論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	パラジウム電解触媒による炭酸ジフェニル合成およびビフェニル合成と生成機構に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	兼賀量一
Author(English)	Ryoichi Kanega
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10126号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山中 一郎,和田 雄二,岡本 昌樹,高尾 俊郎,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10126号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	兼賀 量一	
		氏名	職名		
論文審査 審査員	主査	山中 一郎	教授	審査員	桑田 繁樹
	審査員	和田 雄二	教授		
		岡本 昌樹	准教授		
		高尾 俊郎	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「パラジウム電解触媒による炭酸ジフェニル合成およびビフェニル合成と生成機構に関する研究」と題し、5章よりなっている。

第1章「序論」では、本研究で目的生成物とした炭酸ジフェニル(DPC)とビフェニルの工業的重要性と合成法について概説し、現合成法の問題点と課題について論じている。両化合物の新規合成法として酸化力が強力かつ制御容易な電解法を適用する利点と課題について述べ、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第2章「Pd(in-situ NHC)電解触媒による DPC 合成」では、PdCl₂(MeCN)₂ 電解触媒、Au 線アノード、Pt 線カソード、そして CO/PhOH/PhONa/MeCN 電解液を用いて 1 mA 定電流電解を実施し、DPC 生成反応を促進する配位子のスクリーニングを行っている。その結果、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)に区分される 1,3-dimesityl-imidazol-2-ylidene (IMes)や 1,3-di(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylidene (IPr)が有効であり、両配位子を用いると DPC 生成が加速され電流効率が 12%から 31%および 36%に向上することを見出している。さらに NHC の前駆体であるイミダゾリウム塩の IMesHCl、IPrHCl、1,3-di(*tert*-butyl)imidazoline chloride (SI*t*-BuHCl)などを用いても DPC 電流効率が増加し、SI*t*-BuHCl 濃度の適切化により DPC 電流効率が 79%に向上することを見出している。本電解系におけるイミダゾリウム塩からの NHC 生成機構について検討し、塩基(PhONa)による H⁺引き抜きでないことを示し、CV と UV-vis を用いた解析により、Pt カソード上での 1 電子還元で電解中に生成した NHC(in-situ)が Pd⁰種に配位した Pd(in-situ NHC)電解触媒が発生していることを明らかにしている。また NHC は Pd⁰に配位することにより、Au アノード上での Pd²⁺への酸化を促進し、DPC 生成速度および電流効率が向上することを明らかにしている。SI*t*-BuHCl を用いても電解電流 5 mA では DPC 電流効率が 30%に低下することを示し、この低下の原因と本電解法の性能向上のための研究開発の方向性を提言している。

第3章「Au アノードの活性化と Pd(in-situ SI*t*-Bu)電解触媒による DPC 合成」では、高電流電解で高い DPC 電流効率を達成するため、Pd⁰(in-situ NHC)の再酸化の加速を目的として Au アノードの高活性化を行っている。既報を参考に各種炭素担体(カーボンブラック XC72、ケッチェンブラック、グラフェン GR-1, -2, -3)上への Au ナノ粒子(NPs)担持法を検討し、GR-3 担体を用い、HAuCl₄/エタノール溶液を保護剤 (PVP)存在下、208 K で NaBH₄還元により、1-2 nm の AuNPs を均一に担持できる手法を確立している。この AuNPs/GR-3 アノードを用いて 5 mA 電解で電流効率 60%の DPC 合成を達成し、また AuNPs 径が小さいほど DPC 電流効率が高いことを明らかにしている。CV 測定でも微細な AuNPs ほど Pd⁰(in-situ NHC)の酸化電流が高かったが、AuNPs の表面積で割り付けると電流密度はほぼ一定であり、ナノ粒子に特徴的な効果はないことを明らかにしている。Au の代わりに PtNPs/GR-3 を用いて Pd⁰(in-situ NHC)の酸化を行ったが不活性であり、Pt 表面に CO が強吸着して Pd⁰の酸化を阻害していることを明らかにしている。Au アノードの優位性は Au 表面に CO が吸着しにくく、Pd⁰(in-situ NHC)を再酸化が容易であることを明らかにしている。

第4章「ベンゼンアノード酸化によるビフェニル合成」では、強力な電気化学酸化力を利用した強固なベンゼン C-H 結合の活性化とカップリングによるビフェニル直接合成反応を開発している。各種 Pd 電解触媒のスクリーニングを行い、PdCl₂(MeCN)₂ が有効であることを見出している。ビフェニル生成反応の速度論的解析および CV による解析から、Pt アノード上でベンゼンの 1 電子酸化によりベンゼンカチオンラジカルが生成し、この配位点として PdCl₂(MeCN)₂ が作用してビフェニル生成を触媒する機構を明らかにしている。

第5章「総括」では本研究の成果をまとめ、その工業的および学術的重要性と意義を明らかにしている。

これを要するに本論文は、酸化力制御が容易かつ強力な酸化力を利用できる電解法と新規 Pd 電解触媒を開発することにより、難度の高い炭酸ジフェニル合成およびビフェニル合成が実現できることを証明し、その電解触媒作用および反応機構を明らかにしたものであり、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。