

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ハロニトロベンゼン水素化における白金系金属間化合物の触媒作用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	飯濱翔
Author(English)	Shou Iihama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10079号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小松 隆之,八島 正知,豊田 真司,山中 一郎,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10079号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		飯濱 翔	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	小松 隆之		教授	審査員	植草 秀裕	准教授
	審査員	八島 正知		教授			
		豊田 真司		教授			
		山中 一郎		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「ハロニトロベンゼン水素化における白金系金属間化合物の触媒作用に関する研究」と題し、5章から成る。

第1章「序論」では、本論文研究の背景を述べている。ハロアニリンが各種化成品の原料として重要な化合物であり、対応するハロニトロベンゼンの水素化により生成されることを述べ、通常の貴金属系固体触媒では生成物であるハロアニリンが逐次的に脱ハロゲンされ収率が低下することを指摘している。本研究では、金属単体とは電子状態および幾何学的構造が全く異なる表面を有する金属間化合物に着目し、Pt 系金属間化合物を触媒としてハロニトロベンゼンのニトロ基選択的水素化を達成することを目的としていると述べている。

第2章「Pt 系金属間化合物触媒の調製とキャラクタリゼーション」では、触媒の調製方法および調製した触媒中の金属粒子の性状について検討している。担体として金属との相互作用が弱く比表面積が広いシリカゲルを用い、白金および第二金属（鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、インジウム、スズ、アンチモン、鉛）の塩を含浸担持した後、水素気流中で還元処理を行うことにより触媒を調製している。X 線回折パターンにより、目的とする金属間化合物相が生成していることおよびその結晶子径が数〜数十 nm であることを示している。さらに CO パルス吸着法により、各触媒における白金の分散度を求め、結晶子径との比較から金属表面の状態を推定している。また、PtZn/SiO₂触媒については透過電子顕微鏡写真を撮影し、目的とする PtZn が単結晶微粒子としてシリカ上に分散していることを明らかにしている。

第3章「Pt 系金属間化合物触媒上での 4-クロロニトロベンゼンの水素化」では、2章で調製した触媒を用いてニトロ基選択的水素化を達成する触媒について検討している。バッチ式反応装置で 4-クロロニトロベンゼンと 1 気圧の水素との反応を行い、各触媒の性能を比較し、PtZn/SiO₂が Pt/SiO₂と並んで最も高い活性を示すこと、および他の Pt 系金属間化合物触媒も含めいずれの触媒より高い 4-クロロアニリン選択率 (>99%) すなわちニトロ基選択性を有することを明らかにしている。PtZn/SiO₂が高いニトロ基選択性をもつのは、生成した 4-クロロアニリンの逐次的な脱塩素が起らないことに起因することを解明している。また、速度論的検討を行い、4-クロロニトロベンゼンの転化速度が水素分圧に対して 1 次、4-クロロニトロベンゼン濃度に対してほぼ 0 次の依存性を示したことから、4-クロロニトロベンゼンが反応条件下で金属表面に飽和吸着していることおよび 4-クロロニトロベンゼン水素化の律速段階が水素分子が関与する過程であると述べている。さらに律速段階を特定するため重水素ガスを用いて反応を行い、反応速度に及ぼす同位体効果が 4.8 倍であることを見出し、律速段階が水素分子の拡散過程ではなく解離吸着過程であると論じている。一方、金属間化合物触媒によってニトロ基選択性が異なる原因を解明するため、X 線光電子スペクトルおよび吸着 CO 分子の赤外スペクトルを測定し、Pt 系金属間化合物触媒において、金属粒子表面にある Pt 原子の電子状態とニトロ基選択性との関係を考察している。すなわち両手法から得られた Pt の電子密度の序列が互いに強い相関をもち、いずれの結果から Pt の電子密度が高いほどニトロ基選択性が高くなることを見出している。また、副反応である生成物の脱ハロゲンについても速度論的検討を行い、生成した 4-クロロアニリンからの脱塩素においては C-Cl 結合の解離吸着が律速であることも明らかにしている。これらの結果から、PtZn/SiO₂においては電子密度が高い Pt による水素分子の解離吸着促進およびクロロアニリンの吸着抑制という 2つの効果により、高い活性とニトロ基選択性が達成されると結論している。

第4章「PtZn/SiO₂の基質適応性および再利用性の検討」では、PtZn/SiO₂触媒を用いて種々のハロゲン置換ニトロベンゼンの水素化を行い、クロロニトロベンゼンだけでなく脱ハロゲンされやすい Br または I で置換したニトロベンゼンに対しても、本触媒が高いニトロ基選択性をもつことを明らかにしている。さらに触媒の繰り返し利用およびグラムスケールでの反応を行い、PtZn/SiO₂触媒の実用化に対する展望を述べている。

第5章「結論」では、本研究で得られた結果を総括している。

以上要するに、本論文は PtZn/SiO₂がハロニトロベンゼンのニトロ基のみを選択的に水素化し、ハロアニリンを与える特異な触媒であることを見出し、その選択性が金属間化合物形成により高められた表面 Pt 原子の電子密度に起因することを明らかにしている点で理学的貢献するところが大きい。したがって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。