

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 李 白滔

論文題目

### Study on the Hydroformylation over Solid Catalysts (和訳：固体触媒を用いるヒドロホルミル化反応に関する研究)

本論文は、固体触媒（活性炭担持コバルトあるいはロジウムの触媒）を用いて、低圧下でスラリー相中での1-ヘキセンなど中級オレフィンモデル原料としたヒドロホルミル化反応を固体触媒を用いて行い、反応条件、溶媒などの効果を明らかにするとともに添加物効果、安定性等についても検討した結果をまとめたもので、全5章より構成されている。

第1章は序論であり、ヒドロホルミル化反応の研究の背景および関連触媒の状況をまとめている。その中で、均一系触媒は高活性であるが、低圧で不溶性の固体に分解してしまい不安定であることから、触媒安定性向上の観点から担持触媒の導入が望ましいことを記し、本研究の目的が固体触媒を用いた低圧下での不均一系反応プロセスの開発であることを述べている。

第2章では、担持コバルト触媒を用いるヒドロホルミル化反応を検討している。403 K、3.0 MPa、6 hにおいて溶媒を用いない場合、1-ヘキセン転化率は0.3%で生成物は全て2-ヘキセンであり、ヒドロホルミル化反応は進行しなかった。炭化水素やTHF溶媒中でも反応は進行しなかったが、アルコールを溶媒に用いることで反応は進行し、1-ヘキセンの転化率は47.9%にまで向上した。このようなアルコールによる反応の促進効果はアルコールにより触媒表面のコバルト酸化物が還元されるためと推定された。さらに、反応条件の触媒活性に与える影響についても検討した結果、低温高圧になるほど、副反応である異性化反応が抑制されることが明らかとなった。これは触媒表面上の活性サイトにCO分子が優先的に吸着し、金属-炭素結合へのCO挿入が起りやすくなるためと推定された。微量のRu (0.5 wt%)を添加すると、反応誘導期は短縮し、COの転化率も向上した。Ruは水素のspillover効果により酸化コバルトの金属コバルトへの還元を促進しているものと推定される。さらに1-ヘキセンの他、2-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどのオレフィンでもヒドロホルミル化反応が進行することが確認された。

第3章では、担持ロジウム触媒を用いるヒドロホルミル化反応を検討している。無極性炭化水素溶媒 (*n*-octane など) を用いた場合、ロジウム触媒は1-ヘキセンのヒドロホルミル

化反応に対し高転化率、高選択性を示した。担体として活性炭はシリカよりヒドロホルミル化に高活性であることが明らかとなった。また、内部オレフィンを原料とした場合にも、直鎖アルデヒドの生成を含めたヒドロホルミル化が進行することが明らかとなった。

第4章では、固体触媒の有効性、安定性、寿命について検討している。1 wt%担持ロジウム触媒を用いて1-ヘキセンのヒドロホルミル化反応を14時間連続して行ったところ、高いCO転化率及びC7-aldehyde収率が得られた。ロジウム触媒のturnover numberは最高で500回にまで向上した。従って本ロジウム固体触媒は液相でも十分な活性と寿命を示すことが判明した。

第5章は、全体の結論である。

以上、本論文は固体触媒を用いて低圧ヒドロホルミル化反応を行い、溶媒効果、貴金属の添加効果、固体触媒の安定性を解明し、固体触媒の有効性を実証した。これらの結果は触媒化学のみならず工業化学的にも重要な知見である。よって、本論文は、博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。