

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

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		野間 遼平	
論文審査 審査員		氏 名		職 名			
	主査	原 亨和		教授		北野 政明	准教授
	審査員	野村 淳子		准教授		馬場 俊秀	教授
		鎌田 慶吾		准教授			
		神谷 利夫		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Saccharide conversion over TiO_2 with water-tolerant Lewis acid sites (水中機能ルイス酸点を有する TiO_2 による糖変換反応)」と題し、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urfural(HMF)合成における触媒活性に関する研究が記述されており、全 5 章から構成されている。

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ている。特にバイオマス変換反応に焦点を絞り、その開発の意義や化学製品への変換経路、さらに糖変換反応における水中機能ルイス酸触媒の重要性を示し、最後に本論文の研究目的について述べられている。

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が記述されている。酸化チタンはチタニウムテトライソプロポキシドからゾルゲル法によって合成している。得られた酸化チタンは低結晶性のアナターゼ型の構造を取り、 $252 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の表面積を有していることを X 線回折、窒素吸着などの分析手法により明らかにしている。水中でのルイス酸触媒性質は塩基性プローブ分子のピリジンを用いた FT-IR 測定により評価している。吸着水存在下でも塩基性プローブ分子と相互作用出来るルイス酸点が存在することが観察されており、ルイス酸に吸着した水分子と塩基性基質分子とが容易に交換できると結論している。酸化チタンの水中でのルイス酸触媒特性は、水溶液中でのピルブアルデヒドからの乳酸合成反応と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ている。乳酸合成反応では、ブレンステッド酸触媒である硫酸は本反応に対してほとんど活性を示さないが、均一系水中機能ルイス酸触媒のスカンジウムトリフラートや、不均一系の水中機能ルイス酸触媒の酸化ニオブ、そして酸化チタンは高い乳酸収率で反応を進行させることから、酸化チタンのルイス酸点が反応を促進することを明らかにしている。また、乳酸生成、及びアリル化反応における比較から、酸化チタンのルイス酸点はスカンジウムトリフラートや酸化ニオブのルイス酸点より高い触媒能を有すると結論している。

第 3 章では、酸化チタン触媒におけるグルコースからの HMF 合成反応における触媒能が記述されている。触媒としては酸化チタンと表面にリン酸を固定したリン酸固定酸化チタン触媒(phosphate/ TiO_2)が検討されており、X 線回折などの構造解析の結果から、phosphate/ TiO_2 は表面積や構造が酸化チタンとほとんど変わらないことを明らかにしている。また、ピリジンをプローブ分子とした FT-IR 測定による酸性質の評価から、phosphate/ TiO_2 では吸着水存在下でも塩基性分子と相互作用出来るルイス酸点が酸化チタンと同程度存在することを見出している。HMF 合成反応において、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 は当該反応を効率的に触媒しなかった。また、スカンジウムトリフ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ことから、これらの触媒では分子間の副反応が促進されると考察している。一方、phosphate/ TiO_2 は酸化チタンと比べて副反応が大幅に抑制され、高選択的に HMF が合成されることを明らかにしている。リン酸は HMF 合成反応に活性を示さないことから、酸化チタンのルイス酸サイトによって効率的に HMF が合成されたと結論している。

第 4 章では、phosphate/ TiO_2 触媒の HMF 合成反応における反応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 合成について述べている。同位体交換したグルコースを反応基質に用い、生成した HMF を ^2H NMR で解析することによって、phosphate/ TiO_2 はルイス酸触媒で報告されているフルクトースへの異性化とフルクトースの脱水によって HMF が合成するのではなく、逐次的に脱水反応が進行する経路でグルコースから HMF を合成していることを明らかにしている。さらに、2-sec-ブチルフェノールを HMF の抽出溶媒に用いることによって、高濃度グルコース溶液から高選択的に HMF が合成できることに成功している。phosphate/ TiO_2 における反応中間体である 3-デオキシグルコソンは反応性が高いことから、HMF を抽出することによって中間体との副反応が抑制されて HMF 選

収率が向上したと結論している。

第5章では、本研究を総括している。

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、及びそのグルコースからの HMF 合成反応における反応メカニズムと触媒能という未踏領域の学理に対して詳細な検討がなされている。これらの結果は学術的に重要な知見であり国際学術雑誌にも論文として掲載されているだけでなく、環境低負荷な工業的バイオマス変換プロセスの設計・開発に役立つものであると期待される。よって、本論文は博士（理学）の学位請求論文として認められると判断する。