

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	均一系/不均一系水中機能ルイス酸触媒の酸性質評価と触媒活性の検討
Title(English)	Lewis acid property and catalysis of homogeneous and heterogeneous acid catalysts in water
著者(和文)	小糸祐介
Author(English)	Yusuke Koito
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9408号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:原 亨和,彌田 智一,北野 政明,岩本 正和,馬場 俊秀,野村 淳子
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9408号, Conferred date:2014/3/26, 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	小系 祐介	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	原 亨和	教授	野村 淳子	准教授
	審査員	彌田 智一	教授	北野 政明	准教授
		馬場 俊秀	教授		
岩本 正和		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Lewis acid property and catalysis of homogeneous and heterogeneous acid catalysts in water (均一系/不均一系水中機能ルイス酸触媒の酸性質評価と触媒活性の検討)」と題し、水中において高い触媒機能を有する均一系ルイス酸触媒である金属トリフルオロメタンスルホン酸(トリフラート) $(M(OTf)_n)$ と不均一系ルイス酸触媒である遷移金属酸化物の活性要因を NMR 法, IR 法等の分光手法を用いて明らかにしている。本論文は全 5 章で構成されている。

第 1 章では、酸塩基反応の基本概念から現在までの酸塩基触媒の反応例を整理し、水中機能ルイス酸触媒開発の意義並びにその課題について示しながら研究目的について述べられている。

第 2 章では、糖異性化反応のモデル反応となる水中におけるピルビン酸アルデヒドからの乳酸合成反応を行い、水中機能ルイス酸触媒の異性化反応メカニズムを解明している。この反応は $Sc(OTf)_3$, $Yb(OTf)_3$, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ 等のルイス酸触媒によってのみ進行し、ブレンステッド酸触媒である硫酸、塩酸、Amberlyst や Nafion 等のイオン交換樹脂においては殆ど活性を示さない。重水中で本反応を行うと $Sc(OTf)_3$ 存在下では得られた乳酸に重水素の導入は確認されないが、塩酸存在下で得られた乳酸はメチル基が重水素に置換される事が 1H , ^{13}C NMR 測定により明らかにされている。これは、ブレンステッド酸とルイス酸を用いた場合異なる反応経路を経由することを意味しており、ルイス酸触媒はピルビン酸アルデヒドと二座配位を形成することで、分子内 MPV 還元によるヒドリド移動を促進し、その結果、高い触媒機能を発現すると結論づけられている。

第 3 章ではカチオン種の異なる 6 種類の金属トリフラート (Sc , In , Y , Lu , La , Zn) 間のルイス酸性質の違いを TMPO (トリメチルホスフィンオキシド) を用いた ^{31}P NMR 測定や DFT 計算により解明している。金属トリフラートは水存在下での向山アルドール反応やアリル化反応などのカルボニル基質をターゲットにした触媒反応に高い反応性を示し、また近年では糖類のバイオマス変換反応においても有効であることが報告されている。しかし、異なる金属トリフラート間での触媒活性の支配要因については十分な検討がなされておらず、その評価手法も確立されていない。本研究では $Sc(OTf)_3$ と $In(OTf)_3$ がピルビン酸アルデヒドからの乳酸合成や水存在下におけるベンズアルデヒドのアリル化反応において他のトリフラート触媒より遥かに高活性であることを明らかにした後、その要因について検討している。TMPO を用いた ^{31}P NMR 測定により各金属トリフラート触媒の酸性質を評価すると、TMPO/ D_2O 溶液に $Sc(OTf)_3$ や $In(OTf)_3$ を添加することで大きな ^{31}P 化学シフト変化とスペクトル線形のブロードニング化が確認され、 $Sc(OTf)_3$ と $In(OTf)_3$ が TMPO やカルボニル化合物と安定した複合体を形成し、カルボニル炭素を強く正に帯電させることを証明している。更に DFT 計算において各金属トリフラート触媒の LUMO エネルギーを比較によって、 $Sc(OTf)_3$ と $In(OTf)_3$ が他のトリフラート触媒よりも低いエネルギーを有していることを明らかにし、カルボニル化合物の HOMO 軌道との強い相互作用が高い触媒能の原因となることを示唆している。以上の結果より、 $Sc(OTf)_3$ と $In(OTf)_3$ の高い触媒活性は、低い LUMO エネルギーが起因となりカルボニル基質と安定的な複合体を形成し、電子授受が活性化することで発現すると考察している。

第 4 章では、水中機能不均一ルイス酸触媒として知られる TiO_2 や Nb_2O_5 等の前周期遷移金属酸化物の糖変換反応への展開を検討している。遷移金属酸化物触媒は、骨格構造内にルイス酸、ブレンステッド酸、塩基等の種々の活性サイトを含み、それらが相補的に機能することで糖変換反応をはじめとする様々な触媒反応に効果的に働く。本研究では、ピルビン酸アルデヒドからの乳酸合成反応において TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 の触媒活性を比較し、その触媒活性の支配要因を検討している。 TiO_2 と ZrO_2 では 80 % 程度の高い乳酸選択率を実現する一方、 ZrO_2 と TiO_2 では乳酸の選択率は低く、アルドール縮合物が副生成物として生じることが明らかにされた。アセトン吸着 IR 測定において各酸化物上でのアルドール縮合反応の反応性について比較したところ TiO_2 と ZrO_2 においてのみアセトンのアルドール縮合物由来の MSO (mesityl oxide) が検出されることから TiO_2 と ZrO_2 に含まれる塩基性サイトがピルビン酸アルデヒドのメチルプロトンの引き抜き、エノレートイオンの形成を促進し、アルドール縮合反応を誘発すると予想している。以上の結果より、酸化物の持つルイス酸サイトは高効率に異性化反応を促進させる反面、塩基サイトは副反応としてアルドール縮合反応を引き起こし、乳酸の選択率の低下を招く要因となると結論している。

第5章では、総括として本研究による成果を要約し、触媒分野における貢献についてまとめている。
以上、本論文では、均一系ルイス酸触媒である金属トリフラートと不均一系ルイス酸触媒である遷移金属酸化物
に対して、触媒活性の支配要因について詳細な解明がなされている。これらの結果は学術的にも重要な知見であり、既に学術雑誌に論文として掲載されている。よって、本博士論文は博士（理学）取得のための学位論文として認められると判断する。