

氏 名	やま だ ね ぶら	山 田 宗 慶
授 与 学 位	工 学 博 士	
学位授与年月日	昭 和 5 1 年 3 月 2 5 日	
学位授与の根拠法規	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項	
研究科，専攻の名称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 応 用 化 学 専 攻 (博 士 課 程)	
学 位 論 文 題 目	担 持 白 金 微 粒 子 を 触 媒 と す る 各 種 ア ル コ ー ル の 反 応 に 関 す る 研 究	
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 天 野 泉	
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 天 野 泉	東 北 大 学 教 授 会 田 高 陽
	東 北 大 学 教 授 山 口 格	東 北 大 学 教 授 荻 野 義 定

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

アルカンの白金上での反応は石油改質などの工業的応用に密接に関係しているために，古くから実験結果が蓄積されてきており，また蓄積された結果の解釈は触媒反応理論の発展に重要な位置を占めてきた。反応の内容をなすのは水素交換，脱水素，異性化，水素化分解であり，これらの反応経路およびそこでの中間体としての吸着種の構造についてもほぼ妥当な見解が得られている。

しかしながら，Ⅷ族金属を触媒とする各種アルコールの反応については，第一アルコールとくにメタノールの反応においてやや系統的な研究がなされているのみで，長鎖の第一アルコール，第二アルコールおよび第三アルコールの反応については不明な点が多い。また各種アルコールのⅧ族金属上での水素－重水素交換反応の研究は炭化水素に関して得られている資料に比較してき

わめて乏しく、反応の中間体となる各種吸着種の形成条件を知る手段として不十分である。

一方、白金を中心とするⅧ族金属の表面構造に注目すると、近年、急速に開発されつつある各種の測定機器によって確度の高い多くの知見が蓄積されてきており、露出結晶面の制御、あるいは1~10 nmの範囲の微細な粒径の制御が可能となっている。

本研究は上述の事情を背景として、粒径の制御された白金を触媒として用い、各種アルコールの反応についての特徴を把握することを第一の目的としている。この目的のためにここでは広く第一アルコールから第三アルコールにわたり12種のアルコールについて同一の炭素担持白金触媒を用いて、また広い温度範囲にわたって水素または重水素雰囲気下での反応を実験的に追求した。

本研究はまた上述の実験結果に基づいて、アルカンの反応についてすでに示されている中間体吸着種についての見解を考慮しつつ、各種アルコールの反応における特徴ある吸着種を推定し、それぞれの反応経路を体系的に把握することを第二の目的としている。この目的のためには、必要に応じてアルデヒドおよびケトンについても実験を試みた。

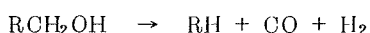
本研究はさらに、粒径を異にする白金の各種アルコールの反応に対する触媒機能の相異を明らかにすることを第三の目的としている。これまで主としてアルカンの反応については、観測される反応の種類および速度が触媒粒径に影響されることが知られており、吸着種と表面金属の構造との対応関係が議論されてきた。しかしながら、それらの議論のなかには推定ないし憶測の域を出ないものもあり、検討されるべき問題が多く残されている。アルコールの反応についての吸着種と触媒粒子径との関係に関する議論はアルコールそのものの反応性の解明にかかわることは当然であるが、これらの知見が逆にアルカンの反応についての考察に重要な資料となることも考えられる。触媒反応を触媒の構造に注目して *structure-sensitive* な反応と *structure-insensitive* な反応に区別しようとする考え方が定着しつつあるが、本研究の第三の目的はこれに関する資料を与えるものと考えられる。

2. 活性炭担持白金微粒子を触媒とする各種アルコールの水素気流下における反応

反応に供せられたアルコールは鎖状一価の第一アルコールとしてメタノール、エタノール、1-プロパノールおよび1-ヘキサノール、鎖状二価の第一アルコールとして1,4-ブタンジオールおよび1,5-ペンタンジオール、鎖状一価の第二アルコールとして2-プロパノールおよび2-ブタノール、鎖状二価の第二アルコールとして2,3-ブタンジオールおよび2,5-ヘキサジオール、第三アルコールとして1-ブチルアルコール、また、かさ高い置換基を有するものの例として2-メチルシクロヘキサノールの合計12種である。

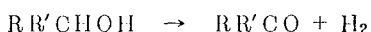
触媒は、0.5重量%および9.3重量%の白金を活性炭に担持させたもので、その白金粒子は、前者では0.8～4 nmの比較的狭い粒径範囲に分布するのに対して、後者では1～11 nmの広い粒径範囲に分布していることが電子顕微鏡による観察ですでに知られている。本論文では前者を粒子径の小さい白金触媒を代表するものとして、また後者を粒子径の大きい白金触媒を代表するものとして用いた。このような類別が妥当であることは、すでにアルカンの反応については検証されている。

第一アルコールの主反応は次の一般式にしたがう分解であることが見出された。



ここでRは水素またはアルキル基である。メタノール、エタノールおよび1-プロパノールはこの量論式にしたがって選択的に分解し、その速度はメタノール<エタノール<1-プロパノールの順に増大すること、水素対アルコールのモル比が大きいほど分解が促進されること、分解に対する触媒の活性は白金粒子径の小さい場合に大きいことなどを見出した。1-ヘキサノールからは上式にしたがう分解生成物以外に脱水素生成物1-ヘキサナールも多く生成するが、粒子径が小さいほど分解生成物の割合は増大することが見出されている。これらの事実は第一アルコールの α -炭素- β -炭素結合の開裂は白金粒子径が小さいほど容易に進行することを示唆しており、アルカンの炭素-炭素結合の開裂の粒子径依存性と同じ傾向であるといえる。第一アルコールの分解機構としては従来、メタノールの分解について提案されているように酸素原子で一点吸着した状態で進行する機構と、炭化水素の分解について提案されているように、1,3-二点吸着種あるいは π -アリル型吸着種を経由して進行する機構とが考えられる。これらの機構の詳細については、3で重水素雰囲気下での実験をとうして検討された。

第二アルコールの主反応は次に示すようにケトンを生成する脱水素反応であることが見出された。



2-プロパノールおよび2-ブタノールは選択的な脱水素反応をおこすことが認められたが、かさ高い置換基を有する2-メチルシクロヘキサノールの反応では、脱水素生成物以外に、炭素-酸素結合開裂による炭化水素の生成も認められた。第一アルコールの反応と第二アルコールの反応の顕著な相違は、前者が分解を主としているのに対して後者が脱水素を主としている点である。脱水素反応は1,2-二点吸着種を中間体として進行すると考えられるが、第二アルコールの α -炭素位の水素の脱離は第一アルコールのそれと比較して容易であることが期待されるので、上記1,2-二点吸着種の形成に有利になり、したがって脱水素が優位に進行するとしてこの相違が定性的には理解される。

二価の第一アルコールおよび二価の第二アルコールからの生成物中、環状エーテル以外のものについてはそれぞれ一価のアルコールの反応形式から予想されるものであることが見出された。

第三アルコールからは炭素-酸素結合の開裂による炭化水素の生成が選択的に進行した。



ただし、以上の諸反応のうち、2-メチルシクロヘキサノールおよびt-ブチルアルコールの炭素-酸素結合の開裂と、二価のアルコールからの環状エーテルの生成は担体活性炭の影響が無視できない反応であることが認められた。

3. 活性炭担持白金微粒子上での各種アルコールの水素-重水素交換反応

反応に供せられたアルコールは第一アルコールとしてメタノール、エタノールおよび1-プロパノール、第二アルコールとして2-ブタノール、また第三アルコールとしてt-ブチルアルコールの合計5種である。

触媒は2と同じものを用いた。

いずれのアルコールにおいても水酸基の水素の交換が優先しており、その傾向は第一アルコールにおいてとくに顕著であることが見出された。すなわち各種アルコールの水酸基の水素の解離吸着が優先しているといえる。

メタノールからは CH_3OD のみが生成し、メチル基の水素原子の交換は痕跡程度認められたにすぎず、分解が進行する条件下でも同様であった。このことはメタノールの分解反応において、白金上に酸素原子位で吸着したメトキシ基が吸着中間体であり、この吸着種から水素原子が逐次的に脱離することによって分解が進行するとする従来の反応機構を支持するものである。

エタノールでは分解が進行する条件下で水酸基の水素原子以外にメチレン基およびメチル基の水素原子の交換が認められた。粒子径の大きい白金上では各基の交換し易さは $\text{OH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$ の順に減少し、その交換は段階的であるが、粒子径の小さい白金上では各基の交換し易さは $\text{OH} > \text{CH}_2 \approx \text{CH}_3$ であり多重交換がおこっていることが示された。これらのことからエタノールの分解反応においては粒子径の大きい白金上では上記メタノールと同様に一点吸着種が中間体であり、粒子径の小さい白金上では酸素原子および β 炭素原子が白金に吸着している1,3二点吸着種あるいは、さらに水素原子が1個脱離して吸着した π -オキシアルル吸着種が中間体であることが示唆される。分解生成物メタンの重水素組成を測定した結果、粒子径大なる白金上ではメタン-d₁が、粒子径小なる白金上ではメタン-d₄がそれぞれ主生成物であることが認められた。このことは上記の吸着中間体が妥当であることを示す。

1-プロパノールについてもエタノールとほぼ同様な結果が得られたが、エタノールに比して触媒面により強く結合していることが見出された。このことは1-プロパノールの β 炭素が2級炭素であることによると考えられる。

第二アルコールおよび第三アルコールのアルキル基の水素原子の交換は第一アルコールのそれ

に比して容易であることが認められた。このことは第一アルコールでは白金表面に蓄積する吸着 CO が交換を抑制しているとして説明される。

第二アルコールと第三アルコールのアルキル基の水素原子の交換を比較すると後者の方が遅いことが認められ、1, 3 二点吸着種を経由する交換が 1, 2 二点吸着種を経由する交換より進行しにくいといえる。このことは炭化水素の交換反応においてもすでに見出されている。

以上の交換反応の結果から、各種アルコールに特有な吸着中間体が明らかになり、アルコールによってはその吸着構造が白金粒子径にも依存することが示された。これらの吸着中間体によって 2 で述べた各種アルコールの反応をほぼ満足に説明し得た。

4. 総 括

1～3の内容を総括するとともに炭化水素の反応との関連について述べたものである。

審査結果の要旨

アルコールは基本的な有機化合物であるが、その金属触媒上での反応については知見の蓄積が少なく、触媒反応としての体系化がとれていない。このため極性官能基の触媒作用によらず影響についても詳しく知られておらず、検討されるべき課題の一つとなっている。本論文は炭素に担持された微粒子状の白金を触媒とする各種アルコールの反応を広く実験的に検討し、生成物分布ならびに重水素分布に基づいて中間体吸着種の形態を白金表面の性状と関連させつつ考察したもので、全文4章よりなる。

第1章は緒論であり、これまでに知られているところに照らして本研究の目的と意義を明らかにしている。

第2章は合計12種におよぶ各種アルコールの水素雰囲気下での触媒反応を比較・検討したもので、メタノールでは炭素-水素結合の逐次解離による一酸化炭素と水素の生成が、その他の第一アルコールでは α 炭素- β 炭素結合の水素化分解によるアルカン、一酸化炭素および水素の生成が、また第二アルコールでは脱水素によるケトンの生成がそれぞれに特徴的な主反応であることを明らかにしている。第一アルコールの水素化分解が相当するアルデヒドを中間体とするものでないこと、第二アルコールにおける脱水素が白金粒子径の増大とともに優位に進行すること、および第三アルコールならびに二価のアルコールで認められる分子内脱水反応が担体炭素の影響を受けたものであることを推論している。

第3章は5種の代表的アルコールの白金触媒上での水素-重水素交換反応を述べ前章の結果から推定される中間体吸着種の形態に物理像を与えたもので、いずれのアルコールにおいても水酸基の解離吸着が優先し、第一アルコールでは上記の一点吸着種および1,3-二点吸着種または π -オキシアリル吸着種を経由して、また第二アルコールでは1,2-二点吸着種を経由して前章で述べた反応が進行するものと推論している。なお、1,2-二点吸着が粒子径の大きい白金上で有利になることを示している。

第4章は総括である。

以上要するに、本論文は白金を触媒とするアルコールの反応における中間体吸着種および生成物がアルコールの構造ならびに白金粒子径によって変化することを示し、極性官能基の触媒反応における役割りについて示唆を与えたもので、有機工業化学ならびに触媒工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。