

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第 号	氏 名	榎 修
<p>主 論 文 題 目 :</p> <p style="text-align: center;">ナノ触媒を目指した精密金属集積高分子の創製</p>			
<p>(内容の要旨)</p> <p>酸素や二酸化炭素などの小分子の変換反応は次世代の新エネルギー・資源として注目を集めている。これらの活性化反応は多電子過程を経て進行するため、常温常圧で生起させることが困難であり、新しい触媒の開発が求められている。本研究では、ナノメートルサイズで精密に構造制御した高活性な触媒の創製を目指し、多核錯体ならびに精密金属集積高分子を用いた金属ナノ粒子触媒の合成法の確立、ならびに機能評価について論じた。</p> <p>第1章では、錯体触媒を用いる小分子変換反応についてまとめた。二酸化炭素を還元するには多電子が必要であり、生起させるには触媒を必要とする。そこで、多電子移動を生起可能なポルフィリン多核錯体を設計し、二酸化炭素の電気化学的還元反応について検討した。中心金属としてコバルトを選択した場合に反応が進行すること、さらに複核錯体とすることで触媒機能が約2倍に向上することを見出した。</p> <p>第2章では、ポルフィリンと同様に触媒機能を示す錯体として知られるサイクラム分子に着目し、これをコアとした新しいフェニルアゾメチン dendrimer の合成と特徴について述べた。Dendrimer と金属塩の錯形成挙動の解析から、フェニルアゾメチン部位では段階的な錯形成が進行していることを明らかにした。中心のサイクラムを亜鉛錯体化することで、複数の金属種を精密に配位したヘテロ金属集積錯体の構築を可能とした。</p> <p>第3、4章では、Dendrimer の金属集積機能を利用して、新しい触媒として注目を集めている金属ナノ粒子の創製について述べた。フェニルアゾメチン dendrimer は分子内に金属イオンを個数選択的に集積可能であり、これを還元・分解することで大きさを精密に制御した金属ナノ粒子を調製することができる。本研究では精密に制御された白金ナノクラスター触媒の創製を目指し、フェニルアゾメチン dendrimer を鋳型とした白金ナノ粒子の作製を目指した。</p> <p>Dendrimer に白金塩を配位させ、熱分解することで、一段階の簡便な操作で大きさの揃った白金ナノ粒子が炭素上に分散した新規触媒材料を得ることに成功した。白金ナノ粒子を電極触媒として酸素還元を実施、4電子還元のプロセスを確認した。さらに、光を利用したナノ粒子の作製を展開し、Dendrimer-白金錯体の光還元を実施、サイズの制御されたナノ粒子の簡便な生成法を見出した。</p> <p>第5章では、金属ナノ粒子サイズの完全制御に向けて、シェル効果を最大限に高めたフェニルアゾメチン dendrimer を設計した。新しく3次元対称性を持つテトラフェニルメタンを中心分子とするフェニルアゾメチン dendrimer を合成し、高密度の殻構造を各種測定から明らかにした。また、Dendrimer に白金錯体を集積した後、化学的に還元することで単分散に近い粒径のそろった白金ナノ粒子を作製した。あわせて、これが酸素還元に対して触媒機能を発揮することを確認した。</p> <p>以上、本研究では、小分子変換反応触媒を目指してナノスケールで構造を制御した新規物質を合成し、実際に二酸化炭素ならびに酸素還元の触媒として機能することを実証した。</p>			