

にO-endで吸着する。吸着すると触媒からN₂Oへ電子移動が起こりO-N結合が活性化される。結果、22.7 kcal mol⁻¹の活性化エネルギーでON結合解離が起こりN₂分子を生成する(dual-site process)。一方で、先に酸化された活性点Cu₂O₂サイトも、同様にN₂OをO-endで吸着し、20.7 kcal mol⁻¹の活性化エネルギーでON結合解離が起こりN₂分子を生成する(single-site process)。本反応では、このN₂O分解が律速段階である。副生成物としてN₂Oが比較的多く生成する事が、この銅-アルミナ触媒系の特徴であるが、この計算結果は実験結果と一致する。アルミナ担体からの電子移動が触媒活性の要因であるため、Cu₂O及びCu₂O₂のどちらのサイトでも同程度の触媒活性が得られる事が明らかになった。このように、金属-担体相互作用

と金属-担体界面の効果が明らかとなった点は、本共同研究の大きな成果である。

触媒上に残った原子状酸素がCOを酸化し、触媒サイクルが完結する。この系ではCOは低い活性化エネルギー(3.6—4.5 kcal mol⁻¹)で容易に酸化される事が分かった。酸素共存下でNO-CO反応はO₂-CO反応と競合する。つまり酸素分子がCOを酸化してしまいNOが酸化剤として働かなくなる。この触媒の活性点はアルミナ上に高分散担持されたCuであるが、高分散のCu種はO₂の解離吸着による被毒が起こりにくく、これが酸素共存下でもNO-CO反応が進行する要因であると結論づけた。

最後に、共同研究者各位、関係者の皆様にお礼申し上げます。分子科学研究所および関連の共同利用施設は、活発に共同研究を行っており望ましい事

ですが、その窓口が複数あり多分に冗長性を含んでいるように感じます。研究所の関係者の方々の無駄な作業が増えているのではないかと心配していません。研究活動に専念できる環境である事を望んでおります。



ふくだ・りょういち
2003年京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻博士課程修了。京都大学21世紀COEリサーチフェロー、量子化学研究協会研究員等を経て、2009年より分子科学研究所理論・計算分子化学研究領域 助教。2016年より現職。

参考文献

R. Fukuda, S. Sakai, N. Takagi, M. Matsui, M. Ehara, S. Hosokawa, T. Tanaka, S. Sakaki, *Catal. Sci. Technol.* **8**, 3833 (2018).

覽古考新 17 | 2002年

分子研に着任することが決まったとき、いろいろな人から分子研はオソロシイところだと聞かされた。プレッシャーのきつところ、とも言われた。そのあとに、がんばってね、と続くわけなのだけれど、どうも気が減入ってしかなかった。

.....

結局、楽しく元気にやること、これだけを強く心に決めて分子研に着任した。いろいろ研究テーマも考えたが、それらの多くは進めているうちに変わってしまったので、この決心だけが分子研にいた期間ずっと一貫していたことだと思う。一度そう心に決めて始めてしまうと、分子研は実にいごちのよい楽しいところであった。

.....

落ち着いて見回すと分子研はすごいところで、年かさの大先生から若い学生までいろいろなタイプの「ひとかどの人」が目白押しである。もちろんすべての人が自分の好みと合うやり方をしてはいたわけではないが、それでも自分にはないものを持っている人ばかりなので、へへすげえ、と単純に感心し、いろんなことをたくさん学んだ。またときどき、一見偉そうな意見にも実はあまり裏付けがなかったりすることもわかって、これまた妙に感心した。目利きというのは恐ろしいもので、良いものをたくさんみていると、良いものが見分けられるようになる。悲劇的なことはそうやって高くなった目で見直すことで、しばしばそれをやってきわめて苦しい思いをした。鍛えられたと思う。

分子研レターズ No.46「分子研を去るにあたり：元気」(2002年)
田原 太平 (理化学研究所主任研究員)