



Title	Study on Photo-Catalytic Performance of Oxo-Bridged Metal Clusters for Decarboxylative Functionalization of Carboxylic Acids
Author(s)	玉木, 颯太
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/101729
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 （ 玉 木 颯 太 ）	
論文題名	Study on Photo-Catalytic Performance of Oxo-Bridged Metal Clusters for Decarboxylative Functionalization of Carboxylic Acids (カルボン酸の脱炭酸官能基化を指向したオキソ架橋金属クラスター錯体の光触媒機能に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、オキソ架橋金属クラスター錯体を光触媒とするカルボン酸の脱炭酸アルキル化反応ならびに脱炭酸ヒドラジン化および酸素酸化反応に関する研究成果についてまとめたものである。</p> <p>第一章では、General Introductionとして有機化合物に含まれるC-C結合切断を経る有機合成反応について概観している。特に、カルボン酸の脱炭酸官能基化反応において使用が困難な置換基をもつカルボン酸の分子変換反応に関して、そのカルボン酸の種類ごとに分類してまとめた。</p> <p>第二章では、鉄塩とイミダゾール類からなる触媒系による易酸化性官能基を有するカルボン酸の脱炭酸アルキル化反応に関する研究成果をまとめている。質量分析により触媒の形成過程を追跡することで、触媒活性種としてイミダゾール類が配位した鉄3核クラスターが生じることを明らかにした。</p> <p>第三章、第四章では、セリウムと4族遷移金属からなる金属クラスターを光触媒とするカルボン酸の脱炭酸ヒドラジン化、および酸素酸化に関する研究成果をまとめている。第三章では過剰量のカルボン酸存在下、セリウムアルコキシドとジルコニウムアルコキシドを1:5の比で反応させることにより、セリウムとジルコニウムが1:5の比で混合した異種6核錯体が生成することを単結晶X線構造解析により明らかにし、その触媒活性がセリウムのみからなる同種6核錯体と比較して格段に向上することを見出した。一方、第四章ではセリウムアルコキシドとチタンアルコキシドの比を変化させた触媒系をカルボン酸の脱炭酸酸素酸化反応に用いたところ、セリウムとチタンの比が1:1の場合に触媒活性が最も高くなることを見出し、最適条件下における反応溶液の質量分析から、セリウムとチタンが1:1の比で混合した異種6核錯体が主生成物であることを明らかにした。</p> <p>本博士論文で取り組んだ各反応の触媒活性種である金属クラスターはいずれも近年研究が盛んな有機金属構造体(MOF)における無機二次構造単位に用いられてきた。MOFに用いられる無機二次構造単位が優れた触媒として機能すること、また、それらが金属クラスターを触媒として活用する上での有力な候補物質群であると示すことにつながる研究成果である。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (玉 木 颯 太)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	草本 哲郎
	副 査	教 授	新谷 亮
	副 査	教 授	久木 一朗
	副 査	教 授	劔 隼人 (大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻)
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>有機化合物に含まれるC-C結合切断を経る有機合成反応は、既存の有機化合物の骨格を活用して新たな誘導体へと変換するための重要な分子変換法の一つである。なかでも、カルボン酸から生じるカルボキシラジカルはβ位でのC-C結合の均等開裂により熱力学的に安定なCO₂の脱離を伴って新たな有機ラジカルを与え、多様なラジカル的分子変換に活用されてきた。申請者はカルボン酸と金属塩の反応により生じる金属カルボキシラート錯体の光還元によるカルボキシラジカルの生成に着目し、鉄およびセリウムを含む金属クラスターを光触媒とするカルボン酸の脱炭酸官能基化反応の開発に取り組んだ。本論文は研究背景の説明に続き、研究成果が三つの章に整理されている。</p> <p>第二章では、Fe (OAc)₂(OH) とベンゾイミダゾール (L1) からなる触媒系による易酸化性官能基を有するカルボン酸の脱炭酸と続く電子不足アルケンへの付加反応について報告している。本触媒反応の活性種として鉄3核クラスター Fe₃O(OCOR)₇(L1)_n が生じること、カルボン酸の脱炭酸反応で生成したアルキルラジカルが電子不足アルケンに付加するC-C結合形成が律速段階であることを明らかにしている。また、パラ位にヒドロキシ基を有するアリール酢酸の脱炭酸官能基化反応が遅い理由として、脱炭酸により生じる有機ラジカルが安定なキノンメチドを形成して触媒に捕捉されるためであることを実験的に証明している。</p> <p>第三章ではセリウムとジルコニウムが1:5の比で混合した異種6核錯体CeZr₅O₄(OH)₄(OCOCH₂tBu)₁₂(HOCOCH₂tBu)₄を合成し、これがセリウムのみからなる6核金属錯体と比較して格段に高い触媒特性を示すことを見出している。</p> <p>第四章ではカルボン酸の脱炭酸酸素酸化反応においてセリウムアルコキシドとチタンアルコキシドを混合した触媒系を用いたところ、セリウムとチタンの比が1:1の場合に最も高い触媒活性が得られること、また高活性を示す要因がセリウムとチタンが1:1の比で含まれた異種6核錯体Ce₃Ti₃O₇(OCOR)₁₀の生成に起因することを見出している。</p> <p>以上のように、本論文では、鉄およびセリウムを含む金属クラスターが光触媒として作用し、酸化条件下で分解しやすい易酸化性官能基を有するカルボン酸の脱炭酸官能基化に活用できることを明らかにした。よって本論文を博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。</p>			