

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：平成 18 年度 ～ 平成 20 年度

課題番号：18550144

研究課題名（和文） 環境触媒としての金属ニトロシル陽イオン錯体に関する研究

研究課題名（英文） Metal nitrosyl cations for environmental catalysts

研究代表者 津森 展子 (TSUMORI NOBUKO)

富山工業高等専門学校・一般科目・准教授

研究者番号：20390437

研究成果の概要：金属ニトロシル陽イオン錯体の触媒としての窒素酸化物除去性能を評価するため、系統的な金属ニトロシル陽イオン錯体の生成特性の研究、触媒評価装置の作成と運転、銅を核とする金属一有機多孔質高分子錯体の調製と触媒活性評価装置を用いての活性評価を行った。その結果、金属一有機多孔質高分子錯体の窒素酸化物除去触媒としての性能が明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18 年度	3,100,000	0	3,100,000
19 年度	300,000	90,000	390,000
20 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総 計	3,900,000	240,000	4,140,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高機能触媒

## 1. 研究開始当初の背景

窒素酸化物は、自動車や工場などから排出され、硫黄酸化物と並び評される代表的な大気汚染物質であり酸性雨の原因物質でもあるが、硫黄酸化物との大きな違いは、高温中において空気中の窒素からも生成するため、硫黄酸化物のように原料や工程を改良してもその生成を抑制することが困難な点である。特に近年、ごみ処理場などでは、ダイオキシンの発生を防ぐため、800℃以上の高温での焼却が主流であり、その結果サーマルノックスの生成が著しい。窒素酸化物はプラントの最後に処理する方法がとられることが多く、一般的な焼却施設では、燃焼時に排出

される気体を冷却し、バグフィルターを通過させたあと、ガスにアンモニアを吹き込み中和してから触媒脱硝装置に送り込む。そこで触媒の作用によって、窒素ガスと水とに分解して脱硝している。ここで用いられている触媒は、窒素酸化物を直接分解するものではなく、神経毒性があるといわれているアンモニアによって中和しなければ分解できない。またこの触媒反応を活発にするために、ガスの温度を再度 210℃程度まで上げてやる必要があり、そこでまたエネルギーが必要となる。このように現在使われている触媒には多くの問題点がある。そのほかに光触媒を用いた方法なども試案されているが、いろいろな問

題を抱えており、高効率窒素酸化物除去触媒の開発は未だ途上であるといえる。本研究では、これまで実用化が難しかった窒素酸化物除去触媒の確立を目指した。

## 2. 研究の目的

研究者の所属していた研究グループにおいて新しく発見された金属ニトロシル陽イオン錯体を工業的に利用することを考え、新規窒素酸化物除去触媒としての可能性を探った。金属ニトロシル陽イオン錯体は、窒素酸化物除去触媒として研究されている金属担持ゼオライト上で、窒素酸化物を分解する重要な中間体として確認されている。一方、本研究では、金属ニトロシル陽イオン錯体の生成を詳細に研究した結果、不均一系の金属担持触媒における一酸化窒素の分解機構解明の手がかりをつかんだ。本研究を進めることによって、金属と窒素の相互関係について新たな知見が得られ、触媒の反応機構が解明できる。

また本研究では、均一系金属ニトロシル陽イオン錯体について系統的にその形成と特性解明の研究をすることによって、金属ニトロシル陽イオン錯体について新しい知見を得ることが出来る。これまで金属カルボニル陽イオン錯体については多くの金属に渡って詳細な研究がなされてきたが、金属ニトロシル陽イオン錯体については、ほとんど報告例がなかった。本研究によって金属ニトロシル陽イオン錯体について多くの有意義な知見を得ることで、錯体化学のみならず、触媒、生化学（生体内での金属-NOの反応はこれまでも数多く発表されている）の分野へも貢献する。

## 3. 研究の方法

次の1~4の手順で行った。

### (1) 系統的な金属ニトロシル陽イオン錯体の生成特性の研究

金属ニトロシル陽イオン錯体は、申請者の所属している研究グループにおいて近年発見した均一系遷移金属錯体であるが、触媒材料としても有望なこの金属ニトロシル陽イオン錯体について新しい知見を得るため詳細に研究した。

### (2) 触媒評価装置の作成と運転

初年度に、ガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-2014ATF）を購入し、窒素酸化物除去性能を評価する触媒評価装置を設計、構築した。そして触媒としてこれまでに報告例のある銅イオン交換ゼオライトにより、活性評価の妥当性を確認した後、これまでに発表している金属ニトロシル陽イオン錯体について、触媒活性を調べた。

### (3) 触媒評価装置を用いた金属ニトロシル陽イオン錯体を含む新規窒素酸化物除去触媒の評価と開発

新規窒素酸化物除去触媒として、銅を核とする金属-有機多孔質高分子錯体を調製し、触媒活性評価装置を用いて、その活性を評価した。また上記金属-有機多孔質高分子錯体以外の物質、例えば銅担持活性炭素繊維などについても調製し、窒素酸化物除去触媒を調べた。

## 4. 研究成果

(1) 系統的な金属ニトロシル陽イオン錯体の生成特性の研究では、強酸雰囲気下において生成するカチオニックの銅、モリブデン、タングステン、鉄などの金属ニトロシル錯体について報告した。これらの金属ニトロシル錯体は、IR, Raman, 多核 NMR, ESR などの分光学的測定などによって詳細に調べ、その構造を決定した。

またこれまでの研究によってカルボニルダイニトロシル タングステン II およびモリブデン II の金属-NO、CO 結合部分は、カチオニックで高い求電子性をもつことがわかっていたが、溶媒分子であるフルオロスルフォンイオンがどのように配位しているかについてはわかっていなかった。Electrospray Ionization Mass によって、この溶媒分子の配位状態が明らかにした。その結果、カルボニルダイニトロシルタングステン II およびモリブデン II が、求電子性の金属カルボニルニトロシル部分を含めた、弱配位性のパルキーなアニオンを形成していることがわかった。これらの結果は、2 報の論文と学会によって発表した。

### (2) 触媒評価装置の作成と運転

下図に示すような、触媒評価装置を構築した。

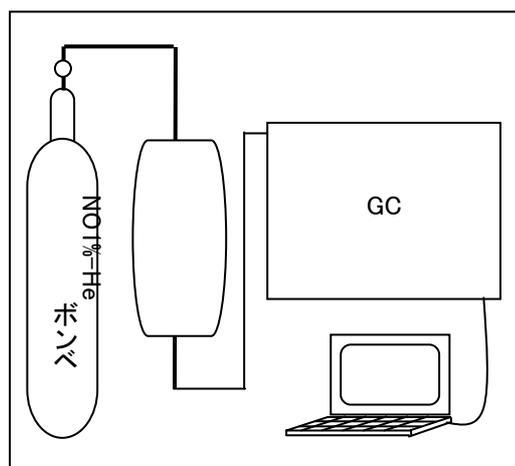


図 触媒評価装置

一酸化窒素等のガスの検地性能を確認した後、触媒としてこれまでに報告例のある銅

イオン交換ゼオライトを充填し、一酸化窒素の分解還元を行ったところ、報告例に準ずる窒素酸化物除去性能が認められたことより、構築した触媒活性評価装置が正しく機能することを確認した。

(3) 触媒評価装置を用いた金属ニトロシル陽イオン錯体を含む新規窒素酸化物除去触媒の評価と開発

新規窒素酸化物除去触媒として、銅を核とする金属-有機多孔質高分子錯体であるイソニコチン酸銅錯体高分子を調製し、触媒活性評価装置を用いてその活性を評価した。その結果、一酸化窒素の分解還元反応が見られた。次に分解後の生成ガスを同定するため、カラム充填剤 molecular sieve 5A と porapak Q を用意し、想定される生成ガスの標準ガスを用いて検量線を作成した。その結果 498 K 付近では、一酸化窒素のほとんどが窒素に還元されており、一部が一酸化二窒素に転化されておりことがわかった。また、反応温度が上昇するに従って、生成ガス中の窒素や一酸化二窒素が減少し、かわりに二酸化窒素が増加することがわかった。

また、HKUST-1 ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate)などの錯体や、銅担持活性炭素繊維などについても調製し、窒素酸化物除去触媒を調べた。その結果、HKUST-1 には、若干の NO 転化は見られたが、触媒活性はイソニコチン酸銅錯体高分子より低かった。また、銅担持活性炭素繊維や市販の銅化合物などの活性もあわせて調べてみたが、HKUST-1 と同様に高温域では若干の NO 転化は見られたが、イソニコチン酸銅錯体高分子を越える触媒活性は見られなかった。以上のことから、イソニコチン酸銅錯体高分子は、窒素酸化物除去触媒にふさわしい銅の酸化数、細孔径、金属核の配置などを備えていることが推測された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

Carbonyldinitrosyltris(fluorosulfato)tungstate(II) and Molybdate(II) Anions: Syntheses, Spectroscopy, and Density Functional Theory Calculations  
Qiang Xu, Nobuko Tsumori, Ling Jiang, Masanobu Kondo, Ryuichi Arakawa  
Chemistry an Asian Journal, 2 (2007) 599-608.

Novel thermolytic products and their structures derived from thermolysis of isomerized products of spiro [4.4] nona-1,3

-diene (dicarbonyl) [ethoxy(aryl)carbene] iron phosphine adducts  
[[ $\square^3\text{-C}_9\text{H}_{12}$ )Fe{C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Ar}(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]  
Nu Xiao, Jie Sun, Huping Zhu, Nobuko Tsumori, Jiabi Chen,  
Inorganica Chimica Acta 361 (2008) 3171-3176.

[学会発表] (計 2 件)

Study of Environmental Catalysts: Formation of Cationic Metal Nitrosyl Complexes in Strong Acids  
○Nobuko Tsumori, Qiang Xu,  
14<sup>th</sup> Asian Symposium on Ecotechnology (ASET 14) (Suwon), October/5/2007.

カルボニルジニトロシルトリスフルオロスルフェートタングステン(II)及びモリブデン(II)陰イオン錯体

○津森展子、江 凌、近藤正信、荒川隆一、徐 強

日本化学会第 88 春季年会 (東京) 2008 年 3 月 28 日.

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

津森展子

富山工業高等専門学校・一般科目・准教授

研究者番号：20390437

(2)研究分担者

(3)連携研究者

徐 強

独立行政法人 産業技術総合研究所・ナノテクノロジー

研究部門・主任研究員

研究者番号：50357232