

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	水中機能ルイス酸点を有するTiO ₂ による糖変換反応
Title(English)	Saccharide conversion over TiO ₂ with water-tolerant Lewis acid sites
著者(和文)	野間遼平
Author(English)	Ryohei Noma
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10092号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:原 亨和,神谷 利夫,馬場 俊秀,野村 淳子,北野 政明,鎌田 慶吾
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10092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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	野間 遼平		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	原 亨和
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	神谷 利夫

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「**Saccharide conversion over TiO₂ with water-tolerant Lewis acid sites** (水中機能ルイス酸点を有する TiO₂ による糖変換反応)」と題して、酸化チタンの水中機能ルイス酸触媒特性とグルコースからの 5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)合成における触媒活性に関する研究について、全 5 章の構成で記述した。

第 1 章では、固体酸触媒の基礎理論・構造とその研究背景、また現代の化学工業における固体酸触媒プロセスの重要性について概説した。特にバイオマス変換反応に焦点を絞り、糖類を中心とした炭化水素からの有用化学品原料となる有機酸やフラン類への変換法や、糖変換反応における水中で機能するルイス酸触媒の重要性を記述し、最後に本論文の研究目的について述べた。

第 2 章では、酸化チタンの合成と構造解析、及び水溶液中でのルイス酸触媒特性を記述した。チタニウムテトライソプロポキシドを用いたゾルゲル反応によって合成した酸化チタンは低結晶性のアナターゼ型の構造を有し、 $252 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の大きな表面積を持つことを確認した。水存在下におけるルイス酸性質については、塩基性プローブ分子のピリジンを用いた FT-IR 測定により評価した。酸化チタンのルイス酸点は多量の吸着水存在下でもピリジン分子と相互作用して配位ピリジン種を形成することを確認し、これはルイス酸に吸着した水分子とピリジン分子が容易に交換できることに起因すると考察した。本章では、酸化チタンのルイス酸性質の特徴は高いルイス酸密度にあると記述した。既報の酸化ニオブのルイス酸は水分子によって大部分が失活してしまうために有効ルイス酸量は少ないが、酸化チタンのルイス酸は水によって被毒されることがなく、その有効ルイス酸は酸化ニオブの 7 倍程度高いことを明らかにした。酸化チタンの水中でのルイス酸触媒活性は 2 種類のテスト反応 (水溶液中におけるピルブアルデヒドからの乳酸合成反応、ベンズアルデヒドとテトラアリル錫によるアリル化反応) で評価した。ブレンステッド酸触媒である硫酸はこれらの反応に対して低活性であるが、均一系水中機能ルイス酸触媒であるスカンジウムトリフラートや固体ルイス酸である酸化ニオブ、酸化チタンは高い収率を示した。乳酸生成速度を比較すると酸化チタンが最も高活性なルイス酸触媒となっており、この高い触媒活性は酸化チタン表面に形成された高密度のルイス酸に由来すると考察した。

第 3 章では、リン酸を固定した酸化チタン触媒 (phosphate/TiO₂) によるグルコースからの HMF 合成反応について記述した。酸化チタンをリン酸水溶液中で攪拌して得られる phosphate/TiO₂ は、酸化チタンと同様に大きな表面積とアナターゼ型結晶構造を有していることを確認した。また、ピリジン吸着 FT-IR 測定により吸着水存在下でも機能するルイス酸点が観測され、その密度は酸化チタンと同程度であることが分かった。また、リン酸固定後もブレンステッド酸に帰属されるシグナルが見られないことから、phosphate/TiO₂ は固体ルイス酸触媒であると明らかにした。多様な酸触媒を用いてグルコースからの HMF 生成反応を評価しており、ブレンステッド酸触媒の塩酸やリン酸、イオン交換樹

脂のアンバーリスト-15は本反応に有効ではないが、**phosphate/TiO₂**は高選択的に**HMF**を合成できることを見出した。他の水中機能ルイス酸であるスカンジウムトリラートや酸化チタンは高い転化率を示すが**HMF**収率が低い値を示す一方、分子間の副反応が進行していることが分かった。酸化チタンのルイス酸サイトによって効率的に**HMF**が合成され、さらにリン酸固定によって水溶性高分子体であるフミンの生成が大幅に抑制されたことが、**phosphate/TiO₂**の高い触媒活性の要因であると考察した。

第4章では、**phosphate/TiO₂**によるグルコースから**HMF**の生成メカニズムの解明と、高濃度グルコース溶液からの高選択的な**HMF**合成法について述べた。同位体交換したグルコースを用いたトレーサー実験により反応経路を評価したところ、スカンジウムトリラートはフルクトースへの異性化を経由して**HMF**が生成するのに対し、**phosphate/TiO₂**では逐次的脱水反応によって**HMF**が生成していることを明らかにした。さらに、**2-sec-ブチルフェノール**を**HMF**の抽出溶媒に用いた2相反応系を利用すると固体触媒表面における副反応を抑制でき、高濃度グルコース溶液から高選択的に**HMF**が合成できることを見出した。

第5章では、本研究を総括した。

以上、本論文では、酸化チタン触媒の水中機能ルイス酸触媒特性と、そのグルコースからの**HMF**合成反応における触媒活性について詳細な検討結果について記述した。これらの結果は学術的に重要な知見であり、各章で報告されている成果は学術論文として国際的な学術雑誌に掲載されている。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of (理学)
学生氏名 : Student's Name	野間 遼平		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	原 亨和
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	神谷 利夫

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

TiO₂, an abundant and inexpensive material, can function as an easily separable and reusable heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid sites. In this study, it was found that most of Lewis acid sites on TiO₂ maintain inherent Lewis acidity in water, because tetrahedral TiO₄ with mild Lewis acidity cannot be deactivated even after formation of water-TiO₄ adduct in water. Catalytic performance of TiO₂ was examined for lactic acid formation from pyruvaldehyde and the allylation of benzaldehyde with tetraallyltin in water. Catalytic activity of TiO₂ is comparable to that of Sc(OTf)₃ for both reactions, although the amount of effective Lewis acid sites on TiO₂ that are workable in water is substantially less than that on Sc(OTf)₃. Furthermore, Lewis acid sites on TiO₂ are effective for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) formation from glucose. While the reaction proceeds on bare TiO₂ catalyst, it also promotes intermolecular side reactions, including aldol condensation. However, phosphate immobilization on TiO₂ (phosphate/TiO₂), where OH groups on TiO₂ are esterified into O-PO(OH)₂ by phosphoric acid, largely improves HMF selectivity. Phosphate/TiO₂ exhibits high HMF yield (ca. 80%) in THF-water mixture (THF/H₂O = 90/10). Such high HMF yield can be achieved under diluted glucose solution (ca. 1 wt%) and high catalyst/glucose ratio (50/20 wt%). No decrease in original activity for subsequent reactions demonstrated that phosphate/TiO₂ can function as a stable and reusable heterogeneous catalyst for HMF production. Reaction mechanism on HMF formation reaction over phosphate/TiO₂ was also investigated by reactions using isotopically labeled molecules, suggesting that stepwise dehydration of glucose forms HMF over these TiO₂ catalysts. This mechanism is different from that of Sc(OTf)₃ and other Lewis acid catalysts, which convert glucose into HMF through aldose-ketose isomerization between glucose and fructose involving a hydride transfer step and subsequent dehydration of fructose. Furthermore, phosphate/TiO₂ shows high HMF selectivity even at high glucose concentration (ca. 20 wt%) in a biphasic system (2-sec-buthylphenol/H₂O = 3/1), which is due to the prevention of side reactions between intermediates and HMF.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).