

Title	ソルボサーマル法を用いた高機能不均一系触媒としての新規材料合成に関する研究
Author(s)	Choudhary, Hemant
Citation	
Issue Date	2015-06
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/12874
Rights	
Description	Supervisor:海老谷 幸喜, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	HEMANT CHOUDHARY			
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)			
学 位 記 番 号	博材第 377 号			
学 位 授 与 年 月 日	平成 27 年 6 月 24 日			
論 文 題 目	Studies on Preparation of Novel Materials as Highly-Pertinent Heterogeneous Catalysts using Solvothermal Method (ソルボサーマル法を用いた高機能不均一系触媒としての新規材料合成に関する研究)			
論 文 審 査 委 員	主査	海老谷 幸喜	北陸先端科学技術大学院大学	教授
		松見 紀佳	同	教授
		山口 政之	同	教授
		金子 達雄	同	准教授
		穴戸 哲也	首都大学東京	教授

論文の内容の要旨

Introduction

The intelligence of humans understood the phenomena around them partially, which led to the development of society and a gain in living standards at the cost of environmental degradation. These have concerned intellectuals and researchers throughout the globe and alarmed the need to develop technologies for a sustainable future.

Catalysts play an important role in the synthesis of chemicals for various purpose and with sheer knowledge, understanding of science and green chemistry practices; stable and highly-pertinent catalysts can be developed for environmentally benign chemical processes. Also, hydrothermal/solvothermal techniques have tremendously contributed towards development of stable, functionalized materials with excellent reproducibility and high purity.

In this thesis, I have focused on the preparation of stable and functionalized materials under hydrothermal or solvothermal conditions and have studied them to explore their catalyses.

Results and Discussion

In **Part I**, stable catalysts are prepared hydrothermally using inexpensive transition metals for viable applications in bio-refineries. First I have developed a stable magnesia-supported copper catalyst prepared in the presence of cationic surfactant with excellent activity for chemical upgradation of glucose to lactic acid (LA) in the presence of NaOH and formic acid (FA) in the presence of 30% H₂O₂. The catalyst drastically decreased the energy requirement to achieve high yields of LA and FA. Thorough characterization revealed the presence of novel copper oxide species, which inspired my further research. Thereafter, various surfactants were employed for the hydrothermal preparation of supported copper

catalyst. I found that the type of supported Cu_xO_y species could be preferentially controlled by the mere control of type of surfactant employed and synthetic parameters, which have been illustrated in detail in the related chapter. The successful control of supported monometallic species, motivated me to extend the synthetic techniques for the bimetallic catalyst. A bimetallic CoPd catalyst was prepared in the presence of three capping agents and investigated for the facile utilization of FA as a hydrogen source. The catalysts were characterized minutely to observe the electronic/geometric changes caused by alloying of Co and Pd in the presence of capping agents. Further, from the viewpoint of bio-refinery the processes developed in this part were clubbed for the direct utilization of inedible-biomass-derived glucose as a hydrogen source.

In *Part II*, the focus have been shifted to design of highly-efficacious catalysts with desirable properties for the industrially exploited petro-refineries based modern organic transformations. I have designed an easily accessible palladium grafted amino-functionalized organozinc coordination polymer as a robust heterogeneous catalyst for Suzuki-Miyaura coupling (TON = 2,106,720), Mizoroki-Heck and hydrogenation reactions under mild conditions. The catalyst characterization revealed the successful implementation of desired properties in the prepared catalyst.

Conclusion

A facile synthetic approach to control and design desired supported catalytic species have been demonstrated in this thesis for efficacious catalysis. This study will contribute to further design of highly-pertinent materials with desirable properties for useful applications in an environmentally-benign manner.

Keywords: Solvothermal synthesis, Heterogeneous catalyst, Biomass, Organic reactions, Catalyst characterization.

論文審査の結果の要旨

エネルギー資源・環境分野等における諸問題の解決には高機能触媒が重要な役目を果たす事は言うまでも無い。触媒の機能はその活性・選択性の高さにより評価されるが、その安定性も極めて重要な評価因子である。本研究では、構造の安定な固体触媒の調製・開発を目的に、界面活性剤存在下でのソルボサーマル法にて新規な不均一触媒を調製した。対象とした有機反応は、様々な糖類の重要化成品への選択転換反応および選択的炭素-炭素結合形成反応等である。

まず、水溶媒中でグルコースを乳酸・ギ酸へと変換する担持銅触媒系の開発を行った。水溶媒中で MgO と硝酸銅およびカチオン性界面活性剤である cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) を混ぜ、453 K で加熱し、Cu-CTAB/MgO を調製した。この触媒を用いると、温和な反応条件下 (393 K) において収率 70% で乳酸を、また希薄過酸化水素水を酸化剤に用いると収率 65% でギ酸を得る事ができた。どちらの反応でも触媒は 2 回再使用可能であり、グルコース以外の単糖類や 2 糖類をも効率よく有機酸に変換できた。触媒の塩基性のみならず、銅種の状態が重要と考え、

種々の界面活性剤を用いるソルボサーマル法で調製した Cu/MgO 触媒の銅活性種の状態を、XRD, TPR, XAFS, XPS および Raman などの分光手法にて詳細に追跡した。その結果、窒素原子を含むカチオン性活性剤を用いた時に Cu_4O_3 相が生成している事を見出し、塩基点によるレトロアルドール反応と Cu 種によるメチル基シフトを経由する反応機構の提案に至った。

次に、アミノ基を有する有機亜鉛配位高分子(AZC)を Pd 種の配位子とする新規不均一触媒をソルボサーマル法にて調製し、工業的に重要な位置選択的炭素—炭素結合反応である鈴木—宮浦カップリング反応へ展開した。その結果、空気雰囲気下でのブロモベンゼンのカップリング反応にて、世界最高 TON 2,106,720 を達成した。これは、活性 Pd^{2+} 種が反応雰囲気で極めて安定に存在しているためである。AZC のアミノ基に固定化された単核 Pd 種の安定性は、STEM, IR, XAFS により確認した。本 Pd/AZC 触媒は、不活性であるクロロベンゼンのカップリング反応、溝呂木—Heck カップリング反応、1 気圧水素を用いたニトロベンゼン、桂皮アルデヒド、無水マレイン酸の還元反応にも有効である事を見出した。

以上、本論文は界面活性剤存在下でのソルボサーマル法にて調製した触媒が、構造が強固で、様々な有機合成反応に適用可能な優れた不均一触媒になる事を見出した。

本論文は、工業的に重要な種々の物質変換反応において安定な不均一触媒の設計指針を与えており、学術的・工業的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あると認めた。