



Title	Catalytic Reactions Driven Under Aerobic Conditions Using Gold Nanoparticles Deposited on Citric Acid-Modified Cellulose
Author(s)	Suwattananuruk, Butsaratip
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/101451
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (SUWATTANANURUK BUTSARATIP)	
Title	Catalytic Reactions Driven Under Aerobic Conditions Using Gold Nanoparticles Deposited on Citric Acid-Modified Cellulose (クエン酸変性セルロース担持金ナノ粒子を用いる大気雰囲気下で駆動する触媒反応)
Abstract of Thesis <p>Gold nanoparticles (AuNPs) stabilized by biomacropolymers, such as cellulose, chitin, or chitosan, have garnered significant attention for their potential in sustainable development, due to the abundant availability of these materials. In addition, the distinct characteristics of each biomacropolymer can lead to unique catalytic properties. For example, previous study has demonstrated that AuNPs stabilized by chitosan exhibit high catalytic activity. This is because basic functional groups on chitosan play an important role in regulating and improving the catalytic activity of AuNPs.</p> <p>Among biomacropolymers, cellulose-based functional materials have gained immense interest due to their low density, hydrophilicity, chirality, and degradability. So far, a facile and scalable preparation of fibrillated cellulose by treating the hydroxy groups of cellulose with citric acid (F-CAC) has been developed and applied as a reinforcing filler for polymer composite. Recently, the author's group reported a size-selective preparation of AuNPs deposited on F-CAC called trans-deposition method. The thus-prepared Au:F-CAC was successfully applied to an aerobic oxidation of benzyl alcohol. It was found that the Au:F-CAC catalyst is reusable at least six times without significant loss of its catalytic activity. Moreover, the particle size of Au:F-CAC still remained unchanged even after the sixth cycle, proving the stability of the composite.</p> <p>In this doctoral thesis, the author expanded the unique applications of Au:F-CAC. Previous work demonstrated the use of F-CAC in the aerobic oxidation of benzyl alcohol in basic conditions. However, citric acid on the cellulose surface can serve as a solid Brønsted acid, leading to base consumption through neutralization with the solid support, necessitating an excess of base. The author aims to leverage the utility of this catalyst for other reactions that proceed under acidic or neutral conditions to highlight the merit of the solid Brønsted acid functional group on F-CAC. Moreover, this acidic functional group, different from chitosan, might potentially lead to novel catalytic activities in various organic transformations.</p> <p>In Chapter 1, the author discusses challenges in the reproducible preparation of Au:F-CAC, highlighting a variable transfer efficiency of AuNPs to F-CAC (90% to 40%). Key factors affecting reproducibility include the citric acid amount on F-CAC, its chemical form on F-CAC surface, surface morphology, and ratio of the AuNP and F-CAC. These factors were optimized to establish a consistent synthesis procedure.</p> <p>In Chapter 2, the author describes intramolecular hydroamination, which has been found to yield good results under slightly acidic conditions. Au:F-CAC was explored for its ability to create an acidic environment and its reusability.</p> <p>In Chapter 3, the author discusses the dehydrogenative oxidation of hydrosilanes, a reaction typically performed under neutral conditions in water. The study investigates the possibility of using the catalyst under organic solvents, capitalizing on the high tolerance of F-CAC towards such solvents.</p> <p>In Chapter 4, the author extends the work from Chapter 2 to the dehydrogenative coupling of hydrosilanes with alcohols, due to the similar reaction mechanism. The study found that the high catalytic activity of Au:F-CAC can overcome the limitation of requiring excess alcohol for silly alcohol protection application.</p> <p>In summary, these researches underscore the potential of Au:F-CAC catalysts in promoting green chemistry by enabling reactions under mild conditions with environmentally friendly aspects. The successful application of Au:F-CAC to a broad range of substrates further emphasizes their versatility and practical utility in synthetic organic chemistry.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (SUWATTANANURUK BUTSARATIP)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主査 教授	櫻井 英博
	副査 教授	藤内 謙光
	副査 教授	林 高史
	副査 教授	南方 聖司
	副査 教授	宇山 浩
	副査 教授	佐伯 昭紀
	副査 教授	中山 健一
	副査 教授	古川 森也
	副査 教授	能木 雅也

論文審査の結果の要旨

セルロース、キチン、キトサンなどのバイオポリマーによって安定化された金ナノ粒子 (AuNPs) は、これらの材料が豊富に供給できることもあり、持続可能な化学プロセス開発の観点から大きな注目を集めている。またそれ以上に、それぞれのバイオポリマーの独自の特性により、ユニークな触媒特性が発現することが極めて興味深い。たとえば、申請者の所属研究室の以前の研究では、キトサンで安定化されたAuNPsが有機ホウ素化合物のホモカップリングに対して特異的に高い触媒活性を示すことが明らかにされている。これは、キトサンが有するアミノ基などの官能基がAuNPsの触媒活性を制御しているためである。バイオポリマーの中でも、セルロースを基盤とした機能性材料は、その低密度、親水性、キラリティ、および分解性から非常に注目されている。セルロースのヒドロキシ基をクエン酸で処理することで微細化したセルロース (F-CAC) の簡便かつ大量合成可能な調製法が開発され、ポリマー複合材料の強化フィラーとして応用してきた。Suwattananuruk Butsaratip氏によって執筆されたこの博士論文では、このF-CAC上にAuNPs を担持した触媒、Au:F-CACを用い、その特有の触媒活性を追求すべく検討を行った報告であり、緒言、総括の他、本論3章で構成されている。

本論の最初にあたる第2章では、Au:F-CACの調製法並びにアルケンのヒドロアミノ化反応について述べている。Au:F-CACは、所属研究室で開発されたtrans-deposition methodを利用してサイズ選択的に調製できるが、その再現性に問題があった。申請者はその原因を精査し、再現性に影響を与える主要な要因として、F-CAC上のクエン酸の量、その化学形態、表面形態、AuNPとF-CACの比率が含まれることを明らかにし、最終的にこれらの要因を最適化して、安定した合成手順の確立に成功している。

続けて、Au:F-CAC触媒に特徴的な触媒反応の検討に着手し、セルロース表面のクエン酸が固体のブレンステッド酸として機能することに着目し、この触媒の有用性を酸性または中性条件下で進行する反応に活用することを考え、アルケンの分子内ヒドロアミノ反応に対してAu:F-CACが、弱酸性条件下で良好な結果を与えることを見出している。従来の触媒よりも活性、反応選択性ともに優れており、また他の触媒では見られない顕著な化学選択性も発現する。

続く第3章では、ヒドロシランの脱水素酸化反応への応用について述べている。本反応は材料科学において重要な反応であり、これまで多くの金属触媒による反応が検討されているが、今回、F-CACの高い溶媒耐性を活用して、より有用性の高い有機溶媒下での触媒の使用可能性について検討し、従来触媒に比べ飛躍的に高い活性を示すことを明らかにしている。また、これまで金触媒による本反応の機構には複数のプロセスが提案されており、特に酸素の役割については不明であった。本論文では、準大気圧下X線光電子分光法により、酸素雰囲気下での金ナノ粒子の電子状態の観測に初めて成功し、その結果、酸素分子が金表面に吸着することにより金ナノ粒子のLewis酸性が向上し、それが反応性の向上に寄与していることを実験的に明らかにしている。

第4章では、第3章の研究をヒドロシランとアルコールの脱水素カップリングに拡張した系について述べている。脱水素カップリング反応は、特に有機合成化学の分野において重要な反応であり、アルコールのシリル基保護反応が中性条件でかつ副生成物が水素だけという、原子効率の高い反応が実現できる。申請者は、Au:F-CAC触媒を用いることで、化学量論量のアルコールに対し、小過剰のシランを用いるだけで、ほぼ定量的に目的の反応が進行することを見出している。これは、本反応が極めて実用的に有用であることを示している。

以上のように、本論文は、クエン酸処理微細化セルロースを固体担体として用いた金ナノ粒子触媒 (Au:F-CAC) の調製法の改良、ならびに有機合成化学上有用な触媒反応への展開を明確に示している。さらに金ナノ粒子触媒反応における酸素分子の役割も明らかにしたように、反応機構解明に関しても大きな貢献をしている。これらの研究が、金属触媒開発、特にバイオポリマーを利用した触媒開発に役立つと期待される。これらの内容は、査読付きの国際的な論文誌に3報発表されている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。