

| | |
|---------|---------------------------------------|
| 氏名 | 森本 直樹 |
| 授与した学位 | 博士 |
| 専攻分野の名称 | 薬科学 |
| 学位記授与番号 | 博甲 第 5513 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 29 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 医歯薬学総合研究科 薬科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当) |
| 学位論文の題目 | 精密有機合成を指向した酸化グラフェン触媒の開発 |
| 論文審査委員 | 教授 澤田 大介 (主査) 教授 好光 健彦 准教授 神野 伸一郎 |

学位論文内容の要旨

本研究では、2次元構造の炭素材料である酸化グラフェン(GO)に着目し、GOを金属触媒の担体あるいは炭素触媒として用いる精密有機合成反応を開発することを目指した。GOやその類縁体は固体酸性や酸化特性など独特な化学反応性を示すことが先行研究で示されている。このような特性を最大限に活かすため、GOの構造や官能基の制御方法の確立に取り組み、GO中に含まれる酸素官能基量と物性の関連を明らかにすることにした。そしてこれらの知見を基に有機化学反応の開発を行うことを計画した。

まず、GOの合成メカニズム、すなわちグラファイトの酸化メカニズムの解明を行った。反応系中でのグラファイトの構造変化、マンガンの挙動や化学変化に着目し、その場観察と反応系外分析を組み合わせることで、定性定量的に反応メカニズムを追求した。これにより、GOの合成に必要な試薬類やその量、適切な反応温度や反応時間を最適化した。最適化したメカニズムを基にGOに導入する酸素含有量の制御技術の確立を行った。また、合成した各GOの酸素含有量と物性や化学反応性の関係をまとめた。

GO類を用いた有機化学反応開発は3つに大別しまとめた。1つ目はGOの酸化剤としての特性に着目し、GOを用いた炭素-炭素結合の形成反応(Scholl反応)に応用した結果をまとめた。反応前後のGOの構造解析、物質収支の計算、反応メカニズムの解析を行うことでGO上のどの官能基が反応に寄与し得るのか考察を立てた。また、既存の酸化剤(超原子価ヨウ素類など)とは異なる酸化反応機構でScholl反応が進行していることを明らかにした。

2つ目は還元した GO (rGO) が分子状酸素を酸化剤とした酸化触媒として機能することに着目し、インドリンの脱水素化反応に適応した結果をまとめた。反応の活性種の同定を行い、GO 類を用いた触媒的酸化反応に応用するための指針を得た。3つ目は GO や rGO をパラジウムの担体として用いて接触水素化反応に応用し、触媒性能を評価した結果について記載した。官能基選択性の発現とその化学的根拠に着目し分析を行った結果、GO に担持されたパラジウム粒子と rGO で担持されたパラジウム粒子でそれぞれ異なる反応性を有することを見出し、担持金属の反応性の差異が接触水素化反応における選択制の発現につながることを考察した。

最後に研究内容を総括し、今後の展望として確立すべき技術や、アプリケーションについて記載した。

論文審査結果の要旨

提出された論文は、平成29年1月23日に主査・副査から申請者への質疑応答を経て改訂箇所が指摘され、改訂論文の提出をもって再審査することとなった（平成29年2月6日提出）。改訂論文を基に平成29年2月10日に主査・副査との再審査を行い、最終の改訂論文（平成29年2月13日提出）を基に主査・副査によるメール会議を行った。

当該論文は、グラフェンオキシド(GO),rGOの調整法の開発と、それらの各種スペクトルを用いた詳細な解析を行い、GOの安定供給の端緒を拓いたもので、学術的にも社会的にも非常に意義深いものである。また、それらを用いた有機反応への応用を検討し、今後のGOの有機合成化学への応用を示唆する興味深いものである。これらの研究は、申請者の論理的思考に基づく計画性と実行能力、並びに独自のアイデアや創意工夫を感じさせるものである。

以上より、博士論文として高い質、量が担保されているものと判断し、評価基準を満足することから、本研究科の博士学位論文としてふさわしいものと判断した。