



| | |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title | 金属触媒によるP-キシレンと重水間の重水素接触交換反応 |
| Author(s) | 上田, 富子 |
| Citation | 大阪大学, 1963, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/28466 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 4 】

| | |
|-------------|-----------------------------------------------------|
| 氏 名・(本籍) | 上 田 富 子 うえ だ とみ こ |
| 学 位 の 種 類 | 理 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 第 370 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 38 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 理 学 研 究 科 無 機 及 び 物 理 化 学 専 攻 学位規則第5条第1項該当 |
| 学 位 論 文 題 目 | 金 属 触 媒 に よ る P-キ シ レ ン と 重 水 間 の 重 水 素 接 触 交 換 反 応 |
| | (主 査) (副 査) |
| 論 文 審 査 委 員 | 教 授 広 田 鋼 蔵 教 授 桐 山 良 一 教 授 関 集 三 |

論 文 内 容 の 要 旨

P-キシレンと重水間の重水素接触交換反応機作を明らかにする事を目的として、赤外線吸収法、質量分析法及び核磁気共鳴吸収法を用い、単味或いは担体付のニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、銀、コバルト、銅及びイリジウム触媒について表題の反応の研究を行なった。

この交換反応に対して、触媒活性を示すものは、単味の金属触媒では、第8属元素に限られ、鉄族触媒（コバルト、ニッケル）はメチル基の水素のみに活性で、白金族触媒（白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム）はメチル基とベンゼン核の両種の水素に対し触媒活性を示す。一般に、第8属金属は、水素の関与する反応に対して触媒活性を示す事はよく知られているが、このように同一反応で鉄族と白金族元素の選択性の相違が認められた事は興味がある。触媒活性をベンゼン核対メチル基の比交換率で比較すると、 $Pt > Pd > Ir > Rh > Co \approx Ni$ の順序になる。そして、金属間の格子定数の大きさの順序と一致する。

これらの結果より、ベンゼン核の反応性と触媒上への P-キシレンの吸着状態とが密接な関係がある事が結論された。

尚、ニッケル-アルミナ触媒では、白金等と同じようにメチル基とベンゼン核の交換を行うが、硫化エチルによる被毒効果、及びキシレンからトルエンを生ずる反応とから、その反応機作は必ずしも同じではないことが判った。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

「金属触媒による P-キシレンと重水間の重水素接触交換反応」と題する上田君の学位論文は、題目に示す特殊の反応を55°~100°Cで研究したものであるが、触媒金属の種類を変え、生成物を赤外線吸収法・核磁気共鳴吸収法・質量分析法などにより詳しく分析した結果、次の興味ある事実をいくつか発見した。

まずニッケル単味及びシリカ担持ニッケルを用いた場合、ベンゼン核水素は全く交換しないで、側鎖水素のみ交換した。これは二重結合を有するエチレンやベンゼンが容易に交換するという従来の結果に全く反する事実である。一方、パラジウムや白金を触媒とすると、両種の水素が共に交換し、金属による交換活性が異なることが明らかとなった。

ついでニッケルをアルミナに担持させたところ、このようなニッケルの活性は白金のそれと同じになった。しかし両者の性能が全く同じでないことは、ニッケル—アルミナ触媒に硫化エチルを毒物として加えた時、メチル基水素に対する活性がより敏感に減少することにより示された。このような差は、ニッケル—アルミナがキシレンのメチル基を切りはなす能力がある事実によっても、また証明された。

次に金属単味の場合について、核水素と側鎖水素に対する交換活性の比（比交換能）を異にする点に興味を持ち、他のいくつかの金属について同様の研究を行った。その結果、第8属に属し面心等軸格子を形成するコバルト・ロジウム・イリジウムは同様な活性を示し、他の族の銅、銀は製法などをいろいろ変えても活性を示さなかった。しかも上記の活性な金属の格子定数に対し比交換能をとると、それは単調に増加することを知った。

しかし一般に金属の交換活性がこのような幾何学的因子、以外の因子にもよることは、格子定数の大きさが第8属のものと同じ位の銀、銅に全く交換能がないことから推定される。これは恐らく銀、銅などと水素との結合能力が甚だしく少ないためであろう。

以上を要するに上田君の研究は、触媒作用における各金属の差についての重要な関係を見出し、またシリカとアルミナの担体作用の意義などを初め、触媒化学上にいくつかの重要な知見をもたらした。

よってこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。