

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	和田 江美子
論文題目	Catalytic reactions of organic compounds by titanium oxides and titanate nanotubes (酸化チタンおよびチタン酸ナノチューブを触媒とした有機化学反応)		
(論文内容の要旨)			
<p>固体触媒による有機反応プロセスは、反応後の触媒回収が容易であり再利用が可能であるため、環境負荷の低減にとても有効である。本論文は、工業的にも重要な3つの有機化学反応において、固体酸触媒のルイス酸点とブレンステッド酸点の協奏効果、ならびに光触媒反応と金属触媒との協奏効果という新たな方法論を提示しつつ、触媒の活性・選択性の向上を目指しながら、触媒の構造と活性の相関および反応機構を明らかにしようとしたものである。</p> <p>第1章では、環境負荷の低減を目指す上での固体酸触媒の重要性を述べ、これまでに創生された固体酸触媒材料とそれによって達成された有機合成の例を紹介した。触媒の形状が触媒性能に与える影響についても言及し、触媒設計においてナノ構造の利用を検討することの重要性を指摘した。一方、光触媒の特徴と有用性について解説し、酸化チタン光触媒による代表的な有機化学反応の例も紹介した。</p> <p>第2章では、ルイス酸により進行するFriedel-Craftsアルキル化反応におけるチタン酸ナノチューブの触媒活性を、結晶構造の近いチタン酸ナノシートの触媒活性と比較し、チューブ構造が酸性質に及ぼす影響を検討した。弱塩基性分子をプローブとした固体核磁気共鳴 (NMR) および赤外分光 (FT-IR) を用いて、チタン酸ナノチューブはチタン酸ナノシートよりも強度の強いブレンステッド酸点を持つことを示した。また、アンモニア分子を用いた計算化学をもちいて同様の結果を示した。チタン酸ナノチューブがチタン酸ナノシートよりも高い触媒活性を示すのは、前者がスクロール構造に由来した強酸点を持ち、かつ高い比表面積をもつことによると結論した。</p> <p>第3章では、水熱処理温度を制御することで、チタン酸ナノチューブとチタン酸ナノロッドを作り分けることに成功し、合成温度の上昇に伴ってFriedel-Craftsアルキル化反応における活性が向上することも見出した。本反応に活性を示す触媒にはブレンステッド酸点も存在することを分光学的に確認したのち、チタン酸ナノチューブのイオン交換サイトをナトリウム置換して脱水反応における活性評価を行い、この材料のイオン交換サイトがブレンステッド酸点として機能していることも明らかにした。第2章および第3章の結果から、ルイス酸反応である塩化ベンジルのアルキル化反応において、チタン酸ナノチューブの表面のブレンステッド酸点が関与する反応機構を提案した。</p> <p>第4章では、ニオブをチタン酸ナノチューブにドーピングすることで、Friedel-Craftsアルキル化反応における触媒活性の向上を試みた。試料はゾルゲル法で調製した複合酸</p>			

化物粒子に水熱処理を施すことによって得た。構造解析の結果から、チタン酸はニオブ添加率にかかわらずナノチューブ構造を形成していたが、添加したニオブ種はすべてがチタン酸ナノチューブにドーピングされたわけではないことが確認された。一方、ニオブ添加によって、Friedel-Craftsアルキル化反応だけではなく、ベンジルアルコールによる脱水的アルキル化反応における触媒活性も向上した。弱塩基分子をプローブとした固体NMRスペクトルからは、ニオブ添加試料において強酸点の増加が観察された。これは、一部のニオブがチタン酸ナノチューブの骨格内に取り込まれ強酸点の形成に寄与している可能性を示唆するものである。

第5章では、金属添加酸化チタン光触媒を用いたアセトニトリルによる炭化水素のシアノメチル化の高効率化と反応機構について検討した。ベンゼンのシアノメチル化反応でパラジウム添加酸化チタン光触媒が活性であるのは、酸化チタンの光触媒作用に加えてパラジウムが協奏的に金属作用を示しているためであることを、アルミナ担持パラジウム触媒を共存させるという手法により実証した。一方で、シクロヘキサンやシクロヘキサンのシアノメチル化反応は担持金属種にかかわらず反応が進行し、金属触媒作用による協奏効果は確認されなかった。しかし、いずれの反応も酸化チタンのみでは進行しないことから、添加金属種は光励起電子と正孔の再結合の抑制に貢献することが示された。以上の結果から、酸化チタン上のパラジウム微粒子は、ベンゼンのシアノメチル化反応において、励起電子と正孔の再結合抑制と金属触媒作用の二つの機能を果たしていると結論した。

第6章では、白金添加酸化チタン光触媒を用いてジオールからのラクトン類の生成に成功した。多くの光触媒反応においてアナターゼ酸化チタンが高活性であることが知られているが、ベンゼンジメタノールからのフタリド生成反応ではルチル酸化チタンの方が高選択的かつ高収率でフタリドを生成することを見出した。これは、ルチル酸化チタンが目的化合物の酸化反応を促進しないためであることを、実験的に示した。また、この光触媒は直鎖アルカンジオールやシクロヘキサンジオールからラクトン類を生成する反応も促進することを見出した。

第7章では、本論文を総括した。前半では、Friedel-Craftsアルキル化反応に対してチタン酸ナノチューブ触媒が有効であり、ブレンステッド酸点とルイス酸点の協奏的作用によって室温で反応を効率よく進行させるだけでなく、ニオブを添加するといっそう触媒活性が向上することを明らかにした。後半では、これまでには例のない化学反応や、固体触媒で進行させにくい反応を、金属添加酸化チタン光触媒によって進行させ得ることを示した。芳香環の直接シアノメチル化反応では、光触媒作用と金属触媒作用が共に必要であることを示し、光触媒と金属触媒を共用するという反応設計指針を提案した。また、光触媒を用いてジオールからラクトン類を生成することに初めて成功し、ルチル酸化チタンが高い活性を示すことを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

現行の化学プロセスの中には、多くのエネルギーと資源を消費し、無駄な廃棄物を出しながら目的生成物を生産しているものも少なくない。そこで、環境にやさしい化学反応プロセスを構築することは重要で、そのためには反応後の分離回収・再利用が容易である不均一系触媒（固体触媒）の中からそれぞれの反応系に適した触媒を選択し高効率化を目指すことが肝要である。また固体触媒材料には、よりありふれた元素を用いることが望ましい。本論文では、いくつかの有機化学反応に対して、チタン酸・チタン酸化物を中心とした触媒を適材適所に選り、その活性向上と反応機構の解明を通して、触媒設計の指針となる知見を見出している点で高く評価できる。

本論文の前半（第2章から第4章）では、Friedel-Craftsアルキル化反応に取り組んだ。本反応はルイス酸存在下で進行し、香料や医薬品などの生活用品の原料合成に利用されている反応であるが、均一系触媒から不均一系触媒への移行が望まれており、いくつもの固体酸触媒が報告されている。その中で、本論文ではナノチューブ構造を持つチタン酸化合物に着目し、この材料の構造と触媒活性の相関を明らかにした。第2章および第3章では、チタン酸ナノチューブが、ルイス酸反応である塩化ベンジルによるFriedel-Craftsアルキル化反応を室温でも高効率に進行させる理由を明らかにするために、様々なチタン酸化合物を合成し、触媒活性および酸性質の比較を行った結果を報告している。第2章では、結晶構造の近いチタン酸ナノシートとチタン酸ナノチューブを合成し、活性を比較したところ、後者が著しく高い活性を示すことを明らかにした。また、弱塩基性分子をプローブとした固体核磁気共鳴（NMR）および赤外分光（FT-IR）により、チタン酸ナノチューブには酸強度の高いブレンステッド酸点が存在することを明らかにした。このことから、スクロールによる構造ひずみが強酸点を形成し、かつ細孔を有し高表面積であることが高活性を発現した要因であると考察している。第3章では、チタン酸触媒の合成時の水熱処理温度を変えて形状の異なるチタン酸（粒子の凝集体、ナノチューブ、ナノロッド）を合成し、これらの触媒活性とピリジン吸着FT-IR測定による酸点の評価を行い、アルキル化反応をよく促進する試料には、やはり特異的にブレンステッド酸点が存在することを示した。以上の結果から、ルイス酸反応である塩化ベンジルのアルキル化反応において、チタン酸ナノチューブ上のブレンステッド酸点が協奏的に機能する反応機構を提案した。さらに第4章では、これらの結果を踏まえてニオブを添加することを発案し、強いブレンステッド酸点を付与することに成功し、触媒活性を向上させた。これらの成果は、固体酸触媒を用いた有機化学反応の設計において重要な知見である。

本論文の後半では、アセトニトリルによる炭化水素のシアノメチル化（第5章）と、ジオールからのラクトン類の生成反応（第6章）に取り組んだ。これら

の反応においては、金属添加酸化チタン光触媒の利用を選択した。酸化チタン光触媒は、価電子帯上端が深いポテンシャル位置にあり、紫外光照射によって生じる正孔の酸化力を使って有機反応を進行させることができる。第5章では、ベンゼン、シクロヘキサン、アセトニトリルによるシクロヘキセンのシアノメチル化反応に、金属添加酸化チタン光触媒が機能することを示した。ベンゼンとアセトニトリルの反応は、白金添加酸化チタン光触媒を用いても進行しないが、アルミナ担持パラジウム触媒を共存させることで本反応が進行するようになった。この実験は光触媒にパラジウム金属の共触媒作用が必要であることをより明白に証明したものであり、高く評価できる。これらの結果から、脂肪族炭化水素のシアノメチル化は光触媒的に生成するラジカル種間のラジカルカップリングであり、一方で、ベンゼンのシアノメチル化反応においては光触媒的に生成するシアノメチルラジカルと、パラジウム触媒により活性化された吸着ベンゼン分子との間の触媒反応が不可欠であることが明らかとなった。この発見も重要である。第6章では、白金添加酸化チタン光触媒を用いたジオールからのラクトン類の生成反応を検討した結果、ルチル酸化チタンがベンゼンジメタノールからのフタリド生成を高選択的に進行させることを発見した。脂肪族ジオールからのラクトンにおいても同様にアナターゼよりもルチルによって高収率で目的物が得られることを示した。いずれも光触媒による初めての反応系の提案として高く評価できる。

本研究で得られた成果は、温和な条件で目的の反応を進行させる触媒材料の高活性化と、光触媒による有機化学反応の設計指針を示したものである。これまで酸触媒としてあまり注目されてこなかった材料を酸触媒として高性能化し、かつ、光触媒反応における金属触媒の協奏効果という新たな触媒の可能性を示した。また、新規な反応系として光触媒的ラクトン生成反応を報告した。これらの成果は触媒化学の新たな世界を開拓した業績として高く評価できる。

したがって、本学位申請論文は、環境負荷の低減に貢献する触媒反応プロセスを創生するために新たな固体触媒の可能性を開拓したものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい化学のあり方を追求し、新たな機能を発現する能動的物質の開発・創成のための方法論に取り組む関連環境学専攻物質関連論講座にふさわしい内容を備えたものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月30日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、投稿論文が公表されるまでの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降