

Title	Design of Gold Nanoparticle Catalysts Supported on Inorganic Crystallines for Green Organic Transformations
Author(s)	能島, 明史
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59865">https://hdl.handle.net/11094/59865</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"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	のうじまあきさみ 能島明史
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 26097 号
学位授与年月日	平成25年3月25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	Design of Gold Nanoparticle Catalysts Supported on Inorganic Crystallines for Green Organic Transformations (環境調和型物質変換を指向した固定化金ナノ粒子触媒の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 實川 浩一郎  (副査) 教授 真島 和志 教授 平井 隆之 名誉教授 金田 清臣 准教授 水垣 共雄

## 論文内容の要旨

地球環境問題に対する関心が高まっている今、エネルギー・資源の消費を最小限とし高選択的に目的物質を得る高効率プロセスの開発が切望されている。特に固体触媒は反応溶液からの分離・回収および再使用が容易で、また固定化した金属種と担体が協奏的に機能し、分子性の均一系触媒に観られない特異な触媒作用を示すという利点を有するため、従来の化学プロセスを一新する分子変換反応系への応用が期待される。本論文では無機結晶性化合物を担体に用いた新規金ナノ粒子固定化触媒を開発し、金ナノ粒子と担体との協奏効果を利用した液相条件下での高選択的官能基変換反応への展開に関して記述した。

第一章では、環境調和型物質変換のプロセス開発における固体触媒の重要性と、これまでに報告されている液相条件下での固定化金ナノ粒子の触媒作用について概説した。第二章から第七章では、塩基性層状無機化合物のハイドロタルサイト(HT:  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\text{CO}_3$ )表面に金ナノ粒子を固定化して調製したAu/HT触媒について、各種の分光化学的手法によるキャラクタリゼーションを行った。各章で、このAu/HTを用いたアルコール類の酸素酸化、アミン類のダブルカルボニル化、2-アミノフェノール誘導体のシクロカルボニル化、エポキシドの脱酸素化およびアрил化合物の水素化分解における各種の環境調和型反応系の開発について記述した。第八章、第九章では、生体硬組織の成分で、高い吸着能と親水性を有するハイドロキシアパタイト(HAP:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )の表面上に金ナノ粒子を固定化したAu/HAPを開発し、これがヒドロシランからシラノールへの水中酸化反応および含酸素化合物であるアミド、スルホキシド、ピリジン*N*-オキシドの脱酸素反応を高効率で促進する固体触媒となることを述べた。

以上をまとめ、本研究ではHTおよびHAPの表面に固定化した金ナノ粒子が、担体との協奏効果により特異な触媒作用を発現し、様々な環境調和型の官能基変換反応に対して高活性・高選択性を示す固体触媒となることを示した。

## 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た新規固定化金ナノ粒子触媒の開発と、液相での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。

塩基性層状無機化合物であるハイドロタルサイト[HT:  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{18}$ ]の表面吸着能などの特性を利用して、平均

粒子径2.7 nmの金ナノ粒子を高分散かつ高選択的にHT表面上に調製できることを明らかにした。このようなHTの表面塩基性と金ナノ粒子を協奏的に機能させる触媒設計によって得られたHT固定化金ナノ粒子(Au/HT)は、環境調和型のアルコールの酸素酸化反応や、アミン類の酸化的カルボニル化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。また、Au/HTによるアルコールやCOの活性化を利用することでヒドリド性水素を金ナノ粒子上に生成させ、エポキシドからアルケンへの脱酸素反応やアрил化合物の高選択的な水素化分解反応を高効率で促進するグリーンな触媒反応系の開発にも成功した。

生体硬組織の主成分であるハイドロキシアパタイト[HAP:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ]表面に固定化した金ナノ粒子(Au/HAP)が、シランからシラノールへの水中酸化反応に高活性・高選択性を有する固体触媒となることを示し、これはHAP表面上の金ナノ粒子によるシランのSi-H結合活性化に起因することを見出した。さらにAu/HAPによるシランの活性化を利用すると、アミドやスルホキシド、ピリジン*N*-オキシドが効率的に脱酸素され、それぞれ対応するアミン、スルフィドおよびピリジンが高選択的に得られることを見出した。

以上、本研究ではHTおよびHAPの表面に固定化した金ナノ粒子が、結晶性無機担体と金ナノ粒子との間で生じる特異な協奏効果により、種々の環境調和型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。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。