

| | |
|--------------|--|
| Title | Design of Metal-Exchanged Montmorillonite Catalysts for Selective Oxidation of Hydrocarbons Using Molecular Oxygen |
| Author(s) | 満留, 敬人 |
| Citation | 大阪大学, 2006, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/46797 |
| 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 | みつ どの たか と 満 留 敬 人 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 第 20407 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 18 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻 |
| 学位論文名 | Design of Metal-Exchanged Montmorillonite Catalysts for Selective Oxidation of Hydrocarbons Using Molecular Oxygen (分子状酸素を用いた炭化水素の選択酸化反応における金属カチオン交換モンモリロナイト触媒の設計) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 金田 清臣 (副査) 教授 大垣 一成 教授 直田 健 教授 茶谷 直人 助教授 白石 康浩 |

論 文 内 容 の 要 旨

炭化水素の選択酸化反応は、最も重要な物質変換のひとつである。従来の酸化反応の多くは、有害な重金属化合物を反応試剤に用いて行われてきたが、環境に優しいモノづくりを指向する酸化反応プロセスでは、過酸化水素 (H_2O_2) や分子状酸素 (O_2) を酸化剤とするクリーンな触媒的直接酸化法が強く求められており、新規な触媒系の開発は急務である。

本論文は、層状粘土鉱物であるモンモリロナイト (mont) の特性に基づき、 H_2O_2 および O_2 を酸化剤に用いる炭化水素の高選択的酸化反応の達成を目的に、高機能性不均一系触媒の設計を記述したものである。

第一章では、環境調和型酸化反応の実現を指向した触媒開発の重要性と現状を述べ、本研究の目的と意義を示した。

第二章では、鉄を mont 層間に固定化した Fe-mont が、二核構造をもち、 H_2O_2 を酸化剤とした環状アルカン類の酸素化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。また、層間にバナジウムを導入した V-mont 中の単核ジオキソ種は、 O_2 を酸化剤とするアルケンのエポキシ化反応に極めて高い活性をもつ不均一系触媒となることを明らかにした。

第三章では、層間に Pd を導入した Pd-mont が、液相 Wacker 反応において、従来の触媒系を凌駕する活性をもつことを示した。さらに、塩化パラジウムと *N,N*-dimethylacetamide からなる均一触媒系が、 $CuCl_2$ と塩酸を必要としない、 O_2 のみを再酸化剤とする Wacker 反応を可能とすることを見出し、直鎖のアリルアセテートを合成できるアセトキシ化反応系へと展開した。

第四章では、mont 層間に 1 nm 以下の Pd 粒子を調製し、ホスフィンの添加を必要としないアリル位置換反応に高い活性を示す固体触媒となることを見出した。

以上、本研究では、mont 層間固定化金属種が、各種選択酸化反応に優れた不均一系触媒となることを見出した。また、 O_2 のみを再酸化剤とするアルケン選択酸素化反応を可能とする、再使用可能な均一触媒反応系を開発した。

論文審査の結果の要旨

炭化水素の選択酸化反応は、最も重要な物質変換のひとつである。従来の酸化反応の多くは、有害な重金属化合物を反応試剤に用いて行われてきたが、環境に優しいモノづくりを指向する酸化反応プロセスでは、過酸化水素 (H_2O_2) や分子状酸素 (O_2) を酸化剤とするクリーンな触媒的直接酸化法が強く求められており、新規な触媒系の開発は急務である。

本論文は、層状粘土鉱物であるモンモリロナイト (mont) の特性に基づき、 H_2O_2 および O_2 を酸化剤に用いる炭化水素の高選択的酸化反応の達成を目的に、高機能性不均一系触媒の設計を記述したものである。

第一章では、環境調和型酸化反応の実現を指向した触媒開発の重要性と現状を述べ、本研究の目的と意義を示した。

第二章では、鉄を mont 層間に固定化した Fe-mont が、二核構造をもち、 H_2O_2 を酸化剤とした環状アルカン類の酸素化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。また、層間にバナジウムを導入した V-mont 中の単核ジオキソ種は、 O_2 を酸化剤とするアルケンのエポキシ化反応に極めて高い活性をもつ不均一系触媒となることを明らかにした。

第三章では、層間に Pd を導入した Pd-mont が、液相 Wacker 反応において、従来の触媒系を凌駕する活性をもつことを示した。さらに、塩化パラジウムと *N,N*-dimethylacetamide からなる均一触媒系が、 CuCl_2 と塩酸を必要としない、 O_2 のみを再酸化剤とする Wacker 反応を可能とすることを見出し、直鎖のアリルアセテートを合成できるアセトキシル化反応系へと展開した。

第四章では、mont 層間に 1 nm 以下の Pd 粒子を調製し、ホスフィンの添加を必要としないアリル位置換反応に高い活性を示す固体触媒となることを見出した。よって、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。