軌道に電子が移動しており、C-H 結合が活性化されていることが明らかになった。

論文審査結果の要旨

銅イオン、銀イオンおよび亜鉛イオン交換ゼオライト中にイオン交換された金属イオンによって引き起こされる室温での新奇なXe化合物形成のメカニズム解明および小分子の活性化現象における活性化メカニズム解明に関する研究内容である。

銅イオンおよび銀イオン交換ゼオライト中で、室温でXeが金属イオンと化合物を形成する現象を見出し、形成されたXe-M種の結合状態を実験・計算両面から解明した。また、二価亜鉛イオン交換ゼオライト中で水素分子が室温で活性化される現象を見出し、その活性化機構を解明した。さらに、その研究過程で、亜鉛イオンが原子状の亜鉛に還元される興味深い現象を見出すと共に、その種はゼオライト中で安定に存在し、高温真空処理(873 K)により、二価の亜鉛イオンに再酸化される(redox processが繰り返される)現象も発見した。以上のように、室温での金属イオンとXeとの新奇化合物形成メカニズムの解明、水素分子の活性化と安定な原子状亜鉛種の形成現象の解明、および各種の小分子の活性化のプロセスの解明など、これまでに見出されていない、全く新たな現象の解明に成功した。特に、得られた実験データをベースとしてその系で重要な役割をしていると考えられるモデルを提案し、そのモデルに計算法を適用することによってモデルの妥当性を評価し、種々の興味深い実験結果を論理的に説明することに成功した。これらの研究内容の学術的意義は極めて高く、今後の無機化合物を利用した触媒デザインやそれらの新規表面物質としての触媒現象における役割の解明に対して重要な指針を与える内容である。

以上の点から、本研究は 学位 博士(理学) に値すると判断できる。