

Title	Studies on Catalyst Design of Hydrotalcite Compounds in Heterogeneous Hydrocarbon Oxidations
Author(s)	上野, 晋司
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40649
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	うえのしんじ 上野晋司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第13948号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Studies on Catalyst Design of Hydrotalcite Compounds in Heterogeneous Hydrocarbon Oxidations (不均一酸化反応におけるハイドロタルサイト化合物の触媒設計に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 金田 清臣 (副査) 教授 駒沢 勲 教授 村橋 俊一

論文内容の要旨

本研究は不均一酸化反応における高活性・高選択性固体触媒の設計を目的とし、各種ハイドロタルサイト類似化合物の調製とキャラクターゼーション、ならびにバイヤービリガー酸化反応およびエポキシ化反応におけるその触媒作用について研究を行ったものである。

第1章では、近年の環境問題の観点から、酸化剤として安全でかつ安価な分子状酸素や過酸化水素を用いる酸化反応における高性能な触媒設計の重要性和概念を概要した。

第2章では、層状ハイドロタルサイトの主な特徴である1) 塩基性、2) 層間のアニオン交換性、3) 基本層のカチオン交換性、を利用して、種々のハイドロタルサイト触媒を調製しそれらのキャラクターゼーションを行い、物理化学的諸性質を明らかにした。

第3章では、分子状酸素とアルビテドを組み合わせた酸化剤に用いた各種ケトンのバイヤービリガー酸化反応にハイドロタルサイト化合物が優れた触媒作用を示すことを見出した。このバイヤービリガー酸化反応はハイドロタルサイトの塩基点により促進されることを明らかにした。セルロース固定化ハイドロタルサイトも本バイヤービリガー酸化反応に触媒作用を示し、分離・再使用が著しく簡便な新規触媒であることを明らかにした。

第4章では、前半に過酸化水素/ベンゾニトリル系酸化剤を用いたアルケンのエポキシ化反応におけるハイドロタルサイト化合物の触媒作用を研究した。その結果、各種アルケンのエポキシ化反応によって高収率、高選択的に相当するエポキシドが得られることがわかった。本エポキシ化に対する活性もまたハイドロタルサイトの塩基点により促進されることを見出した。後半ではヨードシルベンゼンを酸化剤に用いた金属ポルフィリン固定化ハイドロタルサイト触媒によるアルケンの形状選択的エポキシ化反応について研究した。Mnポルフィリン固定化ハイドロタルサイトが高活性を示すことを見出し、さらに触媒をフェニルトリメトキシシランで修飾することによって、エポキシ化に対する基質の形状選択性が増大することを明らかにした。

本論文で設計したハイドロタルサイト触媒は酸化剤に酸素や過酸化水素水を使用する点、反応後の触媒の分離回収が容易であり、活性、選択性の低下がなく再使用が可能である点から、環境調和型の不均一酸化触媒系であることを本論文で明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究は不均一酸化反応における高活性・高選択性ハイドロタルサイト触媒の設計を目的とし、各種ハイドロタルサイト化合物の調製とキャラクターゼーション、ならびに炭化水素の液相酸化反応における触媒作用を研究した。

まず、ハイドロタルサイト表面塩基性、基本層のカチオン交換性などの特性を利用して、種々のハイドロタルサイト触媒を調製した。これらのハイドロタルサイト化合物が、分子状酸素とアルビテドを組み合わせた酸化剤を用いた各種ケトンのバイヤービリガー酸化反応に効果的に触媒作用を示すことを見出した。また、このバイヤービリガー酸化活性はハイドロタルサイト化合物の表面水酸基に基づく塩基性に依存することを明らかにした。さらに、セルローズに固定化したハイドロタルサイト化合物は触媒の損失なく分離・再使用が可能であり、操作性に非常に優れた固体触媒であることを明らかにした。

つぎに、調製したハイドロタルサイト化合物が、過酸化水素／ニトリル系酸化剤を用いた各種アルケンのエポキシ化反応において高選択的に触媒作用を示すことを見出した。また、反応系にアニオン性界面活性剤を添加すると水相と有機相の接触面積を増やし、反応速度を増大させることも見出した。さらに、金属ポルフィリンをハイドロタルサイト化合物の層間に固定化した触媒がアルケンのエポキシ化反応において活性を有し、層間が反応場として利用できることも示した。

以上のように、本論文の成果は、酸化剤に安全で安価な酸素や過酸化水素水を使用した炭化水素の選択的酸化反応において、高性能なハイドロタルサイト触媒を用いる環境調和型酸化反応プロセスの構築における重要な知見を与えている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認められた。