

学位論文題名

固体酸を用いた環境調和型有機合成反応

学位論文内容の要旨

本論文は5章からなっている。第1章は序論であり、N-アルキルアクリルアミドの合成法やその応用について述べている。また、本研究で用いた固体触媒としてのゼオライトやヘテロポリ化合物、Nafionなどの構造、酸性、酸強度、疎水性をまとめている。第2章は各種のアルコール分子とアクリロニトリルの Ritter 反応に対するヘテロポリ化合物を中心として種々の固体酸、液体酸の触媒特性を調べた結果について述べている。ヘテロポリ化合物である $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ はアクリロニトリルと1-アダマンタノールの反応に高い活性を示し、また、H-ZSM-5 ゼオライトはアクリロニトリルとイソプロパノールの反応に特異的に高活性である結果を述べている。第3章はH-ZSM-5 ゼオライトを中心として用いてイソプロパノールとアクリロニトリルの反応を行った結果をまとめている。H-ZSM-5 は触媒的に反応を進行させ、その物性で活性について議論している。第4章はアクリル酸と1-ブタノールのエステル化反応に対する固体酸の触媒特性を検討した。第5章は総括である。本論文の主な結果と知見をまとめた。以下、第2章以下の概要を述べる。

第2章はヘテロポリ化合物による Ritter 反応について述べている。

本章では、反応特性が異なる各種のアルコール分子を用いて Ritter 反応を調べた。それに、ヘテロポリ化合物、特に $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{Cs}_{2.5}$ と略す) に注目し、各種の固体酸や液体酸などの Ritter 反応に触媒特性を評価した。反応1としてアクリロニトリルと1-アダマンタノールの反応を行った。1-アダマンタノールは三級アルコールであり、カルボカチオンが生成しやすく、かつ、安定な骨格構造を持つ。この反応は比較的に行進しやすいことが推定できる。この反応に、 $\text{Cs}_{2.5}$ 塩が高活性であることを見出した。反応2としては、アクリロニトリルと tert-ブタノールの反応を行った。tert-ブタノールは三級アルコールであるが、tert-ブタノールはイソブテンに脱水しやすい。多くの固体酸では脱水が激しく起こり、N-tert-ブチルアクリルアミドの収率は低かった。固体酸の中では $\text{Cs}_{2.5}$ 塩が最も高収率であることが分かった。反応3は Ritter 反応の中で、高難度されているアクリロニトリルとイソプロパノールの反応を検討した。イソプロパノールは二級アルコールであり、二級カルボカチオンは相対的に不安定なので、反応性は低いと予想される。事実、触媒的にこの反応を進行させた例は今まで報告されていない。 $\text{Cs}_{2.5}$ でも低収率に留まった。

第3章は H-ZSM-5 ゼオライトによるアクリロニトリルとイソプロパノールから N-イソ

プロピルアクリルアミドの合成について述べている。

高難度反応として認識されているアクリロニトリルとイソプロパノールの反応に各種の固体酸やゼオライトの触媒特性を調べた結果、H-ZSM-5 は特異的に高活性であることを見出した。H-ZSM-5 によって初めて固体-液体反応系でアクリロニトリルとイソプロパノールの反応を触媒的に進行させることを実現した。N-イソプロピルアクリルアミドの収率は大きく H-ZSM-5 の Si/Al 比に依存し、Si/Al = 37 で最大活性となった。H-ZSM-5 の酸量、酸強度のみならず疎水性およびそのユニークな細孔構造はその特異的な高活性に關与している重要な因子であることを実証した。H-ZSM-5 の Si/Al の比によらず、反応中活性劣化が観察された。劣化の原因は主に反応物アクリロニトリルの重合によって生成したポリマーが触媒細孔を閉塞するためであることを明らかにした。反応後 H-ZSM-5 の空气中で焼成することにより、活性が回復することを実証した。

第 4 章は固体酸によるアクリル酸と 1-ブタノールの液相エステル化反応について述べている

本章では、各種の固体酸および液体酸、ヘテロポリ酸を用い、特に $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の触媒特性を注目し、アクリル酸と 1-ブタノールのエステル化を系統的に調べた。ヘテロポリ酸は通常無機酸である硫酸などより高活性であることが分かった。また、アクリル酸と 1-ブタノールのエステル化反応にヘテロポリ酸の活性はその酸強度に依存し、酸強度が大きいほど活性が高くなった。固体酸の中では $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ が最も高活性を示した。 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の強酸性と疎水性が活性の支配因子であり、 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は強い耐水性を発揮した。

以上、本研究ではこれまで、触媒的な合成が不可能であったイソプロパノールを用いた Ritter 反応を、ゼオライトを用いて可能にしたものであり、さらにこの知見を用いることにより、新規な固体触媒の開発を可能するものと期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫
副 査 教 授 田 中 俊 逸
副 査 教 授 中 村 貴 義
副 査 助 教 授 嶋 津 克 明

学 位 論 文 題 名

固体酸を用いた環境調和型有機合成反応

現在の化学工業においてもなお、硫酸やフッ酸などの液体酸を用いるプロセスが数多く実施されている。これらでは、有害な廃棄物が多く副生し、その処理に大きなエネルギーを費やしている。そのため、以前よりこれらの液体酸を代替できる固体酸の開発が強く望まれている。

N-アルキルアクリルアミドおよびその誘導体は吸湿性高分子の原料として注目されている。この高分子は乾燥地の湿度調節など多くの応用が提案されている環境改善のための重要な機能材料である。このN-アルキルアクリルアミドの合成法として工業的には過剰硫酸を用いるアクリロニトリルとアルコールからのリッター反応が用いられている。本研究では、これまで実現されていない固体触媒を用いるリッター反応、特に注目されているアクリロニトリルとイソプロピルアルコールの反応に焦点をあてている。

各種の固体酸のこの反応に対する触媒特性を系統的に調べた結果、高シリカゼオライトであるH-ZSM-5が特異的な活性を示すことを初めて見出している。その活性はこれまで用いられている固体超強酸である硫酸処理ジルコニアやヘテロポリ酸を遥かに凌ぐものであった。さらに、活性はゼオライト中のAl含量とともに特徴的に変化し、その変化はゼオライト細孔内の疎水性と相関があることを明らかにしている。これらのことから、反応がH-ZSM-5上で特に速やかに進行するのは、細孔内疎水性によるアルコールの反応阻害回避とこの特異細孔内での反応促進効果によるものと推定している。この触媒の問題点として反応中の活性低下が指摘された。その活性の回復法として、空气中焼成が有効であることを実証している。

以上、本研究ではこれまで、触媒的な合成が不可能であったイソプロピルアルコールを用いたリッター反応を高シリカゼオライトを用いて可能にしたものであり、さらにこの知見を用いることにより、新規な固体触媒の開発を可能にするものと期待できる。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。