



Title	Studies on Catalytic Properties of Nanovoids of Polyamine Dendrimers
Author(s)	Maeno, Zen
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/26268
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 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

Studies on Catalytic Properties of Nanovoids of Polyamine Dendrimers
(ポリアミン dendリマーの内部空孔を反応場とした触媒作用に関する研究)

学位申請者 前野 禪

本論文は、ポリアミン dendリマーの規則的な分岐構造からなる内部空孔における金属錯体及びナノ粒子の構造制御と、それら活性種と内部空孔によって形成された反応場との協奏機能を利用した高機能触媒の開発について記述したものである。

近年、原子レベルで設計された活性点とその近傍の反応場の両方を併せもち、それらの協奏触媒機能を発現するナノリアクターの創製が、高活性、高選択性を示す高機能触媒の開発に繋がる研究として注目されている。本研究では、規則性及び配位性の分岐構造をもつポリアミン dendリマーの内部空孔を、触媒活性種の構造規制の場や触媒反応を制御する場として用いることで、新規ナノリアクターの開発を行った。

始めに、嵩高い官能基での表面修飾によってカプセル型ポリアミン dendリマーを設計し、その内部空孔でサブナノ Pd クラスターの構成原子数を制御して調製することに成功した。このサブナノ Pd クラスターは、オレフィンの水素化反応においてナノ粒子とは異なるサイズ依存性の触媒活性を示すことを明らかにした。次に、ポリアミン dendリマーの内部空孔の反応場としての触媒機能の開発に着手し、内部空孔の立体効果によって種々の分子内環化反応を促進する塩基性反応場として機能することを見出した。また、ポリアミン dendリマー内包 Cu 触媒は、その規則的な分岐構造からなる内部空孔によって近接した Cu 種を形成し、近接した Cu 種と内部アミノ基との協奏効果により、分子状酸素を酸化剤に用いた 2,6-ジメチルフェノールの酸化的カップリング反応による炭素-炭素結合形成反応の効率的なナノリアクターとして機能することを明らかにした。さらに、ポリアミン dendリマーの内部アミノ基は、固体酸表面の酸点との中和による失活が起らないことを利用し、金属種を内包したポリアミン dendリマーと固体酸を用いた、酸、塩基及び金属触媒による新規ワンポット反応系の開発に成功した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (前野 禪)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 實川 浩一郎
	副 査	教 授 平井 隆之
	副 査	教 授 西山 憲和
	副 査	名誉教授 金田 清臣
	副 査	准教授 水垣 共雄

論文審査の結果の要旨

本論文はポリアミン dendrimer の規則的な分岐構造からなる内部空孔での金属錯体及びナノ粒子の構造制御と、それら活性種と内部空孔によって形成された反応場との協奏機能を利用した高機能触媒の開発について記述したものである。

原子レベルで設計された活性点とその近傍の反応場の両方を併せもち、協奏触媒機能を発現するナノリアクターの創製が、高活性、高選択性を示す高機能触媒の開発に繋がる研究として注目されている。本研究では、規則性及び配位性の分岐構造をもつポリアミン dendrimer の内部空孔を、触媒活性種の構造規制の場や触媒反応を制御する場として用いることで、新規ナノリアクターの開発を行った。

嵩高い官能基での表面修飾によってカプセル型ポリアミン dendrimer を設計し、その内部空孔でサブナノ Pd クラスターの構成原子数を制御して調製することに成功した。このサブナノ Pd クラスターは、オレフィンの水素化反応でナノ粒子とは異なるサイズ依存性の触媒活性を示すことを明らかにした。次に、ポリアミン dendrimer の内部空孔の反応場としての触媒機能の開発を行い、その立体効果によって種々の分子内環化反応を促進する塩基性反応場として機能することを見出した。また、ポリアミン dendrimer に内包された Cu 触媒は、規則的な分岐構造からなる内部空孔において近接した Cu 種を形成し、それら近接した Cu 種と内部アミノ基との協奏効果により、分子状酸素を酸化剤に用いた 2,6-dimethylphenol の酸化的カップリングによる炭素-炭素結合形成反応の効率的なナノリアクターとして機能することを明らかにした。さらに、ポリアミン dendrimer を有機塩基触媒として用いることで、固体酸との中和による触媒失活を抑制し、酸-塩基-Rh 触媒からなる 3 段階 one-pot 反応系の開発に成功した。

以上、ポリアミン dendrimer の規則的な内部空孔を反応場として利用した高機能触媒を開発し、新規ナノリアクターのための設計指針をまとめた本論文は、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。