



Title	Preparation of Apatite-Bound Transition Metal Catalysts and Their Applications in Environmentally Benign Organic Transformations
Author(s)	原, 孝佳
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46774
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

氏 名 ^{はら}原 ^{たか}孝 ^{よし}佳

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 20406 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 18 年 3 月 24 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

基礎工学研究科物質創成専攻

学 位 論 文 名 Preparation of Apatite-Bound Transition Metal Catalysts and Their Applications in Environmentally Benign Organic Transformations
(アパタイト固定化遷移金属触媒の調製と環境調和型有機合成反応への応用)

論 文 審 査 委 員 (主査)

教 授 金 田 清 臣

(副査)

教 授 真 島 和 志

教 授 山 下 弘 巳

教 授 平 井 隆 之

助教授 西 山 憲 和

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アパタイト化合物を用いた新規固定化遷移金属触媒の調製と、それらを用いた環境調和型有機合成反応に関する研究を記述したものである。

第一章では、環境調和型有機合成反応を指向した固定化金属触媒の重要性を示し、本論文の目的を述べた。

第二章では、ハイドロキシアパタイト (HAP) の金属吸着能を利用してパラジウムを固定化した HAP 固定化 Pd 錯体 (PdHAP-0) 触媒の調製とキャラクタリゼーションについて記述した。PdHAP-0 表面の単核 Pd 種が反応中に還元されることにより、極めて狭い粒子径分布をもつ Pd ナノクラスターが生成する。本 Pd ナノクラスターは、酸素分子を酸化剤とするアルコール類の選択的酸化反応に対し、既存の触媒系を遥かに凌駕する高い触媒活性を示すことを見出した。また、Pd ナノクラスターの粒子径が反応性に及ぼす影響に関しても詳細に検討した。さらに、温和な反応条件下にて、インドリン類の脱水素反応や、水素分子を用いた脱ハロゲン化反応に優れた不均一系触媒となることも示した。

第三章では、HAP のアニオン交換能に着目し、アパタイト構造中のリン酸部位をバナジン酸に全置換したカルシウムバナジン酸アパタイト (VAp) の触媒作用を記述した。VAp 触媒は、水溶媒中における炭素-炭素結合形成反応に極めて有効な固体塩基触媒となることを明らかにした。

第四章では、HAP のイオン交換能を利用して調製した HAP 固定化亜鉛錯体 (ZnHAP) 触媒のキャラクタリゼーション、および二酸化炭素のエポキシドへの化学的固定化反応における触媒作用について述べた。ZnHAP における Zn 種は表面単核リン酸錯体として固定化され、上記反応において優れた Lewis 酸触媒として機能することを明らかにした。

以上、本論文では、アパタイト化合物の諸特性に基づき、原子レベルで構造が明確に規定された活性金属種を固体表面に創成した高機能触媒を開発し、それらを用いた各種の環境調和型有機合成反応について述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アパタイト化合物を用いた新規固定化遷移金属触媒の調製と、それらを用いた環境調和型有機合成反応に関する研究を記述したものである。

第一章では、環境調和型有機合成反応を指向した固定化金属触媒の重要性を示し、本論文の目的を述べた。

第二章では、ハイドロキシアパタイト (HAP) の金属吸着能を利用してパラジウムを固定化した HAP 固定化 Pd 錯体 (PdHAP-0) 触媒の調製とキャラクタリゼーションについて記述した。PdHAP-0 表面の単核 Pd 種が反応中に還元されることにより、極めて狭い粒子径分布をもつ Pd ナノクラスターが生成する。本 Pd ナノクラスターは、酸素分子を酸化剤とするアルコール類の選択的酸化反応に対し、既存の触媒系を遥かに凌駕する高い触媒活性を示すことを見出した。また、Pd ナノクラスターの粒子径が反応性に及ぼす影響に関しても詳細に検討した。さらに、温和な反応条件下にて、インドリン類の脱水素反応や、水素分子を用いた脱ハロゲン化反応に優れた不均一系触媒となることも示した。

第三章では、HAP のアニオン交換能に着目し、アパタイト構造中のリン酸部位をバナジン酸に全置換したカルシウムバナジン酸アパタイト (VAp) の触媒作用を記述した。VAp 触媒は、水溶液中における炭素-炭素結合形成反応に極めて有効な個体塩基触媒となることを明らかにした。

第四章では、HAP のイオン交換能を利用して調製した HAP 固定化亜鉛錯体 (ZnHAP) 触媒のキャラクタリゼーション、および二酸化炭素のエポキシドへの化学的固定化反応における触媒作用について述べた。ZnHAP における Zn 種は表面単核リン酸錯体として固定化され、上記反応において優れた Lewis 酸触媒として機能することを明らかにした。

以上、本論文では、アパタイト化合物の諸特性に基づき、原子レベルで構造が明確に規定された活性金属種を固体表面に創成した高機能触媒を開発し、それらを用いた各種の環境調和型有機合成反応について述べた。よって、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。