



Title	エポキシドの固体酸・塩基触媒上での異性化反応に関する研究
Author(s)	岡本, 康昭
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2233">https://hdl.handle.net/11094/2233</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	おか	もと	やす	あき
	岡	本	康	昭
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2548	号	
学位授与の日付	昭和47年3月25日			
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	エポキシドの固体酸・塩基触媒上での異性化反応に 関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	寺西士一郎		
	(副査) 教授	大竹 伝雄	教授 笛野 高之	助教授 今中 利信

## 論文内容の要旨

本研究は、従来ほとんど研究されていないエポキシ化合物の骨格異性化反応を種々の固体酸、塩基触媒を用いて、酸・塩基性質の観点より系統的に研究し、反応機構、特に選択性と酸・塩基強度の関係を明らかにする目的で行なった。

プロピレンオキシド (PO) の異性化反応を種々のイオンを持つゼオライト及びシリカゲル上で行ない、その触媒の酸性質と活性、選択性の関係を検討した。主生成物はアセトン (AC) とプロピオンアルデヒド (PA) であり、選択性 (AC/PA) は酸強度によって決定されることを明らかにし、反応機構との関連で説明した。つぎにアリルアルコール (AA) の生成機構及び塩基の存在下での異性化反応を検討するため、種々の金属リン酸塩触媒上でのPOの異性化反応を行なった。各生成物の生成に必要な活性点はPA;  $H_o = +4.8$ より強い酸点、AC; 塩基点、AA; 酸及び塩基点である。必要な活性点との関係より、それぞれの生成物に対する反応機構を提出した。シリカマグネシア触媒及び金属酸化物触媒上でのPOの異性化反応の研究により、並発して起る水素移行反応の機構を明らかにし、選択性の塩基強度依存性に関して興味ある結果を得た。n-プロパノールはAAとPA及びPO間の分子間水素移行反応で生成し、塩基点が活性を持ち、酸点が補助的な役割をはたしている。金属酸化物上で起る異性化反応の選択性の塩基強度依存性を明らかにし、また、酸・塩基触媒上でのPOの異性化反応を系統的に研究することにより、AA; 選択性が触媒の酸強度、塩基強度の組み合わせによって決定されることを明らかにし、工学的に興味ある結果を得た。反応物質の電子状態と反応性及び選択性という問題を扱うため、イソブチレンオキシドの異性化反応を行ない、POとの比較より、置換基の効果を明らかにした。すなわち、分解生成物を除くと、POとイソブチレンオキシドの異性化反応の生成物には対応関係があり、異性化反応の機構は本質的に同じであると結論できる。この二つの反応物質間で最も異なる点は、活性の差であり、これはイソブチレンオキシドの二つのメチル基に

よって押し出された電子が $\alpha$ 結合の切断を容易にすること、また、酸素原子上の形式荷電が大きく、酸点と相互作用を持ち易いとして説明される。

以上、従来ほとんど明らかになっていないエポキシドの酸・塩基触媒上での異性化反応を明らかにし、選択性と酸・塩基強度の関係を検討した。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、従来ほとんど研究されていないエポキシ化合物の骨格異性化反応を種々の固体酸・塩基触媒を用いて研究し、その反応機構、特に選択性と酸・塩基強度の関係について調べたものである。ゼオライト系触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応については、選択性は酸強度によって決定されることを明らかにし、個々の表面水酸基の重水素との交換反応活性、酸強度、選択性の関係を考察した。

金属リン酸塩触媒上でのプロピレンオキシドの異性化反応より、酸点及び塩基点による反応の選択性、活性を論じ、一般的な反応機構を明らかにした。更に金属酸化物上での異性化反応の研究により、分子間水素移行反応の機構を考察し、塩基強度の選択性に与える影響について論じ、いくつかの新しい知見を得たもので、十分に学位に値するものであると考える。