

学 位 論 文 題 名

Studies on catalysis by heteropoly compounds for
conversion of lactic acid derivatives

(乳酸誘導体変換反応におけるヘテロポリ化合物の触媒作用に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、バイオマス原料から種々の化学品やエネルギーを製造する手法であるバイオリファイナリー (Biorefinery) が注目され、活発な研究が行われている。バイオマス原料を化学品やエネルギーへと変換する方法のうち、プラットフォーム化合物を経由する方法では、化合物骨格の特定部位を選択的に変換することが要求される。したがって、触媒化学および有機合成化学の知見を利用し、これらの反応を高効率で進行させることが不可欠である。

著者は、プラットフォーム化合物として乳酸に着目し、ヘテロポリ酸 (HPA) 触媒を用いた乳酸誘導体の変換反応を研究した。乳酸は、グルコースの発酵により得られる化合物で、分子内にヒドロキシル基とカルボキシル基を有することから、その変換反応も盛んに研究されている。また、乳酸は生分解性プラスチックであるポリ乳酸の原料としての利用が広がっているが、ポリ乳酸には低耐熱性・低透明性といった課題の克服が求められている。本研究における目的生成物である α -アシロキシアクリル酸エステルはバイオベースポリマー原料としての利用が期待される化合物である。本研究では、HPA 触媒を用いたピルビン酸エステルのアシル化反応と乳酸エステルの酸化脱水素反応について詳細に検討し、HPA を用いた新たな触媒反応の開拓を目的とした。

第 1 章では、研究背景として、バイオマス原料から種々の化学品やエネルギーを製造する手法である Biorefinery と Biorefinery におけるプラットフォーム化合物としての乳酸の位置づけおよびその変換反応の有用性を解説した。また、本研究において触媒として用いた HPA の構造および特性について解説するとともに、HPA を用いた触媒反応についても解説した。

第 2 章では、ピルビン酸エステルの無水カルボン酸によるアシル化反応における触媒探索および反応条件検討の結果をまとめた。本反応は酸により触媒されるため、均一系および不均一系酸触媒の探索を行った。HPA、鉬酸および有機酸などの均一系触媒の触媒性能を比較した結果、強酸性を有するタングステン系 Keggin 型 HPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) が非常に良好な性能を示すことが分かった。また、本反応の反応経路を推定するため、反応次数の決定および NMR による反応追跡を行った。本反応は中間体として 2, 2-ジアシロキシプロピオン酸エステルを経由し、次いで α -アシロキシアクリル酸エステルが生成する逐次反応であることを明らかにした。さらに、 α -アシロキシアクリル酸エステルをラジカル重合して得られるポリマーであるポリ (α -アシロキシアクリル酸エステル) (PEAA) の物性を評価した。PEAA について、ガラス転移温度 (T_g) で表される耐熱性と透過率 (%T) で表される透明性を、ポリ乳酸 (PLA) およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) のそれらと比較した。その結果、PEAA が高耐熱透明性樹脂として、PLA 代替あるいは PMMA 代替バイオベースポリマー原料として利用できる可能性が示唆された。

第 3 章では、反応速度解析と反応機構の推定を行った。前述のように、本反応は中間体として 2, 2-ジアシロキシプロピオン酸エステルを経由し、 α -アシロキシアクリル酸エステルが生成する逐次反応である。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と AMBERLYST 15(H) を用いて、活性化エネルギーの比較および一段目と二段目の反応速度比 (k_2/k_1) などを議論し、反応機構について酸強度およびアニオンの性質などから考察した。その結果、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を用いた場合には、一段目の反応における活性化エネ

ルギーが低下し、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ の H^+ と $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ が協奏的に機能してカチオン性中間体を安定化していることが示唆された。一方、二段目の反応は典型的な脱離反応であり、塩基により促進される。AMBERLYST 15(H) においては、共役塩基の強さを反映して、この段階がスムーズに進行していることが k_2/k_1 より示された。一方、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ の塩基性は非常に低く、二段目の反応への寄与は小さいことが推測された。

第4章では、Keggin 型以外に Dawson 型および Preyssler 型 HPA を触媒として用いたアシル化反応を検討した。タングステン系 HPA のうち Keggin 型 HPA は、その強酸性から非常に多くの触媒反応に利用されているものの、Dawson 型および Preyssler 型 HPA を用いた触媒反応はそれほど多くない。特に Preyssler 型 HPA は、その酸特性も明らかになっておらず、触媒反応への適用例も非常に少ない。そこで、 NH_3 -TPD を用いて Keggin 型 HPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)、Dawson 型 HPA ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$) および Preyssler 型 HPA ($\text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$) の酸性質を評価したところ、酸の強さの序列は $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} > \text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ であることが分かった。初期反応速度からみた触媒性能は $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}] > \text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ であり、酸性序列のみではなく、アニオンの soft 性や塩基性も考慮に入れる必要があった。また、各種 HPA の全プロトンと各種カチオンで置換した $(\text{M}^n)_{n/3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $(\text{M}^n)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ などについて、カチオン種が触媒性能に及ぼす影響を評価したところ、 $(\text{M}^n)_{n/3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のみで反応が進行した。溶媒 (酢酸) 由来のプロトンと HPA 塩との相互作用が考えられ、soft 性の高い $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ では soft な Cs^+ や Rb^+ との相互作用が強いが、相対的に hard な $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ では、それらカチオンが H^+ と交換することで、触媒性能が発現したものと推測している。

第5章では、アシル化の原料であるピルビン酸エステルを効率的に合成するための反応として、HPA を用いた乳酸エステルの気相酸化脱水素反応を詳細に検討した。高い酸化力を有することで知られている P-Mo 系 Keggin 型 HPA である $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ を用い、乳酸エステルの酸化脱水素触媒としてこれまでに報告されている TeO_2 - MoO_3 系複合酸化物と性能を比較した。 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ は非常に良好な性能を示し、従来の触媒よりも高性能であることが分かった。また、カウンターカチオンとして Cs^+ による部分中和を行ったところ、 $\text{Cs}_3\text{H}_1\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ において特異的にマイクロ孔が発達し表面積が増大したが、マイクロ孔内拡散による逐次酸化が大きく促進された。in situ FT-IR や ^{31}P MAS-NMR などを用いて、Redox 特性や触媒構造変化を評価した。また、還元剤として CO および H_2 を用いて表面およびバルクの酸化力を評価した。 $\text{Cs}_3\text{H}_1\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ では、表面の Redox は起こるものの、バルクはほとんど還元されなかった。また、反応後の触媒では、 ^{31}P MAS-NMR の結果から、V の Keggin 骨格からの脱離が示唆された。

第6章は、本研究の結論である。ピルビン酸エステルのアシル化においては、強酸性 HPA 触媒が非常に良好な性能を示した。本反応では酸性度だけではなく、塩基性や soft 性などの競争的な役割が重要であることを明らかにした。乳酸エステルの酸化脱水素によるピルビン酸エステル合成については、高酸化力 HPA 触媒が非常に良好な性能を示し、従来の触媒よりも良好な性能を示した。本研究を通じて、HPA による新たな触媒反応構築の可能性を示すことができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 上 田 渉

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 教 授 原 正 治

副 査 准教授 神 谷 裕 一 (地球環境科学研究院)

学 位 論 文 題 名

Studies on catalysis by heteropoly compounds for conversion of lactic acid derivatives

(乳酸誘導体変換反応におけるヘテロポリ化合物の触媒作用に関する研究)

近年、バイオマス原料から種々の化学品やエネルギーを製造する手法であるバイオリファイナリー (Biorefinery) が注目され、活発な研究が行われている。バイオマス原料を化学品やエネルギーへと変換する方法のうち、プラットフォーム化合物を経由する方法では、化合物骨格の特定部位を選択的に変換することが要求され、触媒的に反応を高効率で進行させることが不可欠となっている。

本研究は、プラットフォーム化合物として乳酸に着目し、ヘテロポリ酸 (HPA) 触媒を用いた乳酸誘導体の変換反応、すなわち酸無水物を用いたビルビン酸エステルのアシル化反応による α -アシロキシアクリル酸エステルの合成、および乳酸エステルの酸化脱水素反応によるビルビン酸エステルの合成について詳細に検討し、HPA を用いた新たな触媒反応の開拓を進めている。

第 1 章では、バイオマス原料から種々の化学品やエネルギーを製造する体制であるバイオリファイナリーとその中での重要なプラットフォーム化合物として位置づけられる乳酸とその変換反応を概説し、また触媒としての HPA の構造および特性についてまとめ、本研究の目的と本論文の構成を説明している。

第 2 章では、均一系および不均一系の酸触媒を用いて触媒探索を行い、強酸性を有するタングステン系 Keggin 型 HPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) 触媒が高いアシル化活性を示すことを見出している。また、本反応は中間体として 2, 2-ジアシロキシプロピオン酸エステルを経由し、次いで α -アシロキシアクリル酸エステルが生成する逐次反応であることを明らかにしている。さらに、 α -アシロキシアクリル酸エステルをラジカル重合して得られるポリマーであるポリ (α -アシロキシアクリル酸エステル) の物性評価を加え、このものがバイオ原料由来の高耐熱透明性樹脂として利用できる可能性を明らかにしている。

第 3 章では、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と AMBERLYST 15(H) を触媒に用いて、活性化エネルギーおよび一段目と二段目の反応速度比 (k_2/k_1) などをも求め、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 触媒では一段目の反応の活性化エネルギーが AMBERLYST 15(H) 触媒に比して低いことを見出し、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の H^+ と $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ が協奏的に機能してカチオン性中間体を安定化していると考察している。二段目の反応は典型的な脱離反応

であり, AMBERLYST 15(H) 触媒においては, 共役塩基の強さを反映して, この段階がスムーズに進行していることが k_2/k_1 より示され, 一方, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ の塩基性は非常に低く, 二段目の反応への寄与は小さいと推測している.

第4章では, Keggin 型以外に Dawson 型および Preyssler 型 HPA を触媒として用いたアシル化反応を検討している. 触媒性能は $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ (Preyssler 型) $> \text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ (Dawson 型) であることを見出している. これは触媒反応例が少ない Dawson 型および Preyssler 型 HPA の貴重な触媒反応結果である. 酸の強さの序列は $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} > \text{H}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ であることが分かり, 活性は酸性序列のみではなく, アニオンの soft 性や塩基性も考慮に入れる必要があるとしている. また, 各種 HPA の全プロトンを経種カチオンで置換した $(\text{M}^{n+})_{n/3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{M}^+)_{4}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ などについて, カチオン種が触媒性能に及ぼす影響を評価し, $(\text{M}^{n+})_{n/3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 触媒のみが活性を示すことを見出している. 溶媒由来のプロトンと HPA 塩との相互作用を基にこの結果を考察している.

第5章では, ピルビン酸エステルを効率的に合成するための反応として, HPA 触媒を用いた乳酸エステルの気相酸化脱水素反応を検討している. 高い酸化力を有する P-Mo 系 Keggin 型 HPA である $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ は, 報告されている従来 $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$ 系複合酸化物よりも優れた酸化活性, 生成選択性を示すことを初めて見出している.

第6章では, 第1章から第5章を総括している.

これを要するに, 著者は, ヘテロポリ酸 (HPA) 触媒を用いた乳酸誘導体の変換反応を新に見出すとともに, HPA の酸触媒、酸化触媒性能に係る基礎的知見を与えており, バイオマス原料を利用した化学品合成のための触媒化学の構築に対し学術上, 実用上貢献するところ大なるものがある. よって著者は, 北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める.