



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Development of Supported Silver Nanoparticle Catalysts in Chemoselective Functional Group Transformations                                                                                                                                                            |
| Author(s)    | 三上, 祐輔                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Citation     | 大阪大学, 2011, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/58249">https://hdl.handle.net/11094/58249</a>                                                                                                                                                                                  |
| 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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >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

|               |                                                                                                                                            |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 三 上 祐 輔                                                                                                                                    |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                  |
| 学 位 記 番 号     | 第 2 4 6 2 0 号                                                                                                                              |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 23 年 3 月 25 日                                                                                                                          |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当<br>基礎工学研究科物質創成専攻                                                                                                              |
| 学 位 論 文 名     | Development of Supported Silver Nanoparticle Catalysts in Chemoselective Functional Group Transformations<br>(選択的官能基変換反応における固定化銀ナノ粒子触媒の開発) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 實川浩一郎<br>(副査)<br>教 授 平井 隆之 教 授 真島 和志 特任教授 金田 清臣<br>准教授 水垣 共雄                                                                   |

## 論 文 内 容 の 要 旨

金属ナノ粒子は、金属錯体やバルク金属とは異なる物理化学的性質を示すことが知られており、中でもその触媒作用が近年注目されている。特に無機結晶性化合物に固定化した金属ナノ粒子では、担体と金属ナノ粒子との協奏作用によって特異な触媒機能が発現するため、従来にない新規高機能性触媒の設計・開発につながる事が期待できる。この特性を活かした高機能性固体触媒は、その分離回収・再利用が容易であり、また熱や圧力に対して安定であることから、高活性かつ高選択的な物質変換により省資源・省エネルギー化を目指す環境調和型化学工業プロセスにおいて極めて重要である。これまでに白金、パラジウムまたは金などのナノ粒子固定化触媒に関する報告は多くなされているが、固定化銀ナノ粒子は、古くからその優れた気相酸化反応活性が知られながら液相有機合成反応における触媒として利用された例はほとんどない。本論文は、天然に存在する無機結晶性化合物を担体に用いた新規銀ナノ粒子固定化触媒の開発と、液相型選択的官能基変換反応における触媒作用に関する研究を記述したものである。

まず第一章では、固定化金属ナノ粒子の調製法と触媒作用について述べた。また、環境調和型の物質変換プロセスにおける固体触媒の重要性について概説した。

第二章から第四章では、塩基性層状無機化合物であるハイドロタルサイト(HT)表面に調製した銀ナノ粒子(Ag/HT)の触媒作用について記述した。第二章で、HTを硝酸銀水溶液で処理し、還元することによってHTの表面に銀ナノ粒子が高分散に生成することを種々の分光学的手法で明らかにした。調製したAg/HTは、HTの表面塩基点と銀ナノ粒子の協奏効果によって分子状酸素などの酸化剤を必要とせず、温和な液相条件下で種々のアルコールを脱水素しカルボニル化合物を高効率で与える固体触媒となることを見出した。さらに第三章と第四章で、Ag/HT触媒が種々の含酸素化合物の脱酸素反応において特異的な官能基選択性を示すことも示した。例えば芳香族ニトロ化合物およびエポキシドの脱酸素反応では、還元され得る他の官能基に影響を与えることなくニトロ基とオキシラン環のみを脱酸素し、対応するアミンおよびアルケンをそれぞれ高選択的に得ることができる。

第五章では、生体硬組織の主成分であるハイドロキシアパタイト(HAP)表面に固定化した銀ナノ粒子(Ag/HAP)がニトリルからアミドへの水和反応に有効な固体触媒となることを見出した。従来、ニトリルの水和反応は有機溶媒中で強酸あるいは強塩基を用いて行われてきたが、Ag/HAPは中性条件下、水溶媒中で機能する。また、Ag/HAPが複素環状ニトリルの水和反応に対して従来の触媒には観られない高い反応性を示し、対応する複素環状アミドを高選択的に与えることを明らかにした。

第六章から第八章では、前章までの固定化銀ナノ粒子触媒に関する研究過程で得た知見を基に開発した、新規銅ナ

ノ粒子固定化触媒について記述した。HT固定化銅ナノ粒子は、種々のアルコール類の脱水素反応に高い活性を示し、さらに酸化チタン上で調製した銅ナノ粒子は、含窒素有機化合物の温和な条件下における可逆的な水素化/脱水素反応に有効な触媒となることを示した。

以上、本研究ではHTおよびHAPの表面に固定化した銀および銅ナノ粒子が、担体と金属ナノ粒子に働く特異な協奏効果により、種々の液相官能基変換反応における高活性・高選択的な固体触媒となることを明らかにした。

## 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、天然に存在する無機結晶性化合物を担体に用いて新規に銀および銅のナノ粒子を固定化した触媒を開発し、液相での選択的官能基変換反応に適用した研究を記述したものである。

塩基性層状無機化合物であるハイドロタルサイト(HT)の表面吸着能などの特性を利用すると、平均粒子径約 3 nmから9 nmの銀ナノ粒子を選択的にHT表面上に調製できることを明らかにした。HTの結晶性・表面塩基性と銀ナノ粒子を協奏的に機能させるべく設計したAg/HTが、アルコールの脱水素反応や、芳香族ニトロ化合物およびエポキシドの選択的還元反応に優れた触媒活性を示すことを示した。さらに、生体硬組織の主成分であるハイドロキシアパタイト(HAP)表面に固定化した銀ナノ粒子(Ag/HAP)が、ニトリルからアミドへの水和反応に有効な固体触媒となることを見出した。銀ナノ粒子は芳香環に対して高い親和性を示し、複素環ニトリル化合物の水和反応において従来の触媒にはみられない高い反応性を発現させることに成功した。

固定化銀ナノ粒子触媒に関する研究を応用し、銅ナノ粒子固定化触媒を開発した。HT固定化銅ナノ粒子は、種々のアルコール類の脱水素反応に高い触媒活性を示し、また酸化チタン上で調製した銅ナノ粒子は、含窒素有機化合物の温和な条件下における可逆的な水素化/脱水素反応に有効な触媒となった。これらの触媒の開発により、安価で入手が容易な金属である銅が、従来の高価な貴金属触媒を代替できる高活性な触媒となることを示した。

以上、本研究ではHTおよびHAPの表面に固定化した銀および銅ナノ粒子が、担体と金属ナノ粒子に働く特異な協奏効果により、種々の液相官能基変換反応における高活性・高選択的を示す、新規固体触媒となることを明らかにした。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものとして認める。