

氏名	MUHAMMAD SOHAIL AHMAD		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博乙第	4 5 2 1	号
学位授与の日付	2020年 9月25日		
学位授与の要件	博士の論文提出者 (学位規則第4条第2項該当)		
学位論文の題目	Functionalization of nanocarbons and application for catalysis (ナノカーボンの機能化と触媒への応用)		
論文審査委員	准教授 仁科 勇太	教授 菅 誠治	准教授 狩野 旬
学位論文内容の要旨			
<p>Carbon-based nanomaterials have variously tunable structures, large surface area, outstanding thermal stability, excellent mechanical and electrical properties, and high durability in chemical environments. These merits ensure the low cost and sustainability of the materials serving as catalysts. However, pure and perfect carbon nanomaterials exhibit very low catalytic activities. High catalytic activities of metal-free carbon nanomaterials originate from their unique electronic structures of highly active sites induced by modified carbon structures.</p> <p>In this work, the carbon materials were functionalized and then utilized for the C-H functionalization reaction of the unactivated arenes, and obtained the biaryl products. Furthermore, the active site of the catalyst for the C-H functionalization reaction was confirmed by <i>in-situ</i> electron spin resonance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy and found that the radicals and pyrrolic groups play an essential role in the transformation, this was also confirmed by the density functional theory calculations. The stability of the catalyst was elucidated by analyzing its chemical composition before and after the reaction. The present methodology offers a diverse substrate scope without any dry or inert conditions, which is generally required for the transition metal catalysts.</p> <p>Based on the knowledge obtained in the above research, I recognize the importance of radicals; therefore, the scope of the carbon as catalyst was further expanded to the other reactions. Usually, the selective hydrogenation of nitro moiety is a difficult task with other reducible functional groups such as alkene and alkyne in the presence of molecular hydrogen as a hydrogen source. The chemoselective hydrogenation reaction of nitro-moieties was achieved using a graphene-based catalyst. Furthermore, the unusual activity of the graphene-based materials for the selective hydrogenation of multi functionalized nitro compounds was explored and found that the delocalized radicals on the surface of the catalyst proceed the reduction reaction. These results provide a great perspective to replace noble metal catalysts and contribute to simple and greener strategies for organic synthesis.</p> <p>Carbon nanomaterials have versatile structures and can be functionalized and tuned the surface on purpose for various kinds of catalytic reactions. The experimental and analytical studies about the active sites of the carbocatalysts suggested that non-metal species such as free radical and the pyrrolic groups are involved in the organic transformations.</p>			

論文審査結果の要旨

触媒は化成品の合成を支える重要な技術である。これまで触媒研究の中心であった金属系触媒は、1835年のBerzeliusの発見以降、固体系および錯体系において発展してきたが、近年は資源問題や環境への影響から、金属を用いない触媒の開発が求められている。本学位論文は、触媒としてカーボンを用いることにより、こうした問題の解決を図っている。

カーボンが触媒として機能することは約100年前に見出されていたが、2010年頃までは酸化反応や酸触媒反応への適用に限定されていた。ナノカーボンの構造制御が可能になりつつある今日、一般的な有機合成反応、特に炭素-炭素結合形成反応に関する研究が進められるようになった。しかし、反応メカニズムや活性点に関して十分な解明に至っていない。

本学位論文の研究では、カーボンの組成を系統的にコントロールし、化学修飾により原子・分子レベルで構造を変えることに成功した。これにより、従来は金属触媒や有機触媒（均一系触媒）によって行われていた炭素-水素結合の変換反応をカーボン触媒（不均一系触媒）によって達成した。また、構造を制御したカーボン触媒は、金属触媒とは異なる官能基選択性で還元反応が進行することを見出し、有機合成のスキームを変える可能性を秘めている。こうした新しい現象の発見に加え、*in situ*分析などを通して触媒活性が発現するメカニズムを解明するとともに、カーボン触媒の高活性化・高選択性の設計指針を確立しており、当該研究分野における波及効果が大きく、博士学位に値する。