

論文審査の結果の要旨

氏名 関 憲愨

金属ナノクラスター及び金属ナノ粒子は、固体金属や金属錯体とは異なる性質を有し、高い活性、ユニークな選択性により様々な有機合成反応における不均一系触媒として注目されている。一方、金属ナノクラスター及び金属ナノ粒子触媒は様々な要因により異なる触媒活性を示すと考えられているが、その詳細は明らかになっていない。

当研究室ではすでに、ポリスチレンを基盤とした内部に架橋可能部位を有する高分子担体を用い、マイクロカプセル化及び加熱架橋反応により金属ナノ粒子を担持した PI 触媒(Polymer-incarcerated catalyst)を開発している。本触媒で金属ナノ粒子は、ベンゼン環のπ電子による多点の弱い相互作用により安定化され、高活性を示すと同時にナノ粒子のサイズの調節も可能にしている。ポリマーを担体とする触媒の特長の一つは、モノマーもしくはポリマー構造の修飾が容易なため、様々な構造や活性を持つ触媒の調製が可能なことである。本論文は、有機合成反応で高活性を有する触媒の開発のため、精密に設計された不均一系金属ナノ粒子触媒に着目し、金属ナノ粒子のサイズの調節及び配位子の固定化により、異なる活性や選択性を持つ金属ナノ粒子触媒の開発を行っている。

まず、序論に続く第二章では、酸素酸化反応によるアルデヒドからのアミド合成での、金ナノ粒子のサイズ効果について大変興味深い事実を明らかにしている。金属ナノクラスター及び金属ナノ粒子のサイズは、触媒活性や選択性に影響を及ぼす主要因の一つである。金ナノクラスター触媒は各々の反応により最適なサイズやナノクラスターを構成する原子数がある反面、一般にサイズが小さいほど高活性を示すことが知られており、より大きい金ナノ粒子が高い触媒活性を示す例はほとんどない。当研究室では、PICB-Au あるいは PICB-Au/Co 触媒を用いた酸素酸化反応によるアルコールとアミンからの選択的なアミド合成、及び PICB-Au/Pd 触媒によるイミンの合成に成功している。その結果に基づき、本論文では、酸素酸化反応によるアルデヒドとアミンからのアミド合成反応での金ナノ粒子のサイズ効果を検討した。まず、サイズ選択的な金ナノ粒子触媒の調整法の検討を行い、還元剤によるナノ粒子生成の際の温度と加熱架橋反応での条件(溶媒の選択など)により、望みのサイズの金ナノ粒子の選択的な調製ができることを見出している。調製された異なるサイズの金ナノ粒子触媒を用いたアルデヒドからのアミド合成の結果、小さいサイズや大きいサイズの金ナノ粒子触媒を用いた場合に比べ、ミディアムサイズの金ナノ粒子触媒が本反応で最も高い活性とアミドへの選択性を示すことを明らかにしている。このようなミディアムサイズの金ナノ粒子が、高活性及び高選択性を発現する例は非常に珍しい。本反応において高いアミド選択性を得るためには、触媒の酸化能力の他に、アミン・アミドとの吸着・脱着のバランスが鍵であり、これらが金ナノ粒子のサイズに影響されると考えられ、ミディアムサイズの金ナノ粒子ではこの二つの要因のバランスが適切であることから、高い選択性でアミド生成物が得られると推定している。

続いて第三章では、鈴木-宮浦反応でのパラジウムナノ粒子触媒の N-Heterocyclic Carbene (NHC)リガンド固定化効果、第四章では、トリエチル

アンモニウムホルメートを水素源とする部分水素化反応での NHC の効果、第五章では、ニッケル触媒によるチオフェンとアリアルグリニャール試薬との反応での NHC の効果について述べている。

さらに第六章では、キラルジエン固定化のロジウムナノ粒子触媒の開発とボロン酸の不斉 1,4-付加反応について述べている。様々なリンカー構造や架橋構造を有するポリマーを調製、ロジウムナノ粒子触媒を合成し、不斉 1,4-付加反応での活性及び選択性を確認している。エポキシ基とアルコール基を架橋可能部位とする LIPICB-Rh/Ag 触媒の検討の結果、リンカー構造の違いにより異なる触媒活性を見出している。キラルジエン配位子が固定化されたロジウムナノ粒子触媒を用いたボロン酸とエノンを経験とする不斉 1,4-付加反応の基質一般性の検討の結果、様々な基質で良好な収率とエナンチオ選択性が得られることを明らかにしている。

以上のように本論文は、金属ナノ粒子触媒の活性及び選択性に影響する様々な要因、主にサイズ効果と配位子固定化による効果を検討し、ポリマーを担体とする不均一系金属ナノ粒子触媒が様々な有機反応で高活性を示すこと、また、回収、再使用に耐えるなど頑強性も有していることを明らかにしている。本論文により、不均一系金属ナノ粒子の活性及び選択性に関する重要な知見が得られ、新規金属ナノ粒子触媒の開発の新たな可能性を開いたと言える。よって本論文は、博士（理学）の学位に十分値するものと判定された。