

Title	Study on Development of Metal Cation-Exchanged Montmorillonites as Solid Acid Catalysts for Environmentally-Benign Organic Syntheses
Author(s)	川端, 智則
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44707
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	川 端 智 則
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 18176 号
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Study on Development of Metal Cation-Exchanged Montmorillonites as Solid Acid Catalysts for Environmentally-Benign Organic Syntheses (環境調和型有機合成反応を指向した金属カチオン交換モンモリロナイトを用いる固体酸触媒の開発に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 金田 清臣 (副査) 教授 久保井亮一 教授 直田 健 教授 茶谷 直人 助教授 海老谷幸喜

論 文 内 容 の 要 旨

多様な骨格をもつ化合物を構築する炭素-炭素結合形成反応は、有機合成化学において重要な位置を占めており、酸触媒が頻繁に用いられている。従来、量論量近くの硫酸や塩化アルミニウム等が使用されてきたが、反応の原子利用効率が低く、中和の際に大量の塩を生成するため環境に負荷を与えている。そのため、回収が容易かつ、中性条件下で反応が行える固体酸触媒の開発が切望されてきた。本論文は、環境調和型の有機合成反応を指向し、層状粘土鉱物モンモリロナイト (mont) の特性に基づき、酸点構造を原子レベルで制御した新世代型の固体酸触媒の開発に関する研究を記述したものである。

初めに、mont の高いカチオン交換性を利用して、層間にチタンを固定化した Ti^{4+} -mont 触媒の調製・キャラクターリゼーション、およびその触媒作用について記述した。 Na^{+} -mont を $TiCl_4$ 水溶液で処理すると、層間にシリケート層に沿った鎖状の水酸化チタン種を形成し、高密度の強いプロトン酸点を発現させていることを X 線吸収法等の分光学的手法により明らかにした。また、 Ti^{4+} -mont が、芳香族化合物のアルキル化反応、カルボニル化合物のアセタール化・脱アセタール化反応、およびカルボン酸のエステル化反応に優れた固体酸触媒となることも示した。

さらに、mont 層間に導入したスカンジウムおよび銅が、単核アクア錯体種として固定化され、特異なルイス酸点として作用することを見出した。特に、 Sc^{3+} -mont は、水溶媒中で 1,3-ジカルボニル化合物の Michael 反応を極めて効率的に進行させる、水中で機能するユニークな不均一系ルイス酸触媒となる。また、 Cu^{2+} -mont を触媒に用いると、無溶媒条件下でのカルボニル化合物とアリルトリメチルシランの反応において、高収率でホモアリルシリルエーテルが得られた。

金属カチオン交換モンモリロナイト触媒では、極性溶媒中で容易に膨潤する柔軟な層状構造のため、層間の酸点が有効に利用でき、従来から固体酸として知られるゼオライト触媒では反応しない嵩高い基質分子を効率よく転換している。

以上、本研究では mont の特性に基づいて開発した、原子レベルの構造を明確にした層間金属カチオン種を酸点とする新世代型の固体触媒が、液体酸や均一系金属錯体を凌駕する触媒作用を示し、環境に調和した各種有機合成反応を可能とすることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究は、環境調和型の有機合成反応を指向し、層状粘土鉱物モンモリロナイトの特性に基づき、酸点構造を原子レベルで制御した新世代型の固体酸触媒の開発に関する研究を記述したものである。

本研究で開発した金属カチオン交換モンモリロナイト触媒では、金属カチオンの種類を選択すると、プロトン酸とルイス酸の作り分けが可能であり、その酸強度も制御できる。また、モンモリロナイト層間には、従来の方法では作り出せない鎖状金属水酸化物種や、通常安定には存在し得ない金属アクア錯体が形成することを XAFS 等の種々の分光学的手法を用いて明らかにした。特に、Ti イオンで交換して調製した Ti^{4+} -mont が、芳香族化合物のアルキル化反応、カルボニル化合物のアセタール化・脱アセタール化反応、およびカルボン酸のエステル化反応に優れたプロトン酸触媒となることを示した。また、マイケル反応をはじめとする種々の重要な炭素-炭素結合形成反応においては、 Sc^{3+} および Cu^{2+} 交換モンモリロナイトが、無溶媒条件下でルイス酸触媒として効率よく機能する。上記のいずれの有機合成反応においても、金属カチオンモンモリロナイトから反応液へ固定化金属は溶出せず、再使用可能な不均一系触媒となることを示した。さらに、金属カチオン交換モンモリロナイト触媒では、極性溶媒中で容易に膨潤する柔軟な層状構造のため、層間の酸点が有効に利用でき、従来より固体酸として知られるゼオライト触媒では反応しない嵩高い基質分子を効率よく転換できる特徴を明らかにした。

以上のように、本研究では金属カチオンモンモリロナイト触媒が、均一系触媒の活性を凌駕する触媒機能を発現し、環境に調和した各種有機合成反応を可能とすることを明らかにした。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。