

硫酸代替のためのヘテロポリ化合物の高機能化

学位論文内容の要旨

現在、多くの化学工業プロセスに硫酸が用いられている。しかし、硫酸は金属の反応装置を腐食し、その取り扱いが危険である。また硫酸は反応後に希釈、中和するので、そのまま繰り返して再使用することはできず、多量の酸廃液を排出する。従って、これらの点から、硫酸は環境に対する負荷が大きく問題である。一方、固体酸は装置の腐食はなく、その取扱いは安全である。また固体なので分離、回収が容易であり、繰り返し再使用することができれば、消費量が少なくてすむ。そのため、環境保全の観点から硫酸から固体酸触媒への転換が強く望まれている。

硫酸代替となりうる固体酸触媒の中に、ヘテロポリ酸の一種である 12-タングストリン酸を Cs で部分中和した Cs 酸性塩 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (以下、Cs2.5 と示す) がある。Cs2.5 は強酸性固体であり、かつ高表面積であるため、種々の酸触媒反応に高い活性を示すことが報告されている。また Cs2.5 の特徴は、水中でも酸触媒として機能することであり、これは表面の疎水性に起因すると考えられており、このような特徴から、Cs2.5 は硫酸代替固体酸として大いに期待される触媒材料である。しかし、Cs2.5 の一部が水中に溶出すること、Cs2.5 が水中で微粒子として分散するために濾過による回収ができず、また沈降性が低いことが硫酸代替への大きな障壁であった。そこで本研究は、Cs2.5 のナノ複合化により、真に水中で機能する固体酸触媒の開発を目指した。さらに、現在、硫酸法で行われている α -pinene 転換反応へのナノ複合化体ならびに Cs2.5 の適用を試みた。

Cs2.5 の問題点を改善するために、酸塩基相互作用による固体塩基表面上への Cs2.5 粒子の固定化を検討した。固体塩基には有機アミン 3-aminopropyltriethoxysilane (以下、APS と示す) で表面修飾したシリカ (以下、APS-SiO₂ と示す) を用いた。固体塩基 APS-SiO₂ と固体酸 Cs2.5 とを複合化して、ナノ複合化体 (以下、Cs2.5 複合化体と示す) を調製し、その酸触媒機能、構造を調べた。Cs2.5 複合化体の酸触媒機能を評価するために、モデル反応として大過剰の水の中での酢酸エチル加水分解反応を行った。その結果、Cs2.5 複合化体はこの反応で Cs2.5 とほぼ同等の触媒活性を示した。また反応後の反応液を濾過することにより触媒を回収することが可能であり、回収した Cs2.5 複合化体を繰り返し使用しても触媒活性を保持した。また Cs2.5 複合化体は静置することで速やかに沈降したため、デカンテーションによる分離も可能であった。以上の結果から、APS-SiO₂ と Cs2.5 とを複合化することにより、Cs2.5 の触媒活性を保持しつつ、その問題点を改善できることが明らかになった。一方、キャラクタリゼーションの結果から、Cs2.5 複合化体は、APS-SiO₂ 表面に Cs2.5 の二次粒子

が固定化された構造であり、この構造が上記特性を発現することを明らかにした。

次に硫酸代替のために Cs_{2.5} 複合化体を、現在、硫酸法により行われている α -pinene 水和反応に適用した。この α -pinene 水和反応で得られる α -terpineol 及び 1,8-terpine は、香料や化粧品、医薬品の原料や、最近では電子、光学材料の溶媒として用いられており、その製造量は近年著しく増加している。大過剰の水存在下で種々の固体酸触媒を用いて α -pinene 水和反応を行った結果、Cs_{2.5} 複合化体は他の固体酸触媒に比べて圧倒的に高い活性を示した。また高アルコール選択性を示し、特に 1,8-terpine を高選択的に与えた。Cs_{2.5} 複合化体上での α -pinene 水和反応の経時変化から、 α -terpineol が一次生成物であり、1,8-terpine は α -terpineol の逐次水和により生成することが分かった。しかし、1,8-terpine は β -terpineol、 γ -terpineol に脱水するために、高選択的に 1,8-terpine を得るには最適反応時間が存在することが明らかとなった。また水和選択率が反応時間に依存せず一定であったことから、生成したアルコールならびに異性化体は互いに変化しないことが分かった。反応結果と触媒特性の関係から、 α -pinene 水和反応に高活性、高アルコール選択性を与えるためには、触媒には、強い酸性度と疎水性を備えていることが不可欠であると推測した。また完全水系と異なり、Cs_{2.5} 複合化体を触媒に用いた α -pinene 水和反応を水-1,4-dioxane 混合溶媒中で行うと、 α -terpineol を極めて高選択的に与えることを見出した。

さらに現在、硫酸法で行われている α -pinene 異性化反応に対して Cs_{2.5} を適用したところ、その活性は通常 of 固体酸触媒を凌駕し、かつ単環異性化体 α -terpinene を選択的に与えた。Cs_{2.5} 上での α -pinene 異性化反応は溶媒により、その活性、物質収支が著しく変化し、1,4-dioxane 中で最高活性を与えた。

以上の本論文で得られた知見は、高機能化されたヘテロポリ化合物が、これまで硫酸法で行われていたテルペン類の変換反応のプロセスを刷新する可能性を示すものである。ゆえに、本論文はグリーンケミストリー実現に大きく貢献するものと確信している。

学位論文審査の要旨

主査	教授	嶋津克明
副査	教授	奥原敏夫
副査	教授	松田冬彦
副査	教授	古月文志
副査	助教授	神谷裕一

学位論文題名

硫酸代替のためのヘテロポリ化合物の高機能化

現在、多くの化学工業プロセスに硫酸が用いられている。しかし、廃触媒や酸廃水を多量に排出しており環境負荷が大きい。そのため、環境保全の観点から硫酸を代替する固体酸触媒の開発が切望されている。Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ (Cs2.5) は、硫酸代替固体酸として期待される触媒材料であるが、Cs2.5 の一部が水に溶出すること、Cs2.5 が水中で分散するためろ過回収が困難なこと、沈降性が低いことが問題であった。本研究では、Cs2.5 と SiO₂ との複合体触媒を合成し、これら問題の解決を試みた。さらに、現在、硫酸法で行われている α -pinene 転換反応への本触媒の適用を試みた。

有機アミン (3-aminopropyltriethoxysilane, APS) で表面を修飾した SiO₂ を固体塩基に用い、Cs2.5 との複合体を合成した。この複合体では、酸塩基相互作用により SiO₂ 表面に Cs2.5 微粒子が固定化されている。この Cs2.5 複合体は、水の中での酢酸エチル加水分解反応に高活性を示した。触媒の沈降性が大幅に向上し、かつ水への Cs2.5 の溶出をほぼ完全に抑制することに成功した。複合体はろ過による触媒回収が可能であり、このようにして回収した触媒は、少なくとも 4 回再使用が可能であった。種々の物理化学的手法 (SEM、TEM、XRD、IR、N₂-adsorption、Ar-adsorption) から複合体の構造解析を進め、SiO₂ 表面に Cs2.5 の二次粒子が固定化された構造であることを明らかにした。

Cs2.5 複合体を、現在、硫酸法で行われている α -pinene 水和反応に適用した。その結果、Cs2.5 複合体は、他の固体酸触媒に比べて圧倒的に高い活性を示すことを見出した。また、高いアルコール類選択性を示し、特に 1,8-terpin を高選択的に与えた。この反応を水-1,4-dioxane 混合溶媒中で行うと、 α -terpineol が極めて高選択的に生成することを見出した。

以上のように申請者は、硫酸を代替する環境調和型化学プロセス構築のために不可欠な触媒材料の水中固体酸触媒の研究を行い、触媒材料として有望な Cs2.5 複合体を見出した。また、実際に硫酸法で行われている反応に適応し、その高い触媒機能を実証した。審査員一同は、これらの成果を高く評価するとともに、研究者として誠実かつ熱心であり、大学

院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、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。