

Title	Studies on synthetic application of solid acid-base catalyst
Author(s)	植嶋, 陸男
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38422
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	植 嶋 陸 男
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 0 5 4 0 号
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 2 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Studies on synthetic application of solid acid-base catalyst (固体酸塩基触媒の合成化学的応用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 大城 芳樹 教授 松田 治和 教授 園田 昇 教授 黒澤 英夫 教授 村井 眞二 教授 竹本 喜一 教授 坂田 祥光

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体酸塩基金属酸化物を触媒とする気相不均一系触媒反応に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論5章、結論から成っている。緒論では、本研究の背景、目的、意義、さらに本研究の概要について述べている。

第1章では、パラメトキシトルエンの接触気相酸化によるパラメトキシベンズアルデヒドの選択合成において、 V_2O_5 系固体酸塩基触媒が高い選択性を示すことを見いだしている。また、これら触媒の酸塩基両性質と反応性との相関性を明らかにしている。

第2章では、 V_2O_5 - Ti_2O_3 組成の固体酸塩基触媒を用い、パラ置換トルエン類の気相部分酸化反応を行い、パラ置換ベンズアルデヒド類を高選択率で合成出来ることを見いだすとともに、この反応における置換基の種類と反応性との関係を検討している。

第3章では、 MgO 系固体酸塩基触媒上でのメタクロレインとエタノールとの気相水素移動反応を検討し、高収率でメタリルアルコールを合成することに成功している。また、この反応は触媒上の酸点と塩基点の協同作用で進行することを明らかにしている。

第4章では、 MgO - B_2O_3 組成の固体酸塩基触媒上での α 、 β -不飽和カルボニル化合物とアルコール類との気相水素移動反応による α 、 β -不飽和アルコールへの選択的還元反応において、アルコールの種類と触媒の反応活性との相関性を調べている。

第5章では、モノエタノールアミンの気相分子内脱水反応によるエチレンイミンの合成反応において、固体弱酸塩基触媒が高選択性を示すことを見いだしている。さらに、 SiO_2 -アルカリ(土類)金属酸化物- P_2O_5 系固体酸塩基触媒を用い高収率でエチレンイミンを合成することに成功している。またこの触媒の酸点、塩基点の協同作用効果についても述べている。

結論では、本論文の成果を要約し全体を総括している。

論文審査の結果の要旨

省資源、省エネルギー、および環境保全の要件を満たす新規な合成プロセスの開発が重要な課題となっている。その中で、気相合成法に関しては不均一系触媒についての活発な研究が展開されているが、その殆どは担持金属触媒、固体酸触媒、あるいは固体塩基触媒のいずれかに属するものであり、固体酸塩基触媒という新しい概念に基づく研究例は非常に少ない。本論文は、固体酸塩基金属酸化物を触媒とする新しい気相不均一系触媒反応に関する研究の結果をまとめたものであり、その成果を要約するとつぎのとおりである。

- 1) パラメトキシトルエンのメチル基のホルミル基への部分酸化反応において、触媒の酸塩基両性質が協同して効率的に反応を進行させていることを見いだすとともに、特に触媒の塩基性質が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。
- 2) 固体酸塩基触媒上でのパラ置換トルエン類の部分酸化反応による対応するベンズアルデヒド類への変換反応において、電子供与性の高い置換基を有する基質ほど高い反応性を示すことを明らかにしている。
- 3) メタクロレインとエタノールとの気相水素移動反応による新規な高選択的不飽和アルコール合成法を確立するとともに、触媒の酸塩基両性質を巧みに制御することにより、反応活性が高められることを明らかにしている。
- 4) 固体酸塩基触媒による新規な水素移動反応を α 、 β -不飽和カルボニル化合物に適用し、本反応が高選択的な α 、 β -不飽和アルコール合成法となることを見いだしている。また、分極率の高いアルコールを水素供与体を選ぶことにより高い触媒活性が得られることを明らかにしている。
- 5) 固体酸塩基触媒によるアルカノールアミンの分子内脱水環化反応において、化学的に中性に近い弱酸塩基触媒が非常に高いイミン生成能を有することを見いだしている。この反応も触媒の弱酸点と弱塩基点との協同作用により効果的に進行することを明らかにしている。

以上のように、本論文は酸性点と塩基性を併せ持つ固体酸塩基触媒による気相反応の本質を明らかにしたもので、工業的に有用な化合物の効率的な簡便合成法を確立している。本研究で見いだされた固体酸塩基触媒による合成反応は新しい概念に基づく知見であり、工業化学および合成化学分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。