

Title	Study on Selective Hydrocarbon Oxidations by Functionalized Hydrotalcite Catalysts
Author(s)	山口, 和也
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42454">https://hdl.handle.net/11094/42454</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</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	山 口 和 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 6 3 1 8 号
学位授与年月日	平成13年3月23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	Study on Selective Hydrocarbon Oxidations by Functionalized Hydrotalcite Catalysts (高機能化ハイドロタルサイト触媒を用いた選択的酸化反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 金田 清臣  (副査) 教授 駒沢 勲    教授 久保井亮一    教授 村橋 俊一

#### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、層状粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイト化合物の特性を利用して、過酸化水素と分子状酸素を酸化剤とする選択的酸化反応における高機能性不均一系触媒の開発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、酸化剤として安全かつ安価な過酸化水素や分子状酸素を用いる酸化反応における高機能な触媒設計の重要性と概念を述べた。また、ハイドロタルサイト化合物の性質、特徴、および、その触媒設計の可能性について概要し、本研究の意義と、全体の構成を示した。

第2章では、過酸化水素を酸化剤に用いた各種オレフィン類およびピリジン類の選択的 monoxygenation 型反応において、ハイドロタルサイト化合物が優れた不均一系触媒となることを見出した。本酸化反応では、ハイドロタルサイト表面の水酸基に由来する塩基点が重要な役割を示すことも明らかにした。

第3章では、ハイドロタルサイト結晶構造内にルテニウムカチオンを埋め込むと、ルテニウムカチオンの凝集性や価数を制御できることを示した。これら機能性カチオン交換ハイドロタルサイトを触媒として用いると、分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の酸化的脱水素反応および芳香族化合物の酸素化反応が高効率かつ選択的に進行することを見出した。

第4章では、ハイドロタルサイトを前駆体として調製した複合金属酸化物を触媒とし、二酸化炭素の各種エポキシドへの付加反応から、種々の環状カーボネートを効率良く合成できることを見出した。本複合酸化物表面では塩基点、酸点が同時に近傍に存在し、それぞれが二酸化炭素、エポキシドを活性化し、付加反応が進行することを明らかにした。また、Mg 周辺微細構造の詳細な検討により、酸化マグネシウム構造のオンゲストロームスケールでの構造変化が表面の酸・塩基両機能の発現に関連していることも示した。

本論文では、機能設計したハイドロタルサイトを不均一系触媒として用いる新規反応系の開発により、温和な反応条件で安価で安全な酸化剤を用い、添加物を必要とせず、触媒の再使用ができる環境調和型酸化反応プロセスの構築が可能であることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、層状粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイト化合物の特性を利用して、過酸化水素と分子状酸素を酸化剤とする選択的酸化反応における高機能性不均一系触媒の開発を行った。

まず、過酸化水素を酸化剤に用いた各種オレフィン類およびピリジン類の選択的 monooxygenation 型反応において、ハイドロタルサイト化合物が優れた不均一系触媒となることを見出した。本酸化反応では、ハイドロタルサイト表面の水酸基に由来する塩基点が重要な役割を示すことも明らかにした。

また、ハイドロタルサイト結晶構造内にルテニウムカチオンを埋め込むと、ルテニウムカチオンの凝集性や価数を制御できることを示した。これら機能性カチオン交換ハイドロタルサイトを触媒として用いると、分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の酸化的脱水素反応および芳香族化合物の酸素化反応が高効率かつ選択的に進行することを示した。

次に、ハイドロタルサイトを前駆体として調製した複合金属酸化物を触媒とし、二酸化炭素の各種エポキシドへの付加反応から、種々の環状カーボネートを効率良く合成できることを見出した。本複合酸化物表面では塩基点、酸点が同時に近傍に存在し、それぞれが二酸化炭素、エポキシドを活性化し、付加反応が進行することを明らかにした。また、Mg 周辺微細構造の詳細な検討により、酸化マグネシウム構造のオンゲストロームスケールでの構造変化が表面の酸・塩基両機能の発現に関連していることも示した。

以上のように、本研究では、温和な反応条件で安価で安全な酸化剤を用いた酸化反応系において、機能設計したハイドロタルサイトを不均一系触媒として用いた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得ている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。