

審査の結果の要旨

氏名 金正元

本論文は「Study on Highly Functionalized Heterogeneous Catalysts Based on Supported Ruthenium Hydroxides for Green Functional Group Transformations (環境調和型官能基変換反応のための高機能担持水酸化ルテニウム触媒開発に関する研究)」と題し、全8章で構成されている。第1章は序論であり、固体触媒開発の重要性、金属水酸化物の特徴、本研究における触媒設計指針が述べられている。第2章では、種々の酸化物担体を用いて担持ルテニウム水酸化物触媒を調製し、XAFS、ESR、XPSなどの分光学的手法によりその構造を明らかにしている。また、様々なサイズを有する担持ルテニウム水酸化物触媒の作りわけにも成功している。第3章では、担持ルテニウム水酸化物触媒が、Meerwein-Ponndorf-Verley型還元反応、ラセミ化反応などの水素移行型還元反応に対する優れた不均一系触媒となることを見出している。触媒の構造を反応活性の関係を詳細に検討した結果、EXAFS、ESRから推定されるルテニウム水酸化物種のサイズが小さくなるにつれ、これらの水素移行型還元反応に対する活性が高くなることも明らかにしている。第4章では、担持ルテニウム水酸化物触媒が、分子状酸素を酸化剤としたアルコールのカルボニル化合物への選択酸化反応に対する優れた不均一系触媒となることを見出している。本酸化反応は構造敏感反応でありルテニウム水酸化物種の最適なサイズが存在すること、その理由も明らかにしている。第5および6章では、前章で得られた担持ルテニウム水酸化物触媒の特長を生かし、アルコールと1級アミンからの酸化的アルジミン合成およびアルコールと1級アミンからの還元的2級アミン合成などのワンポット反応系の開発に成功している。第7章では、担持ルテニウム水酸化物触媒を用いると、芳香族、脂肪族、ヘテロ原子を有する種々の1級アミンの酸素化反応が空気を酸化剤として水溶媒中で効率よく進行することを明らかにしている。本反応はこれまでに先例のない触媒反応である。さらに、反応速度論、 ^{18}O によるラベル化実験などから本反応は、アミンのニトリルへの酸化的脱水素反応、続くニトリルの水和反応により対応するアミドが生成することを明

らかにしている。第3～7章で開発に成功した反応はすべて触媒固体表面上で進行する不均一系触媒反応であり、いずれにおいても反応後回収した触媒は、活性・選択性を低下させることなく再使用が可能であった。最後に、第8章として本論文の総括を行ってある。

以上のように、本論文では金属水酸化物の特長を生かした高機能な固体触媒および触媒反応系の開発に成功し、さらに反応機構、活性点構造に対する考察を行っており、固体触媒設計に対して重要な知見を与えるものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。