

平成 19 年 2 月 28 日

氏名 小笠原 義之



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	おがさわら よしゆき	生年月日
	小笠原 義之	
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 水野研究室	
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷7丁目3番1号	
申請時点での 学年	博士課程1年	
研究題目	Sn-W 複酸化物による不均一系酸触媒反応	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 水野哲孝 教授	

## I 研究の成果 (1000 字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

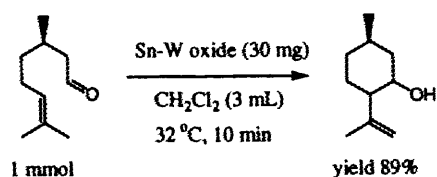
異性化、脱水、C-C 結合形成などの酸触媒反応は工業的にも学術的にも広く用いられている。固体酸触媒は反応溶液との分離回収が容易で再使用も可能であり、 $H_2SO_4$ 、 $AlCl_3$ などの均一系の酸を用いるプロセスに代わる環境に優しい触媒として開発が進められている。本研究では共沈法により Sn-W 複酸化物を調製し、Sn-W 複酸化物が種々の酸触媒反応に活性を示すことが明らかとなった。

**[Sn-W 複酸化物の調製]**  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (2.47 g, 7.5 mmol)をイオン交換水 15 mL に溶解し、さらに  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  (5.26 g, 15 mmol)を加え 1 時間攪拌した。イオン交換水 60 mL を加えると徐々に白濁し、そのまま 24 時間攪拌した。生成した白色沈殿をろ過、洗浄、乾燥し、得られた白色固体をめのう乳鉢で粉碎して白色粉末を得た。その白色粉末を空气中、400-1000°Cの所定の温度で 3 時間焼成して Sn-W 複酸化物を調製した。

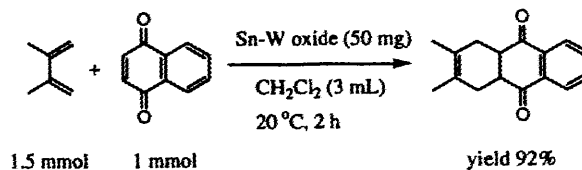
**[Sn-W 複酸化物のキャラクタリゼーション]** Sn-W 複酸化物について窒素吸着等温線、 $NH_3$ -TPD、吸着ピリジンの IR を測定し、BET 表面積、酸量、酸点の種類(Brønsted 酸点、Lewis 酸点)を求めた。800°Cで焼成した Sn-W 複酸化物の表面積は  $66 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸量は  $0.12 \text{ mmol/g}$ 、Brønsted 酸点、Lewis 酸点の割合は 75:25 となった。Sn-W 複酸化物の表面積は焼成温度の上昇とともに低下するが、 $SnO_2$ と比較して高表面積を保持しており、W との複合化により構造が安定化することが明らかとなった。

**[酸触媒反応]** 400°Cから 1000°Cまでの種々の温度で焼成した Sn-W 複酸化物を用いてシトロネールの環化反応を行った。焼成温度の上昇とともに活性は向上し、800°Cで焼成した Sn-W 複酸化物が最も高い活性を示した。800°Cで焼成した Sn-W 複酸化物を用いた場合、10 分で 89%の収率で生成物を得た(Scheme 1)。この結果は従来報告されているゼオライトなどの固体触媒の例と比較して優れているものであった。この Sn-W 複酸化物はろ過によって容易に反応溶液と分離でき、再使用も可能であった。また、反応途中で触媒を除去した反応溶液では反応が停止したことから、Sn-W 複酸化物が不均一系で作用していることが明らかとなった。

また、Diels-Alder 反応(Scheme 2)、カルボニル化合物のシアノシリル化反応に対しても活性を示し、800°Cで焼成した Sn-W 複酸化物が Lewis 酸としても触媒作用を示すことが明らかとなった。



Scheme 1. Carbonyl-ene reaction of (+)-citronellal.



Scheme 2. Diels-Alder reaction by Sn-W oxide.

氏 名 小笠原 義之

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む。)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

著者 K. Yamaguchi, T. Imago, Y. Ogasawara, J. Kasai, M. Kotani, N. Mizuno,

題名 "An Immobilized Organocatalyst for Cyanosilylation and Epoxidation"

掲載誌 Advanced Synthesis and Catalysis

年月 2006年8月

巻号 Vol. 348, issues 12-13

頁 1516

申請者の役割 用いた触媒のキャラクタリゼーション(IR, TPD)

氏 名 小笠原 義之

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文  
(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

氏名 小笠原義之、山口和也、水野哲孝

題名 "Tin-Tungsten Mixed Oxides as Heterogeneous Acid Catalysts for C-C Bond Formation Reactions"

学会名 4<sup>th</sup> COE 21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry: Frontier of Human-Friendly Materials and Processes for Sustainable Society

場所 東京、東京大学弥生講堂

年月 2006年10月