

審査の結果の要旨

氏名 谷口健人

本論文は、「担持金属ナノ粒子触媒による高効率脱水素反応系開発に関する研究」と題し、全6章で構成されている。

第1章は序論であり、担持金属ナノ粒子触媒の調製法・分析法・利用例についてまとめ、液相有機合成型の酸化反応であるタンデム酸化プロセス・脱水素型クロスカップリング反応・脱水素芳香環形成反応についても紹介している。幅広い分野で用いられる重要な化合物の新規かつ環境調和的な合成法となる脱水素反応系の開発がグリーンケミストリーの観点から切望されており、これらの反応の実現にあたって、担持金属ナノ粒子触媒が有望な選択肢であることを指摘し、以下の第2-5章に対応する4つの脱水素反応系と、その実現のための触媒設計戦略を提案している。

第2章では、アルミナ担持金ナノ粒子触媒 ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を用いた、ヒドロシランと尿素の熱分解により生じるイソシアン酸の脱水素型クロスカップリング反応によるシリルイソシアナート合成を検討している。 Au による Si-H 結合の活性化と、 Al_2O_3 上の酸点による尿素の熱分解の促進という、金属ナノ粒子と担体の協奏的触媒作用を有効に活用した反応系である。

第3章では、アルミナ担持金-パラジウム合金ナノ粒子触媒 ($\text{Au-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を用いた、酸素を酸化剤としたタンデム型脱水素芳香環形成反応による *N*-置換アニリン合成法を検討している。 Au がアミンの脱水素反応の、 Pd がイミン中間体の脱水素芳香環形成反応 (不均化反応) の触媒活性種であり、 Au と Pd を合金化することによって Au と Pd のそれぞれの電子状態が変化した結果、 Au と Pd それぞれの触媒能が向上していると考えられ、二元金属ナノ粒子のリガンド効果とアンサンブル効果を有効に活用した反応系である。

第4章では、アルミナ担持金-パラジウム合金ナノ粒子触媒 ($\text{Au-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を用いた、スチレンを水素アクセプターとした脱水素芳香環形成反応による *N*-置換アニリン合成法を検討している。第3章において得られた、 Pd 触媒による脱水素芳香環形成反応はイミン中間体の不均化反応により進行するという知見を受けて、優れた水素アクセプターとしてスチレンを採用することで不均化反応

を抑制し、*N*-置換アニリンを選択的に合成できることを見出している。アミンとして種々の第1級アミン、第2級アミン、アニリン (アリールアミン) を用いることができ、幅広い基質適用性を有する *N*-置換アニリン合成法である。

第5章では、チタニア担持金-パラジウム合金ナノ粒子触媒 (Au-Pd/TiO₂) を用いた、単純脱水素型芳香環形成反応によるジアリールアミン合成法を検討している。アミンの脱水素反応とイミン中間体の脱水素芳香環形成反応 (不均化反応) は、いずれも Pd が触媒活性種であり、Au と Pd を合金化することによって Au と Pd のそれぞれの電子状態が変化した結果、Pd の触媒能が向上していると考えられ、二元金属ナノ粒子のリガンド効果を有効に活用した反応系である。ベンゼンを出発物質として合成される様々な化合物の組み合わせを基質として、対称および非対称ジアリールアミンの合成に成功している。

第6章は、本論文全体の総括である。

本論文では、担持金属ナノ粒子触媒の高機能化による液相有機合成型の脱水素反応の開発に成功し、各反応に対して触媒が高活性を示す要因についても明らかにしている。本研究の成果は、重要化合物の環境調和的な新規合成法を提供するというだけでなく、触媒化学や有機合成化学の分野に対して、担持金属ナノ粒子触媒の設計指針や液相有機合成反応の開発指針といった、重要な知見を与えるものでもある。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。