HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Precise control of the environment around active sites toward efficient cooperative catalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	金, 源兌
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13895号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78550
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Wontae_Kim_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

環境物質科学専攻　博士（環境科学）　氏名　金　源兌

審査委員　主査　教　授　神谷 裕一
副査　教　授　中村 貴義
副査　教　授　小西 克明
副査　准教授　梅澤 大樹

学位論文題名

Precise control of the environment around active sites
toward efficient cooperative catalysis
（効率的に協奏触媒作用を引き出すための活性サイト周辺環境の精密制御）

化学工業の発展は生活の質を大きく向上させたが，同時に様々な環境問題を引き起こした。化学に関連する環境問題を解決するための概念としてグリーンケミストリー（環境に優しい化学）が提唱され，これを推進するための研究が活発に行われてきた．触媒反応は目的とする生成物を高い反応速度と選択性で合成できるため，高性能な触媒を開発することで化学プロセスの効率向上，余計な廃棄物を出さないクリーンな化学合成の実現，化学反応の省エネルギー化を実現できる．ゆえに，グリーンケミストリーの推進には，高性能触媒の開発が欠かせない．そのための概念として，触媒上に複数の官能基を導入し，それらが協奏的に機能して触媒作用を発現させる“cooperative catalysis(協奏触媒作用)”がある．cooperative catalysis を効率的に引き出すためには，活性サイト周辺環境の精密制御が鍵である．本学位論文では，固体酸-塩基触媒を対象とし，その活性点である酸点および塩基点の周辺環境を精密に制御するための方法論として，(i) 前駆体物質の分解反応によって活性サイトを構築すること，(ii) 有機シラン化合物を使って活性サイト周辺の疎水性を精密に制御すること，について研究が行われた．

本学位論文申請者は，酸点―塩基点による協奏作用を効率的に引き出すには酸点と塩基点の間の距離を精密に制御することが重要であると考えた．特に，酸点―塩基点が中和によって失活することなく近接して存在する活性サイトを構築するための方法として，アミド結合を持つ前駆体物質を担体に固定化し，その後，アミド結合を加水分解することを考案した．この方法を使えば，酸点となるカルボキシ基と塩基点となるアミノ基は対で生成するため，酸点と塩基点は

必ず隣接して存在する．また，この方法によれば，2 つのアミド基を持つ前駆体物質を用いれば，メチレン基一つの空間分解能で酸点と塩基点の距離を制御することができる．本学位論文申請者は，このような前駆体物質を合成し，担体となるシリカ上に固定した後，加水分解して隣接したカルボキシ基とアミノ基のみからなる活性サイトを持つ触媒を合成した．前駆体物質ならびに担体上での前駆体物質は合理的な方法で構造解析がなされた．この触媒は，アセトンと 4-ニトロベンズアルデヒドのアルドール縮合反応に対して，アミノ基のみを持つ触媒や既報に従って調製されたカルボキシ基とアミノ基がランダムに分布して存在する触媒よりも極めて高い触媒活性を示し，本申請者が考案した方法が高性能な触媒を得るのに有効であることを実証した．

本学位論文申請者は，Fe_3O_4ナノ粒子を内包したシリカ表面の酸点（プロピルスルホ基）周りを鎖長の異なるアルキル基やフェニル基を持つ有機シラン化合物を使って修飾することで酸点周辺の疎水性の制御を試み，疎水性が触媒の活性と安定性に与える影響を調べた．有機シラン化合物修飾によって酸点周辺の疎水性が高まるにつれて，水中での酢酸エチル加水分解反応に対する酸触媒活性が向上し，特にオクチル基を有する有機シラン化合物による修飾が最も効果的であることを見出した．酸点周辺の疎水性を向上させることは，活性点であるプロピルスルホ基がシリカ表面から剥離することに由来する触媒劣化の抑制にも有効であり，オクチル基を有する有機シラン化合物による修飾は触媒の水中での安定性を大きく向上させた．

本学位論文は，活性サイト周辺環境の精密制御が効率的に協奏触媒作用を引き出すために極めて重要であることを実証した．また提案された方法は本学位論文で扱われた以外の触媒に対しても応用可能であり，今後の展開が大いに期待される．これらの成果は高性能な触媒を開発するための重要な知見を与えるものであり，グリーンケミストリーの推進に基づいた持続可能な社会の発展に対して大いに貢献すると期待される．審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した．