

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, 学位の種別: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)	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	（ 理学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	小糸 祐介		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「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を例に、各触媒の活性要因を NMR 法, IR 法等の分光手法を用いて分析している。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プロセスについて検討している。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、プレnstेट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、プレnstेट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 計算により評価を行っている。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述べた後、その要因について検討を行っている。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 化学シフト変化並びに、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が証明された。更に DFT 計算において各金属トリフラート触媒の LUMO エネルギーを比較すると、 $Sc(OTf)_3$ 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が証明され、カルボニル化合物の HOMO 軌道との強い相互作用が発現されることが示唆された。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もたらされたと考察している。

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、プレnstेट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。 Nb_2O_5 と Ta_2O_5 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を示している。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 (mesithyl 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帰属されている。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ことを見出している。

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。

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).

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 Doctor of	(理学)
学生氏名 : Student's Name	小糸 祐介		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)

Water-tolerant Lewis acids are promising catalysts to realize the carbon-carbon bond forming reactions such as aldol, allylation and sugar conversion reactions even in water. However, the development of water-tolerant Lewis acid catalysts is sometimes empirical because the rationale for the reactivity of Lewis acids has remained vague owing to the difficulty of the definition of Lewis acidity. Therefore, the objective of this research is to clarify the catalytic property of water-tolerant Lewis acids so as to make the direction of designing effective Lewis acid catalysts.

In chapter 2, I discovered that the isomerization reaction of pyruvic aldehyde into lactic acid proceeds only on Lewis acid sites; Brønsted acid catalysts show no catalysis for this reaction. This reaction is demonstrated to be an optimal reaction for the evaluation of the activity of Lewis acid catalysts.

In chapter 3, I tried to evaluate the Lewis acidity of metal triflates ($M(OTf)_x$) as model catalysts of homogenous Lewis acids. ^{31}P NMR analysis with trimethylphosphine oxide (TMPO) and DFT calculation were employed to compare the Lewis acidity of metal triflates with different metal cations (Sc, In, Y, Lu, La, Zn). Consequently, I clarified that $Sc(OTf)_3$ and $In(OTf)_3$ have strong affinity with TMPO and carbonyl compounds owing to low LUMO energies of $Sc(OTf)_3$ and $In(OTf)_3$, resulting in high catalytic performance in the isomerization reaction of pyruvic aldehyde and the allylation reaction of benzaldehyde.

In chapter 4, I investigated the catalytic properties of metal oxides. Metal oxides include Brønsted acid and basic sites as well as Lewis acid site in their structures. I shed light on the influence of basic sites of metal oxides, which invoke aldol condensation reaction of pyruvic aldehyde as a side reaction. FT-IR with acetone probe demonstrated that basic sites of metal oxides assist to convert pyruvic aldehyde into an aldol condensation product instead of lactic acid via keto-enol tautomerization. And, I concluded that Nb_2O_5 and Ta_2O_5 , which have no basic sites, exhibit high lactic acid selectivity.

In chapter 5, I summed up the above results comprehensively.

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).