

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	チタン種を担持したメソポーラスシリカの水中ルイス酸触媒作用に関する研究
Title(English)	Studies on Lewis Acid Catalysis of Titanium Deposited Mesoporous Silica in Water
著者(和文)	新宅泰
Author(English)	Hiroshi Shintaku
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9819号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:原 亨和,彌田 智一,鎌田 慶吾,神谷 利夫,北野 政明,馬場 俊秀
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9819号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	新宅 泰		指導教員 (主)： 原 亨和 Academic Advisor(main)
			指導教員 (副)： 神谷 利夫 Academic Advisor(sub)

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、Titanium Deposited Mesoporous Silica (TDMS)の合成と水中でのルイス酸触媒作用、さらにはその表面疎水処理による高機能化に関する全5章から構成されている。

第1章では、固体酸触媒の基礎理論・構造と、持続可能な化学工業の構築における回収・再利用の容易な固体酸触媒の重要性について述べた。特に、多くの炭素-炭素結合生成反応を促進する事から産業上重要であるルイス酸触媒に注目し、既存ルイス酸の大部分が水により容易に失活する事、また極性分子である水の特異な溶媒特性について示した。その後、本論文の目的である水中機能固体ルイス酸触媒の開発の重要性を明確に述べた。

第2章では、前周期遷移金属酸化物中の配位不飽和な金属サイトがルイス酸性を示すことに着目し、表面修飾法による TDMS の合成とその水溶媒中でのルイス酸触媒特性について検討した。Ti(OPr-*i*)<sub>4</sub> をアセチルアセトンと混合することで得られた錯体をチタン源に用いて、メソポーラスシリカ SBA-15 の表面を修飾することで TDMS を合成した。X線回折、UV吸収等の解析により、TDMS が高比表面積 (約 450 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) と直径 9 nm の規則的なメソ細孔を有する構造であること、ルイス酸点として機能すると考えられる 4 配位 Ti 種を有することを明らかにした。TDMS 表面の配位不飽和な Ti 種がルイス酸点として機能することは、塩基性プローブ分子であるトリメチルホスフィンオキシド及び一酸化炭素を用いて検討した。FT-IR 及び NMR 測定の結果、塩基性プローブ分子が吸着水の存在に関わらず TDMS のルイス酸点に配位していることが確認された。よって TDMS 上のルイス酸点は水中でも機能するものと考えられ、その水中機能性はルイス酸点に吸着した水分子と基質分子が容易に交換可能であるためと考察した。

ルイス酸触媒が高選択的に反応を進めることが知られている、ピルブアルデヒドの水中でのヒドリド移動による乳酸合成を試みたところ、TDMS はバルクの酸化チタンよりも高い乳酸収率(90%)を示した。乳酸合成反応における TDMS と酸化チタンの反応特性の違いについては、酸化チタン上に存在する副反応 (ピルブアルデヒドの縮重合) を促進する塩基点が、TDMS 上には存在しないために高い乳酸収率が達成されたと考察した。さらに、ベンズアルデヒドと 1-(トリメチルシロキシ)シクロヘキセンの向山アルドール反応を検討したところ、TDMS が界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)存在下で向山アルドール反応を収率 87%で進めること、また反応系への水の添加が効率的な反応の進行に不可欠であることを明らかにした。

第3章では、簡便なワンポット共縮合法による TDMS の合成方法の構築を目的に、共縮合 TDMS の合成とその触媒特性について検討した。両親媒性ブロック共重合体 P-123 をテンプレートに用いた Si(OMe)<sub>4</sub> と Ti(OPr-*i*)<sub>4</sub> の共縮合反応により、表面修飾法で合成した TDMS とほぼ同等の規則的細孔構造を有する共縮合法-TDMS を合成した。UV 吸収、X線回折、走査電子顕微鏡による構造解析の結果、共縮合法-TDMS 上には 4 配位 Ti だけでなくアナターゼ型酸化チタンの微結晶の生成が確認された。共縮合法-TDMS のルイス酸触媒特性についてピルブアルデヒドからの乳酸合成反応で検討したところ、共縮合法-TDMS は表面修飾法で調整した TDMS よりも低い乳酸選択率を示した。これは生成した酸化チタン微粒子上の塩基点によって副反応が促進されるためと考えられ、高い触媒性能を示す TDMS の合成には表面修飾法が適していると結論した。

第4章では、界面活性剤の添加を必要としない水中向山アルドール反応の開発を目的に、表面疎水化 TDMS の合成とその水中ルイス酸触媒特性について検討した。TDMS 表面を疎水化することにより、SDS 非存在下でも疎水性の基質が TDMS 表面のルイス酸点に効率よく接触することが期待される。シランカップリング剤処理により調整したプロピル、ドデシル、ベンジル、トリデカフルオロ基を有する表面修飾 TDMS は、TDMS 由来の規則的メソ細孔構造とルイス酸点を有していた。水蒸気吸着等温線測定および、ベンゼン-水 2 相系に対する試料の懸濁挙動から触媒の疎水性を検討したところ、各触媒の疎水性がトリデカフルオロ TDMS > ドデシル TDMS > プロピル TDMS = ベンジル TDMS > TDMS の順であることを見出した。界面活性剤非存在下での水中向山アルドール反応を検討したところ、生成物収率は触媒の疎水性と同等の序列となり、最も疎水的であったトリデカフルオロ TDMS は生成物収率 85%で反応を進めることを見出した。疎水性基質を用いる水中での固体ルイス酸触媒プロ

セスの構築には、触媒表面の疎水性官能基による修飾が有効であると結論した。

最後に第5章では、本研究を総括した。本研究の成果は、水中でのルイス酸反応や触媒化学などの学術分野において重要な知見であるだけでなく、環境低負荷かつ特異な溶媒特性を有する水を溶媒として用いるルイス酸触媒プロセスの設計や工業的応用に役立つことが期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名 : Student's Name	新宅 泰		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	原 亨和	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	神谷 利夫	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

In this thesis, I studied the the Lewis acid catalysis of titanium deposited mesoporous silicas (TDMS) in water and surfactant-free Mukaiyama-aldol condensation with hydrophobic TDMS.

In chapter 2, I described the synthesis and Lewis acid catalysis of TDMS in water. TDMS prepared by a simple post-grafting technique using  $Ti(OPr-i)_4$  has a large BET surface area (ca.  $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and ordered mesoporous structure. UV-Vis DRS and CO adsorption FT-IR revealed that isolated  $TiO_4$  tetrahedra on mesoporous silica can interact with CO even in the presence of water. Lewis acid centers on TDMS exhibit high catalytic performance for the hydride transfer of pyruvaldehyde to lactic acid and the Mukaiyama-aldol condensation of benzaldehyde with 1-trimethylsilyloxy-cyclohexene in water.

In chapter 3, I prepared TDMS by a co-condensation method and studied as water tolerant Lewis acid catalysts. The resulting TDMS samples with various Ti contents have ordered mesopores and high surface areas. However, titania nanoparticles were also formed for TDMS with high titanium content. While all TDMS samples synthesized by co-condensation method can catalyze hydride transfer reaction of pyruvaldehyde, TDMS with high Ti content show low lactic acid selectivity. This would be due to  $TiO_2$  nanoparticles that contain active sites for by-product formation. Post-grafting method is superior method to prepare TDMS catalyst with isolated titanium tetrahedral species.

In chapter 4, I prepared a new heterogeneous catalyst, hydrophobic  $TiO_4$ -deposited mesoporous silica for the efficient Mukaiyama-aldol condensation. The introduction of dodecyl- and tridecafluoro-groups onto TDMS gave rise to strong hydrophobicity for the material. For tridecafluoro-TDMS, the product yield reached 85%, even without SDS, which is comparable to that for bare TDMS and  $Sc(OTf)_3$  with SDS. The high catalytic performance of hydrophobic TDMS can be attributed to both inherent Lewis acidity of  $TiO_4$  tetrahedra workable in water and a highly hydrophobic organic layer that facilitates access of the reactant.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).