

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アルカンによる芳香族直接アルキル化反応へ向けた触媒反応系の開発
Title(English)	Development of Catalytic Reaction System for Direct Alkylation of Aromatics with Alkanes
著者(和文)	高島 萌
Author(English)	Moe Takabatake
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12737号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富田 育義,多湖 輝興,吉沢 道人,高尾 俊郎,横井 俊之,本倉 健,真中 雄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12737号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文 研究要約

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

高畠 萌

論文題目

Development of Catalytic Reaction System for Direct Alkylation of Aromatics with Alkanes

(アルカンによる芳香族直接アルキル化反応に向けた触媒反応系の開発)

本論文は、アルカンによる芳香族直接アルキル化反応を指向した触媒反応系の開発について述べている。第二章では貴金属フリーな固体酸触媒によるアルカンを用いたアルキル化反応、第三章では混合触媒を用いた粒子間水素移動を介するアルカンとベンゼンの脱水素カップリング反応、第四章ではより高効率で本反応を進行させることのできる混合触媒の探索を行った。

第二章の貴金属フリーな固体酸触媒によるアルカンを用いたベンゼンのアルキル化反応では、低温液相有機合成において高活性であることが報告されているモンモリロナイト¹⁾、特にアルミニウム交換モンモリロナイト (Al-mont) を固体酸触媒として使用した際に *n*-ヘプタンとベンゼンの反応が進行し、目的の炭素鎖7のアルキルベンゼン (Ph-C7) が得られることを報告した。また、プロトン交換モンモリロナイト (H-mont) のユニークな層状構造は、加熱乾燥や超音波照射によって層間距離を変えることができ、生成物の選択性制御が可能となることを見出した。

第二章において、貴金属フリーな触媒によるアルカンとベンゼンの脱水素カップリング反応を報告したが、その収率は低く、水素の脱離が遅いことが示唆されていた。第三章では、酸化剤を必要としない脱水素反応に高活性であることが報告されているハイドロタルサイト担持 Pd (Pd/HT) を、Al-mont を用いる反応系へ添加することでアルカンとベンゼンの脱水素カップリング反応が大幅に加速されることを見出した。種々の実験や測定から、本反応系では、Al-mont 上でのアルカン活性化及びアルキルベンゼン生成で発生した水素原子が、粒子間水素移動を経て Pd/HT へと移動し、0 価の Pd 粒子上で再結合することで反応が加速されることを明らかにした。また、*n*-ヘプタン以外の様々なアルカンと芳香族の反応においても本混合触媒が有効であった。

第四章では混合触媒の活性向上のため、水素の再結合に活性な Pd/HT に代わる担持金属触媒の探索を行った。Pd/HT に代わって Pt(0)/HT を添加することでアルカンとベンゼンの反応がさらに加速されることを見出した。*n*-ヘプタンとベンゼンの反応において、最も活性の高い Pt(0)/HT と H-mordenite の混合触媒では、Pd/HT 触媒系 (第三章) で律速段階であった水素の再結合が、アルカンの活性化と競合するほど速くなった。さらに、生成物の選択性はゼオライトによって制御されるこ

とが明らかとなり、*n*-ヘプタンでは、H-mordenite の場合、99%以上と極めて高い目的生成物である Ph-C7 の選択率を達成した。一方、シクロペンタンの場合、細孔の小さい H-ZSM-5 を用いると高い生成物選択性が得られ、ゼオライトの分子ふるい効果による生成物チューニングの可能性が示唆された。

以上のように、アルカンとベンゼンの脱水素カップリングは、固体酸と担持金属のシンプルな物理混合によって達成された。固体酸と担持金属間の液相での粒子間水素移動が脱水素カップリングを促進する重要な鍵であった。様々な固体触媒の組み合わせの可能性を考えると、この発見は不活性結合の活性化を含む液相有機合成のための複合触媒システム開発のための新しい戦略につながる可能性がある。