



Title	Study on Catalysis of Ruthenium Phosphide Nanoparticles in Reductive Transformations of Organic Compounds
Author(s)	石川, 浩也
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/96102
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名(石川 浩也)	
論文題名	Study on Catalysis of Ruthenium Phosphide Nanoparticles in Reductive Transformations of Organic Compounds (還元的有機分子変換におけるリン化ルテニウムナノ粒子の触媒作用に関する研究)
論文内容の要旨	

近年、ナノテクノロジーの進歩によって金属非酸化物ナノ粒子の合成技術が発達し、その触媒機能の探索が可能になった。中でも、リン化物ナノ粒子は水素化脱硫や水の電気分解に高い活性・耐久性を示す触媒として盛んに研究されている。一方、液相有機分子変換における研究例は少なく、リン化物ナノ粒子の触媒化学は未開部分を多く含む領域となっている。したがって、リン化物の触媒化学の学理構築には、液相分子変換におけるリン化物ナノ粒子触媒の機能開発とともに、その背景にある構造一活性相関の解明が必要である。

本論文では、還元的有機分子変換におけるリン化ルテニウムナノ粒子の触媒作用について記述した。第1章では、リン化物の性質をまとめ、既報のリン化物の触媒機能について、特に貴金属リン化物に重点を置いて概説した。第2章では、水素を還元剤とするスルホキシドの脱酸素反応において、 SiO_2 担持リン化ルテニウムナノ粒子触媒($\text{Ru}_2\text{P}/\text{SiO}_2$)が高い活性と耐硫黄性を示し、リン化されていないルテニウムナノ粒子触媒(Ru/SiO_2)に比べ、約10倍高い活性を示すことを見出した。各種解析手法により、 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ の高活性と耐硫黄性は、ルテニウムからリンへの電子移動(リガンド効果)とルテニウム—リン結合の形成による金属原子配列の変化(アンサンブル効果)に起因することを明らかにした。第3章では、硫黄含有芳香族ニトロ化合物の水素化反応において、 $\text{Ru}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ はリガンド効果とアンサンブル効果により Ru/SiO_2 に比べて約34倍高い活性および優れた耐硫黄性を示し、様々な硫黄含有芳香族ニトロ化合物を選択的に還元することを見出した。第4章では、カルボニル化合物の還元的アミノ化を進行させる活性炭素担持リン化ルテニウムナノ粒子触媒($\text{Ru}_2\text{P}/\text{C}$)を開発し、その酸性質と高い水素活性化能によりリン化されていない担持型ルテニウムナノ粒子触媒に比べ、極めて高い活性・選択性が発現することを明らかにした。

以上、本研究ではリン化ルテニウムナノ粒子触媒が水素を用いた種々の還元的有機分子変換に対して、高活性と耐硫黄性を示すことを見出した。また、リンによるリガンド効果とアンサンブル効果がその高活性・耐硫黄性に寄与することを示した。さらに、貴金属リン化物ナノ粒子を用いた固体触媒の今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

	氏　名　(　石川　浩也　)	
論文審査担当者	(職)	氏　名
	主　查　　教　授	水　垣　共　雄
	副　查　　教　授	平　井　隆　之
	副　查　　教　授	西　山　憲　和
	副　查　　准　教　授	満　留　敬　人

論文審査の結果の要旨

石川浩也氏は本論文において、現在の化学工業において汎用かつ最も重要な反応である液相水素化反応に着目し、従来用いられてきた貴金属ナノ粒子触媒を代替する触媒の高機能化を図る手法として金属－非金属合金触媒の設計指針を打ち立て、担持リンルテニウムナノ粒子(Ru₂P NP)の調製法を開発するとともに、種々の分光分析や電子顕微鏡観察、計算化学による構造解析を行い、各種水素化触媒機能を体系的に検討した。以下、本論文の各章の要点をまとめ、本論文の審査結果を示す。

第1章では、リン化金属の性質をまとめるとともに、既報のリン化物の触媒機能について、特に貴金属リン化物に重点を置いて概説し、本研究の目的を述べた。第2章では、水素を還元剤とするスルホキシドの脱酸素反応に、SiO₂担持リン化ルテニウムナノ粒子触媒(Ru₂P/SiO₂)が高活性と耐硫黄性を示すことを見出した。各種解析手法から、Ru₂P/SiO₂の高い水素化活性と耐硫黄性は、ルテニウムからリンへの電子移動(リガンド効果)とルテニウム－リン結合の形成による金属原子配列の変化(アンサンブル効果)に起因することを明らかにした。第3章では、硫黄含有芳香族ニトロ化合物の水素化反応にRu₂P/SiO₂触媒を適用し、上記のリガンド効果とアンサンブル効果により、Ru/SiO₂の約34倍の高活性および優れた耐硫黄性を示すことを示した。第4章では、活性炭素担持リン化ルテニウムナノ粒子触媒(Ru₂P/C)を開発し、カルボニル化合物の還元的アミノ化を高効率で進行させることを明らかにした。Ru₂P/Cでは、リン化されていない担持型ルテニウムナノ粒子触媒に比べ極めて高い活性・選択性が発現し、その要因がRu₂P/Cの酸性質と高い水素活性化能によるものであることを明らかにした。

本論文の特筆すべきポイントは、リン化ルテニウムナノ粒子を担体上で直接合成できることを見出し、その水素化反応への応用検討により特異な硫黄官能基耐性を明らかにし、さらに貴金属リン化物ナノ結晶触媒を広範な液相有機合成に展開する指針を示した点にある。今後、本分野のさらなる発展に重要な指針を与える研究成果であると言える。以上の理由により、本論文を博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。