

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	効率的有機反応のためのシリカ固定化金属錯体触媒の表面設計
Title(English)	Surface Design of Silica-Supported Metal Complex Catalyst for Efficient Organic Reaction
著者(和文)	前田恭吾
Author(English)	Kyogo Maeda
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11961号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:本倉 健,山中 一郎,富田 育義,高尾 俊郎,今岡 享稔,眞中 雄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11961号, Conferred date:2021/3/26, 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		前田 恭吾	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	本倉 健	准教授	審査員	今岡 享稔	准教授	
	審査員	山中 一郎	教授		眞中 雄一	特定准教授	
		富田 育義	教授				
		高尾 俊郎	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「Surface Design of Silica-Supported Metal Complex Catalysts for Efficient Organic Reactions（効率的有機反応のためのシリカ固定化金属錯体触媒の表面設計）」と題して、固定化金属錯体触媒の調製・構造解析とオレフィンのヒドロシリル化反応および芳香族 C-H 結合活性化反応における触媒作用に関する研究成果が英文で記されており、4 章より構成されている。

第 1 章「General Introduction」では、固定化金属錯体触媒の開発において、金属錯体に直接配位する配位子の構造制御だけでなく、担体表面と配位子との距離、同一表面に固定された有機官能基、さらには無機担体が有している表面官能基などの、金属種の第一配位圏よりも外に存在する表面構造の制御の重要性が述べられている。従来の均一系触媒において制御可能であるのは金属種に直接配位した配位子の構造のみであり、固定化触媒の性能向上には表面構造の制御へ向けた独自の手法が必要であることが解説されている。また、工業的に有用なオレフィン類のヒドロシリル化反応と、芳香族 C-H 結合のホウ素化反応に関して過去の研究例を紹介し、これらの反応について固定化触媒の研究が近年盛んであり、固体表面における活性種の構造制御が重要である点について言及されている。触媒反応を加速させるために、固体表面に存在する金属錯体から離れた環境の構造制御を実施し、分光学的手法による構造解析と組み合わせることで高性能な固定化金属錯体触媒を開発し、触媒性能に与える表面の機能を明らかにする本研究の目的が述べられている。

第 2 章「Supported Rh Complex and Functional Groups for Hydrosilylation of Olefins」では、シリカ表面に直接 Rh 錯体をグラフトし同一表面に第三級アミンを固定した触媒を用いるオレフィンのヒドロシリル化反応について述べられている。第三級アミンの導入によって Rh 錯体の触媒性能が大幅に向上し、最高で触媒回転数が 190 万回に到達し、様々なオレフィンやヒドロシランの反応へ適用可能な高性能触媒が合成できることを明らかにしている。さらに、第三級アミン以外にも立体的にかさ高い有機分子の導入によって、反応が加速される傾向にあることを見出している。第三級アミンが触媒の反応性に及ぼす影響について、in-situ FT-IR、固体 NMR、および Rh K-edge XAFS 測定と速度論的検討を行い、第三級アミンは Rh 錯体のシクロオクタジエン配位子の反応性に影響を与え、基質分子の Rh 中心への導入を容易にすることで反応を加速していることが述べられている。

第 3 章「Supported Ir Complex and Functional Groups for Aromatic C-H Borylation」では、シリカ表面に Ir-ピピリジン錯体を固定した触媒を用いる芳香族 C-H ホウ素化反応について述べられている。芳香族 C-H ホウ素化反応における触媒活性は、Ir 錯体とシリカ担体表面をつなぐメチレン鎖の長さに依存しており、担体表面と Ir 錯体が近接することが活性向上に重要であることを明らかにしている。さらに、触媒表面に第三級アミンを導入することで、ベンゾニトリルの C-H ホウ素化反応が特異的に加速されることが述べられている。この理由として、種々の分光学的手法および速度論的検討から、ベンゾニトリルと担体表面のシラノール基との相互作用のアミノ基による制御である可能性が高いことを明らかにしている。

第 4 章「General Conclusions」では、本論文の各章で得られた結果の総括を述べるとともに、高性能な固定化金属触媒の開発へ向けた今後の展望が述べられている。

以上を要するに、本論文では固体表面に特徴的な設計手法を駆使することで、有用な有機合成反応に高性能を示す固定化金属錯体触媒の合成に成功するとともに、触媒活性に影響を与える表面構造の特徴を各種分析手法によって解明しており、工学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。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。