

学位論文

非積層化モンモリロナイトに包含された
スズ及びチタン水酸化物／酸化物ナノ粒子から成る
新規多孔性粘土触媒の開発

(Development of Novel Porous Clay Catalysts
Composed of Delaminated Montmorillonite-embedded
Tin or Titanium Hydroxide/Oxide Nanoparticles)

平成 27 年 12 月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

化学専攻

竹平 悟市

目次

Abstract	6
記号・略号一覧	8
1 章 序論	
1.1 多孔体開発における層状粘土鉱物モンモリロナイトの有用性	11
1.2 金属イオン交換モンモリロナイト及びピラードクレイの固体酸触媒としての利用に関する先行研究	15
1.3 多価金属イオン交換モンモリロナイトの構造に対する従来の認識	19
1.4 水酸化スズ含有モンモリロナイトの構造特異性	20
1.5 水酸化スズ含有モンモリロナイトの酸触媒活性	25
1.6 多価金属イオン交換モンモリロナイトにおける金属(水)酸化物の形成とアルミノシリケートの積層構造	29
1.7 ピラードクレイにおける金属(水)酸化物の形成とアルミノシリケートの積層構造	31
1.8 本研究の目的	32
2 章 水酸化スズ含有モンモリロナイトを触媒とする嵩高いケトンの向山アルドール反応	
2.1 ケトンの向山アルドール反応におけるこれまでの報告, 及び修士課程で示された従来の M-Mont 及び均一系酸触媒に対する Sn-Mont の高い触媒活性	34
2.2 ケトンを受容体とする反応の進行しにくさに対する計算化学的説明	37
2.3 ケトンエノラートの求核剤としての有用性	39
2.4 ベンゾフェノンの不活性さの計算化学的説明と誘導体による反応性向上	40
2.5 計算化学的に推測されたエステルエノラートによる反応性向上	41
2.6 エステルエノラートを求核剤とする反応の広い基質適用性	42
2.7 ケトンの向山アルドール反応を触媒する Sn-Mont の固体酸触媒作用	45
2.8 本章の結論	47
2.9 実験項	47
- 試薬及び装置	47

- M-Mont の調製 (M = Sn, Ti, Al, H)	49
- 触媒反応の一般的手順	49
- Sn-Mont の再利用性試験	50
- 基質の合成方法	50
- スペクトルデータ	52

3 章 多価金属イオン交換モンモリロナイト及び Sn-Mont の構造形成機構とその決定因子

3.1 我々が提案した Sn-Mont の構造形成機構に則った M-Mont 構造形成機構	58
3.2 カードハウス構造内における金属種の濃縮及び析出を支配する相互作用	60
3.3 濃縮及び析出の効果の評価において用いられる金属イオンの加水分解平衡定数及び金属(水)酸化物の溶解平衡定数に関する先行研究	62
3.4 アルミノシリケート層との相互作用の強さにおける Sn^{4+} イオンを頭とする金属イオンの序列	66
3.5 金属水酸化物との相互作用の強さにおける Sn^{4+} イオンを頭とする金属イオンの序列	69
3.6 金属水酸化物ナノ粒子の形成を促進させる因子	72
3.7 本章の結論	73

4 章 水酸化チタン含有モンモリロナイトの開発：調製法の考案

4.1 アルミノシリケート層がデラミネートした構造を得るためのスズに替わる金属元素の選択	74
4.2 塩基の添加によるカードハウス構造内への金属種の取り込みの促進に対する仮説	75
4.3 先行研究で提唱されているチタンピラードクレイのイオン交換による構造形成機構との相違点	77
4.4 本章の結論	79

5 章 水酸化チタン含有モンモリロナイトの開発：調製、構造解析及び条件検討

5.1 水酸化チタン含有モンモリロナイトのチタンピラードクレイに対する構造における新規性	80
- 調製及び解析法の指針	80
- 元素分析によるチタン及びナトリウム含有量の定量	81
- 熱重量分析による水酸化チタンの有無の判別	82
- XRD による分析	83
- 透過型電子顕微鏡による観察	85
- N_2 吸着	93

-	Ti(OH) _x -Mont の Ti-PILC にはないデラミネート構造	95
5.2	塩基添加量の最適化	95
5.3	塩基の検討	97
5.4	塩化チタン使用量の検討	97
5.5	モンモリロナイトの添加方法の検討	100
5.6	構造の熱安定性と加熱処理に伴うチタニアナノ粒子の変化	100
5.7	本章の結論	104
5.8	実験項	104
-	試薬及び装置	104
-	Ti(OH) _x -Mont の調製	105
-	対照試料の調製	106
-	Ti 含有量の定量	106
-	湿潤した粘土試料の XRD 測定	107
-	Ti(OH) _x -Mont 及び水酸化チタンの加熱処理	108
6 章	水酸化チタン含有モンモリロナイトの酸触媒作用	
6.1	水酸化チタン含有モンモリロナイトのチタンピラードクレイに対する酸触媒作用における新規性	109
6.2	調製時の塩基添加量による酸触媒活性の変化	111
6.3	酸触媒活性の耐熱性	112
6.4	水酸化チタン含有モンモリロナイトの酸量の定量	113
6.5	ピリジン吸着 IR による水酸化チタン含有モンモリロナイトの酸性質特定	114
6.6	Ti(OH) _x -Mont を触媒とする向山アルドール反応の反応機構	117
6.7	本章の結論	119
6.8	実験項	119
-	試薬及び装置	119
-	Ti(OH) _x -Mont の調製	120
-	対照試料の調製	121
-	触媒反応の一般的手順	121
-	Ti(OH) _x -Mont の再利用性試験	122
-	基質の合成方法	122
-	トリエチルアミンによる被毒実験	122
7 章	酸化チタン含有モンモリロナイトを触媒とするアルコールによるケイ素エノラートのアルキル化反応	
7.1	水酸化スズ含有モンモリロナイトを触媒とするアルコールの脱水によるカルボカチオンの発生	123
7.2	反応条件の検討	125
7.3	アルコールの TAS エーテルを出発とする反応系の検討による反	129

応経路の考察	
7.4 粘土触媒の活性比較	131
7.5 本章の結論	132
7.6 実験項	132
- 試薬及び装置	132
- 粘土触媒の調製	133
- 触媒反応の一般的手順	134
- 基質の合成方法	134
 8 章 結論	
8.1 本研究の総括	136
8.2 今後の展望	137
 参考文献	139
 謝辞	144

Abstract

天然に産出する層状粘土鉱物モンモリロナイトは多孔性触媒の材料として用いられている。モンモリロナイトの構造は、平行に積層したアニオン性のアルミノシリケート層と、層間の金属カチオンから成る。層間の金属カチオンは単核あるいは多核の金属 (M) イオンで交換可能であり、特に多価イオン交換モンモリロナイト (M-Mont) 及びピラードクレイ (M-PILC) は固体酸触媒として種々の有機反応を促進する。従来の M-Mont 及び M-PILC がアルミノシリケート層の積層構造を有していたのに対し、我々が開発した水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) では、モンモリロナイトを塩化スズ(IV)水溶液で処理し洗浄及び乾燥するだけで、水酸化スズナノ粒子が析出しアルミノシリケート層が非積層化 (デラミネーション) し、それにより高い比表面積と細孔容積、並びに優れた酸触媒作用を示すことが分かっている。本論文は、デラミネーション構造を有するアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物/酸化物ナノ粒子から成る多孔性粘土触媒の開発及びその触媒作用の解明について述べる。

第 1 章では、序論として多孔性酸触媒としての M-Mont 及び M-PILC、並びに我々が開発してきた Sn-Mont についての研究背景を述べ、本論文での中心項目を挙げる。

第 2 章では、Sn-Mont を触媒とする嵩高いケトンの向山アルドール反応に関する検討を述べる。Sn-Mont の存在下、種々の嵩高く求電子性の低いケトンは、ケトン及びエステル由来のケイ素エノラートの求核付加により、酸性条件で加水分解しやすいシリル化アルドール生成物を与えた。

第 3 章では、Sn-Mont 及び M-Mont の構造形成機構及び構造を支配する因子に関する考察を述べる。スズでのみ完全にデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る構造が得られるのは、金属イオンとアルミノシリケート層及び金属水酸化物との間の相互作用が強く、多量の Sn^{4+} イオンがアルミノシリケート層に引き付けられてサイズの大きな水酸化スズナノ粒子として析出するためである。

第 4 章では、Sn-Mont のような完全にデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る粘土多孔体を、スズ以外の金属元素でもつくるための調製法について述べる。チタンを用いた新規な粘土多孔体を「水酸化スズ含有モンモリロナイト ($\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$)」と呼ぶこととする。

第 5 章では、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の調製及び構造解析について述べる。 Ti-Mont 調製において塩基を加えることにより、Sn-Mont より高い比表面積及び大きな細孔容積を有し、(水)酸化チタン自身よりも構造の耐熱性があり、従来の Ti-Mont 及び Ti-PILC とは異なる完全にデラミネートしたアルミノシリケート層から成る $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を調製することに成功した。

第 6 章では、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ が示す酸触媒作用を述べる。 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ は従来の Ti-Mont 及び Ti-PILC 、さらに Sn-Mont よりも高効率的にケトンの向山アルドール反応を促進するのみならず、Sn-Mont とは異なり 400–500 °C もの高温でも強い酸性質を維持できる。

第 7 章では、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を 400 °C で加熱処理して得られる酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{TiO}_x\text{-Mont}$) を触媒とする、アルコールによるケイ素エノラートのアルキル化反応について述べる。 $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ は 120 °C の高温でも高い酸触媒活性を示した。

第 8 章では、本研究の総括及び今後の展望について述べる。

Abstract

Montmorillonite, a naturally-occurring lamellar clay, is utilized as a material for porous catalysts. Montmorillonite is composed of stacked anionic aluminosilicate layers holding metal cations between the interlamellar spaces. The intercalated cations are exchangeable by mononuclear or polynuclear multivalent metal (M) cations to afford ion-exchanged montmorillonite (M-Mont) or pillared clay (M-PILC), which shows solid acid catalysis for various organic reactions. Conventional M-Mont and M-PILC has the stacked aluminosilicate layers, although we have originally developed tin hydroxide-embedded montmorillonite (Sn-Mont). During the preparation of Sn-Mont, tin hydroxide nanoparticles are precipitated and aluminosilicate layers are delaminated by simple treatment with aq. tin chloride (IV) as well as washing and drying. It is demonstrated that Sn-Mont has a high specific surface area and pore volume and shows excellent acid catalysis. This thesis describes the development of porous clay catalysts composed of delaminated aluminosilicate layer-embedded metal hydroxide/oxide nanoparticles, and the elucidation of their catalytic performance.

As the introduction, chapter 1 describes the background of M-Mont and M-PILC as well as our original Sn-Mont as the porous acid catalysts and points out the issues discussed in this thesis.

Chapter 2 describes the Sn-Mont-catalyzed Mukaiyama aldol reactions of congested ketones. In the presence of Sn-Mont, various congested and less-electrophilic ketones afforded the corresponding moisture-sensitive silylated aldol products by nucleophilic additions of silicon enolates derived from ketone or esters.

Chapter 3 describes the factors determining the structures and their formation mechanisms of Sn-Mont and M-Monts. Completely delaminated aluminosilicate layers holding metal hydroxide nanoparticles are afforded only in the case of tin because the interactions of metal ions with the aluminosilicate layer and metal hydroxides are so strong that Sn^{4+} ions tend to be attracted to the aluminosilicate layers to precipitate large sized tin hydroxide nanoparticles.

Chapter 4 describes how to prepare a porous clay material composed of completely delaminated aluminosilicate layers-embedded metal hydroxide nanoparticles in a similar way to Sn-Mont using a metal element other than tin. A novel porous clay material including titanium is called "titanium hydroxide-embedded montmorillonite ($\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$)."

Chapter 5 describes the preparation and structural analysis of $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$. $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ was successfully prepared by the addition of base during the preparation of Ti-Mont, and was composed of completely delaminated aluminosilicate layers different from the conventional Ti-Mont and Ti-PILC. It was revealed that the clay has higher specific surface area and larger pore volume than Sn-Mont as well as more thermal stability structure than titanium (hydr)oxides.

Chapter 6 describes the acid catalysis of $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$. $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ promotes the Mukaiyama aldol reaction of ketone more effectively than Sn-Mont as well as the conventional Ti-Mont and Ti-PILC. Different from Sn-Mont, $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ shows strong acidity even at high temperatures of 400–500 °C.

Chapter 7 describes the alkylation reaction of a silicon enolates with an alcohols catalyzed by titanium oxide-embedded montmorillonite ($\text{TiO}_x\text{-Mont}$) which is prepared by thermal treatment of $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ at 400 °C. It showed high acid catalysis even at a high temperature of 120 °C.

Chapter 8 describes the conclusion and future prospects of this study.

記号・略号一覧

A	アナターゼ相
$[A]$	化学種 A のモル濃度
Abs	吸光度
(aq)	水溶液状態，水和状態，水相
a.u.	任意の単位
a_X	化学種 X の活量
B	半値全幅
CEC	カチオン交換容量
C_M	元素 M のモル濃度
D	結晶子サイズ
d_{00l}	$00l$ 面間隔
DBU	1,8-ジアザビシクロ[5.3.0]ウンデカ-7-エン
Eq.	数式
eq	当量（単位）
EXAFS	拡張 X 線吸収端微細構造
F	式量
g_A	化学種 A のイオン強度
GC	ガスクロマトグラフィー
h	時間（単位）
hkl	Miller 指数
ICP-AES	誘導結合プラズマ原子発光分光法
IR	赤外分光法
J	スピン結合定数
K	平衡定数；Scherrer 定数
K_{coord}	加水分解された金属イオン $M(\text{OH})_{z-1}^+$ がアルミノシリケート層表面の Mont-OH サイトと錯形成する場合の平衡定数
K_{Mont}	Mont-OH における水和した金属イオンの錯形成平衡定数
K_{oligo}	加水分解された単核の金属イオン $M(\text{OH})_{z-1}^+$ が多核化し金属(水)酸化物結晶として析出する場合の平衡定数
$k_{\text{Si/Ti}}$	理想的なイオン交換が行われたと仮定した場合における粘土試料の Si 及び CEC1 当量分の Ti の Si/Ti モル比
K_{sp}	固体の溶解度積
$K_{\text{sx,y}}$	固体の水酸化物状態にある金属原子がプロトンにより溶解し， x 個の金属原子と y 個の OH^- イオンからなる複核化学種として水溶液中に溶存するようになる場合の溶解平衡定数（イオン強度からの寄与を加味する）

K_w	水の自己プロトリス定数
$K_{x,y}$	z 価の金属イオン x 個が y 個の水分子により加水分解されて x 核の化学種 $M_x(OH)_y^{(xz-y)+}$ として溶存するようになる場合の加水分解平衡定数 (イオン強度からの寄与を加味する)
M	金属元素 ; モル濃度 (単位)
m	飽和溶液 100 g 中に溶解している溶質の質量
min	分 (単位)
M-Mont	金属 (M) イオン交換モンモリロナイト
Mont	モンモリロナイト
Mont-OH	アルミノシリケート層表面 OH 基サイト
N	規定度 (単位)
n	自然数 ; モンモリロナイトの組成式あたりに含有される水分子の数
NMR	核磁気共鳴分光法
p	圧力
PILC	ピラードクレイ
Q	水晶
$Q_{sx,y}$	固体の水酸化物状態にある金属原子がプロトンにより溶解し, x 個の金属原子と y 個の OH^- イオンからなる複核化学種として水溶液中に溶存するようになる場合の溶解平衡定数 (イオン強度からの寄与を加味しない)
$Q_{x,y}$	z 価の金属イオン x 個が y 個の水分子により加水分解されて x 核の化学種 $M_x(OH)_y^{(xz-y)+}$ として溶存するようになる場合の加水分解平衡定数 (イオン強度からの寄与を加味しない)
R	ルチル相
R	相関係数 ; 気体定数
Ref.	参考文献
r_p	細孔径
RT	室温
(s)	固体状態, 固相
S_{BET}	BET 比表面積
Sn-Mont	水酸化スズ含有モンモリロナイト
S_X	溶質 X のモル溶解度
T	温度 ; 加熱処理温度
TAS	トリアルキルシリル基
TBDMS	<i>tert</i> -ブチルジメチルシリル基
TEM	透過型電子顕微鏡
Temp.	温度
TG	熱重量分析
THF	テトラヒドロフラン
$Ti(OH)_x$ -Mont	水酸化チタン含有モンモリロナイト

$\text{TiO}_x\text{-Mont}$	酸化チタン含有モンモリロナイト
TMS	トリメチルシリル基；テトラメチルシラン
TLC	薄層クロマトグラフィー
V_t	全細孔容積
(X)	$\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ 調製における Ti^{4+} に対する塩基添加量（当量）
x	複核金属水酸化物化学種を構成する核（金属原子）の数
XRD	X 線回折
y	(複核)金属水酸化物化学種を構成する OH^- 配位子の数
z	金属元素（イオン）の価数
δ	化学シフト
ΔG	反応の Gibbs 自由エネルギー変化
ΔG^\ddagger	反応の活性化エネルギー
ΔG_{coord}	加水分解された金属イオン $\text{M}(\text{OH})_{z-1}^+$ がアルミノシリケート層表面の Mont-OH サイトと錯形成する反応の Gibbs 自由エネルギー変化
ΔG_{oligo}	加水分解された単核の金属イオン $\text{M}(\text{OH})_{z-1}^+$ が多核化し金属(水)酸化物結晶として析出する反応の Gibbs 自由エネルギー変化
θ	角度
λ	波長
ρ	飽和溶液の密度
ϕ	直径

第1章 序論

1.1 多孔体開発における層状粘土鉱物モンモリロナイトの有用性

多孔体とは、構造内部に細孔を有する固体のことである。細孔はその径 d によりミクロ孔 ($d < 2 \text{ nm}$) 及びメソ孔 ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$)、マクロ孔 ($d > 50 \text{ nm}$) に分類され、それぞれが主に分布している多孔体を区別して、ミクロ多孔体、メソ多孔体、等と呼称する。多孔体には、食品等の乾燥剤として用いられるマクロ多孔体のシリカゲルをはじめ、均一なメソ孔が規則的に配列したメソポーラスシリカ、天然あるいは合成的に得られるミクロ多孔体のゼオライト、及び金属イオンと有機配位子から成る無限な骨格である多孔性配位ポリマー (PCP、金属-有機物フレームワーク (MOF) とも) などが知られている。多孔体が有する細孔は、大きさの制限された内部空間であるというだけでなく、表面という原子配列及び電荷分布がバルクな相と異なることで高いエネルギー状態にある部位に囲まれていることにより、バルクな相とは物理的および化学的状态が異なる空間となっている。そのため、例えばバルク相にある分子の濃度が表面付近で高まる現象、すなわち吸着や、表面に吸着した反応分子の化学結合が活性化されることによる化学反応の速度及び選択性の制御、言い換えると触媒作用が起こる。したがって、多孔体には分子の吸蔵機能及び触媒作用が期待される。

多孔体を触媒に用いる場合、細孔構造は反応の進行や選択性に大きく影響する。例えば、細孔径が反応物及び生成物分子に対して十分大きいと、嵩高い反応物でも細孔内に拡散して触媒活性点に達することができたり、分子が細孔内で拡散しやすくなることで反応速度が向上したり、嵩高い遷移状態を経ることができたりする場合がある。このような細孔構造を評価するための尺度として、比表面積及び細孔容積が用いられる。比表面積とは窒素などのプローブ分子を用いて測定された単位質量あたりの表面の面積のことであり、細孔容積とは単位質量あたりの細孔の体積のことである。どちらの値も吸着等温線から算出される。吸着等温線とは、一定温度での気体の平衡吸着量を気体の平衡圧力の関数として表した曲線のことであり、吸着等温線の形状は細孔構造と深く関わっている。例えば、孔の入り口は狭いが内部の空間は広い (インクボトル型) 細孔を持つ多孔体の場合、細孔内で毛管凝縮した気体分子はあるしきい値の圧力にならないと脱離しないため、吸着と脱離等温線が一致しなくなる。すなわち、ヒステリシスが現れる。

多孔体触媒のために有効な触媒材料として粘土鉱物 (clay mineral, Table 1-1) がある^[1]。「粘土」とは、(1) 粘着性を有し、(2) 微細な粒子の集合体であり、(3) 主としてケイ素、アルミニウム、鉄、マグネシウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属、水分よりなる化学成分を有している天然物のことを指す^[2]。粘土

という語は土中の微生物由来の有機物も含む土壌成分を意味する．その主体となる構造物である粘土鉱物は天然に産出するユビキタスな無機物である．ほとんどの場合粘土鉱物は層状のケイ酸塩（粘土層）であり，帯電していないものもあるが多くのはその表面が負に帯電している．そのため，粘土層から成る細孔を有する多孔体は触媒作用を示しうる．実際に，粘土鉱物は石油の流動接触分解（FCC）のために初めて利用された固体酸触媒であった^[3]．

Table 1-1. The examples of clay minerals.^[4]

Group or identical name	Composition formula
Talc（滑石）	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Pyrophyllite（葉蠟石）	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Mica（雲母）	
Phlogopite（金雲母）	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Muscovite（白雲母）	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$
Brittle mica（脆雲母）	
Margarite（真珠雲母）	$\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Illite	$\text{K}_{1-x}\text{Al}_2(\text{Si}_{3+x}\text{Al}_{1-x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2^{\text{a}}$
Chlorite（緑泥石）	
Clinochlore	$(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Smectite	
Saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}_{1/2})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$
Hectorite	$(\text{Mg}_{3-y}\text{Li}_y)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2 \cdot (\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}_{1/2})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$
Montmorillonite	$(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}_{1/2})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$
Beidellite	$(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}_{1/2})_{x+y} \cdot n\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$
Nontronite	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}_{1/2})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$
Vermiculite（蛭石）	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al})_{2-3}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}_{1/2})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}^{\text{d}}$
Serpentine（蛇紋石）	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Allophane	indefinite composition (amorphous)

^a $x \sim 0.25$. ^b x or $y = 0.2-0.6$. ^c $x+y = 0.2-0.6$. ^d $y = 0.6-0.9$.

触媒として利用されている粘土鉱物にはカオリナイト，サポナイト，ノントロナイト，雲母などがある^[5]．これらのうち特に広く開発されている粘土鉱物はモンモリロナイト（montmorillonite）である．モンモリロナイトは古くから吸着能，触媒能の高さが知られている．例えば，羊毛から油脂を取り除くために使われた「フラー土」や，日本で発見された「酸性白土」の主成分はモンモリロナイトである．また，酸性白土は酸処理により性能を向上させた「活性白土」としても用いられる^[4]．現在では酸処理されたモンモリロナイトである **K10**，**KSF**，**Filtrol** が市販されている．モンモリロナイトは，酸処理された形態及び後述のイオン交換された形態で，Friedel-Crafts アルキル化及びアシル化反応，炭化

水素の骨格異性化反応，クラッキング，アルドール反応，Michael 付加反応，Diels-Alder 反応，アセタール化反応など，多岐にわたる酸触媒反応に対して良好な触媒活性を示すことが報告されている^[3,6]。

層状粘土鉱物モンモリロナイトは，後述の膨潤性を有するスメクタイトの一種ベントナイトの主成分である．その構造は八面体アルミナ層の上下を四面体シリカ層が挟んだ 2 : 1 型構造をとる厚さ 9.6 Å のアルミノシリケート層の積層である．四面体シリカ層と八面体アルミナ層は剥離することなく，1 組の 2 : 1 構造で 1 枚のアルミノシリケート層として扱われる．この積層構造により，X 線回折（XRD）パターンにおいてアルミノシリケート層に平行な a 軸及び b 軸方向の繰り返し構造に由来する $hk0$ 反射と別に，アルミノシリケート層に垂直な c 軸方向の繰り返し構造，すなわち積層に由来する $00l$ 反射が観測される（Figure 1-1）．そのアルミノシリケート層において，八面体アルミナの Al^{3+} （3 価カチオン）が Mg^{2+} ， Fe^{2+} 等の 2 価カチオンに同形置換することで生じる負電荷を補うために，交換性カチオン（exchangeable cation）がアルミノシリケート層間に存在している^[7]．モンモリロナイトに水を作用させると，この交換性カチオンが水分子を強く引き付けるため，アルミノシリケート層間の距離は拡大する．この現象を膨潤（swelling）という．水中に分散させた場合は交換性カチオンが水和されアルミノシリケート層との間の静電引力が弱められるため，アルミノシリケート層は積層が崩れ，負に帯電した面と，対照的に正に帯電した稜を接するだけの edge-to-face 構造になる．この様態をカードハウス構造（card-house structure）という（Figure 1-2）。

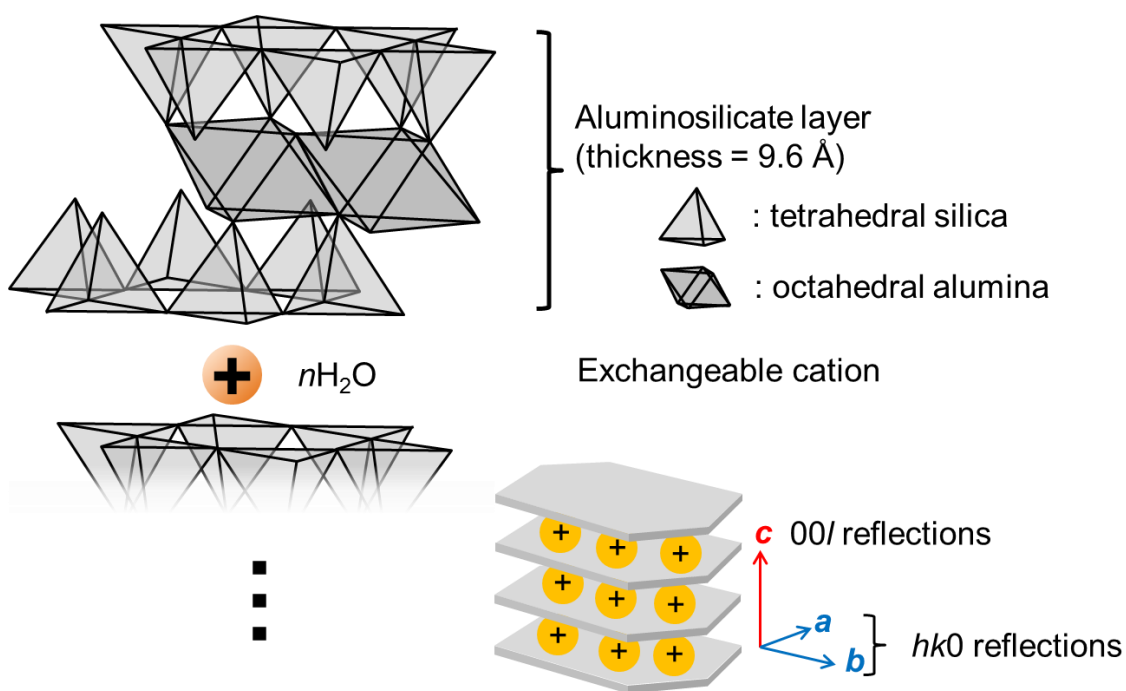


Figure 1-1. The structure of montmorillonite.

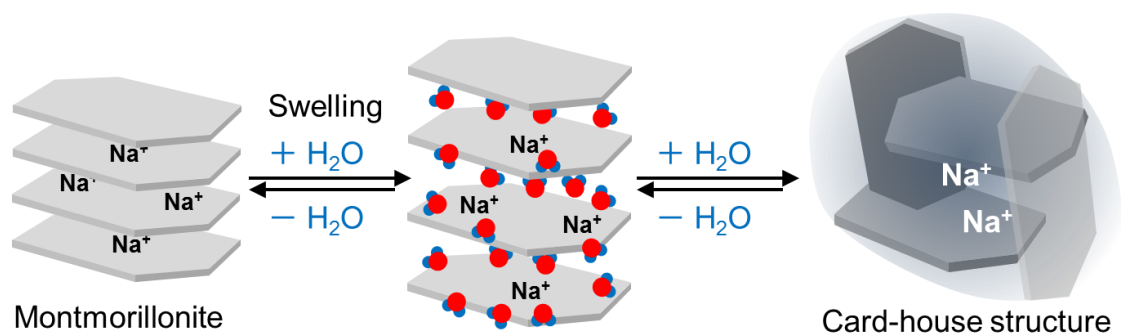


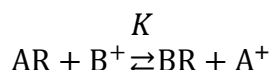
Figure 1-2. Swelling process and card-house structure of montmorillonite.

ここでモンモリロナイトが形成する構造を示すために本論文で用いる語をまとめる．先述のように「カードハウス構造」という語は，モンモリロナイトが水中で形成する，アルミノシリケート層が面と稜とを接して組み上がった様態を指す．これに対し「積層構造」及び「デラミネート構造」という語は，モンモリロナイトが水中で分散している時ではなく乾燥している時に形成している様態を指す．カードハウス構造にあるアルミノシリケート層が周囲の水分子を奪われるに従って，面の間の距離が縮まると負電荷間の静電斥力が働くことで複数の層が平行な向きに揃う．この様態を「積層構造」と呼ぶ．その一方で，カードハウス構造にあるアルミノシリケート層が周囲の水分子を奪われても，例えばカードハウス構造内の空間にサイズの大きなナノ粒子が存在することで面の間の距離が縮まらず，負電荷間の静電斥力が働かない代わりに面と稜とを接して組み上がったまま乾燥する．この様態を「デラミネート構造」と呼ぶ．また，Na-Mont など乾燥状態で積層構造にある粘土が，カードハウス構造の形成を経て，乾燥状態でデラミネート構造にある粘土に変化することを「デラミネーション（非積層化）」または「デラミネートする」と表現する．乾燥状態の粘土の構造は X 線回折で解析できる．積層構造である場合，平板状のアルミノシリケート層に垂直な c 軸方向の繰り返しに由来する $00l$ 反射が観測される (Figure 1-1)．その反対にデラミネート構造である場合， c 軸方向の繰り返しが存在しないため $00l$ 反射が観測されない．したがって，X 線回折において $00l$ 反射の有無により積層構造かデラミネート構造かを判別できる．後述する 1.4 節及び第 5 章ではこの原理により粘土の構造を評価している．

モンモリロナイトのアルミノシリケート層は負に帯電しているため，層間の交換性カチオンを他のカチオン種に交換したものは触媒作用のある細孔を有する多孔体となる可能性がある．以降の節で，金属イオン交換モンモリロナイト及びピラードクレイについて，先行研究及び我々のこれまでの報告，修士課程で得られた知見について説明する．

1.2 金属イオン交換モンモリロナイト及びピラードクレイの固体酸触媒としての利用に関する先行研究

自然界では、モンモリロナイトの交換性カチオンは地中に多く含まれる Na^+ や K^+ などのアルカリ金属イオン、または Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などのアルカリ土類金属イオンである。交換性カチオンはアルミノシリケート層の負電荷を補償する分だけ存在するため、その量はアルミノシリケート層の持つ負電荷、すなわち八面体アルミナの Al^{3+} のうち、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等に同形置換されている量に等しい。母体のモンモリロナイトが保持（交換）しうるカチオンの量をカチオン交換容量（cation-exchange capacity, CEC）といい、その単位を meq g^{-1} で表す。この交換性カチオンは他の金属イオン、アルキルアンモニウムイオン等の有機カチオンに交換可能である。イオン交換とは、一般的に、ある種の物質（イオン交換体）が塩類の水溶液に接触するとき、その物質中のイオンを溶液に出し、溶液中のイオンを中に取り込む現象をいう^[4]。カチオン A^+ で飽和したカチオン交換体（AR で表す）の場合、溶液中のカチオン B^+ の一部はカチオン交換体に捕捉され、その結果溶液中に A^+ が出てきて平衡に達する（Eq. 1-1）。



$$K = \frac{[\text{A}^+]}{[\text{B}^+]}$$

Eq. 1-1

ただし、 K はイオン交換平衡定数、 $[\text{X}]$ は化学種 X のモル濃度である。ゼオライトの場合、対アニオンであるイオン交換体 R^- にカチオン B^+ が引き付けられ、 R^- の細孔内に B^+ が濃縮される。ただし、どれほどカチオン A^+ を溶液中に放出させても溶液中のカチオン B^+ は原料のゼオライトのカチオン交換容量までしか導入されないことが明らかになっている。例えば、ナトリウム型モルデナイト JRC-Z-M15(1)（触媒学会提供ゼオライト）をアンモニウムイオンで交換する場合、ナトリウムイオンに対しアンモニウムイオンを多量に加えても、ナトリウムイオンの個数以上のアンモニウムイオンは導入されない。さらに、すべてのナトリウムイオンをアンモニウムイオンに置換するためには、イオン交換操作の繰り返し回数が重要であり、塩の種類（ NH_4NO_3 か NH_4Cl ）を変えても影響がないと報告されている^[8]。

交換性カチオンを金属イオン M^{2+} に交換したモンモリロナイトを金属イオン交換モンモリロナイト（metal ion-exchanged montmorillonite）と呼び、以下 M-Mont と表記する。一部の M-Mont は固体酸性を示す。水和した金属イオンは、均一系の水溶液中に存在している時よりもアルミノシリケート層間に存在するときの

方がより酸性であることが示されており^[9], 層間金属イオンが周囲の水和水を強く引き付けてプロトンを解離させることで Brønsted 酸性が発現する (Figure 1-3).

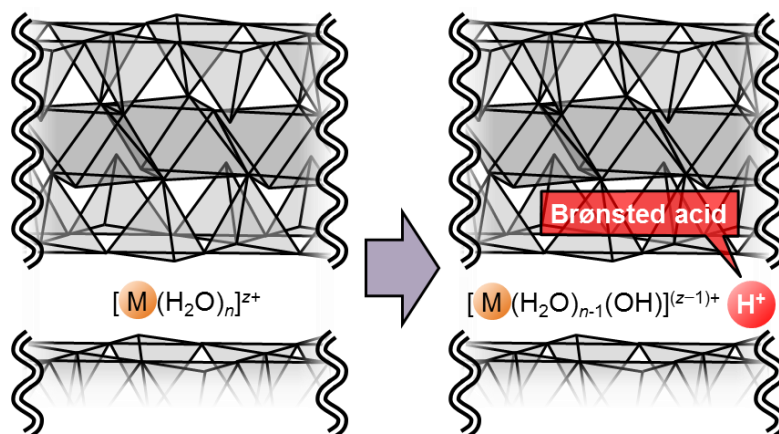
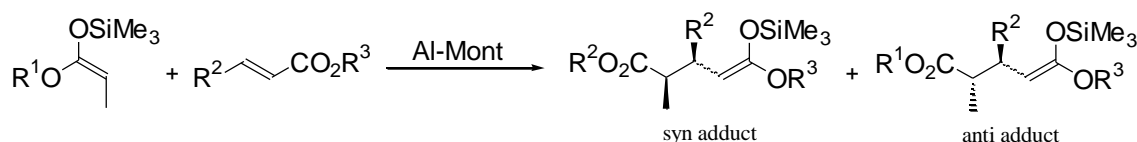


Figure 1-3. The Brønsted acidity of metal ion-exchanged montmorillonite.

イオン交換モンモリロナイトが用いられる酸触媒反応は, アルキルエーテル合成反応, 水和反応, 脱水反応, Friedel-Crafts アルキル化及びアシル化反応, Diels-Alder 反応など多岐に渡る^[10,11]. 例えば, Ballantine らは Al-Mont がカルボン酸のアルケンへの直接付加によるエステル生成を効率よく触媒することを見出した^[12].

Al-Mont は α,β -不飽和カルボニル化合物とのケイ素エノラートの Michael 付加反応も触媒する^[13]. この反応では, ケイ素エノラートが α,β -不飽和エステルに求核付加して C-C 結合を生成する (Scheme 1-1). 受容体は α -または β -一置換

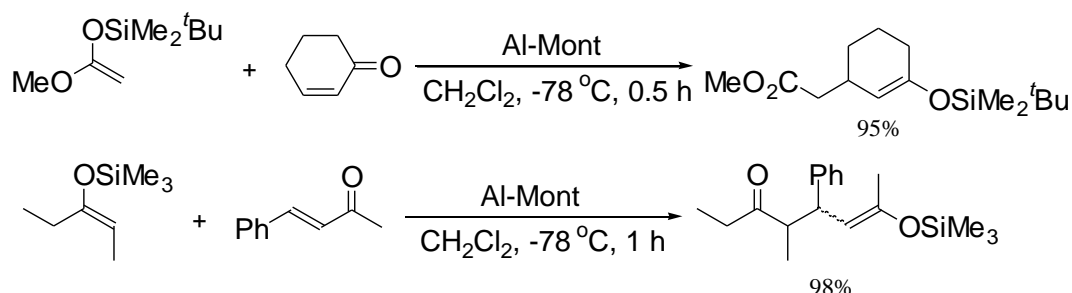


Scheme 1-1. The Michael addition reaction of silicon enolates with α,β -unsaturated esters.^[13]

Table 1-2. The Michael addition reaction of silicon enolates with α,β -unsaturated esters catalyzed by Al-Mont.^[13]

R ¹	R ²	R ³	Temp /°C	Time /h	Yield /% ^a	Syn : Anti
Me	Me	Me	-78	0.5	84	27:73
<i>i</i> Pr	Me	<i>i</i> Pr	-60	0.5	90	55:45
Me	Ph	Me	-50	0.5	91	61:39
Me	CH ₃ CH=CH	Me	-50	0.5	96	39:61
Et	EtO ₂ C	Et	-78	0.5	85	42:58

^aNucleophile (1 mmol), acceptor (1 mmol), Al-Mont (0.2 g), CH₂Cl₂ (4 mL).

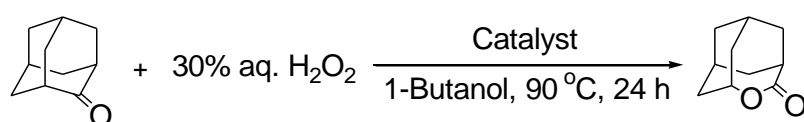


Scheme 1-2. The Michael addition reaction of silicon enolates with α,β -unsaturated ketones.^[13]

アクリル酸エステルのみならず α,β -及び β,β -二置換アクリル酸エステルであっても反応が進行した (Table 1-2). ケイ素エノラートによる α,β -不飽和ケトンとの Michael 反応でも Al-Mont 触媒による進行が認められた (Scheme 1-2).

シクロヘキサノン, ベンズアルデヒド, さらに酸に弱い 2-フランカルボキシアルデヒドのメタノールによるアセタール化は Ce-Mont で基質選択的に触媒される^[14]. この反応では, これらのカルボニル化合物が Lewis 酸性な Ce^{3+} イオンにより活性化され, 対応するアセタールへ定量的に変換される. この反応での M-Mont の触媒活性は $\text{Ce}^{3+} > \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zr}^{4+} \gg \text{Zn}^{2+}, \text{Na}^+, \text{H}^+$ -Mont の順に高い. カルボニル化合物のアセタール化は他にアセトフェノン, ベンゾフェノンでも報告されている^[15].

Sn^{2+} でイオン交換したスズイオン交換モンモリロナイト (Sn^{2+} -Mont) は, 環状ケトンの過酸化水素による Baeyer-Villiger 酸化を触媒する^[16]. 触媒原料の SnCl_2 やモンモリロナイト, 及び塩酸処理したモンモリロナイトでは反応せず,



Scheme 1-3. The Baeyer-Villiger oxidation of 2-adamantanone.^[16]

Table 1-3. The Baeyer-Villiger oxidation of 2-adamantanone.^[16]

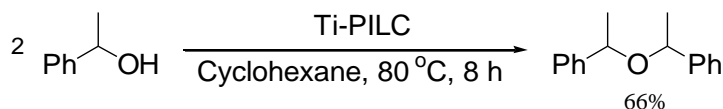
Catalyst	Conversion /% ^{a,b}
SnCl_2	0
Montmorillonite	0
Montmorillonite (treated with HCl)	0
Sn^{2+} -Mont	30
Sn^{2+} -Mont (prepared with HCl)	100

^a2-adamantanone (0.1 mmol), 30% H_2O_2 (2.0 eq), catalyst (3 mg), 1-butanol (3 mL), 90 °C, 24 h. ^bDetermined by GC/MS.

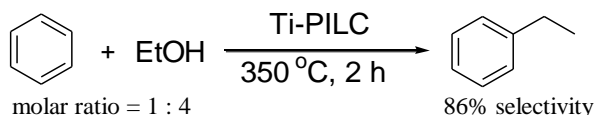
Sn^{2+} -Mont 存在下で初めて反応が進行するようになる。また、イオン交換時に塩酸を加えて Sn^{2+} -Mont を調製すると活性が大きく向上する (Table 1-3)。この報告では、塩酸処理なしでは SnCl_2 が加水分解して水に不溶な水酸化物となることで原料のモンモリロナイトを速やかにイオン交換できなかったためであると解釈している。

金属イオン交換モンモリロナイトでは M^{2+} でイオン交換するのに対し、交換性カチオンを嵩高い多核金属イオン (ポリオキソカチオン、例えば $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 等) でイオン交換し、さらに加熱処理したモンモリロナイトをピラードクレイ (pillared clay, PILC) と呼ぶ^[17]。インターカレートしたポリオキソカチオンは粘土の層間距離を広め、加熱により酸化物クラスター、すなわち「ピラー」を形成する。熱に安定な酸化物のピラーはアルミノシリケート層の間を架橋することで離れたままに保ち、構造の崩壊を防ぐ。その結果として、分子サイズの 2 次元多孔性ネットワークが形成される。ピラードクレイが有する酸点の種類及び量、強度は交換するポリオキソカチオンや調製条件など複数の因子によって左右される。もっともよく報告されているのは Al-PILC であり、これまでに Friedel-Crafts アルキル化^[18]、グルコースの脱水^[19]、エステル化^[20]、クメンのクラッキング^[21]等の酸触媒反応を促進することが報告されている。

Ti-PILC の場合、インターカレートしているのは TiO_2 のピラーである^[22,23]。Ti-PILC の酸性質は Johnson 法によるアミンの滴定^[23]及びアンモニア昇温脱離法^[24,25]、ピリジン吸着赤外 (IR) 分光^[24,26]によって評価されており、Brønsted 酸点及び Lewis 酸点を有するとされている。また、Ti-PILC を触媒とする 1-フェニルエタノールの 3-オキサ-2,4-ジフェニルペンタンへの脱水 (Scheme 1-4)^[25]及びペンタン-1-オールの脱水^[26]、クメンのクラッキング/脱水素^[26]、エタノールとベンゼンによる Friedel-Crafts アルキル化反応 (Scheme 1-5)^[27]が報告されているが、Ti-PILC を酸触媒とする有機反応はこれら以外にはほとんど報告されていないのが現状である。



Scheme 1-4. Dehydration of 1-phenylethanol to 3-oxa-2,4-diphenylpentane.^[25]



Scheme 1-5. The Friedel-Crafts alkylation of benzene with ethanol.^[27]

1.3 多価金属イオン交換モンモリロナイトの構造に対する従来の認識

粘土鉱物から成る多孔体の開発において、M-Mont の構造及び特性の解明は必須である。これまでに、アルカリ／アルカリ土類金属イオン交換モンモリロナイトの構造及び膨潤による層間距離の拡大に関する研究が、粉末 X 線回折 (XRD) を主力として、数十年にわたり続けられてきた^[28]。従来、M-Mont は単核の M^{2+} イオンが層間にインターカレートしたアルミノシリケート層の積層構造であると認識されてきた。しかしながら、金田らのグループ、そして独立して我々のグループにより、多価金属イオン交換モンモリロナイトの構造が詳細に解析された。我々のグループによる報告は後の節で説明する。興味深いことに、金田らは Ti-Mont 及び Fe-Mont の XRD 及び拡張 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) に基づき、積層したアルミノシリケート層間に M-O-M 単位からなる鎖状のカチオン種がインターカレートしていると報告した^[29]。この Ti-Mont はカルボニル化合物のアセタール化反応やアセタールの脱保護反応、カルボン酸のエステル化反応等の酸触媒反応を効率良く進行させることも明らかにされた^[30]。

さらに金田らは Sc-Mont^[31] 及び Cu-Mont^[32], V-Mont^[33] の構造も検討し、M-Mont の構造は (1) 鎖状多核構造 ($M = \text{Ti, Fe, V}$), (2) ジオキソ単核錯体 ($M = \text{V}$), (3) アクア単核錯体 ($M = \text{Sc, Cu}$), (4) プロトン型 ($M = \text{H}$), の 4 種類に大別できるとした (Figure 1-4)^[34]。

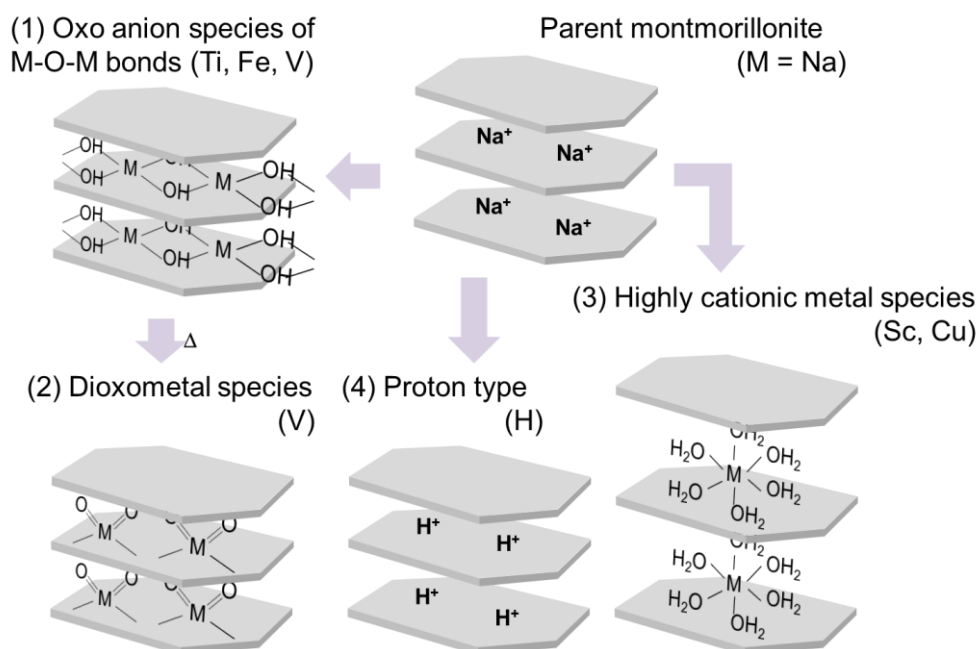


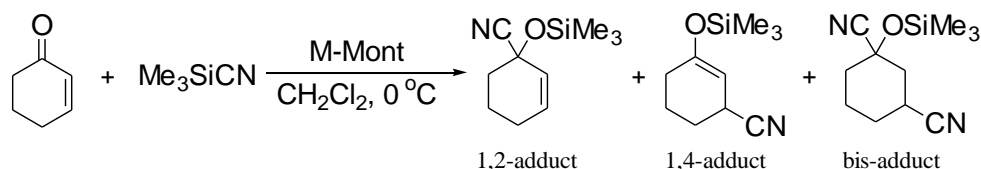
Figure 1-4. Heterogenization of metal complexes using montmorillonites.^[34]

1.4 水酸化スズ含有モンモリロナイトの構造特異性

尾中らは、 Sn^{4+} 水溶液によるイオン交換処理で得られる Sn-Mont が高い酸触媒活性を持つことを、前述の Sn^{2+} -Mont の報告以前の 1990 年代から示してきた。最初の報告は α,β -不飽和ケトンのトリメチルシリルシアニドによるシアノシリル化 (Scheme 1-6, Table 1-4) ^[35]である。その次の 1993 年の報告では 1-デカノールのシリル化において、Sn-Mont は Fe-, Al-, Cu-, Zn-, Ni-Mont よりも高活性であるとともに、これらの M-Mont よりも比表面積が格段に高いことが示された (Scheme 1-7, Table 1-5) ^[36]。

近年になり、我々は Sn-Mont の構造を詳細に解析した。その結果我々は、Sn-Mont が後述する種々の反応に高い酸触媒活性を示すとともに、Sn-Mont の構造は従来 M-Mont で想定されてきた積層構造を持たず、デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた水酸化スズナノ粒子からなる構造であることを明らかにしてきた^[37]。本節では、Sn-Mont の構造解析に関するこれまでの我々の報告を説明する。

Sn-Mont を構成する Sn 種の状態には、(1) 分散した単核の Sn^{4+} イオン、(2) 鎖状多核構造の(水)酸化スズ(IV)、(3) 平行に積層したアルミノシリケート層間にインターカレートした酸化スズ(IV)ナノ粒子、(4) デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた水酸化スズナノ粒子、の 4 通りが想定できた。

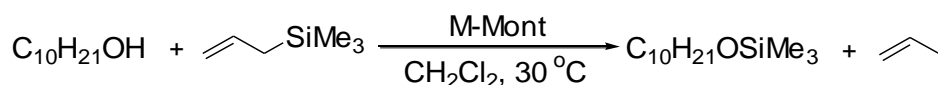


Scheme 1-6. Cyanosilylation of cyclohex-2-enone.^[35]

Table 1-4. Cyanosilylation of cyclohex-2-enone catalyzed by M-Monts.^[35]

M-Mont	Time /h	Yield /% ^a		
		1,2-adduct + 1,4-adduct	(1,2-adduct : 1,4-adduct)	bis-adduct
Ni-Mont	0.3	86	(61 : 39)	3
Al-Mont	0.4	78	(8 : 92)	8
Fe-Mont	0.4	84	(8 : 92)	5
Sn-Mont	0.2	73	(1 : 99)	16

^aCyclohex-2-enone (1 mmol), Me_3SiCN (1.6 mmol), CH_2Cl_2 (3 mL), 0 °C.



Scheme 1-7. Silylation of 1-decanol.^[36]

Table 1-5. Silylation of 1-decanol catalyzed by M-Monts.^[36]

M-Mont	Surface area /m ² g ⁻¹	Completion time /min ^a
Sn-Mont	280	10
Fe-Mont	26	35
Al-Mont	26	50
H-Mont	27	70
Cu-Mont	39	100
Zn-Mont	41	360
Ni-Mont	19	380

^a1-Decanol (1 mmol), allyltrimethylsilane (2 mmol), CH₂Cl₂ (5 mL), 30 °C.

誘導結合プラズマ原子発光分光法（ICP-AES）より，Sn-Mont は原料である Na-Mont に由来する Na を含まず，カチオン交換容量の 14 倍もの Sn を含んでいることが分かった．四つの Na⁺と一つの Sn⁴⁺が置換するという当量関係を大きく超過して Sn が導入されていることより，前述の想定モデル (1) は否定された．

Sn-Mont の ¹¹⁹Sn マジックアングルスピンニング核磁気共鳴（MAS-NMR）スペクトル（Figure 1-5）におけるメインピークの化学シフトは，原料の SnCl₄・5H₂O と明らかに異なり，むしろ SnO₂ 結晶のそれと一致した．よって，Sn-Mont 中の Sn は SnCl₄・5H₂O よりも水酸化スズ(IV)に近い化学的環境にあることが分かった．

また，Sn-Mont の粉末 X 線回折（XRD）パターン（Figure 1-6）には *hk0* 反射が存在した．最低角側にも Na-Mont の 001 反射に対応するピークが存在したが，その強度は小さく，それより高角側には 00*l* 反射は存在しなかった．よって，アルミノシリケート層そのものは破壊されていないもののアルミノシリケート層

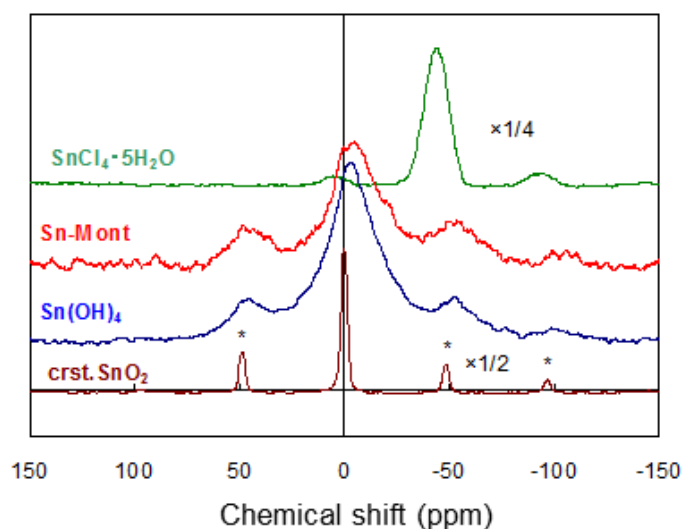


Figure 1-5. ¹¹⁹Sn-MAS-NMR of Sn species in (a) crystalline SnO₂, (b) Sn(OH)₄, (c) Sn-Mont, and (d) SnCl₄・5H₂O.^[37]

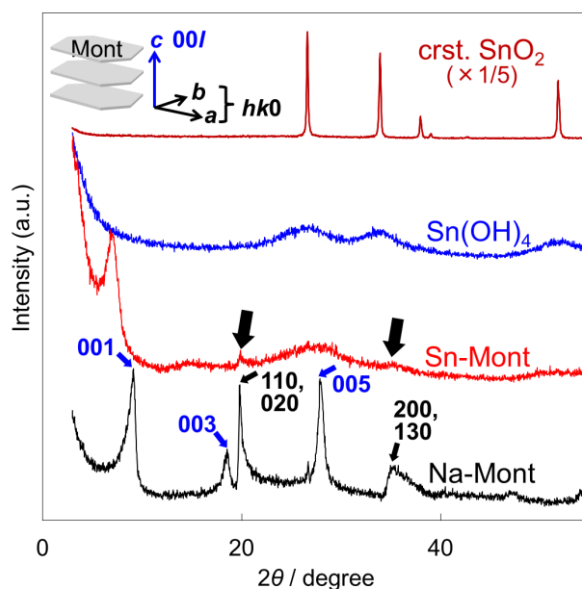


Figure 1-6. XRD patterns of Na-Mont, Sn-Mont, Sn(OH)_4 , and crystalline SnO_2 . The arrows indicate $hk0$ reflections derived from aluminosilicate layers.^[37]

の積層は崩れていることが分かった。それに加えて、結晶子径がナノメートルサイズの水酸化スズ(IV)に帰属できる幅広なピークも観測された。

透過型電子顕微鏡 (TEM) では散在した直径 3 nm 以下のナノ粒子が観測された (Figure 1-7)。その格子定数は、XRD において幅広なピークを与えた微粒子の大きさと一致した。ゆえに、このナノ粒子は水酸化スズナノ粒子に由来するものであると推定された。

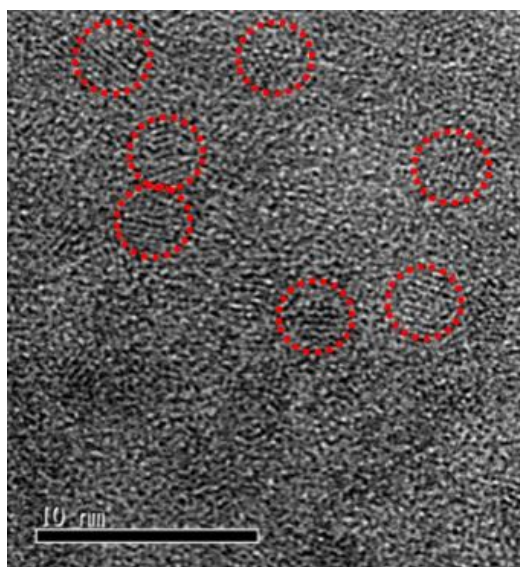


Figure 1-7. TEM image of Sn-Mont. The small lattices with less than 3 nm in diameter are circled.^[37]

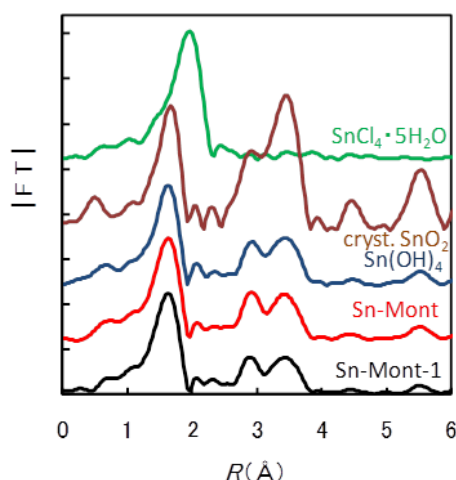


Figure 1-8. Fourier transforms of Sn-K edge EXAFS of Sn-Mont, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, crystalline SnO_2 , and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.^[37]

Sn-Mont は熱重量分析 (TG) において, Na-Mont では見られないピークが 230, 300, 390 °C に観測された. 250–500 °C にわたる比較的大きく幅広なピークを示す $\text{Sn}(\text{OH})_4$ との比較より, Sn-Mont が示した三つのピークは $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の脱水縮合によるものと推測された.

Sn-Mont の Sn K 端拡張 X 線吸収端微細構造 (EXAFS) パターンの Fourier 変換によると, 1.6 Å に第一近接 (Sn–O), 2.9 及び 3.4 Å に第二近接 (Sn–O–Sn) を持つことが分かった (Figure 1-8). 第二近接のピークは結晶性 SnO_2 のものより $\text{Sn}(\text{OH})_4$ のそれに近かった. よって, Sn-Mont は結晶性 SnO_2 または SnCl_4 よりむしろ $\text{Sn}(\text{OH})_4$ に似た化学種を含んでいることが確かめられた. さらに, イオン交換処理における Sn の使用量を 20 分の 1 にすることで意図的に Sn 含有量を低下させた試料 (Sn-Mont-1) でも第二近接のピークの位置に変化がなかった. ゆえに, Sn-Mont の Sn 種は単核 Sn^{4+} イオンや鎖状多核構造の(水)酸化スズ(IV)ではなく, 水酸化スズ(IV)ナノ粒子であると考えられる.

Sn-Mont は, ほぼ非多孔性である Na-Mont の 10 倍も大きな比表面積を有することが窒素吸着測定により明らかとなった (Figure 1-9). $\text{Sn}(\text{OH})_4$ は比較的大きな比表面積を持つが, 細孔容積は Sn-Mont より小さかった. また, Sn-Mont の吸着等温線の形状より, Sn-Mont のミクロ孔及びメソ孔はその大きな表面積に寄与している一方で, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ はミクロ孔しか持たないことが示された. 細孔構造に関するこの明瞭な相違は, Sn-Mont が Na-Mont と $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の混合物ではないことを支持する. それに加えて, Sn-Mont の吸着等温線の形状から, Sn-Mont の細孔はインクボトル型であることが示された.

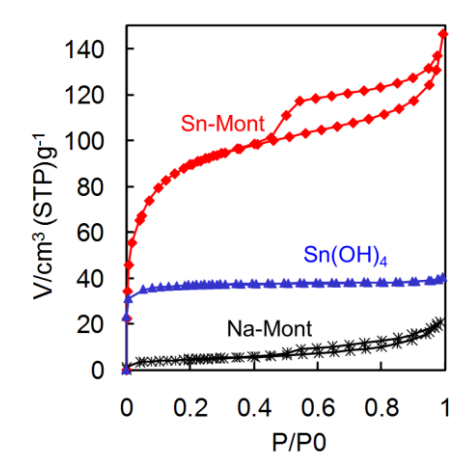


Figure 1-9. Nitrogen sorption isotherms of (a) Sn-Mont, (b) Sn(OH)_4 , (c) Na-Mont.^[37]

これらの結果より，Sn-Mont の構造として (1) と (2) のモデルが否定され，(4) の「デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた水酸化スズナノ粒子」構造が最も適切なモデルであると結論付けられた。

Sn-Mont の構造形成機構は以下の通りであると推測された (Figure 1-10)．原料の Na-Mont が水溶媒中に分散されると，アルミノシリケート層を積層させていた層間 Na^+ イオンとの静電引力は多量の水和水によって弱められるため，アルミノシリケート層はカードハウス構造をとる．ここで水溶液中の Sn^{4+} イオンはアニオン性のアルミノシリケート層の負電荷に引き寄せられ，カードハウス構造内の空間に濃縮される．この時，カードハウス構造内は高濃度の SnCl_4 水溶液が担持された状態であり，バルクの SnCl_4 水溶液よりもずっと Sn^{4+} 濃度が高まっ

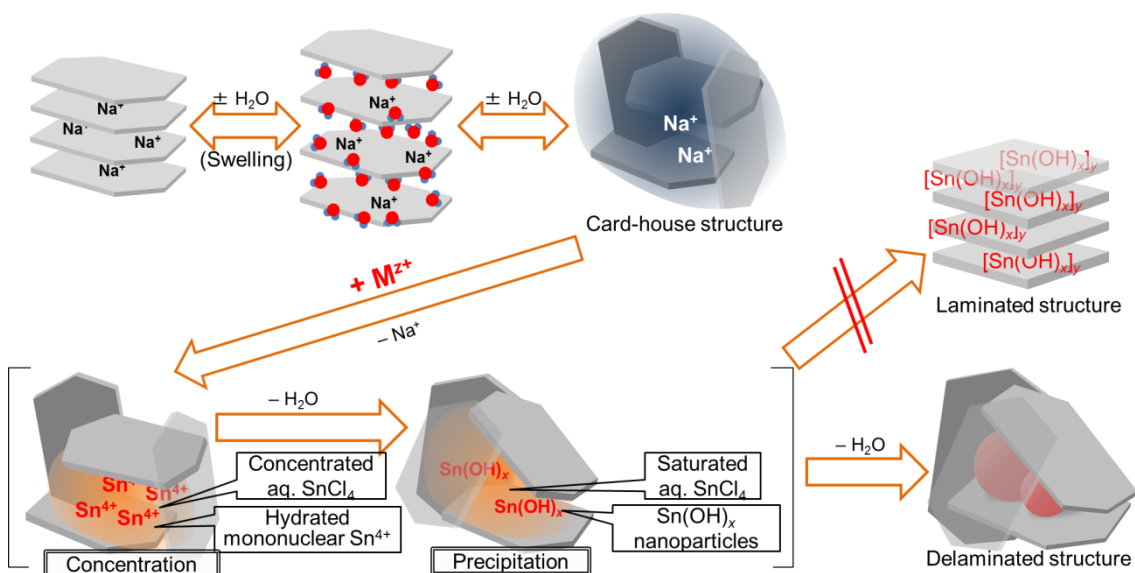


Figure 1-10. Concentration and precipitation mechanisms for the formation of Sn(OH)_4 nanoparticles between the aluminosilicate layers and the resulting pore structures of Sn-Mont.^[37]

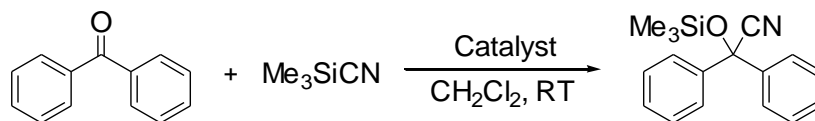
ている．そのため高濃度の Sn^{4+} は加水分解を経て多核化し，水酸化スズ(IV)として析出する．析出した分 Sn^{4+} の濃度が低下するので，それを補うためさらに Sn^{4+} がカードハウス構造内へ導入され，さらなる析出と濃縮を繰り返していく．ここで，水及びメタノールによる繰り返しの洗浄と乾燥により Sn^{4+} の加水分解及び $\text{Sn}(\text{OH})_4$ からの脱水が促進され，ナノメートルサイズの水酸化スズ(IV)粒子が形成されていく．ある程度の大きさにまで成長した水酸化スズ(IV)ナノ粒子は，アルミノシリケート層の平面どうしを引き離すため，アルミノシリケート層が再び平行に積層することは困難になる．これは，小さな単核の Na^+ を持つ Na-Mont では乾燥状態に戻る際に，アルミノシリケート層の平面どうしが負電荷同士の静電反発を起こす距離にまで近づけるため，元の平行に積層した構造へ戻るのとは対照的である．したがって，Sn-Mont の構造形成機構ではカードハウス構造内における金属イオンの濃縮及び析出の組み合わせが重要である．

以上より，Sn-Mont はデラミネートしたアルミノシリケート層と水酸化スズナノ粒子から成る多孔体であり，水酸化スズナノ粒子の間にミクロ孔が，アルミノシリケート層と水酸化スズナノ粒子の間にメソ孔が形成されることで非常に高い比表面積及び細孔容積を有することが明らかとなった．Sn-Mont の構造は単純なイオン交換操作で得られるものであり，既存のピラードクレイや(水)酸化スズ-モンモリロナイト複合体とは全く異なるものである．

1.5 水酸化スズ含有モンモリロナイトの酸触媒活性

本節では，Sn-Mont の酸触媒作用に関する研究において我々が近年報告した成果について述べる．Sn-Mont について初めて報告した 1990 年代と異なり，現在では前述した構造特異性を酸触媒作用と関連させて議論している．

まず，嵩高いケトンの Me_3SiCN によるシアノシリル化 (Scheme 1-8) が報告された^[38]．基質がベンゾフェノンの場合では，Fe-及び Ti-Mont がそれぞれ 95% 及び 92% の収率を与えるために 30 分を要するのに対し，Sn-Mont はその 5 分の 1 である 6 分間だけで 99% という高収率を与えた (Table 1-6)．また，Sn-Mont の構成要素であるアルミノシリケート層のみ (Na-Mont) 及びバルクな SnO_2 ，バルクな $\text{Sn}(\text{OH})_4$ では反応はほぼ進行しなかった．よって，このシアノシリル化において Sn-Mont が示した酸触媒作用は，構成要素それぞれが持つ性質の単純な足し合わせによるものではなく，複合体となることで初めて現れるといえる．この反応はメソポーラスシリカに Lewis 酸性な Sn 原子を含有させた Sn-MCM-41 ではほとんど促進されなかったため，Sn-Mont の触媒作用は Sn-MCM-41 のそれとは別の働きであることも分かった．この Sn-Mont の特異な酸触媒作用により，ベンゾフェノンのみならず，9-フルオレノンや 2-ナフトフェノンなどのより嵩高いケトンの定量的なシアノシリル化が進行した．さらに，嵩高いシアノシリル

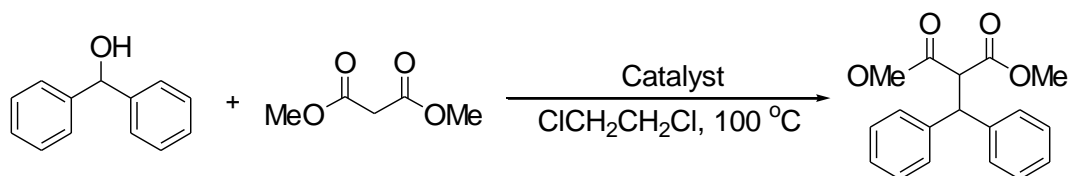


Scheme 1-8. Cyanosilylation of benzophenone with Me₃SiCN.^[38]

Table 1-6. Cyanosilylation of benzophenone with Me₃SiCN using different catalysts.^[38]

Catalyst	Time /min	Yield /% ^a
No catalyst	30	0
Na-Mont	30	< 0.5
Sn-Mont	6	99
Ti-Mont	30	92
Fe-Mont	30	95
SnO ₂	30	< 0.5
Sn(OH) ₄	30	< 0.5
Sn-MCM-41	30	< 0.5
Al-MCM-41	90	< 1

^aBenzophenone (1 mmol), Me₃SiCN (1.2 mmol), CH₂Cl₂ (2 mL), catalyst (10 mg), RT.



Scheme 1-9. α-Benzylation of dimethyl malonate with benzhydrol.^[41]

Table 1-7. Comparison of different catalysts for α-benzylation of dimethyl malonate with benzhydrol.^[41]

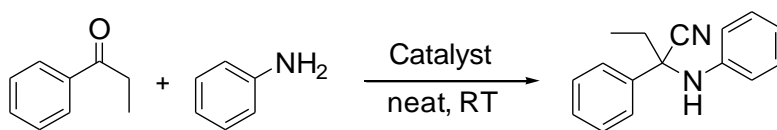
Catalyst	Conversion /% ^a	Yield /% ^a
No catalyst	0	0
Na-Mont	0	0
Sn-Mont	97	91
Al-Mont	98	69
Ti-Mont	97	28
Fe-Mont	93	19
Cu-Mont	83	trace
Sn(OH) ₄	0	0
SnO ₂	0	0
Sn-MCM-41	0	0

^aBenzhydrol (1 mmol), dimethyl malonate (1.5 mmol), catalyst (25 mg), 1,2-dichloroethane (2 mL), 100 °C, 1.5 h.

化剤である *tert*-ブチルジメチルシリルシアニドを作用させても, Sn-Mont は 98% 以上の収率を示した^[39].

これまで挙げてきた反応では基質がいずれもアルデヒドやケトンといったカルボニル化合物であったが, アルコールを基質とした反応でも Sn-Mont は高い酸触媒活性を示す. 例えば, ベンズヒドロールのような α -アリールアルコールの場合, Sn-Mont の存在下でアリルトリメチルシランによるアリル化^[40]や, 1,3-ジカルボニル化合物による求核置換 (Scheme 1-9, Table 1-7)^[41]が効率良く進行する. ここでは Al-Mont も中程度の収率を与えているが, Sn-Mont は嵩高いアリールアルコールが基質であっても高い活性を失わないという特長を持つ. 嵩高い基質でも触媒作用を示す点はケトンを経験した前例と同様である. また, 嵩高いアルコールやアリールアルコールのシアノ化においても高い転化率, 生成物選択性を示した^[42].

ケトンと Me₃SiCN によるこの反応系にアミンを加えることでワンポットでの Strecker α -アミノニトリル合成 (Scheme 1-10) が実現できた^[43]. Sn-Mont 存在下ケトンにアミン, Me₃SiCN の順で加えた場合, 室温で効率よく進行する (Table 1-8). 基質としてのケトンは嵩高くても良好な収率を与えた.



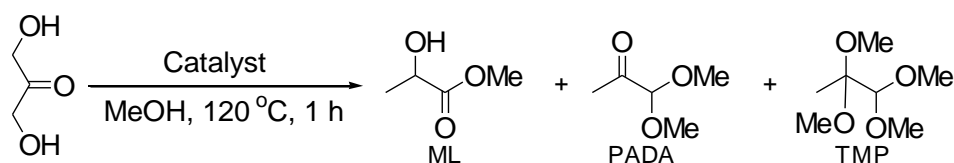
Scheme 1-10. The Strecker reaction of propiophenone, aniline, and Me₃SiCN.^[43]

Table 1-8. The Strecker reaction of propiophenone, aniline, and Me₃SiCN with various catalysts.^[43]

Catalyst	Time /h	Yield /% ^a
No catalyst	15	0
Na-Mont	3	0
Sn-Mont	3	84
Al-Mont	3	62
Ti-Mont	3	39
Fe-Mont	3	26
Cu-Mont	3	12
H-Mont	3	50
Sn(OH) ₄	3	0
SnO ₂	3	0
Sn-MCM-41	3	0

^aPropiophenone (1 mmol), aniline (1 mmol), Me₃SiCN (1.2 mmol), catalyst (10 mg), neat, RT.

また, Sn-Mont はトリオース (グリセルアルデヒド及びジヒドロキシアセトン) のメタノールによる乳酸エステルへの転化 (Scheme 1-11) にも触媒活性を示した^[44]. この転化反応には Lewis 酸として働く SnCl₄ や Sn-β のような Sn 触媒が有効であることが以前から報告されている^[45]. この報告でも, Sn-Mont は反応時間 1 時間で転化率 99% 以上, 収率 97% で乳酸メチルを与えたため, 有効な触媒であることが示された. ピリジン吸着 IR より Cu-Mont は Lewis 酸しか持たない一方で, Sn-Mont ででの大部分の酸点は Brønsted 酸点であることが示され, かつ Cu-Mont では乳酸メチルの収率が低かった (12%). よって, Sn-Mont は強い Brønsted 酸として乳酸メチルへの転化反応を推進していることが分かった.



Scheme 1-11. Conversion of dihydroxyacetone into methyl lactate. ML: methyl lactate, PADA: pyruvaldehyde dimethyl acetal, TMP: 1,1,2,2-tetramethoxypropane.^[44]

Sn-Mont の構造と酸触媒作用の関連性はベンゾフェノンのシアノシリル化反応 (Scheme 1-8) によって検討された. Sn-Mont の Sn 含有量を意図的に減少させることでミクロ孔を持たせつつもメソ孔容積を減少させると, 酸触媒活性は低下することが分かった (Table 1-9). よって, Sn-Mont の持つメソ孔が細孔内の物質拡散を促進していると考えられる. また, バルクな Sn(OH)₄ 及び SnO₂ 単独では反応が進行しなかった. ゆえに, Sn-Mont の酸性質は水酸化スズナノ粒子及びアルミノシリケート層が接触することで初めて現れるものであり, これより Sn-Mont の酸点は水酸化スズナノ粒子及びアルミノシリケート層が接触している近傍のミクロ孔に位置しているといえる. このミクロ孔は浅いばかりでな

Table 1-9. Cyanosilylation of benzophenone with Me₃SiCN using different catalysts.^[37]

Entry	Catalyst	Sn content /wt%	Surface area /m ² g ⁻¹	Pore volume /mm ³ g ⁻¹		Time /min	Yield /% ^{a,b}
				Micropore	Total		
1	Sn-Mont	27	280	80	220	6	99
2	Sn-Mont-6 ^c	23	170	94	150	6	92
3	Sn-Mont-2 ^c	10	147	32	158	6	13
4	Sn-Mont-1 ^c	5	79	22	150	6	2
5	Bulk Sn(OH) ₄	-	114	51	58	30	trace
6	Bulk SnO ₂	-	12	40	46	30	trace

^aBenzophenone (1 mmol), Me₃SiCN (1.2 mmol), CH₂Cl₂ (2 mL), catalyst (10 mg), RT.

^bDetermined by GC. ^cSn-Mont-*n* indicates the montmorillonites which were prepared from Na-Mont with Sn⁴⁺ ions of *n*/4 times the CEC of Na-Mont. The standard sample, Sn-Mont, corresponds to Sn-Mont-20.

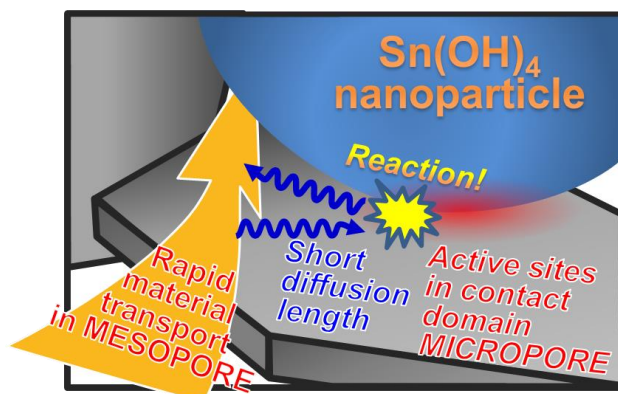


Figure 1-11. Schematic model of the material transport in a shallow micropore directly connecting to the mesopore in Sn-Mont.^[37]

く、メソ孔とつながっている。したがって、メソ孔に拡散した反応物は容易にミクロ孔の酸点にアクセスできると推測される (Figure 1-11)。

以上より、Sn-Mont はデラミネートしたアルミノシリケート層と水酸化スズナノ粒子から成る多孔体であり、アルミノシリケート層と接触した水酸化スズナノ粒子の強い酸性のみならず、物質拡散を促進するメソ孔に酸点の位置する浅いミクロ孔が連結していることで、高い触媒活性がもたらされていると結論付けられた。

1.6 多価金属イオン交換モンモリロナイトにおける金属(水)酸化物の形成とアルミノシリケートの積層構造

しかしながら、M-Mont の調製法は研究グループによってまちまちであり、それゆえ同じ「金属イオン交換モンモリロナイト」の名称であっても同一の細孔構造を有するとは限らない。例えば、Huang らは Ti-Mont が Ca-及び Fe-, Cu-Mont とは異なる特性を持つことは認めつつも、彼らが調製した Ti-Mont には金田らが提案したような酸化チタンの鎖状構造は見られなかったと報告している^[46]。そこで、修士課程では M-Mont の構造を系統的に明らかにし、他の M-Mont でも Sn-Mont 型細孔構造が得られるのか、すなわちこの細孔構造は我々の調製法によるものなのか Sn によるものなのかを議論した。我々の Sn-Mont の調製法を A 法、金田らの Fe-及び Ti-Mont の調製法を B 法とし、両方の調製法に従って Al^{3+} 及び Fe^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} 水溶液で処理して得られる M-Mont をそれぞれ M-Mont-A 及び M-Mont-B と表記して区別し、計 8 種の多価金属イオン交換モンモリロナイトの構造を解析した。

Sn-Mont の構造解析における議論に基づくと、アルミノシリケート層間に取り込まれた金属種の状態には、(1) 分散した単核の M^{n+} イオン、(2) 鎖状多核構造の金属(水)酸化物、(3) 平行に積層したアルミノシリケート層間にインターカレートした金属(水)酸化物ナノ粒子、(4) デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた金属(水)酸化物ナノ粒子、の 4 通りが想定される。ここで、M-Mont の本質的な構造は、金属水酸化物がアルミノシリケート層間に形成されやすいかどうか、及びアルミノシリケート層がイオン交換操作のうちにデラミネートするかどうか、の二つの因子によって決定されると推測した。すると、M-Mont の構造は、(1) Mononuclear-Stacked モデル、及び (2) Mononuclear-Delaminated モデル、(3) Polynuclear-Stacked モデル、(4) Polynuclear-Delaminated モデル、の 4 通りのモデルに分類できる (Figure 1-12)。ただし、(2) の「Mononuclear-Delaminated」モデルは長さ 0.1–0.5 μm のアルミノシリケート層の大きさからすると M-Mont の構造としては形成されにくい。また、(3) の「Polynuclear-Stacked」モデルにはどのような形態の金属水酸化物も含まれる。この分類に従うと、金田らが主張した M–O–M 単位から成る鎖状金属水酸化物を含有する Ti-Mont 及び Fe-Mont はモデル (3) に、天然のアルカリ／アルカリ土類金属イオン交換モンモリロナイトはモデル (1) に分類される。したがって、3 通りのモデル、Mononuclear-Stacked 及び Polynuclear-Stacked, Polynuclear-Delaminated によって、M-Mont 及び Sn-Mont のみならず、様々なタイプのイオン交換モンモリロナイトを分類できる。

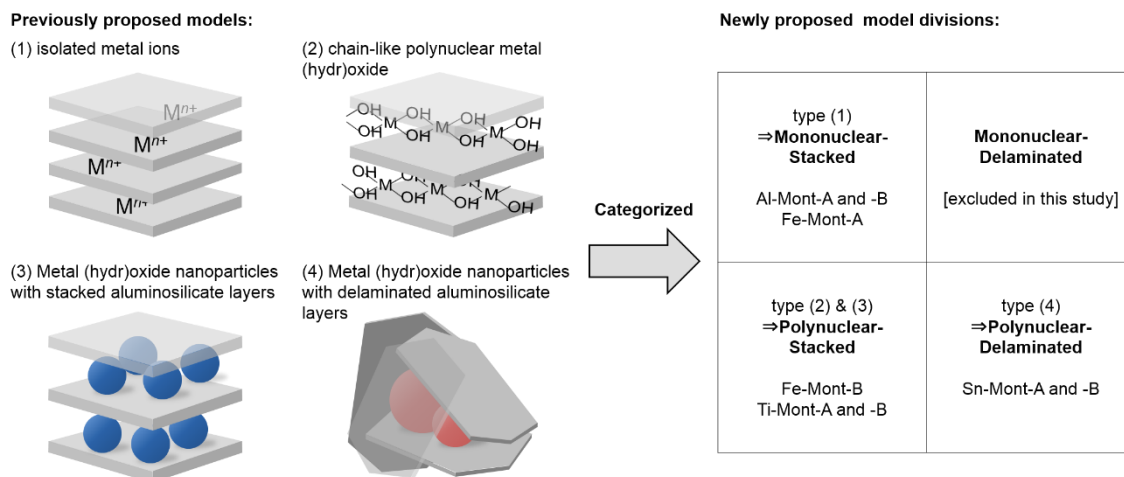


Figure 1-12. Systematically categorized structure models for M-Monts based on the state of metal cations and the arrangement of aluminosilicate layers.

Sn-Mont の構造解析より、M-Mont の構造は元素分析及び XRD、 N_2 吸着のみで区別可能であり、電子顕微鏡やその他の分光学的観察は不要である。構造解析の手法及び解釈の詳細については第 5 章にて後述する。結論として、Sn-Mont も含め M-Mont の構造は、調製法による程度の差はあるものの、主に金属種 M によって決定づけられることが明らかになった (Figure 1-12)。Al-Mont では Al^{3+}

イオンが単核のままアルミノシリケート層の積層した層間にインターカレートしており (Mononuclear-Stacked), Fe-Mon 及び Ti-Mont では加水分解して多核化した金属種がアルミノシリケート層の積層した層間にインターカレートしている (Polynuclear-Stacked). これらに対し, Sn-Mont でのみ, 金属イオンは加水分解してナノメートルサイズの金属水酸化物ナノ粒子を形成するため, Sn^{4+} はカチオン交換容量を大きく超過して取り込まれるとともに, アルミノシリケート層は元の積層構造に戻らず, デラミネート構造が与えられる (Polynuclear-Delaminated).

1.7 ピラードクレイにおける金属(水)酸化物の形成とアルミノシリケートの積層構造

多価金属イオン交換モンモリロナイトと異なり, ピラードクレイの調製法及び構造解析は非常に多数報告されている. 本節では, それらのうち数例を紹介する.

多数あるピラードクレイの報告の中でも, 典型的な Ti-PILC の調製法として最も頻繁に引用されるのは Sterte^[22] 及び山中ら^[23] の報告である. 事前に塩化チタン(IV) (TiCl_4) やチタニウムテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) 等の Ti アルコキシドを酸性条件で加水分解することにより, TiO_2 のゾルを調製しておく. モンモリロナイトを TiO_2 ゾルでイオン交換し, 200 °C あるいはそれ以上で加熱処理すると Ti-PILC が得られる. 山中らは XRD 及び細孔径分布の結果から, アルミノシリケート層が規則的に積層している部分と, サイズに分布があるゾル粒子によって積層が規則的でない部分から成るとする構造モデルを提唱した. これにより Ti-PILC はミクロ孔のみならずメソ孔も有し, 規則的に積層した部分をボトルネックとしたインクボトル型の細孔が形成されているとしている (Figure 1-13).

同様のモデルは他の研究グループによっても提唱されている. Yuan らは, Fe-PILC^[47] 及び Ti-PILC^[48] において, サイズの小さなポリオキソカチオンがインターカレートした数枚のアルミノシリケート層から成る積層 (ここでは粘土粒子と呼ぶ) が, ポリオキソカチオンどうしで凝集してサイズが大きくなったポリオキソカチオンを取り囲むようにデラミネートしていると報告した. すなわち, ポリオキソカチオンは小さなサイズのままアルミノシリケート層間にインターカレートするだけでなく, アルミノシリケート層間の外部で凝集して大きなサイズの粒子となっている. 積層したアルミノシリケート層による粘土粒子とサイズの大きなポリオキソカチオンが 3 次元的に組み合わさることでメソ孔が形成されるとともに, 粘土粒子の間あるいはアルミノシリケート層間にミクロ孔が形成されていると考えられている (Figure 1-13).

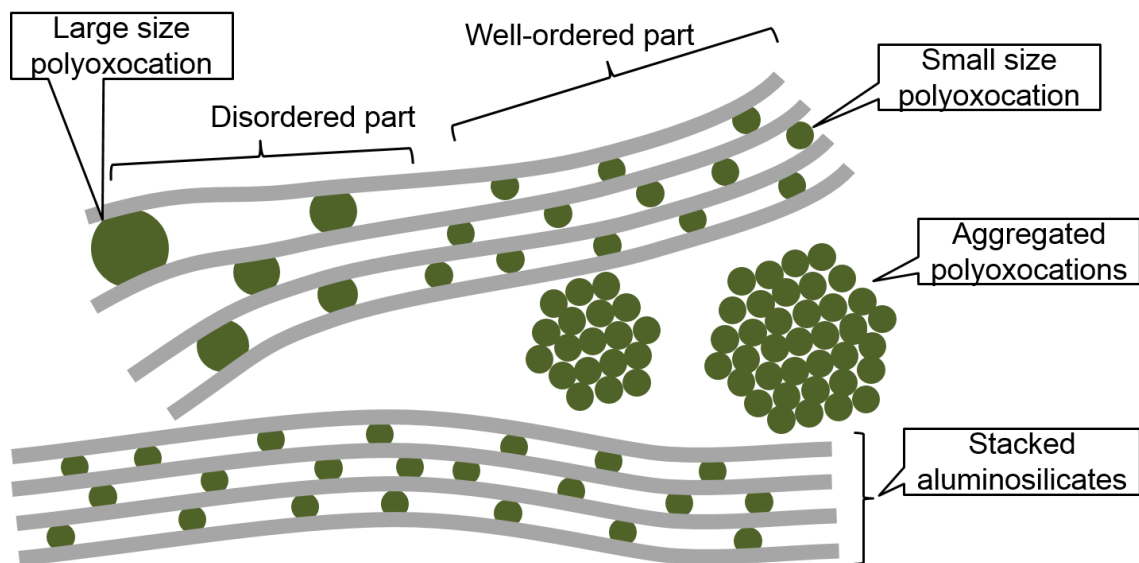


Figure 1-13. Schematic model of pillared clay.

重要なのは、ピラードクレイではアルミノシリケート層の積層がある程度は残っている点である。アルミノシリケート層の積層は XRD 及び TEM によって観測されている。これとは対照的に、Sn-Mont ではアルミノシリケート層が完全にデラミネートしている。完全なデラミネーションは比表面積及び細孔容積を高めるだけでなく、すべてのミクロ孔がメソ孔とつながっていることで活性点における物質拡散をより促進することができる^[37]。さらに、ピラードクレイのようにアルミノシリケート層が金属(水)酸化物粒子を上下に挟むよりも、Sn-Mont のようにアルミノシリケート層が平行な積層構造をとらずに水酸化スズナノ粒子を取り囲むことによって、アルミノシリケート層と水酸化スズナノ粒子の接触点が増え、より多数の酸点が形成しうる。したがって、高活性な新規多孔性粘土触媒を開発する上では、アルミノシリケート層をどれだけデラミネートさせられるかが鍵となる。

1.8 本研究の目的

我々が開発した水酸化スズ含有モンモリロナイトは、従来の他の金属元素による多価金属イオン交換モンモリロナイト及びピラードクレイとは全く異なる、完全にデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた水酸化スズナノ粒子から成るミクロ／メソ多孔体であり、アルミノシリケート層と接触した水酸化スズナノ粒子の強い酸性のみならず、物質拡散を促進するメソ孔に酸点の位置する浅いミクロ孔が連結していることで、アルコールやケトン等を基質とする

種々の酸触媒有機反応に対して高効率的な酸触媒作用を示す。しかしながら、Sn-Mont の酸触媒反応及び構造に関するこれまでの我々の報告を踏まえた上で、次の三つの点で議論の余地がある。

- (1) Sn-Mont が有するデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された水酸化スズナノ粒子は、どのような固体酸触媒作用を示すのか？
- (2) なぜ Sn-Mont でのみアルミノシリケート層が完全にデラミネートできるのか？
- (3) デラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る多孔性粘土触媒は、スズ以外の金属元素でもつくることができるのか？

以上の疑問点に答えるため、本研究ではデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物／酸化物ナノ粒子から成る多孔性粘土触媒の構造形成及び酸触媒作用の解明を目的とした。

Sn-Mont の固体酸触媒作用に関する疑問点 (1) に対し、第 2 章では Sn-Mont を触媒とする種々の嵩高いケトン及びケイ素エノラート間の向山アルドール反応を議論し、Sn-Mont が有するデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された水酸化スズナノ粒子が、酸触媒有機反応を効率良く促進できることを示す。

Sn-Mont の構造特異性の原因に関する疑問点 (2) に対し、第 3 章では水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) 及び一般多価金属イオン交換モンモリロナイト (M-Mont, M = Al, Fe, Ti) の構造形成機構に関する考察を通して、Sn-Mont でのみ、デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた金属水酸化物ナノ粒子から成る構造が形成される理由を示す。

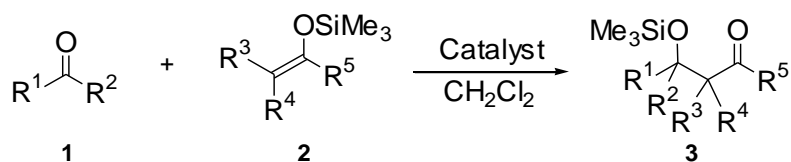
新規多孔性粘土触媒の可能性に関する疑問点 (3) に対し、第 4 章から第 7 章では「水酸化チタン／酸化チタン含有モンモリロナイト」の開発について述べる。第 4 章では、第 3 章にて議論する Sn-Mont でのみデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る構造が形成される理由に基づいて、スズ以外の金属元素を用いてアルミノシリケート層がデラミネートした構造を得るための調製法を考案する。第 5 章では、第 4 章の議論において提案された水酸化チタン／酸化チタン含有モンモリロナイトの調製及びその構造解析を述べ、スズではない金属元素でも、デラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る構造体が調製可能であることを立証する。第 6 章では、水酸化チタン／酸化チタン含有モンモリロナイトの、ケトンの向山アルドール反応への適用及び酸量、酸性質の評価を通して、従来の Ti-Mont 及び Ti-PILC のみならず、Sn-Mont よりも酸触媒有機反応を効率良く促進できることを示す。第 7 章では、酸触媒活性における Sn-Mont にはない特徴の活用として、アルコールによるケイ素エノラートのアルキル化反応を検討する。

第2章 水酸化スズ含有モンモリロナイトを触媒とする嵩高いケトンの向山アルドール反応

本章では、種々の嵩高いケトン及びケイ素エノラート間の向山アルドール反応への適用を通して、我々の開発した水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) が有する、デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた水酸化スズナノ粒子が、酸触媒有機反応を効率良く促進できることを示す。まずケトンを受容体とする向山アルドール反応の難しさを先行研究及び計算化学の観点から説明したのち、Sn-Mont を触媒とするケトン及びケトン由来のケイ素エノラートの反応について述べる。次いで、エステル由来のケイ素エノラートを求核剤に用いることによる反応性の向上について、計算及び実験の両面から明らかにする。さらに、Sn-Mont の固体酸触媒作用に関し、酸性質発現機構及び細孔内で反応する必然性について議論する。

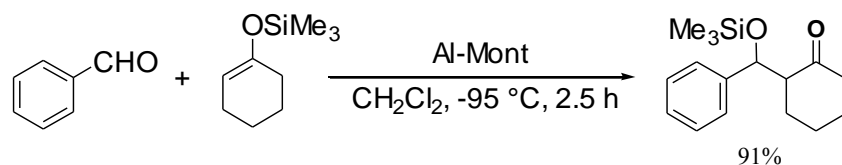
2.1 ケトンの向山アルドール反応におけるこれまでの報告, 及び修士課程で示された従来の M-Mont 及び均一系酸触媒に対する Sn-Mont の高い触媒活性

向山アルドール反応とはケイ素エノラートのカルボニル基への求核付加によるアルドール反応の1種である (Scheme 2-1)。この反応は穏やかな Lewis 酸により促進され、これまでに TiCl_4 , ハロゲン化ホウ素, ハロゲン化アルミニウム, ハロゲン化スズ(II), LaCl_3 , トリチル塩, $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ (Ln: ランタノイド) が有用であると報告されている^[49]。



Scheme 2-1. The typical Mukaiyama aldol reaction.

尾中らは Sn-Mont を開発するより前に、Al-Mont を触媒とするアルデヒドの向山アルドール反応を報告している (Scheme 2-2)^[50]。粘土触媒は反応後にろ別するだけで簡単に除去できるため、均一系酸触媒のように水による酸の中和を伴う後処理が必要なく、生成物を加水分解されやすいシリル化体のままで得られるという利点がある。



Scheme 2-2. The Mukaiyama aldol reaction of aldehyde catalyzed by Al-Mont.^[50]

Table 2-1. The reported Mukaiyama aldol reactions of acetophenone (**1a**) and 1-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethene (**2a**).

Catalyst	Temp. /°C	Time	Yield /%	Ref.	
Homogeneous catalysts					
[Ru(salen)(NO)(H ₂ O)]SbF ₆	25	30 min	90^a	52a	
[TiCp ₂ (OTf) ₂]	25	10 min	90^a	52b,c	
[ZrCp ₂ (OTf) ₂ THF]	25	7 min	90^a	52b,c	
HNTf ₂	−40	0.5 h	92^b	52d	
[Et ₃ Si(toluene)]B(C ₆ F ₅) ₄	−78	1 h	97^b	52e	
Squaramide	RT	6 h	82^b	52f,g	
[Ir(cod) ₂][SbF ₆]	84	24 h	36	52h	
Silaoxazolinium salt	RT	10 h	82^b	52i	
LiClO ₄ + <i>n</i> -Bu ₄ N ⁺ Tf [−] (electrolysis)	0	1.5 h	84	52j	
N ²¹ ,N ²² -Bridged porphyrin (light irradiation)	0	80 min	88^a	52k	
Bulky trimeric organoaluminum alkoxide	0–5	72	97^b	52l	
Me ₂ AlNTf ₂	−45	3	86^b	52m	
TMSOTf-bulky organoaluminum reagent	−78	2	72^b	52n	
Heterogeneous catalysts					
BiCl ₃	RT	11 h	73^b	52o,p	
BiCl ₃ + ZnI ₂	RT	3 h	84^b	52q	
[HC(py) ₃ W(NO) ₂ (CO)](SbF ₆) ₂	RT	4.5 h	73	52r	
Bi(OTf) ₃	0	5 h	55	52s	
InCl ₃	RT	50 min	72	52t	
Stoichiometric promoter					
1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol	20	5	50	53	

^aDetermined by ¹H NMR. ^bAfforded as the hydrolyzed form **4aa**.

しかしながら、カルボニル受容体にケトンが用いられる反応は比較的少ない。実際に、向山の総説^[51]で挙げられている反応のうち、アルデヒドを受容体とする反応は 625 件あるのに対し、ケトンを受容体とする反応は 212 件である。今日でも、Elsevier 社が提供するオンライン検索システムである Reaxys[®]にて検索すると、該当する反応の件数はアルデヒドで 8218 件、ケトンで 4263 件である。また、もっとも単純なケトンの一つと言えるアセトフェノン (**1a**) 及びそのケイ素エノラート **2a** を基質とする向山アルドール反応の先行例は 21 報^[52,53]しかない (Table 2-1)。先行例の過半数は均一系触媒によるものであり、その合成法の煩雑さや活性の低さ、生成物をシリル化アルドール生成物のまま単離できていないという難点がある。一方の不均一系触媒は例が少ないばかりでなく、ビスマスを用いるなど触媒原料の価格の点で問題があるといえる。

先行研究を踏まえ、修士課程において、アセトフェノン (**1a**) と、そのケトンエノラートである 1-フェニル-1-(トリメチルシロキシ)エテン (**2a**) を基質とする向山アルドール反応に対する、Sn-Mont の不均一系酸触媒としての活性を調べた (Table 2-2)。

Table 2-2. The Mukaiyama aldol reaction of acetophenone (**1a**) with silicon enolate **2a**.

Entry	Catalyst	Time / h	Yield /% ^{a,b}		
			3aa	4aa	5aa
1	No catalyst	15	0	0	0
2	Na-Mont	3	0	0	0
3	Sn-Mont	0.75	75	6	16
4	Sn-Mont ^c	3	88	2	0
5	Ti-Mont	3	26	0	0
6	Al-Mont	3	2	0	0
7	H-Mont	3	64	9	17
8	H-Mont ^c	3	43	10	17
9	TMSOTf ^d	3	0	45	0
10	TfOH ^d	3	0	30	0
11	BF ₃ ·OEt ₂ ^d	4.5 ^e	0	0	0

^a**1a** (1.0mmol), **2a** (1.1mmol), catalyst (20 mg), CH₂Cl₂ (2 mL), 0 °C. ^bDetermined by ¹H NMR. ^cCatalyst was activated at 150 °C. ^dFive mol% of the catalyst was used. ^ePerformed at 0 °C for 1.5 h and then at RT for 3 h.

M-Mont のうち、Sn-Mont は最も短い反応時間 (0.75 時間) で、シリル化アルドール生成物 **3aa** とそれが加水分解して生じるヒドロキシケトン **4aa**, 及びさらに脱水して得られる β,γ -不飽和ケトン **5aa** を最も高い収率で与えた (Entry 3). 一方で、Ti-Mont や、前述した通りアルデヒドの反応に対して高活性な Al-Mont は低収率を示した (Entry 4 及び 5). 固体酸のプロトン交換モンモリロナイト (H-Mont) ^[54] も Sn-Mont に次いで高い収率を示したものの、より長い反応時間 (3 時間) を要した (Entry 7). また、均一系酸触媒のトリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル (TMSOTf) ^[55] 及びトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) は反応を進行させたものの、長い反応時間でも収率が低いばかりでなく、後処理における中和操作によってシリル化アルドール生成物が加水分解されてしまうため、ヒドロキシケトン **4aa** のみを与えた (Entry 9 及び 10). さらに、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) は反応を進行させなかった (Entry 11).

均一系触媒と異なり、粘土触媒はろ過によって簡単に除去できるため、シリル化アルドール生成物 **3aa** を主生成物として得られるという利点がある. しかしながら、Sn-Mont 及び H-Mont の反応において、一部の **3aa** が粘土に残存していた水によって加水分解されて **4aa** となり、さらに脱水して **5aa** が与えられてしまった. そこで、Sn-Mont 及び H-Mont をこれまでの 120 °C よりも高い 150 °C で活性化することで **3aa** の選択性の向上を図った. すると、Sn-Mont ではほぼ **3aa** のみを与えられ、**4aa** 及び **5aa** の生成を抑えることができた (Entry 4). その一方で、H-Mont では依然として **4aa** 及び **5aa** も与えられただけでなく、**3aa** の収率も低下した (Entry 8).

したがって、先行研究との比較の上でも、アセトフェノン (**1a**) とそのケイ素エノラート **2a** の向山アルドール反応に対する Sn-Mont の触媒作用は他の M-Mont のみならず従来の不均一系酸触媒や均一系酸触媒よりも優れているといえる. 以上までが修士課程における検討であり、以降ではそれに引き続く博士課程における検討を述べる.

2.2 ケトンを受容体とする反応の進行しにくさに対する計算化学的説明

向山アルドール反応における過去の報告数から考えると、カルボニルの向山アルドール反応は、ケトンを受容体とする場合の方がアルデヒドを受容体とする場合よりも進行しにくい. 博士課程において、このことを理論的に立証するため、アセトン由来のケイ素エノラートを求核剤とし、アセトアルデヒドまたはアセトンを受容体とする反応による自由エネルギー変化 ΔG と活性化エネルギー ΔG^\ddagger を計算によって求めた (Table 2-3, Figure 2-1). 計算には Gaussian 03W version 6.1^[56] を B3LYP/6-31+G(d) レベルで用いた. 反応の ΔG は電氣的に中性な

反応物及び生成物分子のエネルギーを比較することで求めた．ただし， ΔG^\ddagger を求める場合には，電氣的に中性な遷移状態のエネルギーを求めようとすると計算が発散してしまうため，遷移状態，反応原系，生成物系をすべてプロトン化された形として計算した．

Table 2-3. The free energy changes of the Mukaiyama aldol reactions.

Acceptor	Neutral forms	Protonated forms	
	$\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$
Acetaldehyde	-11.4	15.9	-6.3
Acetone	-4.9	17.4	+1.1

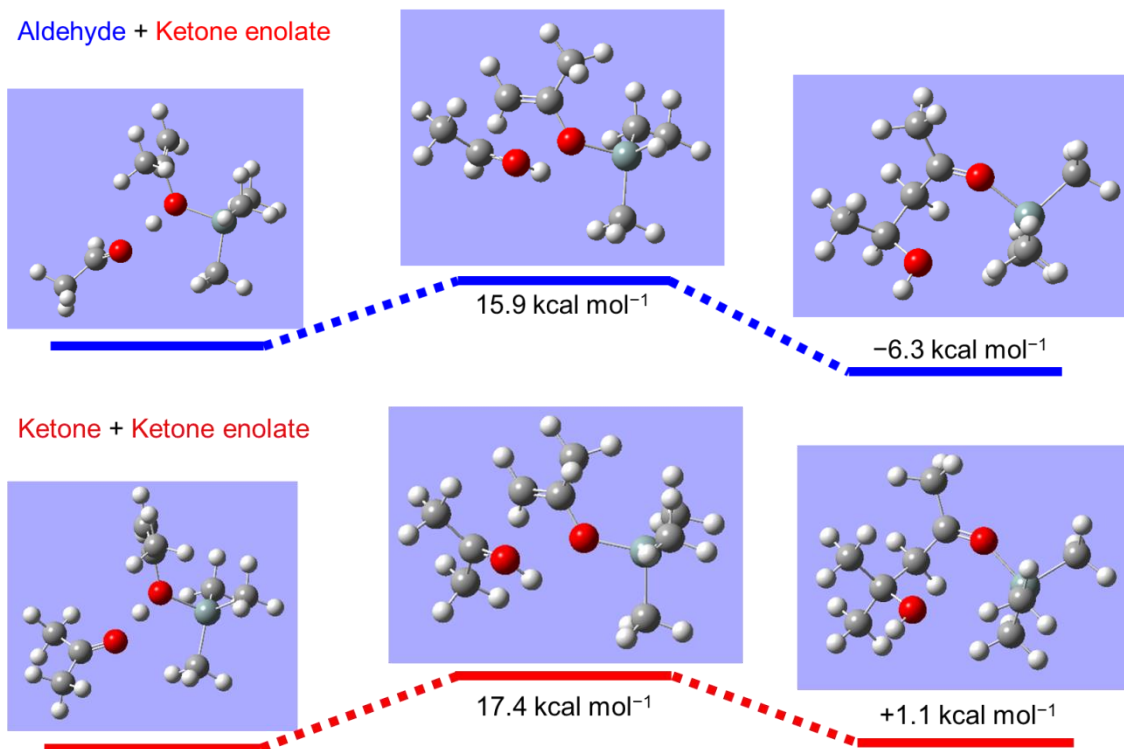


Figure 2-1. The energy diagrams of the Mukaiyama aldol reactions of protonated acetaldehyde and acetone.

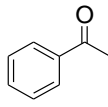
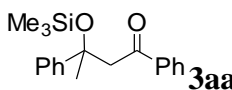
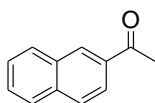
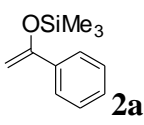
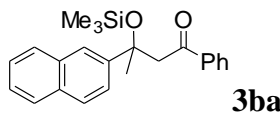
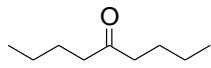
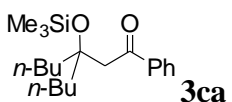
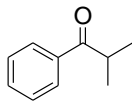
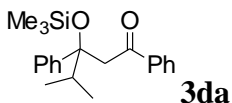
中性状態とプロトン化されたカチオン状態とでは ΔG の値が異なったが，その大小関係には齟齬はなかった．アセトアルデヒドの反応に比べ，アセトンの反応は ΔG^\ddagger が大きかった．さらに，アセトンの系の ΔG はプロトン化されていない

中性状態で負であったものの、その絶対値はアセトアルデヒドのそれよりも小さかった。よって、反応全体を見渡すとアセトンの方がアセトアルデヒドよりも反応が進行しにくい。先行研究におけるケトン受容体の少なさも考慮すると、この計算におけるアセトンのみならず、ケトンは全般的に対応するアルデヒドよりも反応性が低いといえる。

2.3 ケトンエノラートの求核剤としての有用性

本節では、修士課程において高い酸触媒作用が示された **Sn-Mont** による、前節においてアルデヒドよりも低い反応性が示されたケトン、特にカルボニル基周りの立体障害の大きなケトンとケトンエノレート間の向山アルドール反応について述べる。ケトンには、反応の前例がない 2-アセトナフトン (**1b**) 及びノナン-5-オン (**1c**)、イソブチロフェノン (**1d**) を選んだ。

Table 2-4. The Mukaiyama aldol reaction of ketones **1** with ketone-derived silicon enolate **2a** catalyzed by Sn-Mont.

Entry	Ketone 1	Silicon enolate 2	Time /h	Product	Yield /% ^{a,b}
1	 1a		3	 3aa	3aa: 88^{c,d}
2	 1b	 2a	2	 3ba	3ba: 98 3aa: 25
3	 1c		2	 3ca	3ca: 97 3aa: 21
4	 1d		3	 3da	3da: 35 3aa: 36

^a**1** (1.0mmol), **2a** (2.0mmol), Sn-Mont (40 mg), CH₂Cl₂ (2 mL), 0 °C. ^bDetermined by ¹H NMR. ^cSn-Mont was activated at 150 °C. ^d**1** (1.0mmol), **2a** (1.1mmol), catalyst (20 mg).

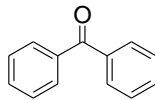
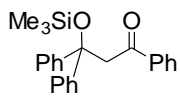
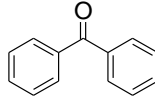
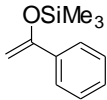
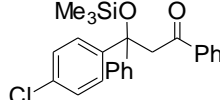
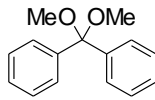
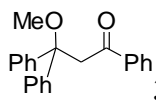
ケイ素エノレートである 1-フェニル-1-(トリメチルシロキシ)エテン (**2a**) を求核剤とした場合 (Table 2-4), **1b** 及び **1c** を受容体とする反応は対応するシリル

化アルドール生成物 **3ba** 及び **3ca** を高い収率で与えた (Entry 2 及び 3). より嵩高い **1d** だと **3da** を収率 35% しか与えなかった (Entry 4). いずれの反応系でも **2a** が加水分解してできたアセトフェノンと **2a** との向山アルドール反応が起こり, **3aa** が与えられたものの, 求核剤のケトンエノラートはケトンを受容体とする向山アルドール反応に対して有効であるといえる.

2.4 ベンゾフェノンの不活性さの計算化学的説明と誘導体による反応性向上

前節の結果とは反対に, ベンゾフェノン (**1e**) を受容体とする場合では (Table 2-5), ケトンエノラート **2a** による向山アルドール反応は全く進行しなかった (Entry 1). 実際のところ, ケトンエノラートを求核剤とする **1e** の向山アルドール反応はこれまでに報告がない. その理由を明らかにするため, Gaussian 03W version 6.1 による B3LYP/6-31G(d) レベルでの計算により, 本反応の自由エネルギー変化 ΔG を求めた. すると, ΔG は $+6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり, **1e** と **2a** の反応は熱力学的には進行しないことが確かめられた. これは, 二つの電子供与的なフェニル基によってカルボニルの求電子性が低下しており, 他のケトンよりも反応原系がより安定であるためだと考えられる.

Table 2-5. The Mukaiyama aldol reaction of benzophenone (**1e**) and its derivatives with ketone-derived silicon enolate **2a** catalyzed by Sn-Mont.

Entry	Ketone 1	Silicon enolate 2	Time /h	Product	Yield /% ^{a, b}
1	 1e		10	 3ea	3ea: 0 3aa: 25
2	 1f	 2a	3	 3fa	3fa: 72 3aa: 31
3	 1g		5	 3ga	3ga: 35^c 3aa: 24 4aa: 10

^a**1** (1.0mmol), **2a** (2.0mmol), Sn-Mont (40 mg), CH₂Cl₂ (2 mL), 0 °C. ^bDetermined by ¹H NMR. ^c**1** (1.0mmol), **2a** (1.1mmol), catalyst (20 mg).

そこで, ベンゾフェノンよりも求電子性が低下していない誘導体とケトンエノラートの反応を試行し, 嵩高さがベンゾフェノンとほぼ変わらない基質でも

反応が進行するのかを調べた。すると、電子求引性のクロロ基を有する 4-クロロベンゾフェノン (**1f**) は **2a** と反応してシリル化アルドール生成物 **3fa** を収率 72% で与えた (Entry 2)。また、ベンゾフェノンジメチルアセタールも反応性を示した (Entry 3)。いずれの反応系でも **2a** が加水分解してできたアセトフェノンと **2a** との向山アルドール反応が起こり、**3aa** が与えられた。

したがって、ベンゾフェノンの反応性の低さは嵩高さという立体的因子ではなく、求電子性の低さという電子的因子に由来しており、求電子性を高めた誘導体を用いることで反応性を向上することができた。すなわち、受容体の求電子性が十分高ければ、Sn-Mont はベンゾフェノン程度の嵩高さをもつ基質であっても反応を促進できるといえる。

2.5 計算化学的に推測されたエステルエノラートによる反応性向上

前節ではベンゾフェノンの向山アルドール反応を進行させるため、受容体の求電子性を高めることで反応性を向上させた。本節では、受容体はそのまま求核剤の求核性を高めることでも反応性が向上できるのかを議論する。

ベンゾフェノンとケトンエノラートとの反応例は皆無であるが、エステル由来のケイ素エノラートを求核剤とする反応は少数報告されている^[57]。そこで、アセトンを受容体とし、アセトンまたは酢酸メチル由来のケイ素エノラートを求核剤とする反応による自由エネルギー変化 ΔG と活性化エネルギー ΔG^\ddagger を計算によって求めた (Table 2-6, Figure 2-2)。計算には Gaussian 03W version 6.1 を B3LYP/6-31+G(d) レベルで用い、遷移状態に関わるエネルギーを求める場合には、遷移状態、反応原系、生成物系をすべてプロトン化された形として計算した。

前述の通りアセトンとそのケトンエノラートとの反応における ΔG は負であるもののその絶対値はそれほど大きくなかった。一方で、エステルエノラートを求核剤とする反応だと ΔG は顕著に負に大きくなった。また、 ΔG^\ddagger においては

Table 2-6. The free energy changes of the Mukaiyama aldol reactions.

Nucleophile	Neutral form	Protonated form	
	$\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$
Ketone enolate	-4.9	17.4	+1.1
Ester enolate	-19.4	11.2	-15.5

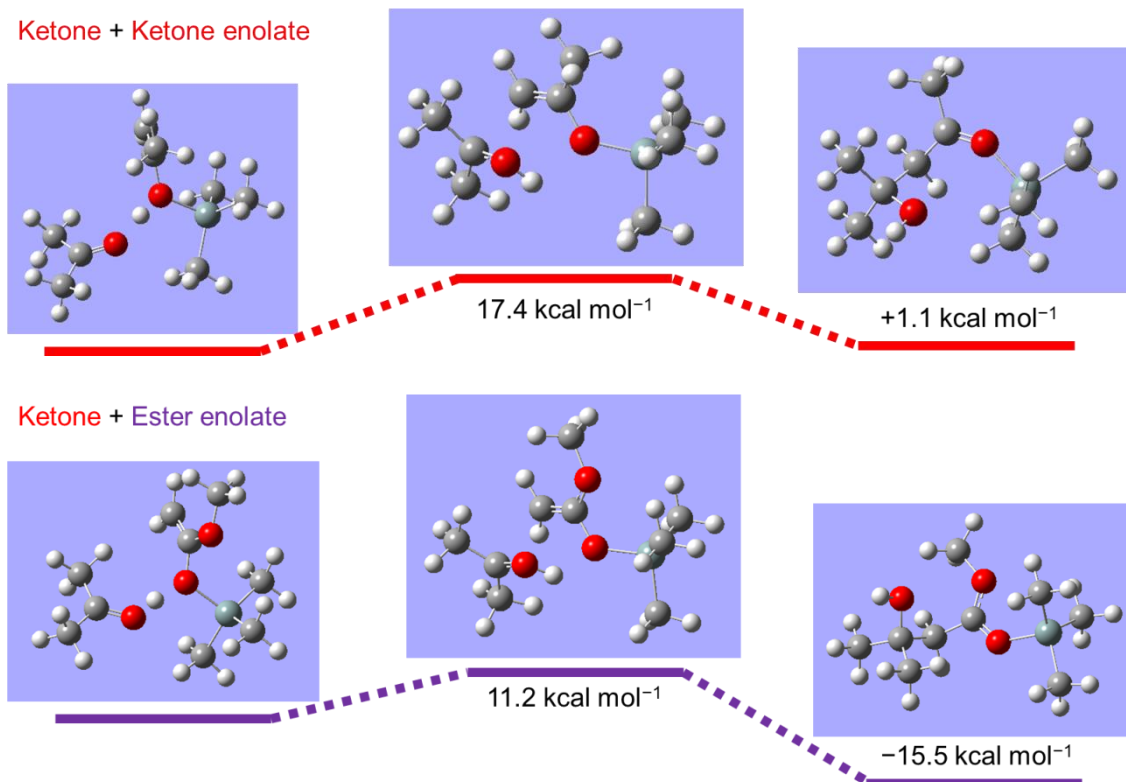


Figure 2-2. The energy diagrams of the Mukaiyama aldol reactions of protonated acetone.

ケトンエノラートよりエステルエノラートの方がより小さな値を示した。これは、エステルエノラートの方が電子豊富であり求核性が高いことを示している。したがって、ケトンエノラートを求核剤とした場合で生成物が低収率または得られなかったケトンを受容体とする反応でも、エステルエノラートを求核剤として用いることにより、反応性が向上すると期待できる。

2.6 エステルエノラートを求核剤とする反応の広い基質適用性

本節では、前節にて反応性の向上が指摘されたエステルエノラートを求核剤に用いた、Sn-Mont を触媒とする嵩高いケトンの向山アルドール反応について述べる (Table 2-7)。

アセトフェノン (**1a**) 及び 2-アセトナフトン (**1b**), ノナン-5-オン (**1c**), イソブチロフェノン (**1d**) は、エステルエノラートである 1-フェノキシ-1-(トリメチルシリロキシ)エテン (**2b**) と反応して対応するシリル化アルドール生成物 **3bb**–

3db を中から高収率で与えた (Entry 1–4). そればかりでなく, ケトンエノラートとは反応しなかったベンゾフェノン (**1e**) も反応性を示し, 収率 96% で **3eb** を与えた (Entry 5). 同様の結果は環状エステルエノラート **2c** との反応でも得られた (Entry 6–10). ただし, ジアステレオマーが与えられた場合におけるジアステレオ選択性に傾向は見られず, 今回の場合 Sn-Mont の細孔の形状もしくはサイズによってジアステレオ選択性が示されるとは考えにくい. さらに, より嵩高く求核性の低い二置換エステルエノラート **2d** との反応により, ケトン **1a–1c** は生成物を良好あるいはそれ以上の収率で与えた (Entry 11–13). ただし, より嵩高い **1d** 及び求電子性の低い **1e** は反応しなかった (Entry 14 及び 15). ケトン **1c** の場合, **2c** 及び **2d** との反応はそれぞれ収率 51% 及び 34% であったが, 反応後もケイ素エノラートは消失しておらず, Sn-Mont の失活が示唆された. そこで, 触媒量を 40 mg から 100 mg に増やしたところ, **3cc** の収率はほぼ変化しなかったものの, **3cd** の収率は 92% にまで向上した (Entry 13).

チオエステル由来のケイ素エノラートを求核剤とする向山アルドール反応は, 既報では主にアルデヒドを受容体としていた. チオエステルエノラート **2e** はケトン **1a** 及び **1b** と効率良く反応し, 生成物 **3ae** 及び **3be** を 90% 以上の収率で与えた (Entry 16 及び 17).

Table 2-7. The Mukaiyama aldol reaction of ketones **1** with (thio)ester-derived silicon enolates **2b–2e** catalyzed by Sn-Mont.

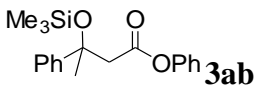
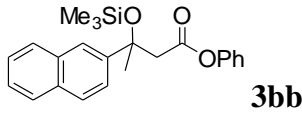
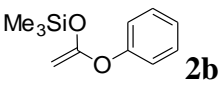
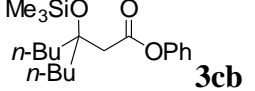
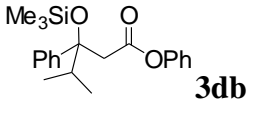
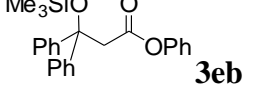
Entry	Ketone 1	Silicon enolate 2	Time /h	Product	Yield /% ^{a,b}
1	1a		1		96
2	1b		1.5		97
3	1c		1.5		99
4	1d		6		35
5	1e		7		96

Table 2-7. (Continued)

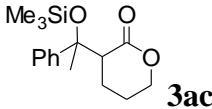
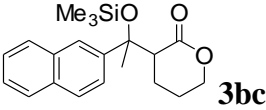
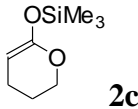
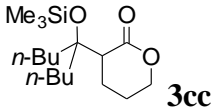
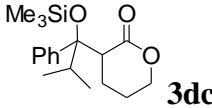
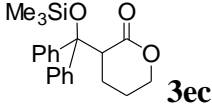
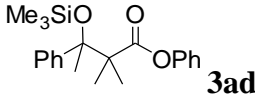
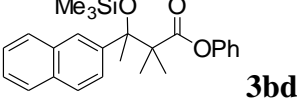
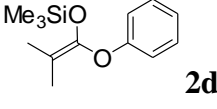
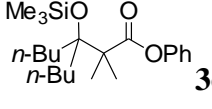
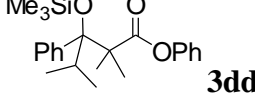
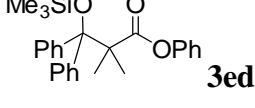
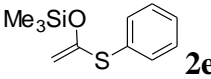
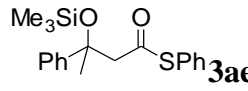
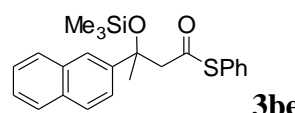
Entry	Ketone 1	Silicon enolate 2	Time /h	Product	Yield /% ^{a,b}
6	1a		2	 3ac	95 (62:38) ^c
7	1b		3	 3bc	96 (43:57) ^c
8	1c	 2c	3	 3cc	51
9	1d		7	 3dc	58 (70:30) ^c
10	1e		8	 3ec	79
11	1a		4	 3ad	99 ^d
12	1b		5	 3bd	76 ^{d,e}
13	1c	 2d	5	 3cd	92 ^{d,f} (34 ^{a,d})
14	1d		10	 3dd	0 ^d
15	1e		12	 3ed	0 ^d

Table 2-7. (Continued)

Entry	Ketone 1	Silicon enolate 2	Time /h	Product	Yield /% ^{a,b}
16	1a		3		96^g
17	1b		4		92^g

^a**1** (1.0mmol), **2a** (2.0mmol), Sn-Mont (40 mg), CH₂Cl₂ (2 mL), 0 °C. ^bDetermined by ¹H NMR. ^cThe molar ratio of threo and erythro diastereomers. ^dPerformed under reflux conditions. ^eDehydrated product **5bd** was also formed (23%). ^fCatalyst (100 mg). ^gPerformed at RT.

いずれの反応系でも（チオ）エステルエノラートが加水分解してできる（チオ）エステルが与えられたが，加水分解によりケトンを与えるケトンエノラート **2a** の場合と異なり，（チオ）エステルとそのケイ素エノラートとの向山アルドール反応は起こらなかった．これは，（チオ）エステルのカルボニル炭素が，ケトンのカルボニル炭素よりも求電子性が低いためである．

以上より，Sn-Mont を触媒とする向山アルドール反応は，エステルエノラートを求核剤とすることで幅広い基質適用性を示した．また，求核剤には環状，あるいは嵩高い，チオエステル由来のエステルエノラートも有効であることが分かった．

2.7 ケトンの向山アルドール反応を触媒する Sn-Mont の固体酸触媒作用

向山アルドール反応に対する Sn-Mont の高い触媒活性は，Sn-Mont が有する Sn(OH)₄ ナノ粒子の強い酸性のみならず，特徴的な細孔構造にも起因していると考えられる．Sn-Mont はデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた Sn(OH)₄ ナノ粒子からなっており，高い比表面積及び大きな細孔容積を有している．Wang らにより，Sn-Mont は Brønsted 酸と Lewis 酸の両方を有することが分かっている^[44]．この Brønsted 酸性は Sn(OH)₄ ナノ粒子の表面に露出している Sn 原子に配位した水分子がアルミノシリケート層の負電荷のアシストを受けてプロトンを解離することにより，また Lewis 酸性はその配位水が脱離することにより現れると考えられる (Figure 2-3)．どちらの場合でも，アルミノシリケート層は求核性を持たないマクロアニオンである．このマクロアニオンが，酸点に作用したカルボニル受容体から生じるカルボカチオン中間体の対アニオンとし

て働くため、中間体及び中間体に近い構造をとる遷移状態が安定化され、反応の活性化エネルギーが減少し、反応が促進される。それに加えて、乱雑に組み合わさったアルミノシリケート層と $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ナノ粒子がつくるマイクロ孔とメソ孔が連結した細孔内において、嵩高い基質及び生成物が容易に拡散して酸点に出入りでき^[37]、嵩高い遷移状態をとるために必要な広い空間が提供されていることも、反応の促進につながった。ケトンの向山アルドール反応を促進する酸性質が Brønsted 酸及び Lewis 酸のどちらであるのかについては第 6 章で議論する。

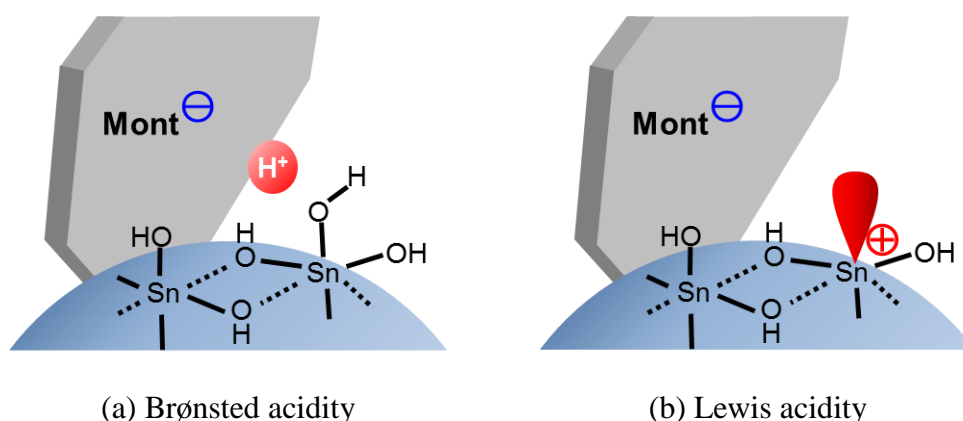


Figure 2-3. Plausible acidity of Sn-Mont.

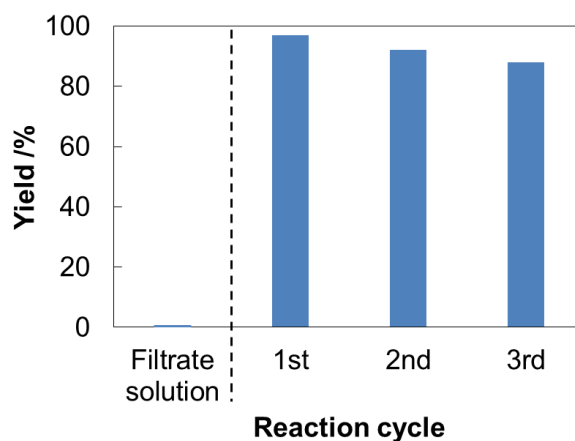


Figure 2-4. Reusability of Sn-Mont for the Mukaiyama aldol reaction of **1a** with **2a**.

Sn-Mont が細孔内の酸点で反応を促進していることは、反応後のろ液に **1a** 及び **2a** を加えても反応が進行せず、活性種が溶液中に溶解していないことから確かめられた (Figure 2-4)。また、Sn-Mont は良好な再利用性を示し、2 回使用した Sn-Mont であっても **1a** と **2a** の反応を 88% 進行させたことも、反応により Sn が溶解出して失われていないことを示唆する (Figure 2-4)。したがって、細孔内に拡散したケトンが酸点においてカルボニル基を活性化されるとともにア

ルミノシリケート層の負電荷によってカルボカチオンが安定化されることで反応の活性化エネルギーが低下し、ケイ素エノラートの求核付加を受けてシリル化アルドール生成物に変換されていると考えられる。

2.8 本章の結論

ケトンまたはエステル由来のケイ素エノラートによる向山アルドール反応において、**Sn-Mont** は嵩高いケトンを受容体とする反応を効率良く進行させた。計算化学的に示された通りケトンを受容体とする本反応は比較的進行しにくい一方で、**Sn-Mont** を触媒とすると、受容体には固体酸触媒による報告が僅少なアセトフェノンのみならず、前例のない 2-アセトナフトン、ノナン-5-オン、イソブチロフェノンも有効だった。受容体の嵩高さによらず、**Sn-Mont** を触媒とする本反応はケトンの求電子性を向上させるか、計算化学的に示された通りケイ素エノラートの求核性を向上させることによってより促進することができ、広い基質適用性を示した。**Sn-Mont** は、デラミネートしたアルミノシリケート層に包含された $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ナノ粒子表面の酸点において、強い酸性のみならず、マクロアニオンであるアルミノシリケート層によるカルボカチオン中間体の安定化とともに、**Sn-Mont** に特徴的なミクロ孔とメソ孔が連結した細孔内における反応物及び生成物の物質拡散によって、本反応を促進していると考えられる。

2.9 実験項

試薬及び装置

使用した試薬を Table 2-8 に示す。トリエチルアミン及びアセトニトリル、ジクロロメタン、ジイソプロピルアミン、テトラヒドロフランは水素化カルシウムを加えて還流したのち蒸留してから、アセトフェノン及びクロロトリメチルシラン、ノナン-5-オン、イソブチロフェノン、酢酸フェニル、イソ酪酸フェニルは事前の還流なしで蒸留してから、2-アセトナフトン及びベンゾフェノンは再結晶してから用いた。

自由エネルギー及び活性化エネルギーの計算には Gaussian 03W version 6.1 を B3LYP/6-31+G(d) レベルで用いた。

核磁気共鳴 (NMR) 分光法装置として Bruker BioSpin 社製核磁気共鳴装置「AVANCE III」を用いた。測定核は ^1H , ^{13}C , 周波数は 500 MHz (^1H) 及び 126 MHz (^{13}C), 積算回数は 16 (^1H) 及び 64 (^{13}C), 溶媒は重クロロホルム, 基準

物質はテトラメチルシラン (TMS) であった。化学シフト値は基準物質からの δ ppm 値で示し、シグナルの分裂様式には次の略号を使用した：s = singlet (一重線)，d = doublet (二重線)，dd = double doublet (二重の二重線)，m = multiplet (多重線)。解析には「Bruker TopSpin version 3.0」を用いた。

赤外 (IR) 吸収分光法装置として日本分光(株)製フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-6300 を用いた。試料が液体ならばそのまま，固体ならばヌジョールに分散させ，塩化ナトリウム板に挟み，窒素雰囲気下，室温で測定した。

Table 2-8. The list of reagents used in this study.

モンモリロナイト (クニピア F)	クニミネ工業(株)	Lot No. K01332
塩化スズ(IV)五水和物	Sigma-Aldrich Co., Ltd.	
メタノール	関東化学(株)	特級
塩化チタン(IV)	和光純薬工業(株)	和光特級
硝酸アルミニウム九水和物	関東化学(株)	特級
アセトフェノン	東京化成工業(株)	
水素化カルシウム	関東化学(株)	有機合成用
トリエチルアミン	関東化学(株)	鹿特級
クロロトリメチルシラン	東京化成工業(株)	
アセトニトリル	関東化学(株)	特級
ヨウ化ナトリウム	関東化学(株)	鹿特級
ヘキサン	関東化学(株)	鹿 1 級
塩化アンモニウム	関東化学(株)	鹿 1 級
硫酸ナトリウム	関東化学(株)	特級
クロロホルム- d_1	関東化学(株)	NMR 用
ジクロロメタン	関東化学(株)	鹿 1 級
メシチレン	関東化学(株)	鹿特級
酢酸エチル	関東化学(株)	鹿 1 級
2-アセトナフトン	東京化成工業(株)	
ノナン-5-オン	東京化成工業(株)	
イソブチロフェノン	東京化成工業(株)	
ベンゾフェノン	東京化成工業(株)	
p-トルエンスルホン酸	東京化成工業(株)	
オルトギ酸トリメチル	関東化学(株)	鹿特級
n-ブチルリチウム ヘキサン溶液	関東化学(株)	有機合成用
ジイソプロピルアミン	関東化学(株)	鹿特級
テトラヒドロフラン	関東化学(株)	鹿一級
酢酸フェニル	東京化成工業(株)	
δ -バレロラクトン	東京化成工業(株)	
イソ酪酸フェニル	和光純薬工業(株)	鹿特級
チオ酢酸 S-フェニル	東京化成工業(株)	

M-Mont の調製 (*M* = Sn, Ti, Al, H)

Sn-Mont 及び Ti-Mont, Al-Mont, H-Mont の調製では, クニミネ工業(株)製の Na⁺イオン交換モンモリロナイト (Na-Mont)「クニピア F」(Na, 2.69 ; Al, 11.8 ; Fe, 1.46 ; Mg, 1.97%, カチオン交換容量 = 1.19 meq g⁻¹) を原料として用いた.

Sn-Mont^[38]. Na-Mont (8.0 g) を 0.30 M の SnCl₄·5H₂O 水溶液 (80 mL) に加え, 室温で 2 時間攪拌した後吸引ろ過した. ろ過物を再び 0.30 M の SnCl₄·5H₂O 水溶液 (80 mL) に加えて室温で 2 時間攪拌した後吸引ろ過し, 蒸留水 (80 mL) で 2 回, 次いで H₂O (40 mL) とメタノール (40 mL) の混合溶媒で 6 回, 最後にメタノール (80 mL) で 1 回ずつ, ろ過物を各溶媒に加えて室温で 1 時間 (メタノールのみのときは 30 分) 攪拌, 吸引ろ過, 洗浄を繰り返した. 得られた固体を室温で 5 時間真空排気 (≤ 0.5 mmHg) し, 乳鉢ですりつぶし, 60 メッシュのふるいにかけた.

Ti-Mont^[30c]. Na-Mont (8.0 g) を 0.033 M の TiCl₄ 水溶液 (200 mL) に加え, 50 °C で 24 時間攪拌した後吸引ろ過した. ろ過物を蒸留水 (200 mL) に加えて室温で 1 時間攪拌, 吸引ろ過, 洗浄をろ液が中性になるまで繰り返した. 得られた固体を常圧空気中にて 110 °C で終夜加熱乾燥し, 乳鉢ですりつぶし, 60 メッシュのふるいにかけた.

Al-Mont^[38]. Sn-Mont と同じ手順で, 0.30 M の Al(NO₃)₃·9H₂O 水溶液を用いることにより調製した.

H-Mont^[54c]. Na-Mont (3.0 g) を 1.1wt% の塩酸 (200 mL) に加え, 50 °C で 24 時間攪拌した後吸引ろ過した. ろ過物を蒸留水 (1 L) で洗浄した. 得られた固体を常圧空気中にて 110 °C で終夜加熱乾燥し, 乳鉢ですりつぶし, 60 メッシュのふるいにかけた.

触媒反応の一般的手順

活性化 (120 °C, 0.1 mmHg, 1 時間) した Sn-Mont (40 mg) のジクロロメタン (2 mL) 懸濁液にケトン **1** (1.0 mmol) を加え, 窒素雰囲気下, 氷浴中 (0 °C) で攪拌を開始した. ケイ素エノラート **2** (2.0 mmol) を加え, 反応の進行を TLC で確認した. ケイ素エノラート **2** の消失が認められた, または反応の進行が停止した時点で反応溶液を吸引ろ過し, ジクロロメタンで洗った. ろ液を減圧濃縮して粗生成物を得た. 内部標準としてメシチレン (100 mg) を加え, ¹H NMR を測定して各成分の存在比から収率を算出した. アルドール生成物 **3ac** 及び **3bc**, **3dc** の立体配置 (トレオまたはエリトロ) は ¹³C NMR におけるエリトロ体のメチン炭素の化学シフトがトレオ体のそれよりも高磁場に現れることを利用して帰属した^[58]. シリル化アルドール生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 10–40 : 1) で精製した.

Sn-Mont の再利用性試験

活性化 (120 °C, 0.1 mmHg, 1 時間) した Sn-Mont (60 mg) のジクロロメタン (6 mL) 懸濁液にアセトフェノン (**1a**, 3.0 mmol) を加え, 窒素雰囲気下, 氷浴中 (0 °C) で攪拌を開始した. ケイ素エノラート **2a** (3.3 mmol) を加え, 0.75 時間攪拌した. 反応溶液を吸引ろ過し, ジクロロメタンで洗った. ろ液を減圧濃縮して粗生成物を得た. 内部標準としてメシチレン (100 mg) を加え, ¹H NMR を測定して各成分の存在比から収率を算出した. ろ過物の Sn-Mont をメタノール (10 mL) に加え, 室温で 30 分攪拌した. 吸引ろ過しメタノールで洗った後, ろ過物の Sn-Mont の重量を測り, 活性化して次の反応に使用した. 基質及び溶媒の使用量は各回の Sn-Mont の重量 (初回反応後: 51 mg, 2 回反応後: 42 mg) に合わせ, 初回反応時と同じ量的関係になるように設定した.

基質の合成方法

ベンゾフェノンジメチルアセタール (**1g**)^[59]. ベンゾフェノン (9.1 g, 50 mmol) のメタノール (75 mL) 溶液に *p*-トルエンスルホン酸 (0.48 g, 2.5 mmol) を加え, 室温で 16 時間攪拌した. 反応溶液を吸引ろ過して粗生成物を得た. メタノールから再結晶させ, 真空排気して乾燥させることでジメチルアセタール **1g** (6.0 g, 収率 53%) を得た: 白色固体; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ = 1.54 (s, 6H), 7.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.28 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.50 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 49.4, 127.0, 127.6, 128.1, 142.6.

1-フェニル-1-(トリメチルシロキシ)エテン (**2a**)^[60]. アセトフェノン (6.0 g, 50 mmol), トリエチルアミン (6.3 g, 62 mmol), ヘキサン (50 mL), クロロトリメチルシラン (6.7 g, 62 mmol) の混合溶液にヨウ化ナトリウム (9.3 g, 62 mmol) のアセトニトリル (62 mL) 溶液を 45 分かけて滴下した. 窒素雰囲気下, 室温で 1 時間攪拌した後, トリエチルアミン (6.3 g, 62 mmol) を加え, さらに 1.5 時間攪拌した. デカンテーションによりヘキサン相 (上層) 及びアセトニトリル相 (中層), 固相 (下層) の三層に分離した. アセトニトリル相をヘキサン (50 mL) で 2 回抽出し, 集めたヘキサン相を水 (50 mL) で 2 回, 飽和塩化アンモニウム水溶液 (50 mL) で 2 回洗浄した. 有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し, 減圧濃縮及び真空排気して粗生成物を得た. 減圧蒸留 (10 mmHg, 沸点 93–97 °C) することでケトンエノラート **2a** (8.0 g, 収率 83%) を得た: 淡黄色透明液体; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.27 (s, 9H), 4.43 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 4.91 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.28 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 7.32 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.2, 91.2, 125.4, 128.2, 128.3, 137.7, 155.8.

1-フェノキシ-1-(トリメチルシロキシ)エテン (**2b**)^[61,62]. ドライアイス-エタノール浴中 (−78 °C) で攪拌しているジイソプロピルアミン (2.2 mL, 15 mmol) の THF (6 mL) 溶液に 1.6 M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (9.6 mL, 15 mmol) を 30 分かけて滴下し, さらにその温度で 1 時間攪拌した. クロロトリメチルシラン (3.0 mL, 24 mmol) をゆっくり加え, 次いで酢酸フェニル (1.4 g, 10 mmol)

の THF (2 mL) 溶液を 45 分かけて滴下した。その温度のまま 1 時間攪拌した後、室温まで温めた。THF を減圧で留去した後、混合物を吸引ろ過し、ヘキサンで洗った。ろ液を減圧濃縮し真空排気して乾燥させた。粗生成物のエステルエノラート **2b** (1.7 g, 粗収率 83%) をミクロスケール蒸留器により減圧蒸留 (15 mmHg, 沸点 125–126 °C) してから用いた：無色透明液体；¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) : δ = 0.24 (s, 9H), 3.26 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 3.48 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.08 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.29 (t, J = 8.0 Hz, 2H) ; ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS) : δ = 0.4, 68.6, 120.2, 121.6, 124.2, 129.6, 150.8.

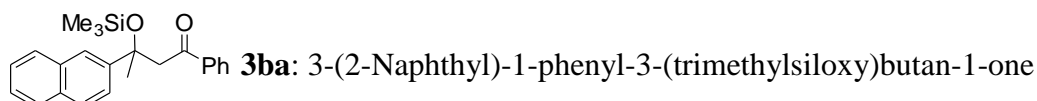
6-(トリメチルシロキシ)-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (2c) ^[63]. ドライアイス-エタノール浴中 (−78 °C) で攪拌しているジイソプロピルアミン (3.1 mL, 22 mmol) の THF (18 mL) 溶液に 1.6 M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (14 mL, 22 mmol) を 40 分かけて滴下した。δ-バレロラクトン (2.0 g, 20 mmol) の THF (4 mL) 溶液を 10 分かけて滴下し、次いでクロロトリメチルシラン (4.3 mL, 34 mmol) を加えた。反応溶液を室温まで温め、その温度で 1 時間保持した。THF を減圧で留去した後、混合物を吸引ろ過し、ヘキサンで洗った。ろ液を減圧濃縮し真空排気して乾燥させた。粗生成物をミクロスケール蒸留器により減圧蒸留 (15 mmHg, 沸点 76–77 °C) することで環状エステルエノラート **2c** (2.8 g, 収率 81%) を得た：無色透明液体；¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS) : δ = 0.21 (s, 9H), 1.75 (dt, J = 5.2, 6.4 Hz, 2H), 2.03 (dt, J = 3.6, 6.4 Hz, 2H), 3.81 (t, J = 3.6 Hz, 1H), 4.05 (t, J = 5.2 Hz, 2H) ; ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS) : δ = 0.2, 20.1, 22.6, 67.4, 74.2, 154.7.

2-メチル-1-フェノキシ-(トリメチルシロキシ)プロペン (2d) ^[62,63]. ドライアイス-エタノール浴中 (−78 °C) で攪拌しているジイソプロピルアミン (1.6 mL, 11 mmol) の THF (9 mL) 溶液に 1.6 M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (7 mL, 11 mmol) を 20 分かけて滴下した。イソ酪酸フェニル (1.6 g, 10 mmol) の THF (2 mL) 溶液を 10 分かけて滴下し、次いでクロロトリメチルシラン (2.2 mL, 17 mmol) を加えた。反応溶液を室温まで温め、その温度で 1 時間保持した。THF を減圧で留去した後、混合物を吸引ろ過し、ヘキサンで洗った。ろ液を減圧濃縮し真空排気して乾燥させた。粗生成物を減圧蒸留 (12 mmHg, 沸点 105–110 °C) することで二置換エノラート **2d** (1.9 g, 収率 82%) を得た：無色透明液体；¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) : δ = 0.11 (s, 9H), 1.55 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 6.94 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.98 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.27 (t, J = 7.7 Hz, 2H) ; ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS) : δ = 16.4, 16.9, 95.8, 115.7, 121.8, 129.5, 144.5, 156.4.

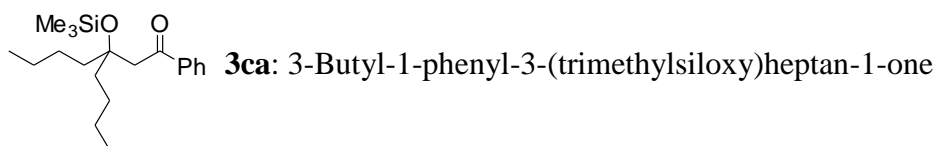
1-フェニルチオ-1-(トリメチルシロキシ)エテン (2e) ^[62,64]. ドライアイス-エタノール浴中 (−78 °C) で攪拌しているジイソプロピルアミン (1.6 mL, 11 mmol) の THF (14 mL) 溶液に 1.6 M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (7 mL, 11 mmol) を 15 分かけて滴下した。チオ酢酸 *S*-フェニル (1.5 g, 10 mmol) の THF (4 mL) 溶液を 6 分かけて滴下し、次いでクロロトリメチルシラン (2.2 mL, 17 mmol) を加えた。反応溶液を室温まで温め、その温度で 1 時間保持した。THF を減圧で留去した後、混合物を吸引ろ過し、ヘキサンで洗った。ろ液を減圧濃縮し真空排気して乾燥させた。粗生成物をミクロスケール蒸留器により減圧蒸留 (13

mmHg, 沸点 118–120 °C) することでチオエステルエノラート **2e** (1.9 g, 収率 83%) を得た: 黄色透明液体; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.15 (s, 9H), 4.47 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 4.52 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 7.27 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.32 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 7.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.0, 96.8, 127.7, 129.0, 132.6, 133.0, 153.1.

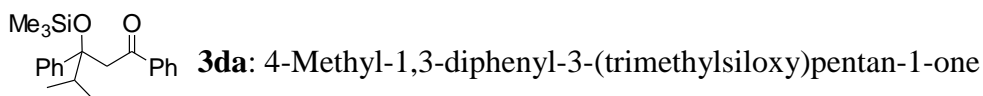
スペクトルデータ



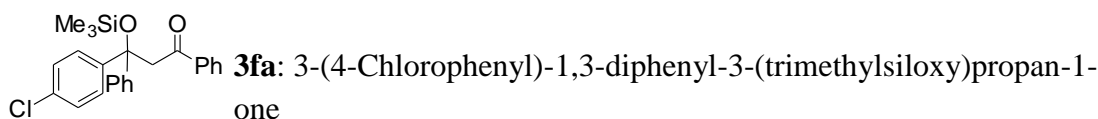
Data of 3ba: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS): δ = -0.08 (s, 9H), 1.95 (s, 3H), 3.10 (d, J = 13.3 Hz, 1H), 3.66 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 7.38 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.43-7.51 (m, 3H), 7.66 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 7.76-7.85 (m, 3H), 7.86 (s, 1H), 7.95 (d, J = 7.1 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 2.2, 27.6, 54.2, 77.0, 123.6, 124.1, 125.9, 126.1, 127.6, 127.9, 128.2, 128.4, 129.2, 132.6, 132.8, 133.2, 138.5, 145.9, 199.2; IR (neat) cm^{-1} : 1674 (C=O).



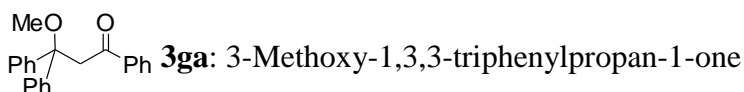
Data of 3ca: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = -0.05 (s, 9H), 0.92 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 1.41-1.49 (m, 2H), 1.25-1.35 (m, 6H), 1.64 (dt, J = 5.8, 11.4 Hz, 4H), 3.08 (s, 2H), 7.43 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.52 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS): δ = 2.6, 14.3, 23.3, 26.5, 40.6, 46.2, 79.0, 128.3, 128.9, 132.7, 138.9, 200.1; IR (neat) cm^{-1} : 1677 (C=O).



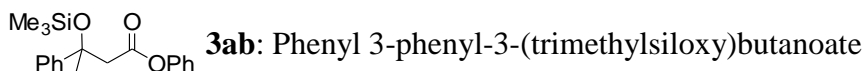
Data of 3da: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.20 (s, 9H), 0.73 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 1.00 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 2.39 (sept, J = 6.7 Hz, 1H), 3.58 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 3.67 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 7.12 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.20 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.30-7.39 (m, 4H), 7.47 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 2.8, 17.6, 17.7, 38.2, 47.4, 82.2, 126.0, 126.3, 127.6, 128.0, 128.5, 132.7, 138.4, 145.9, 197.5; IR (neat) cm^{-1} : 1697 (C=O).



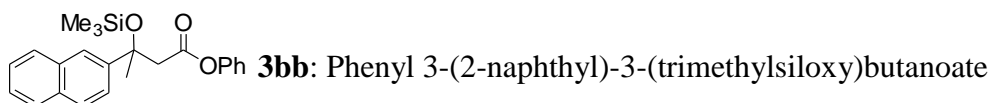
Data of 3fa: light-yellow liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = -0.11 (s, 9H), 3.92 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 3.98 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 7.16-7.35 (m, 11H), 7.44 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 2.0, 49.6, 79.9, 127.4, 127.5, 127.9, 128.0, 128.2, 128.3, 128.8, 132.5, 138.5, 145.7, 146.4, 197.4; IR (neat) cm^{-1} : 1679 (C=O).



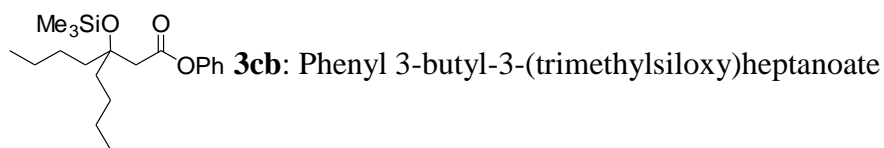
Data of 3ga: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 3.21 (s, 3H), 3.95 (s, 2H), 7.16 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.19-7.25 (m, 6H), 7.33 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 7.37 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 44.2, 51.4, 82.8, 127.3, 127.5, 128.0, 128.1, 128.2, 132.4, 138.4, 144.4, 198.0; IR (neat) cm^{-1} : 1675 (C=O).



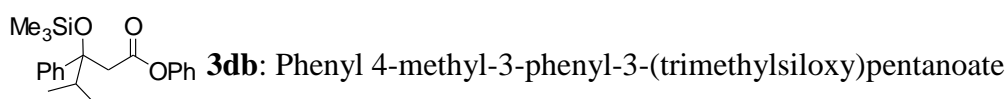
Data of 3ab: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 0.11 (s, 9H), 1.90 (s, 3H), 3.03 (d, J = 13.3 Hz, 1H), 2.94 (d, J = 13.3 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.16 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.25-7.33 (m, 3H), 7.35 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 2.4, 28.8, 51.1, 76.2, 121.7, 125.5, 125.8, 127.2, 128.2, 129.4, 147.2, 150.8, 168.8; IR (neat) cm^{-1} : 1759 (C=O).



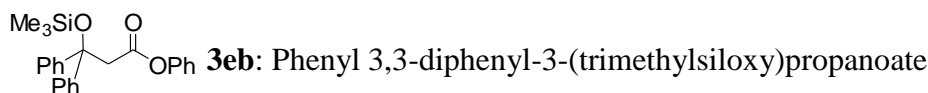
Data of 3bb: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 27 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 0.12 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 3.01 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 3.12 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 6.79 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.13 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.24 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.41-7.53 (m, 2H), 7.68 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.77-7.88 (m, 3H), 7.90 (s, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 2.4, 28.6, 51.0, 76.3, 121.6, 123.9, 124.3, 125.7, 126.0, 126.2, 127.6, 128.0, 128.4, 129.4, 132.7, 133.2, 144.7, 150.7, 168.8; IR (neat) cm^{-1} : 1757 (C=O).



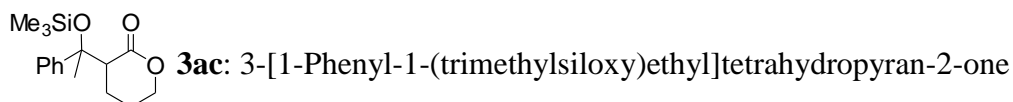
Data of 3b: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.14 (s, 9H), 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.30-1.40 (m, 8H), 1.63-1.73 (m, 4H), 2.70 (s, 2H), 7.07 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.21 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 8.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 2.8, 14.3, 23.3, 26.3, 40.1, 44.5, 77.9, 121.8, 125.8, 129.5, 150.9, 169.7; IR (neat) cm^{-1} : 1759 (C=O).



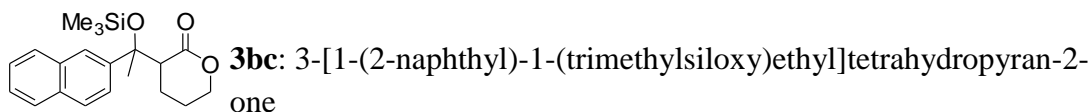
Data of 3db: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.26 (s, 9H), 0.74 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.98 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 2.22 (sept, J = 6.7 Hz, 1H), 3.16 (d, J = 14.5 Hz, 1H), 3.20 (d, J = 14.5 Hz, 1H), 6.62 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.12 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.20-7.27 (m, 3H), 7.33 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 2.8, 17.4, 17.6, 39.6, 45.3, 82.2, 121.6, 125.7, 126.2, 126.7, 127.7, 129.4, 144.8, 150.5, 169.2; IR (neat) cm^{-1} : 1759 (C=O).



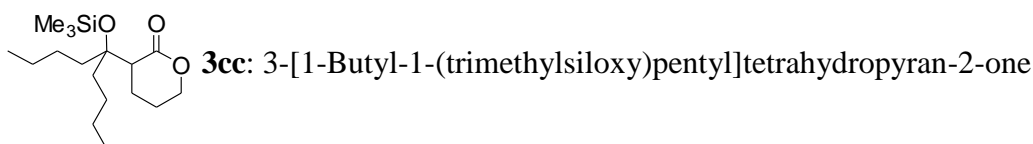
Data of 3eb: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = -0.04 (s, 9H), 3.58 (s, 2H), 6.70 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.12 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.25 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.31 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.35-7.41 (m, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 1.9, 47.0, 79.5, 121.6, 125.7, 127.1, 127.4, 128.0, 128.6, 146.5, 150.6, 168.5; IR (neat) cm^{-1} : 1759 (C=O).



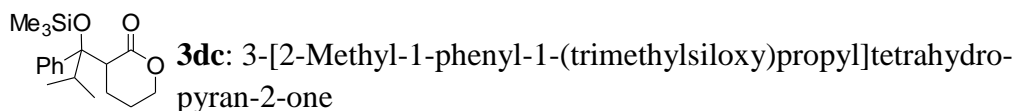
Data of 3ac: A mixture of diastereomers (threo : erythro = 1.8 : 1). light-yellow liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS): δ = 0.14 and 0.17 (two s, 1.8 : 1 ratio, 9H), 1.59-2.06 (m, 4H), 1.58 and 1.91 (two s, 3H), 2.88 (t, J = 8.4 Hz, erythro), 2.94 (t, J = 8.7 Hz, threo), 3.48-3.56 (m, threo), 4.03-4.09 (m, threo), 4.24-4.31 (m, erythro), 7.20-7.32 (m, 2H), 7.32-7.48 (m, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 2.4, 2.5, 21.4, 22.5, 22.6, 28.5, 28.6, 52.3, 53.3, 68.6, 69.3, 78.9, 80.0, 125.4, 126.3, 126.8, 127.2, 127.9, 128.2, 145.3, 147.2, 171.3, 171.6; IR (neat) cm^{-1} : 1728 (C=O).



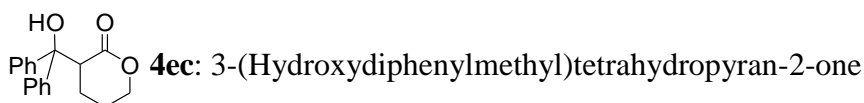
Data of 3bc: A mixture of diastereomers (threo : erythro = 1 : 1.1). colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 0.17 and 0.22 (two s, 1 : 1.1 ratio, 9H), 1.36-2.12 (m, 4H), 2.00 (s, erythro), 2.08 (m, threo), 2.99 (t, J = 8.6 Hz, erythro), 3.01 (t, J = 8.6 Hz, threo), 3.53-3.59 (m, threo), 4.02-4.08 (m, threo), 4.26-4.33 (m, erythro), 7.41 (d, J = 8.6 Hz, erythro), 7.44-7.52 (m, 2H), 7.59 (d, J = 8.7 Hz, threo), 7.76-7.92 (m, 4H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 2.5, 2.6, 21.6, 22.5, 22.6, 22.7, 28.4, 28.6, 52.0, 53.2, 68.7, 69.4, 79.0, 80.3, 123.7, 124.3, 124.7, 125.3, 126.0, 126.1, 126.3, 127.5, 127.6, 128.0, 128.3, 128.5, 132.4, 132.6, 133.0, 133.1, 142.9, 144.5, 171.2, 171.6; IR (neat) cm^{-1} : 1730 (C=O).



Data of 3cc: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 27 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 0.12 (s, 9H), 0.88-0.95 (m, 6H), 1.18-1.36 (m, 8H), 1.44-2.03 (m, 8H), 2.68 (t, J = 8.7 Hz, 1H), 4.22-4.33 (m, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 2.9, 14.2, 21.6, 23.0, 23.3, 23.4, 26.1, 27.1, 36.2, 36.8, 38.0, 38.2, 47.6, 69.0, 80.8, 171.6; IR (neat) cm^{-1} : 1731 (C=O).

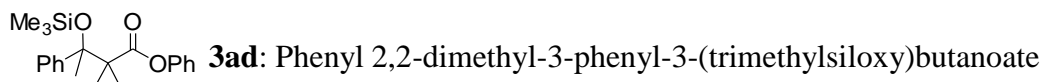


Data of 3dc: A mixture of diastereomers (threo : erythro = 2.1 : 1). colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 0.27 and 0.30 (two s, 1 : 2.1 ratio, 9H), 0.52 (d, J = 6.8 Hz, erythro), 0.60 (d, J = 6.8 Hz, threo), 1.02 (d, J = 6.9 Hz, erythro), 1.20 (d, J = 6.7 Hz, threo), 1.44-1.99 (m, 4H), 3.00 (sept, J = 6.8 Hz, threo), 3.14 (sept, J = 6.8 Hz, erythro), 3.19-3.31 (m, 1H), 3.31-4.31 (m, 2H), 7.22 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.30 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 $^\circ\text{C}$, TMS): δ = 2.8, 3.0, 17.6, 17.9, 18.4, 18.7, 22.1, 22.4, 22.5, 22.9, 34.4, 35.0, 46.1, 47.4, 68.6, 86.4, 87.0, 126.3, 126.5, 126.8, 127.5, 128.0, 142.8, 144.6, 170.9, 171.6; IR (neat) cm^{-1} : 1727 (C=O).

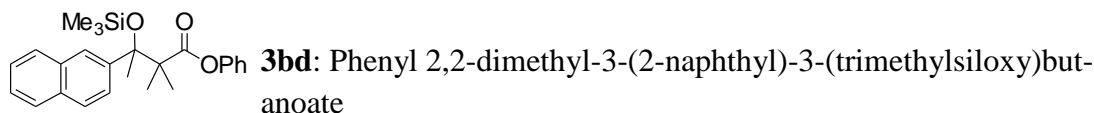


Data of 4ec: Obtained from 3ec by hydrolysis. white solid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 ,

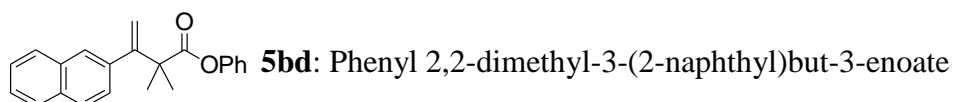
25 °C, TMS): δ = 1.49-1.58 (m, 1H), 1.79-1.97 (m, 3H), 3.54-3.68 (m, 1H), 4.33-4.46 (m, 2H), 4.51 (s, 1H), 7.15-7.24 (m, 2H), 7.26-7.34 (m, 4H), 7.34-7.48 (m, 4H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 20.6, 22.3, 46.9, 68.0, 78.0, 125.8, 126.0, 126.9, 127.2, 128.3, 128.4, 144.1, 146.9, 175.4; IR (film) cm^{-1} : 1712 (C=O), 3519 (O-H).



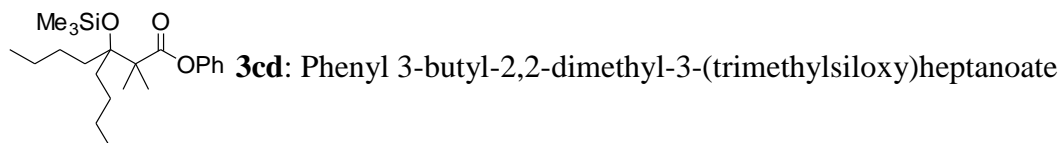
Data of 3ad: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS): δ = 0.08 (s, 9H), 1.23 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 6.96 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.18 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.26 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.34 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 7.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 2.4, 21.8, 22.3, 25.2, 52.7, 80.6, 121.6, 125.5, 127.0, 127.3, 127.4, 129.4, 145.2, 151.2, 174.8; IR (neat) cm^{-1} : 1743 (C=O).



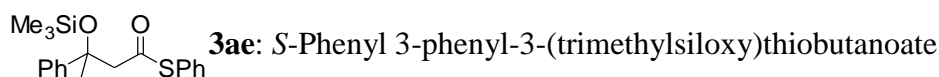
Data of 3bd: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS): δ = 0.10 (s, 9H), 1.28 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 6.90 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.16 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.30 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.45-7.50 (m, 2H), 7.62 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.81-7.86 (m, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 2.4, 21.9, 22.4, 25.4, 52.9, 80.8, 125.5, 125.9, 126.0, 126.1, 126.2, 126.6, 127.6, 128.5, 129.3, 132.6, 132.8, 143.0, 151.2, 174.8; IR (neat) cm^{-1} : 1743 (C=O).



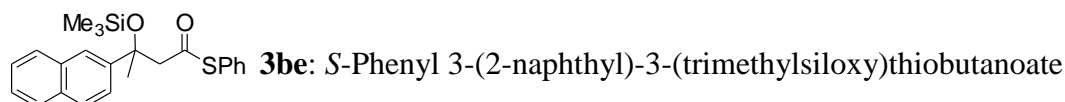
Data of 5bd: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.61 (s, 6H), 5.38 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 6.90 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.19 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.32 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.45-7.52 (m, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.77-7.86 (m, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS): δ = 26.3, 48.2, 115.7, 121.5, 125.8, 126.1, 126.4, 126.7, 126.9, 127.6, 127.7, 128.2, 129.5, 132.7, 133.2, 139.2, 151.1, 152.8, 175.3; IR (neat) cm^{-1} : 1750 (C=O).



Data of 3cd: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS): δ = 0.13 (s, 9H), 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.29-1.37 (m, 8H), 1.35 (s, 6H), 1.75-1.86 (m, 4H), 7.05 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.20 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.36 (t, J = 8.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 3.2, 14.2, 22.8, 23.8, 27.2, 36.2, 52.3, 82.6, 121.7, 125.6, 129.4, 151.4, 175.4; IR (neat) cm^{-1} : 1750 (C=O).



Data of 3ae: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.11 (s, 9H), 1.83 (s, 3H), 2.96 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 3.09 (d, J = 13.4 Hz, 1H), 7.24-7.29 (m, 3H), 7.31-7.38 (m, 5H), 7.44 (d, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS): δ = 2.4, 28.1, 59.4, 76.4, 125.4, 127.2, 128.2, 128.5, 129.2, 129.4, 134.5, 147.2, 194.6; IR (neat) cm^{-1} : 1704 (C=O).



Data of 3be: colorless liquid; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.12 (s, 9H), 1.94 (s, 3H), 3.04 (d, J = 13.5 Hz, 1H), 3.18 (d, J = 13.5 Hz, 1H), 7.16-7.24 (m, 2H), 7.31-7.36 (m, 3H), 7.43-7.52 (m, 2H), 7.63 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.76-7.90 (m, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 2.4, 28.0, 59.2, 76.5, 123.9, 124.2, 126.0, 126.2, 127.6, 128.0, 128.4, 129.2, 129.4, 132.7, 133.2, 134.5, 135.9, 144.7, 194.6; IR (neat) cm^{-1} : 1707 (C=O).

第3章 多価金属イオン交換モンモリロナイト及び Sn-Mont の構造形成機構とその決定因子

本章では、水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) 及び一般多価金属イオン交換モンモリロナイト (M-Mont, $M = \text{Al, Fe, Ti}$) の構造形成機構に関する考察を通して、Sn-Mont でのみ、デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた金属水酸化物ナノ粒子から成る構造が形成される理由を示す。まず、我々がこれまでに提案してきた Sn-Mont の構造形成機構に則り、修士課程で明らかになった M-Mont の構造がそれぞれどのようにして形成されるのかを説明する。次いで、Sn-Mont 及び M-Mont の構造形成機構を支配する二つの効果を、それぞれに対応する相互作用を想定することで評価する。想定した相互作用の評価において活用する金属イオンの加水分解平衡定数について説明した後、二つの相互作用それぞれについて具体的なモデルを立て、各金属種における各相互作用の強さを定量的に比較する。最後に、金属水酸化物ナノ粒子の形成を促進させる因子について考察する。

3.1 我々が提案した Sn-Mont の構造形成機構に則った M-Mont 構造形成機構

第1章で述べた通り、Sn-Mont も含め M-Mont の構造は、調製法による程度の差はあるものの、主に金属種 M によって決定づけられることが修士課程において明らかにされている。M-Mont の構造を、金属イオンが単核のままか多核化しているか、及びアルミノシリケート層が積層したままかデラミネートしているか、の二つの基準に従って分類すると、Al-Mont では Al^{3+} イオンが単核のままアルミノシリケート層の積層した層間にインターカレートしており (Mononuclear-Stacked)、Fe-Mont 及び Ti-Mont では加水分解して多核化した金属種がアルミノシリケート層の積層した層間にインターカレートしている (Polynuclear-Stacked)。これらに対し、Sn-Mont でのみ、金属イオンは加水分解してナノメートルサイズの金属水酸化物ナノ粒子を形成するため、 Sn^{4+} はカチオン交換容量を大きく超過して取り込まれるとともに、アルミノシリケート層は元の積層構造に戻らず、デラミネート構造が与えられる (Polynuclear- Delaminated)。

Sn-Mont の構造形成機構は増井らによって提案されている (Figure 3-1) [37]。原料の Na-Mont が水溶媒中に分散されると、アルミノシリケート層を積層させていた層間 Na^+ イオンとの静電引力は多量の水和水によって弱められるため、アルミノシリケート層は edge-to-face 構造をとる。これはカードハウス構造と呼ば

れ、ここで水溶液中の Sn^{4+} イオンはアニオン性のアルミノシリケート層の負電荷に引き寄せられ、カードハウス構造内の空間に濃縮される。この時、カードハウス構造内は高濃度の SnCl_4 水溶液が担持された状態であり、バルクの SnCl_4 水溶液よりもずっと Sn^{4+} 濃度が高まっている。そのため高濃度の Sn^{4+} は加水分解を経て多核化し、水酸化スズ(IV)として析出する。析出した分 Sn^{4+} の濃度が低下するので、それを補うためさらに Sn^{4+} がカードハウス構造内へ導入され、さらなる析出と濃縮を繰り返していく。ここで、水及びメタノールによる繰り返

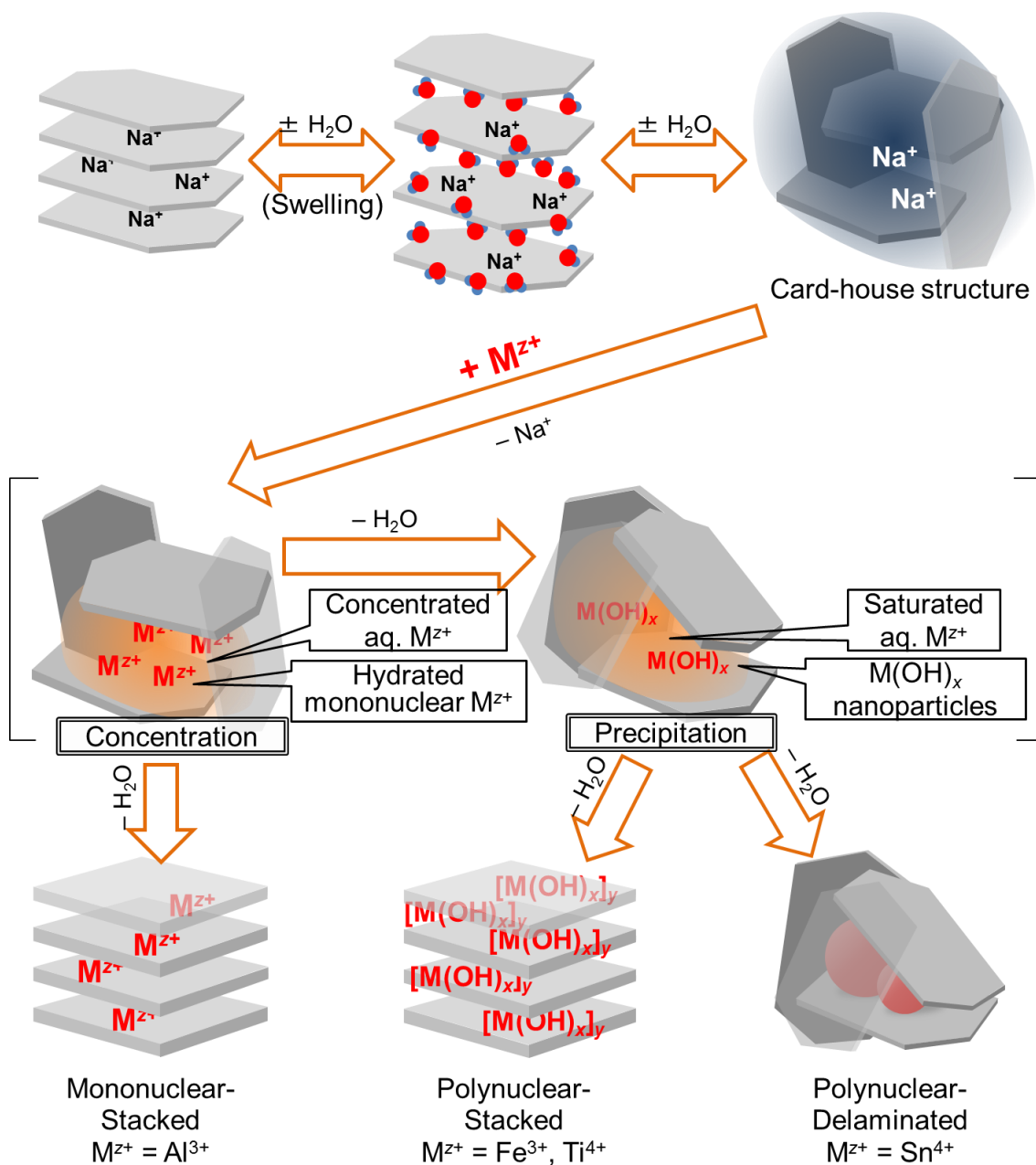


Figure 3-1. Concentration and precipitation mechanisms in the formation of M-Mont including Sn-Mont.

しの洗浄と乾燥により Sn^{4+} の加水分解及び $\text{Sn}(\text{OH})_4$ からの脱水が促進され、ナノメートルサイズの水酸化スズ(IV)粒子が形成されていく。ある程度の大きさにまで成長した水酸化スズ(IV)ナノ粒子は、アルミノシリケート層の平面どうしを引き離すため、アルミノシリケート層が再び平行に積層することは困難になる。これは、小さな単核の Na^+ を持つ Na-Mont では乾燥状態に戻る際に、アルミノシリケート層の平面どうしが負電荷同士の静電反発を起こす距離にまで近づけるため、元の平行に積層した構造へ戻るのとは対照的である。したがって、Sn-Mont の構造形成機構ではカードハウス構造内における金属イオンの濃縮及び析出の組み合わせが重要である。

この Sn-Mont 構造形成機構に則って、先に挙げた M-Mont 一般の構造形成機構を説明すると以下のようになる (Figure 3-1)。カードハウス構造を形成しているアルミノシリケート層の負電荷に引き寄せられることで、水和した単核の M^{2+} 種はカードハウス構造内へ導入され、濃縮してバルクの水溶液よりも濃度が高められる。引き続き水及びメタノールによる洗浄と乾燥のうちに、 M^{2+} 種の加水分解と生じた金属水酸化物からの脱水が進行し、多核の $\text{M}(\text{OH})_x$ が析出する。ただし、Al-Mont には単核の Al^{3+} しか存在しないという構造解析の結果が示す通り、 Al^{3+} は加水分解されず多核の $\text{Al}(\text{OH})_3$ は析出しない。Fe-Mont 及び Ti-Mont には多核の水酸化物が存在しているもののアルミノシリケート層は積層しているという構造解析の結果より、 Fe^{3+} 及び Ti^{4+} は洗浄及び乾燥において加水分解と引き続く脱水により多核の水酸化物となって析出するものの、カードハウス構造内から水が奪われるに伴ってアルミノシリケート層は元の積層構造に戻ってしまうといえる。これらに対し、 Sn^{4+} はカードハウス構造内への濃縮及び析出が著しく進行し、カチオン交換容量を大きく超過するほど水酸化スズナノ粒子を形成することで、アルミノシリケート層が元の積層構造に戻ることができずデラミネートしたままになる。したがって、カードハウス構造内における水和した M^{2+} 種の濃縮及び析出の程度によって、Sn-Mont も含む M-Mont における金属水酸化物の形成及びアルミノシリケート層のデラミネーションが決定づけられていると考えられる。

3.2 カードハウス構造内における金属種の濃縮及び析出を支配する相互作用

前述の通り、M-Mont の構造は、水和した M^{2+} 種がカードハウス構造内においてどれだけ濃縮されやすくかつ析出しやすいかという、二つの効果の組み合わせによって支配されている。 Al^{3+} 及び Fe^{3+} 、 Ti^{4+} と比べて、なぜ Sn^{4+} は特にカードハウス構造内へ取り込まれるのかを解明するため、以下に示す二つの相互作用を想定した (Figure 3-2) ; (1)水和した M^{2+} のアルミノシリケート層との相互作用

用, (2)水和した M^{Z+} の $M(OH)_x$ との相互作用. 相互作用(1)はカードハウス構造内への水和した M^{Z+} 種の濃縮, 相互作用(2)は水和した M^{Z+} の多核化による $M(OH)_x$ の析出に, それぞれ相当する.

以降の節では, 水和した M^{Z+} のアルミノシリケート層との相互作用(1)の強さは, 水和した M^{Z+} 種のアルミノシリケート層 OH 基への錯形成しやすさと, 傾向が一致していると仮定する. 詳細は後述するが, アルミノシリケート層 OH 基への水和した M^{Z+} イオンの錯形成定数は, 水和した M^{Z+} イオンの加水分解平衡定数と直線関係にあることが報告されており^[65], 本章の議論ではこの関係性を利用して相互作用(1)の強さを定量的に評価する.

また, 水和した M^{Z+} の $M(OH)_x$ との相互作用(2)の強さは, 多核の金属水酸化物固体としての析出しやすさと, 傾向が一致していると仮定する. こちらも詳細は後述するが, 金属水酸化物の析出は金属(水)酸化物結晶の溶解の逆過程であるとみなせるため, 本章の議論では金属(水)酸化物結晶の溶解平衡定数を利用して相互作用(2)の強さを定量的に評価する.

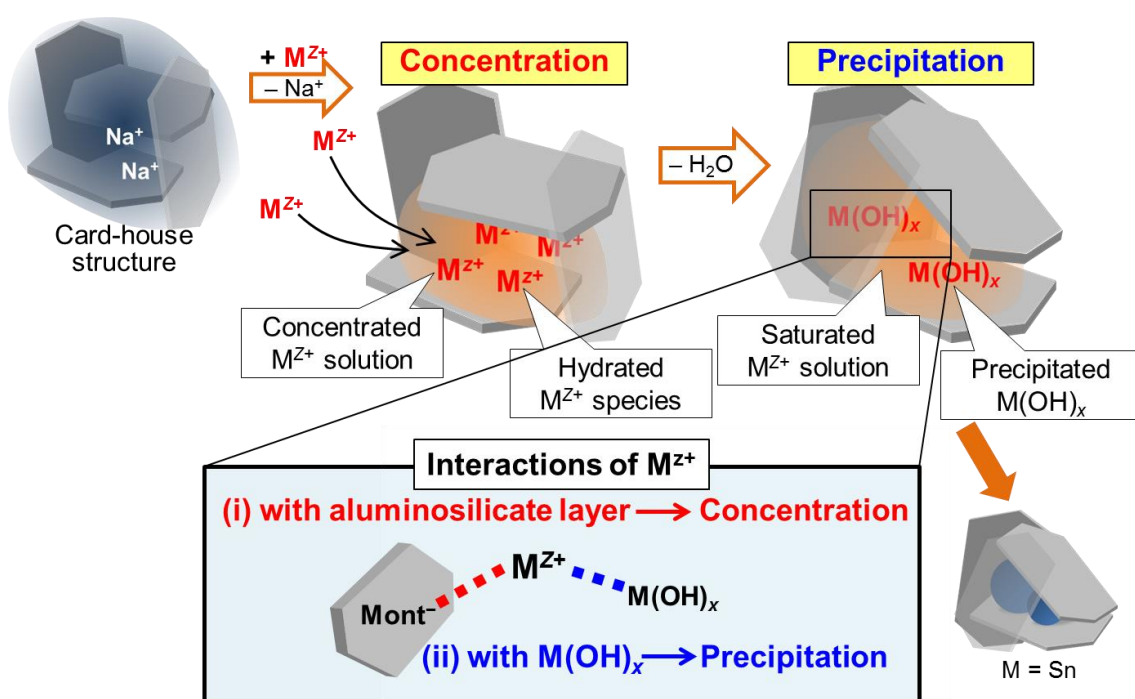
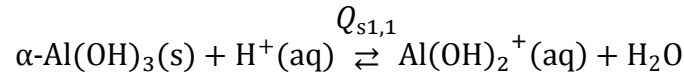


Figure 3-2. Two main interactions related to the concentration and precipitation mechanisms in the card-house structure.

3.3 濃縮及び析出の効果の評価において用いられる金属イオンの加水分解平衡定数及び金属(水)酸化物の溶解平衡定数に関する先行研究^[66]

本節では、カードハウス構造内における水和した M^{z+} 種の濃縮及び析出をつかさどると仮定した相互作用(1)及び(2)の評価で利用する、 M^{z+} イオンの加水分解平衡定数及び金属(水)酸化物結晶の溶解平衡定数について、先行研究を挙げて説明する。

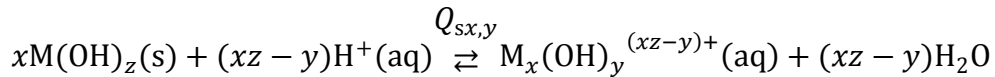
加水分解平衡定数及び溶解平衡定数は、固体の溶解度の pH 依存性、すなわち溶解度曲線から求められる。このとき、例えば $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ 結晶の Al 原子が酸性条件においてプロトンと反応し、 Al(OH)_2^+ として水溶液中に存在するようになるとすると、その溶解平衡の式は、



$$Q_{s1,1} = \frac{[\text{Al(OH)}_2^+]}{[\text{H}^+]}$$

Eq. 3-1

となる。これを、固体の水酸化物状態にある z 価の M 原子がプロトンにより溶解し、 x 個の M 原子と y 個の OH^- イオンからなる複核化学種として水溶液中に溶存するようになる場合として一般化すると、溶解平衡の式は、



$$Q_{sx,y} = \frac{[\text{M}_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}]}{[\text{H}^+]^{xz-y}}$$

Eq. 3-2

であり、 $Q_{sx,y}$ は溶解平衡定数として定義される。ただし、下付き添え字 s は「固体の溶解平衡」を示すものである。また、 $[A]$ は化学種 A のモル濃度を示す。このとき、化学種 $\text{M}_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}$ の濃度 $[\text{M}_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}]$ に関して解くと、

$$\begin{aligned}\log [M_x(OH)_y^{(xz-y)+}] &= \log Q_{sx,y} [H^+]^{xz-y} = (xz-y) \log [H^+] + \log Q_{sx,y} \\ &= -(xz-y) \text{pH} + \log Q_{sx,y}\end{aligned}$$

Eq. 3-3

となるため、ある化学種 $M_x(OH)_y^{(xz-y)+}$ の濃度の対数を pH に対してプロットすると直線になる。その傾き $-(xz-y)$ は元素 M によらずただ組成 (x 及び y) と価数 z のみで決まり、 $\text{pH} = 0$ での $\log [M_x(OH)_y^{(xz-y)+}]$ の値は $\log Q_{sx,y}$ に一致する。実際の溶解度曲線は各 pH 領域における支配的な化学種 $M_x(OH)_y^{(xz-y)+}$ の濃度が連続的に繋がったものであり、Eq. 3-3 の重ね合わせとして表すことができる (Figure 3-3)。支配的な化学種は一般的に低 pH 領域から順に $M^{z+} \rightarrow M(OH)^{(z-1)+} \rightarrow M(OH)_2^{(z-2)+} \rightarrow \dots \rightarrow M(OH)_z^0 \rightarrow \dots \rightarrow M(OH)_y^{(z-y)+} \rightarrow \dots$ と移り変わり、多核種 ($x > 1$) は通常過飽和領域でないと支配的にはならない^[67]。溶解度の実測値を結んで描いた溶解度曲線を、各化学種の濃度式 Eq. 3-3 でフィッティングすることにより、Eq. 3-3 の Y 切片として $\log Q_{sx,y}$ が決定される。

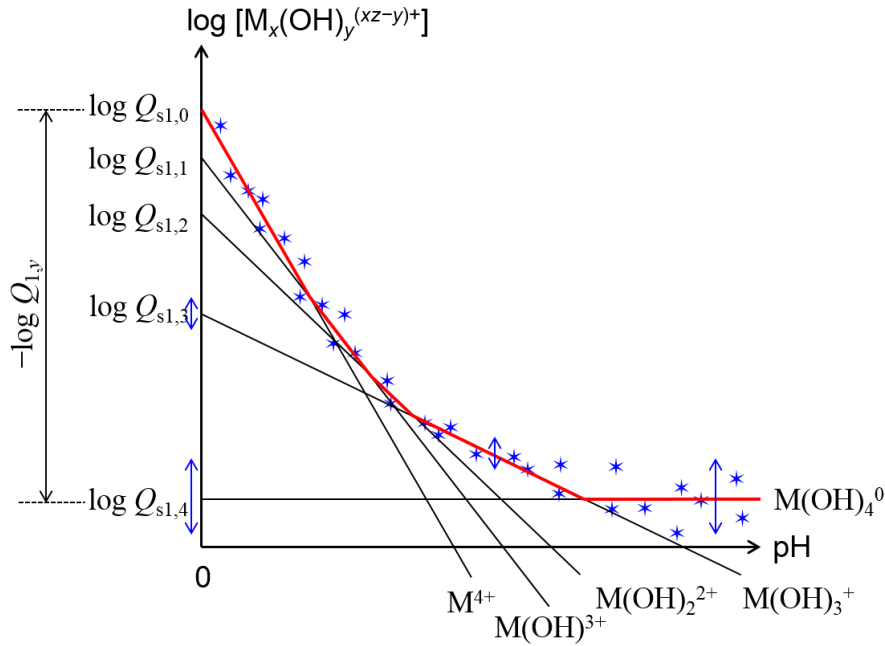
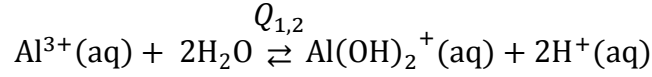


Figure 3-3. Imaginary distribution of hydrolysis products in solution at equilibrium with a hydroxide solid phase for a hypothetical tetravalent cation. The red line is the identical solubility curve (nearly equals to the total concentration of M(IV) in solution) and blue asterisks are the imaginary measured values of solubility at each pH.

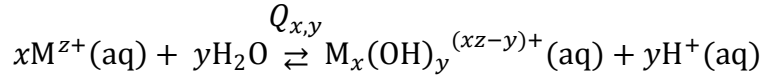
ここで、水和した単核 Al^{3+} イオンが加水分解されて $Al(OH)_2^{+}$ として水溶液中に存在するようになる場合、この加水分解平衡は、



$$Q_{1,2} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{Al}^{3+}]}$$

Eq. 3-4

として表される．これを， z 価の水和した単核 M^{z+} イオン x 個が y 個の水分子により加水分解されて x 核の化学種 $\text{M}_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}$ として溶存するようになる場合に一般化すると，加水分解平衡は，



$$Q_{x,y} = \frac{[\text{M}_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}][\text{H}^+]^y}{[\text{M}^{z+}]^x}$$

Eq. 3-5

として表され， $Q_{x,y}$ は加水分解平衡定数として定義される．たいていの場合，水溶液中に存在する化学種は単核なので， $x=1$ としたうえで上式を変形すると，

$$Q_{1,y} = \frac{[\text{M}(\text{OH})_y^{(z-y)+}][\text{H}^+]^y}{[\text{M}^{z+}]}$$

$$= \frac{[\text{M}(\text{OH})_y^{(z-y)+}]}{[\text{H}^+]^{z-y}} \cdot \frac{[\text{H}^+]^z}{[\text{M}^{z+}]}$$

$$= Q_{s1,y} \cdot \frac{1}{Q_{s1,0}}$$

$$= \frac{1}{\frac{Q_{s1,0}}{Q_{s1,y}}}$$

$$\therefore \log Q_{1,y} = -(\log Q_{s1,0} - \log Q_{s1,y})$$

Eq. 3-6

となる．したがって，水和した単核 M^{z+} イオンが y 個の OH^- イオンの配位した化

学種 $M(OH)_y^{(z-y)+}$ として水溶液中に存在するようになる加水分解の平衡定数 $Q_{1,y}$ は、(水)酸化物結晶状態の M 原子が、 OH^- イオンと配位しない水和した M^{z+} イオンとして、または y 個の OH^- イオンと配位して水溶液中に存在するようになる場合の溶解平衡定数 $Q_{s1,0}$ 及び $Q_{s1,y}$ から求めることができる。

主に文献では加水分解平衡定数 $Q_{x,y}$ にイオン強度からの寄与を加味した $K_{x,y}$ の値が常用対数の形で報告されている。化学種 A の活量を a_A とすると、活量は

Table 3-1. The equilibrium constants required to derive ΔG .

Species	$\log K$	Source
$M^{z+}(aq) + (z-1)H_2O \xrightleftharpoons{K_{1,z-1}} M(OH)_{z-1}^+(aq) + (z-1)H^+(aq)$		
Na^+	-	-
Al^{3+}	-9.3	66
Fe^{3+}	-5.67	66
Ti^{4+}	-2.8~-2.3 ^{a,b}	66
Sn^{4+}	0.36 ^a	68
$M^{z+}(aq) + zH_2O \xrightleftharpoons{K_{1,z}} M(OH)_z^0 + zH^+(aq)$		
Na^+	-14.18	66
Al^{3+}	-15.0	66
Fe^{3+}	-13.5~-12 ^a	66,69
Ti^{4+}	-4.8 ^b	66
Sn^{4+}	-1.0~-0.62 ^a	70
$crystal^0(s) + zH^+(aq) \xrightleftharpoons{K_{s1,0}^c} M^{z+}(aq) + (z-n)H_2O$		
$NaOH$	16.6	- ^d
$\alpha-Al(OH)_3$	8.5	66
$\alpha-FeO(OH)$	2.5	66
anatase TiO_2	-4.8 ^b	66
cassiterite SnO_2	-8.38 ^e	70

^aThe range of the $\log K$ values indicates the variation in the observed solubilities in the sources. ^b K is defined for the reaction $Ti(OH)_2^{2+} + (y-2)H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_y^{(4-y)+} + (y-2)H^+$.

^cThe index n is 0 (for $NaOH$ and $\alpha-Al(OH)_3$), 1 (for $\alpha-FeO(OH)$), or 2 (for anatase TiO_2 and cassiterite SnO_2). ^dEstimated by the K_{sp} using Eq. 3-20. ^eThe $\log K$ values was obtained from the reaction of $SnO_2(cr) + 2H_2O \rightleftharpoons Sn^{4+}(aq) + 4OH^-(aq)$ and $H_2O \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$.

モル濃度[A]にイオン強度 g_A を掛けた値であるので,

$$\begin{aligned}
 K_{x,y} &= \frac{a_{M_x(OH)_y^{(xz-y)+}(aq)} \cdot a_{H^+(aq)}^y}{a_{M^{z+}(aq)}^x} \\
 &= \frac{[M_x(OH)_y^{(xz-y)+}] g_{M_x(OH)_y^{(xz-y)+}(aq)} \cdot [H^+]^y g_{H^+(aq)}^y}{[M^{z+}]^x g_{M^{z+}(aq)}^x} \\
 &= Q_{x,y} \cdot \frac{g_{M_x(OH)_y^{(xz-y)+}(aq)} \cdot g_{H^+(aq)}^y}{g_{M^{z+}(aq)}^x}
 \end{aligned}$$

Eq. 3-7

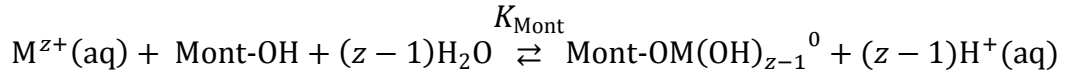
の関係にある。前述の通り， $\log Q_{x,y}$ を求めるために用いる $\log Q_{sx,y}$ は溶解度曲線における溶解度の実測値をプロットし，直線をフィッティングすることにより求められるため，化学種 $M(OH)_y^{(z-y)+}$ が支配的になる各 pH 領域における溶解度の実測値のばらつきに応じ，一部の $\log K_{x,y}$ 値はある一定の範囲をもって算出される (Figure 3-3)。

以降の議論で用いる $\log K$ 値はすべて過去の文献から引用することができる (Table 3-1)。金属イオンの加水分解定数は 1950 年代から 1970 年代にかけて多数の報告があり，とりわけ 1976 年 Baes, Jr. と Mesmer によって一連の報告がまとめられた^[66]。溶解度曲線を描くのに必要な溶解度の実測データは，一定の pH にある水へ固体の金属(水)酸化物を加え，日あるいは月単位の時間攪拌して溶解平衡に到達させてから，溶存する化学種の濃度を測定することで得られる。非常に希薄な水溶液の濃度を測定する必要がある，特に Sn(IV)については Rai らによる報告^[70]も含め近年まで研究されてきた。以降の節で議論する水和した M^{z+} とアルミノシリケート層または $M(OH)_x$ との相互作用の評価では，相互作用を平衡反応として表現し，その平衡定数をこれらの文献から引用した $\log K$ 値をもとに算出する。

3.4 アルミノシリケート層との相互作用の強さにおける Sn^{4+} イオンを頭とする金属イオンの序列

前述の通り，カードハウス構造内における水和した M^{z+} の濃縮しやすさを支配する水和した M^{z+} のアルミノシリケート層との相互作用(1)の強さは，水和した

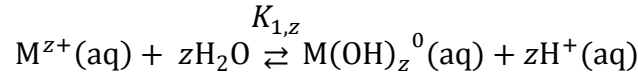
M^{z+} 種のアミノシリケート層 OH 基への錯形成しやすさと、傾向が一致していると仮定する。Bradbury と Baeyens はアミノシリケート層表面における金属イオンの錯形成について議論し、三種類の両性な表面 OH 基のサイトが存在していると述べた^[65]。サイト数に対し水和した M^{z+} が十分少ない場合ならば、三種の OH 基の中でもっとも強く錯形成できる強いサイトにおける錯形成をもって相互作用(1)を評価することは妥当だといえる。本論文では以降でこのサイトを Mont-OH と表記する。Bradbury と Baeyens によると、Mont-OH サイトにおける水和した金属イオン M^{z+} の錯形成平衡定数 K_{Mont}



$$K_{\text{Mont}} = \frac{a_{\text{Mont-OM(OH)}_{z-1}^0} \cdot a_{\text{H}^+(\text{aq})}^z}{a_{M^{z+}(\text{aq})} \cdot a_{\text{Mont-OH}}}$$

Eq. 3-8

は、水和した単核の M^{z+} が加水分解されて電気的中性な化学種 $M(\text{OH})_z^0$ として水溶液中に存在するようになる加水分解平衡の平衡定数 $K_{1,z}$



$$K_{1,z} = \frac{a_{M(\text{OH})_z^0(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}^+(\text{aq})}^z}{a_{M^{z+}(\text{aq})}}$$

Eq. 3-9

と、次式に示す経験的な関係にある^[65]。

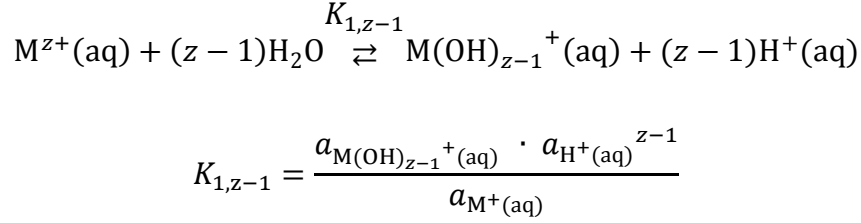
$$\log K_{\text{Mont}} = (8.1 \pm 0.3) + (0.90 \pm 0.02) \log K_{1,z}$$

Eq. 3-10

この式は、Sn(IV)を含む 11 種の金属イオンのモンモリロナイトへの吸着量から求められた錯形成定数の実験値を、既知の $K_{1,z}$ の文献値に対してプロットしたときに得られた比例関係（相関係数 $R = 0.99$ ）である。そのため誤差範囲付きの数式であるが、これ以降の議論で平衡定数の算出に用いる際には中央の値をとった。したがって、文献において既知の $K_{1,z}$ から錯形成定数 K_{Mont} を直ちに求めることができる。

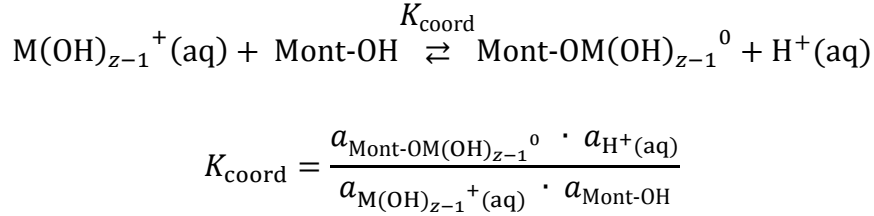
異なる価数を持つ金属元素（Al 及び Fe では+3 価、Ti 及び Sn では+4 価）を平等に評価するために、 M^{z+} 種が関わる相互作用を、加水分解されて 1 価の正電

荷を持った化学種 $M(OH)_{z-1}^+$ に基づいて議論する．この化学種 $M(OH)_{z-1}^+$ は，次の加水分解平衡において生じる． $K_{1,z-1}$ は文献において既知の値である．



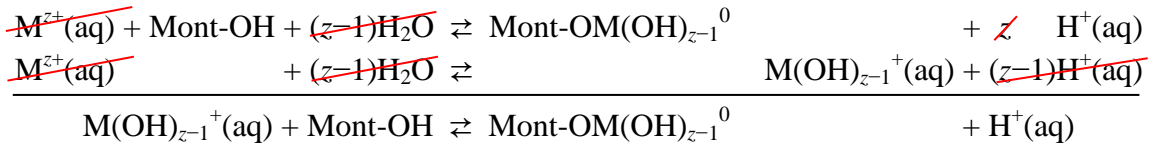
Eq. 3-11

ここで， M^{z+} 濃度が低いとき，加水分解された金属イオン $M(OH)_{z-1}^+$ がアルミノシリケート層表面の Mont-OH サイトと錯形成する平衡反応は，



Eq. 3-12

となる．この平衡定数を K_{coord} と定義する．この化学平衡式は，Mont-OH サイトにおける水和した金属イオン M^{z+} の錯形成平衡の式から，水和した金属イオン M^{z+} から化学種 $M(OH)_{z-1}^+$ が与えられる加水分解平衡の式を差し引いたものである．



したがって，Eq. 3-12 の平衡定数 K_{coord} は錯形成平衡定数 K_{Mont} を加水分解平衡定数 $K_{1,z-1}$ で割ったものに等しい．

$$K_{\text{coord}} = \frac{K_{\text{Mont}}}{K_{1,z-1}}$$

Eq. 3-13

この平衡定数から、次の関係式により直接導かれる Gibbs 自由エネルギー変化を ΔG_{coord} と定義する。

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Eq. 3-14

ただし、 R は気体定数、 T は温度 (25 °C) である。

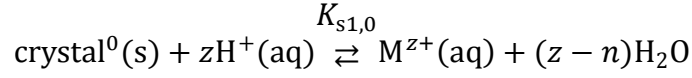
以上より、Table 3-1 に挙げた既知の加水分解平衡定数 $K_{1,z-1}$ 及び $K_{1,z}$ と、 $K_{1,z}$ から既知の関係式 Eq. 3-10 により求められる錯形成平衡定数 K_{Mont} を Eq. 3-13 に代入し、得られた錯形成平衡定数 K_{coord} を Eq. 3-14 に代入することにより、 ΔG_{coord} を算出することができる (Table 3-2)。この値が負に大きいほど、水和した M^{z+} 種のアミノシリケート層表面 OH 基への錯形成がより進行しやすい。Na⁺での値が正であるのに対し、Al³⁺をはじめとする多価金属イオンでの値は負であると求められた。よって、原料の Na-Mont が持っていた Na⁺イオンはアミノシリケート層とより相互作用しやすい多価金属イオンに置換されるといえる。そして、多価金属イオンの間で ΔG_{coord} 値を比較すると、 $\text{Sn}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$ であった。したがって、この 4 種の多価金属元素のうち、スズイオンはもっとも強くアミノシリケート層と相互作用するといえる。

Table 3-2. The Gibbs' free energy changes in the coordination to OH group of aluminosilicate layer (ΔG_{coord}) and the oligomerization (ΔG_{oligo}) of M^{z+} .

Metal ion	Na ⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺
$\Delta G_{\text{coord}} / \text{kJ mol}^{-1}$	+27	-22	-9~-17	-35~-37	-39~-41
$\Delta G_{\text{oligo}} / \text{kJ mol}^{-1}$	+95	-5	-18	-40~-43	-46

3.5 金属水酸化物との相互作用の強さにおける Sn⁴⁺イオンを頭とする金属イオンの序列

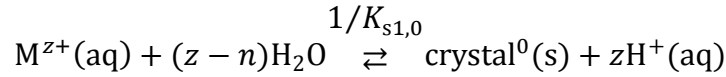
前述の通り、カードハウス構造内における水和した M^{z+} の析出しやすさを支配する $M(\text{OH})_z$ との相互作用(2)の強さは、多核の金属水酸化物固体としての析出しやすさと、傾向が一致していると仮定する。ここでいう析出とは、金属水酸化物固体の溶解の逆過程とみなせるため、ここではその溶解平衡定数を考える。M-Mont の調製において析出する金属水酸化物はアモルファスであるため、ここでもアモルファスな水酸化物の溶解の逆過程を想定するのが好ましいが、現在までにアモルファスな水酸化物の溶解平衡定数の文献値は Al³⁺ 及び Fe³⁺、Ti⁴⁺、Sn⁴⁺ のすべてについて揃っていないため、代わりに多核の金属(水)酸化物結晶の溶解平衡定数 $K_{s1,0}$



$$K_{\text{s1},0} = \frac{a_{\text{M}^{z+}(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{z-n}}{a_{\text{crystal}^0(\text{s})} \cdot a_{\text{H}^+(\text{aq})}^z}$$

Eq. 3-15

を用いることにする．ただし，(水)酸化物結晶の化学式はそれぞれ $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 及び $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ，アナターゼ TiO_2 ，スズ石 SnO_2 であり，係数 n ($= 0, 1, 2$) は結晶の化学式に伴って変わる．これより，溶解の逆過程である析出の平衡反応式は，

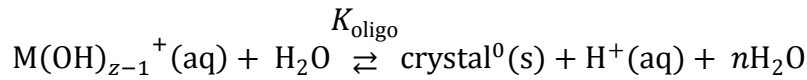


$$1/K_{\text{s1},0} = \frac{a_{\text{crystal}^0(\text{s})} \cdot a_{\text{H}^+(\text{aq})}^z}{a_{\text{M}^{z+}(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{z-n}}$$

Eq. 3-16

となり，その平衡定数は溶解平衡定数の逆数 $1/K_{\text{s1},0}$ である．

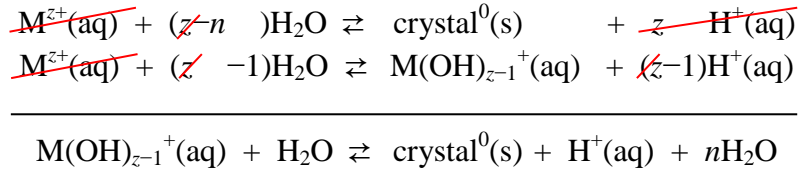
前節での議論と同様に，異なる価数を持つ金属元素を平等に評価するために，水和した M^{z+} 種が関わる相互作用を，加水分解されて 1 価の正電荷を持った化学種 $\text{M}(\text{OH})_{z-1}^+$ に基づいて議論する (Eq. 3-11)．したがって，加水分解された単核の金属イオン $\text{M}(\text{OH})_{z-1}^+$ が多核化し金属(水)酸化物結晶として析出する平衡反応は，



$$K_{\text{oligo}} = \frac{a_{\text{crystal}^0(\text{s})} \cdot a_{\text{H}^+(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{a_{\text{M}(\text{OH})_{z-1}^+(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Eq. 3-17

となる．この平衡定数を K_{oligo} と定義する．この化学平衡式は，水和した単核の金属イオン M^{z+} から多核の金属(水)酸化物結晶に析出する平衡の式から，水和した金属イオン M^{z+} から化学種 $\text{M}(\text{OH})_{z-1}^+$ が生じる加水分解平衡の式を差し引いたものである．



したがって, Eq. 3-17 の平衡定数 K_{oligo} は析出の平衡定数 $1/K_{s1,0}$ を加水分解平衡定数 $K_{1,z-1}$ で割ったものに等しい.

$$K_{\text{oligo}} = \frac{1/K_{s1,0}}{K_{1,z-1}}$$

Eq. 3-18

Na^+ の K_{oligo} は文献において $K_{s1,0}$ 及び $K_{1,z-1}$ が与えられていないため, 例外的に次の式から求めた.

$$K_{\text{oligo}} = \frac{a_{\text{NaOH}^0(s)} \cdot a_{\text{H}^+(aq)}}{a_{\text{Na}^+(aq)} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_w}{K_{\text{sp}}}$$

Eq. 3-19

ただし, K_w は水の自己プロトリス定数であり既知の値として与えられる. K_{sp} は NaOH の溶解度積であり, 次の式で求められる.

$$K_{\text{sp}} = \frac{a_{\text{Na}^+(aq)} \cdot a_{\text{OH}^-(aq)}}{a_{\text{NaOH}^0(s)}} = [\text{Na}^+][\text{OH}^-] = S_{\text{NaOH}}^2 = \left(\frac{m/F}{100 \text{ gram}/\rho} \right)^2$$

Eq. 3-20

ただし, S_{NaOH} は NaOH のモル溶解度, m は飽和溶液 100 g 中に溶解している NaOH の質量, F は NaOH の式量, ρ は飽和溶液の密度である. これらの平衡定数 K_{oligo} から Eq. 3-14 により直接導かれる Gibbs 自由エネルギー変化を ΔG_{oligo} と定義する.

以上より, Table 3-1 に挙げた既知の溶解平衡定数 $K_{s1,0}$ と加水分解平衡定数 $K_{1,z-1}$ を Eq. 3-18 に代入し, 得られた多核化の平衡定数 K_{oligo} を Eq. 3-14 に代入することにより, ΔG_{oligo} を算出することができる (Table 3-2). この値が負に大きいほど, 水和した M^{z+} 種の水酸化物 $M(OH)_x$ との多核化がより進行しやすい. Na^+ の値が正であるのに対し, Al^{3+} をはじめとする多価金属イオンでの値は負であると求められた. 多価金属イオンの間で ΔG_{oligo} 値を比較すると, $\text{Sn}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+}$ であった.

ここまでで, M-Mont の調製において析出する金属水酸化物はアモルファスであるのに対し, 相互作用(2)の評価では代表的な結晶相で代用して議論してきた.

例えば Al^{3+} で働く相互作用(2)を評価する際に $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ の溶解平衡定数を用いていた．ここで他の結晶相，例えば $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ の溶解平衡定数を用いて議論したとしても， $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ から $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ への相転移の自由エネルギー変化が -3 kJ mol^{-1} である^[66]ことからすると，算出される ΔG_{oligo} 値は -2 kJ mol^{-1} である．これに対し，Table 3-2 に示した ΔG_{oligo} 値は Al^{3+} と Fe^{3+} の間で 13 kJ mol^{-1} もある．このように，算出に用いる結晶相の選択による ΔG_{oligo} 値の相違は，Table 3-2 に示した多価金属イオンの間での ΔG_{oligo} 値の大小関係を前後させるほど大きくないと判断できるため， ΔG_{oligo} 値の順列を $\text{Sn}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+}$ とみるのは妥当である．したがって，この 4 種の多価金属元素のうち，スズはもっとも強く金属水酸化物と相互作用するといえる．

3.6 金属水酸化物ナノ粒子の形成を促進させる因子

修士課程において，Sn-Mont を尾中らの報告^[38]ではなく金田らが Fe-Mont 及び Ti-Mont の構造を提案する際に報告^[30c]した方法で調製すると，XRD により一部のアルミノシリケート層が積層構造にあることが確認されていた (Figure 3-4)．尾中らの調製法と比べて金田らの調製法では，イオン交換処理に用いる SnCl_4 水溶液の濃度は低く（尾中らでの 0.30 M に対して金田らは 0.033 M ），イオン交換処理の温度が高い（同じく室温に対して 50°C ）．この Sn-Mont のスズ含有量はカチオン交換容量の 5.4 倍であり，カチオン交換容量の 11.5 倍ものスズが含有された尾中らの調製法による Sn-Mont よりも，包含されている水酸化スズナノ粒子が少なかった． SnCl_4 水溶液が低濃度だとカードハウス構造内に濃縮される Sn^{4+} 種の絶対量が少なく，析出する水酸化スズナノ粒子はサイズが大きく

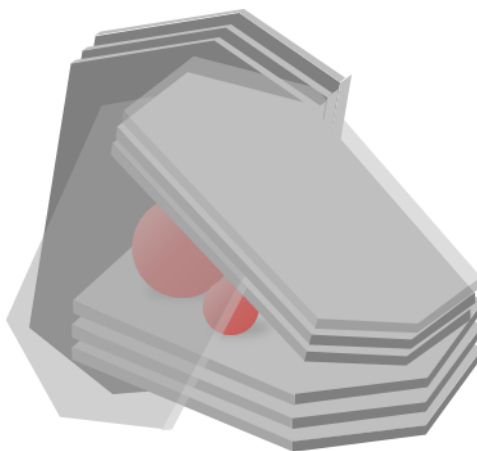


Figure 3-4. Structural model of Sn-Mont prepared with lower concentration of aq. SnCl_4 in a higher temperature.

成長しない。また、温度が高いほど水酸化物の溶解度が高くなるため、より析出する量が少なくなる。水酸化スズの量が少なく、ナノ粒子のサイズが小さいと、カードハウス構造を形成しているアルミノシリケート層から洗浄と乾燥により周囲の水分子を奪うに従って、アルミノシリケート層の面の間が静電斥力の働くほどの距離にまで縮まり、積層構造を形成する。よって、金属水酸化物ナノ粒子の形成には調製法も影響する。

前述の通り、**Sn-Mont** の構造はカードハウス構造内への金属イオンの濃縮及び析出の組み合わせにより形成される。アルミノシリケート層が面と稜とを接して組み上がったカードハウス構造の内部空間は、堅固な壁に囲まれることで空間のサイズが決まっているゼオライトのような細孔とは対照的に、柔軟にサイズを変えることができる。したがって、カードハウス構造内における金属水酸化物の形成をサイズの制限なく進行させられる。このため、**Sn-Mont** ではサイズの大きな水酸化スズナノ粒子が析出し、乾燥させてもアルミノシリケート層が面と稜とを接して組み上がったままのデラミネート構造を得ることができる。

3.7 本章の結論

本章では、**M-Mont** の構造形成機構において鍵となるカードハウス構造内における濃縮及び析出の効果を、二つの相互作用を仮定することにより評価できた。**Sn-Mont** でのみデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた金属水酸化物ナノ粒子から成る構造が形成されるのは、 Sn^{4+} がアルミノシリケート層と強く相互作用するため、カードハウス構造内へ濃縮されるとともに、水酸化スズとも強く相互作用するため多核化し析出が著しく進行するからである。先行研究で求められた加水分解平衡定数及び溶解平衡定数、ならびに錯形成平衡定数を求める経験的關係式を利用して算出した自由エネルギー変化の値を Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} の間で比較することにより、**M-Mont** の構造を決定する因子を定量的に議論することができた。

第4章 水酸化チタン含有モンモリロナイトの開発：調製法の考案

本章では、第3章にて示された、水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) でのみデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた金属水酸化物ナノ粒子から成る構造が形成される理由に基づいて、スズ以外の金属元素を用いてアルミノシリケート層がデラミネートした構造をつくりだすための調製法を考案する。まず、第3章の議論を振り返り、スズに替わる候補としてチタンを選択する。次いで、金属水酸化物の溶解度の pH 依存性に着目し、構造形成機構における金属水酸化物ナノ粒子の析出は、意図的な pH の上昇によって促進できるとする仮説を立てる。本章及びこれ以降で、この仮説に基づき調製される新規な粘土多孔体を「水酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$)」と呼ぶこととする。最後に、水酸化チタンとアルミノシリケート層から成る既知の粘土多孔体であるチタンピラードクレイ (Ti-PILC) と比較しながら、構造のみならず調製法及び構造形成機構において、仮説で示された $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ に期待される新規な点を挙げる。

4.1 アルミノシリケート層がデラミネートした構造を得るためのスズに替わる金属元素の選択

第3章において、原料の Na-Mont が水中に分散することで形成されたカードハウス構造と呼ばれる edge to face 型の形態の内部空間へ、水和したスズイオン Sn^{4+} が濃縮され、さらに加水分解及び脱水を促進されることで、Na-Mont のカチオン交換容量 (CEC) を大きく超過して水酸化スズナノ粒子が形成され、アルミノシリケート層がデラミネートされることを述べた。また、Fe-Mont 及び Ti-Mont と異なり、Sn-Mont がデラミネート構造をとるのは、水和した Sn^{4+} がアルミノシリケート層と強く相互作用するため、カードハウス構造内へ濃縮されるとともに、水酸化スズとも強く相互作用するため多核化し析出が著しく進行するからである。そのため、析出する金属水酸化物ナノ粒子が大きくなり、洗浄及び乾燥後でもアルミノシリケート層がデラミネートした状態で得られる。したがって、他の M-Mont でもより多量の金属水酸化物がカードハウス構造内に析出すれば、洗浄及び乾燥後でもアルミノシリケート層がデラミネートした状態で得られると考えられる。すなわち、カードハウス構造内における水和した M^{2+} 種の濃縮及び析出の組み合わせがアルミノシリケート層のデラミネーションにおいて鍵となるといえる。

カードハウス構造内に取り込まれ濃縮された M^{z+} は、金属水酸化物 $M(OH)_x$ との相互作用により多核化し析出する。金属水酸化物が析出すると、カードハウス構造内における M^{z+} の濃度がその分低下するため、それを補うようにさらに M^{z+} がカードハウス構造内へ取り込まれ、再度 M^{z+} が濃縮される。したがって、金属水酸化物が析出すればするほど、カードハウス構造内に水和した M^{z+} が取り込まれ、最終的な M-Mont の M 含有量が高くなるといえる。

カードハウス構造内における濃縮及び析出の効果は、それぞれ水和した M^{z+} のアルミノシリケート層との相互作用及び $M(OH)_x$ との相互作用が強いほど高い。第3章において、この二つの相互作用をそれぞれ水和した M^{z+} 種のアルミノシリケート層 OH 基への錯形成平衡及び金属水酸化物固体の溶解の逆過程に対応させ、反応の自由エネルギー変化 ΔG_{coord} 及び ΔG_{oligo} によって評価した。その値によると、 Sn^{4+} はどちらの相互作用についても最も負に大きな ΔG 値を示していた (Table 4-1)。この ΔG 値の表より、 Ti^{4+} は2番目に負に大きな ΔG 値を示していることから、 Ti^{4+} は Sn^{4+} に次いでアルミノシリケート層及び金属水酸化物と強く相互作用し、カードハウス構造内において濃縮及び析出しやすいと推測される。したがってこれ以降では、Ti を Sn に替わる金属元素として候補に選択し、従来の Ti-Mont よりも濃縮及び析出を促進させる方法を考えることとする。また、以降の議論により実現が期待される新規な粘土多孔体を「水酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$)」と呼ぶこととする。

Table 4-1. The Gibbs' free energy changes in the coordination to OH group of aluminosilicate layer (ΔG_{coord}) and the oligomerization (ΔG_{oligo}) of M^{z+} (identical to Table 3-2).

Metal ion	Na^+	Al^{3+}	Fe^{3+}	Ti^{4+}	Sn^{4+}
$\Delta G_{\text{coord}} / \text{kJ mol}^{-1}$	+27	-22	-9~-17	-35~-37	-39~-41
$\Delta G_{\text{oligo}} / \text{kJ mol}^{-1}$	+95	-5	-18	-40~-43	-46

4.2 塩基の添加によるカードハウス構造内への金属種の取り込みの促進に対する仮説

カードハウス構造内への濃縮による急激な濃度の増加は、pH の上昇に相当する。Figure 4-1 に各金属元素の水酸化物の pH に対する溶解度曲線を示す。第3章で述べた通り、溶解度曲線は各 pH 領域における支配的な化学種 $M_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}$ (ただし x はたいてい過飽和領域でない限りは 1 である) の濃度 $[M_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}]$ が連続的に繋がったものである。金属(水)酸化物の溶解度は pH の上昇とともに速やかに低下し、加水分解が進行するに伴ってある一定の値に落ち着く^[67]。

ここで Sn に注目すると、強酸性領域においてわずかに pH が上昇しただけでも溶解度が急激に低下し、ほとんど不溶になることが分かる。したがって、Sn

がカードハウス構造内で多量の水酸化スズとして析出できたのは、カードハウス内での濃縮により急激に溶解度が低下したためだと考えられる。あくまでも溶解度の変化の大きさが重要であり、もし強酸性領域でももともと溶解度が低く pH が上昇してもそれ以上溶解度が低下しないのであれば、カードハウス構造内に濃縮されたとしても溶解度に変化はなく、金属水酸化物は析出しないと推測される。

これに対し、Ti は pH = 1 でも Sn より溶解度が高く、ある程度は水に可溶であるといえる。しかしながら、それよりわずかに pH が高くなると、Ti もまた溶解度が急激に低下し Sn よりも不溶になる。したがって、意図的に pH を上昇させれば Ti の溶解度が低下し、水酸化チタンがより析出すると推測される。水酸化チタンが析出すればするほどカードハウス構造内の水和した Ti^{4+} の濃度が低下するため、それを補うようにさらに水和した Ti^{4+} が取り込まれ、 $Ti(OH)_x$ -Mont における最終的な Ti 含有量が高まると期待される。

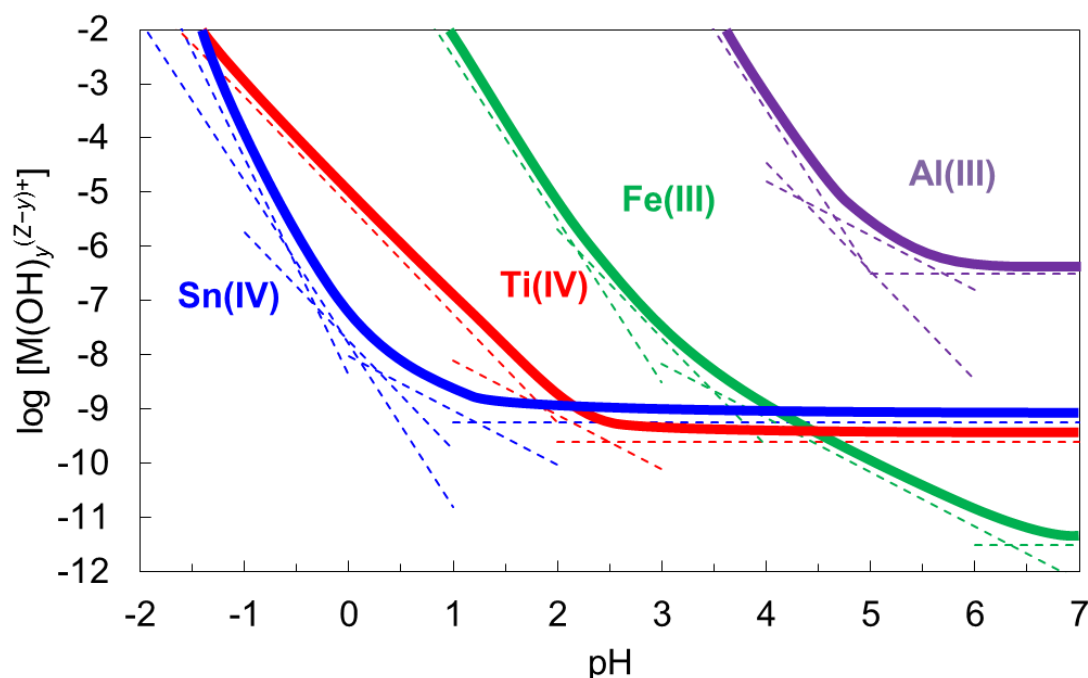


Figure 4-1. The solubility curve of Sn(IV), Ti(IV), Fe(III) and Al(III) (solid lines). The solubility curve nearly equals to the total concentration of each hydrolysis products $M(OH)_y^{(z-y)+}$ in solution (dashed lines, data is from references 66 and 70).

意図的に pH を上昇させる方法として塩基の添加が挙げられるが、その方法や添加量には注意が必要である。まず、従来の Ti-Mont 調製法を変更する形で $Ti(OH)_x$ -Mont の調製法を考えるとすると、塩基を添加するのは Na-Mont の $TiCl_4$ 水溶液処理における、カードハウス構造内へ水和した Ti^{4+} が濃縮されている時点にすべきである。そして、溶解度曲線が示すように、ある程度 pH が高くなると溶解度はほぼ一定で変化しなくなるため、それ以上 pH を上昇させることは不要

である。そればかりでなく、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を Sn-Mont と同じ固体酸触媒として利用するならば、過剰の塩基が残ると酸性をもたらす正電荷が中和され失われてしまうおそれがある。したがって、 pH の上昇には調製後までの時点で除去される塩基を用い、 pH が 7 となる量、すなわち系中に存在する水和した Ti^{4+} の電荷を完全に中和する量よりも少なく、かつ Ti(IV) の溶解度が大幅に減少するのに十分な量だけ、水和した Ti^{4+} による Na-Mont のイオン交換平衡到達後に添加するのが最適であると考えられる。

4.3 先行研究で提唱されているチタンピラードクレイのイオン交換による構造形成機構との相違点

本節では、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ と同じく(水)酸化チタンとアルミノシリケート層から成る従来のチタン-粘土複合体である、 Ti-PILC について述べる。

第 1 章で述べた通り、ピラードクレイとは層状粘土鉱物の層間カチオンを嵩高い多核金属イオン (Al-PILC ならば $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 等) でイオン交換して得られる、あるいはその後加熱処理して得られる固体である^[71]。インターカレートしたポリオキソカチオンは粘土の層間距離を広め、加熱により酸化物クラスター、すなわち「ピラー」を形成する。熱に安定な酸化物のピラーはアルミノシリケート層の間を架橋することで離れたままに保ち、構造の崩壊を防ぐ。その結果として、分子サイズの 2 次元多孔性ネットワークが形成される。 Ti-PILC の場合、その構造はアルミノシリケート層が酸化チタン (TiO_2) 粒子で架橋された積層から成る。 Ti-PILC の調製においてイオン交換される多核金属イオンは、たいてい塩化チタン(IV) (TiCl_4)^[72]、またはチタニウムテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$)^[73]等の Ti アルコキシドを塩酸に加え加水分解することで得られる。イオン交換後に得られる粘土を 200°C あるいはそれ以上で加熱処理すると、アルミノシリケート層が十数 Å の間隔で積層した構造体を得られる。 TiCl_4 を用いる Sterte の Ti-PILC ^[72] の場合、 TiCl_4 を塩酸で加水分解することで生じる Ti の多核種は、例えば $(\text{TiO}-\text{Cl}\cdots\text{TiO}-\text{Cl}\cdots)_n$ のように Cl の架橋によってつながっていると考えられており^[66]、インターカレートした後の洗浄と乾燥を経て HCl が除去され TiO_2 のピラーとなる。また、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ の加水分解により得られる TiO_2 のゾルでイオン交換する山中らの報告^[73]によると、ゾル粒子はサイズに分布があり、アルミノシリケート層の一部では規則的な積層になっていない。このため細孔径にもミクロ孔及びメソ孔から成る分布が生じ、 N_2 をはじめとする吸着剤の吸着等温線にヒステリシスループが現れたことからすると、 Ti-PILC はインクボトル型の細孔を持っている。この場合、規則的に積層した部分がボトルネックとして機能している。

したがって、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ と Ti-PILC は単に調製法が異なるというだけでなく、

構造形成機構におけるカードハウス構造内への Ti 種の取り込まれ方も異なる (Figure 4-2). $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の場合, TiCl_4 によるイオン交換操作の際に Ti 種は単核のままカードハウス構造内へ濃縮され, そこでさらに塩基添加により pH が上昇して水酸化チタンが析出することでさらに Ti 種が導入される. その一方で Ti-PILC の場合, Ti 種はあらかじめ多核化されたカチオン性水酸化チタンであり, そのサイズはほぼ均一である. したがってアルミノシリケート層間にインターカレートする酸化チタン粒子はそれらのポリオキソカチオン程度のサイズである. 山中らは, TiO_2 ゼル調製に用いる塩酸量が少なく $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ の加水分解が不十分だと細孔径分布が広くなること, 規則的に積層したアルミノシリケート層間の距離すなわち TiO_2 ピラーの高さは分布の狭い細孔径に対応していることを見出している^[73]. インターカレートする粒子の粒径が揃うことで, アルミノシリケート層の層間距離が一定となり, 平行に積層した構造が得られると考えられる. これに対して $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ では, カードハウス構造内に取り込まれてから $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が析出し, 析出させればさせるほどさらに Ti^{4+} が導入され, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子が成長していく. $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ では $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子が成長するのはカードハウス構造というアルミノシリケート層が乱雑に入り組んだ環境においてであり, Ti-PILC の調製に際しゾルの TiO_2 が形成される均一な溶液相とは対照的である. よって, $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ における $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子はカードハウス構造内というサイズの制限された空間内で成長するため, ナノ粒子のサイズが均一になるとは限らず, 粒径に分布が生じると考えられる. また, カードハウス構造内での濃縮と析出の組み合わせにより, サイズの大きなナノ粒子もできうる. するとアルミノシリケート層はサイズが大きくかつばらつきのある

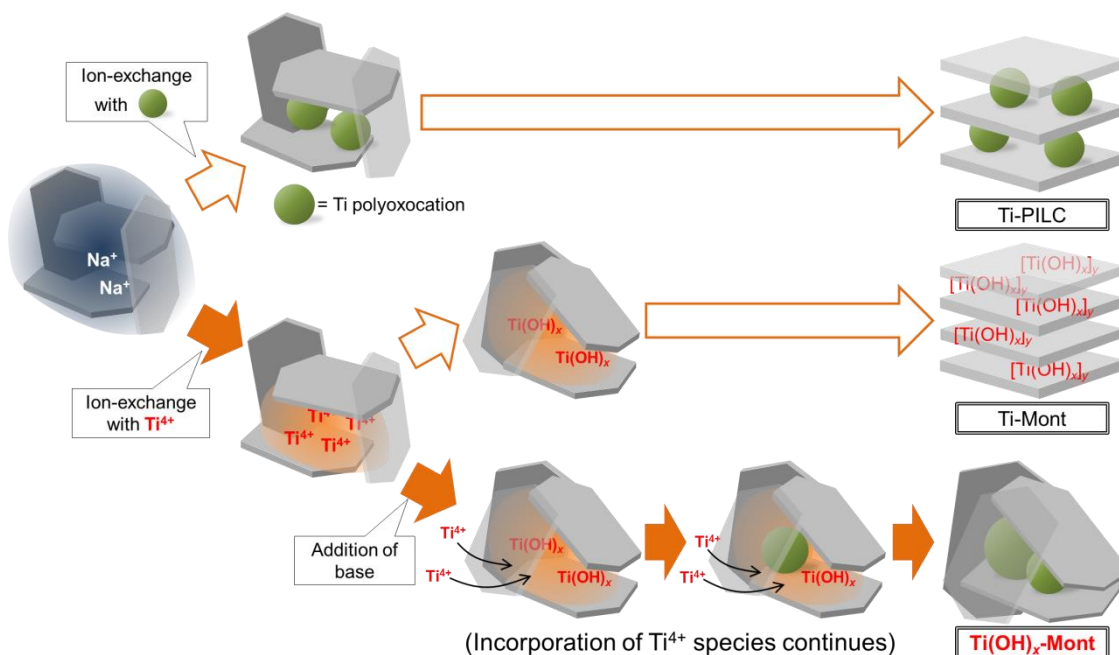


Figure 4-2. Novel formation mechanism of $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ compared from conventional Ti-Mont and Ti-PILC.

$\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子を挟み込むように取り囲み、最終的に向きが平行に揃わない、デラミネートした構造を形成する。以上より、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の調製法ならば、サイズの不均一な $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子をアルミノシリケート層間に形成させることで、 Ti-PILC とは異なるデラミネートした構造を与えられると期待できる。

4.4 本章の結論

Ti-Mont 調製における Na-Mont の TiCl_4 水溶液処理の時点で塩基を加えることにより、より多量の水酸化チタンナノ粒子をカードハウス構造内に析出させ、洗浄及び乾燥後でもアルミノシリケート層がデラミネートした水酸化チタン含有モンモリロナイト $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ が得られると期待される。ただし、塩基は調製後までの時点で除去され得るもので、 pH が 7 となる量、すなわち系中に存在する Ti^{4+} の電荷を完全に中和する量よりも少なく、かつ Ti(IV) の溶解度が大幅に減少するのに十分な量だけ用いるのが最適であると予想される。 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ はデラミネートしたアルミノシリケート層から成るという構造上の点のみならず、その形成機構においてサイズが均一ではない $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子を析出させることができる点でも、既存の Ti-PILC とは異なる。

第5章 水酸化チタン含有モンモリロナイトの開発：調製、構造解析及び条件検討

本章では、第4章の議論において提案された水酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$) の調製及びその構造解析を述べ、スズではない金属元素 (チタン) でも、デラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る構造体が調製可能であることを立証する。まず、イオン交換操作中に塩基を添加することで $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を調製し、その構造を元素分析及び熱重量分析、X線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、 N_2 吸着により解析した結果を、従来のチタン交換モンモリロナイト (Ti-Mont) ^[34] 及びチタンピラードクレイ (Ti-PILC) ^[73] の構造と対比させながら述べる。次いで、より比表面積及び細孔容積が大きな $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を得るために、塩基の添加量及び種類、チタン源の使用量、原料の添加方法の観点から調製条件を最適化する。さらに、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の構造の加熱処理に対する安定性について検討する。

5.1 水酸化チタン含有モンモリロナイトのチタンピラードクレイに対する構造における新規性

調製及び解析法の指針

第4章で結論付けた通り、 Ti-Mont 調製におけるカードハウス構造内へ Ti^{4+} が取り込まれている時点で塩基を添加することにより pH を意図的に上昇させ、従来の Ti-Mont よりも多量の Ti^{4+} をカードハウス構造内に取り込ませて水酸化チタンを析出させることにより、洗浄及び乾燥後でもアルミノシリケート層がデラミネートした状態の構造体を得ることが可能であると期待できる。ただし、pH の上昇には調製後までの時点で除去される塩基を用い、pH が7となる量、すなわち系中に存在する Ti^{4+} の電荷を完全に中和する量よりも少なく、かつ Ti(IV) の溶解度が大幅に減少するのに十分な量だけ、 Ti^{4+} による Na-Mont のイオン交換平衡到達後に添加するのが最適である。

塩基を加えながら調製した M-Mont としては、2003年にDékányらが報告した「 $\text{Sn}(\text{OH})_x\text{-montm}$ 」がある^[74]。これは、 Na-Mont を $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液で処理したのに続けて、 NaOH 水溶液を添加することで調製されたナノコンポジットである。 $\text{Sn}(\text{OH})_x\text{-montm}$ 及びそれを 400°C で加熱処理することで得られる「 $\text{SnO}_2\text{-montm}$ 」では、 SnO_2 ナノ粒子がアルミノシリケート層間にインターカレートしているとされているが、比表面積は Sn-Mont での値の半分にも満たず、我々が

開発した Sn-Mont と異なる構造体である。Na-Mont を SnCl_4 水溶液で処理するまでは我々の Sn-Mont と共通だが、 $\text{Sn}(\text{OH})_x\text{-montm}$ の調製ではそれに続けて意図的に NaOH を添加することで酸性な SnCl_4 水溶液を中和し $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ナノ粒子を析出させているのに対し、Sn-Mont では自発的に $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ナノ粒子が析出している点で対照的である^[37]。Dékány らの報告では Sn に対し 1.5 当量の塩基が添加されている。この調製法を参考にしつつ、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を TiCl_4 に置き換え、塩基の使用量を Dékány らの半分である 0.75 当量として調製した。

第 1 章で述べた通り、我々は ICP 分析により Sn-Mont には Na-Mont のカチオン交換容量に対して大過剰の Sn^{4+} が含まれており、EXAFS によりこの Sn 種は水酸化物クラスターであることを示し、XRD と TEM により Mont 層がデラミネートしていることと、 N_2 吸着により水酸化物クラスターとデラミネートしたアルミノシリケート層がマイクロ孔によって連結されたメソ孔によるインクボトル型細孔構造を形成していることを明らかにしている^[37]。Sn-Mont 型細孔構造を特徴づけているのは「金属水酸化物の形成」と「Mont 層のデラミネーション」という二つの基準であり、修士課程では M-Mont の構造をこの二つの基準の組み合わせによって分類した。本章でもこれに倣い、得られた粘土の構造解析を、元素分析及び熱重量分析による水酸化チタンの有無の確認、及び XRD 及び TEM によるアルミノシリケート層のデラミネーションの確認、そして N_2 吸着による多孔性の評価によって行うこととした。

元素分析によるチタン及びナトリウム含有量の定量

第 1 章で述べた通り、これまでモンモリロナイトでは、ゼオライトの場合と同様に金属イオンは単核のままイオン交換されており、原料のカチオン交換容量 (CEC) までしか導入されないと認識されている。これに対し、我々が開発した Sn-Mont では水酸化スズナノ粒子が析出し、CEC を大きく超過するスズが導入されている^[37]。得られた粘土におけるチタンの含有量を求めるため、試料をアルカリ溶融により溶液化し、誘導結合プラズマ原子発光分光法 (ICP-AES) による元素分析を行った (Table 5-1)。試料の Si/Ti 比より、得られた粘土には CEC の 27 倍ものチタンが含有されていると求められた。この値は、水酸化チタンをもちつつも積層構造が保たれている Ti-Mont での値よりもずっと高い。したがって、得られた粘土には従来の Ti-Mont よりずっと多量の水酸化チタンが含有

Table 5-1. Result of ICP analysis (M = Ti, Sn).

Sample	Concentration in dissolved sample solution				Si/M	Metal content /CEC
	Si /ppm	Si /mM	M /ppm	M /mM		
Ti-Mont	9.59	0.342	3.46	0.072	4.75	6.9
$\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$	5.47	0.195	7.78	0.162	1.20	27.1
Sn-Mont	7.04	0.251	10.53	0.089	2.82	11.5

されているといえる。また、山中らはモンモリロナイト（クニピア F. ただし $\text{CEC} = 1.00 \text{ meq g}^{-1}$ ）の化学式 $(\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.02})(\text{Si}_{3.89}\text{Al}_{0.11})(\text{Al}_{1.60}\text{Fe}_{0.08}\text{Mg}_{0.32})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ におけるアルミノシリケート層のアニオン式 $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ あたり 2.6 モルの TiO_2 が Ti-PILC に含有されていると報告している^[73]。これは CEC の 26 倍に相当し、今回得られた粘土試料（「水酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$)」と呼ぶ）も Ti-PILC と同程度の Ti を含有しているといえる。

$\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の Na 含有量を、フレイム原子吸光法により Na 及び Mg を定量することで求めた。Na/Mg 比は 0.132 であり、これより Na は CEC の 9.4% 含まれていると求められた。 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ は Na-Mont の TiCl_4 によるイオン交換の際に NaOH を添加し、混合後の水溶液の汙別に続けてエタノールによる洗浄をへて調製される。NaCl のエタノールへの溶解度は 25°C で $14.8 \times 10^{-2} \text{ g/飽和溶液}$ 100 g であるため、40 mL のエタノールで 4 回洗浄する場合、合計で 3.2 mmol しか溶解できない。一方で NaOH の使用量は 50.5 mmol であるため、大部分の NaCl ははじめの汉別で除去されるとしても、汉別で固相に取り込まれたままの NaCl はほとんど溶かしきれないのは妥当である。したがって、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ には一部の NaCl が洗浄されずに残っているといえる。

熱重量分析による水酸化チタンの有無の判別

$\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ が水酸化チタンを含有していることは、熱重量微分曲線において複数の重量減少によるピークが確認されたことから支持される (Figure 5-1)。

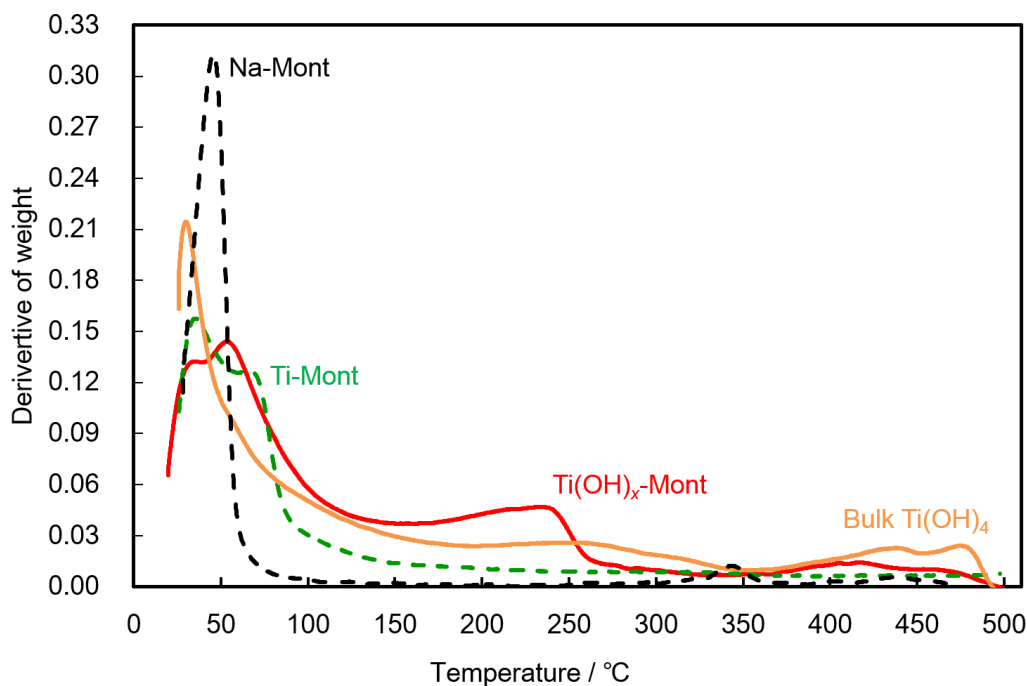


Figure 5-1. TG differential profiles of Na-Mont, Ti-Mont, $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$, and bulk $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

Na-Mont 及び Ti-Mont は、100 °C 以下の温度においてアルミノシリケート層間のカチオン種に物理吸着した水分子の脱離に由来する大きなピークを示すが、それ以外はほとんど重量変化を示さなかった。これに対し $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ では、バルクな Ti(OH)_4 と同様に 150 °C 以上の温度で重量変化に伴うピークが複数観測された。よって、水酸化チタンが存在することは確からしいといえる。

XRD による分析

モンモリロナイトの XRD パターンには、アルミノシリケート層に平行な方向に由来する $hk0$ 反射と、アルミノシリケート層に垂直な方向に由来する $00l$ 反射が存在する。ゆえに、 $hk0$ 反射の有無によってアルミノシリケート層自身が存在するかが、また、 $00l$ 反射の有無によってアルミノシリケート層の垂直方向の繰り返し構造、すなわち積層が存在するかが確認できる。また、第 1 章で述べた通り、積層構造を持つモンモリロナイトには層間カチオンに多量の水分子が水和することで層間間隔が広がるという膨潤現象が見られる。そこで、ある XRD ピークが粘土試料を湿潤させた際にシフトまたは変化するならば、そのピークは $00l$ 反射であり、その粘土試料は積層構造を持っているといえる。あるピークが $00l$ 反射であるならば、そのピークに対応する距離 d は最低角に現れる 001 反射に対応する距離 d_{001} の l 分の 1 に等しいはずである。したがって、 d 値を最低角ピークとの間で比較することにより、そのピークの指数 l を帰属することができる。観測角 θ に位置したピークに対応する距離 d は、 n を自然数、 λ を入射及び回折 X 線の波長としたとき、Bragg の式、

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Eq. 5-1

から求められる。

$\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ 及び比較対象となる試料の XRD パターンを Figure 5-2 に示す。XRD による分析では、加熱処理していない $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ との比較のため加熱処理前の Ti-PILC も測定した。原料の Na-Mont ではアルミノシリケート層に平行な方向に由来する 110, 020, 200, 130 反射とともに、アルミノシリケート層に垂直な方向に由来する 001, 004 反射が観測された^[75]。また、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ 及び Ti-Mont, 未加熱処理の Ti-PILC でも 110, 020, 200, 130 反射が観測されたため、これらの粘土でもアルミノシリケート層自身は破壊されずに存在していると言える。それらに加えて、乾燥状態の Ti-Mont では $2\theta = 18, 28^\circ$ にピークが現れ (Figure 5-2d)、試料を湿潤させると $2\theta = 17, 29^\circ$ に乾燥状態よりも強いピークが現れた (Figure 5-2e)。これらのピークに対応する距離を $2\theta = 6-8^\circ$ に現れた最低角ピークと比較することにより、Ti-Mont は乾燥状態で 002 及び 004 反射、湿潤状態で 003 及び 005 反射を示すと帰属される。乾燥状態における底面間隔 d_{001}

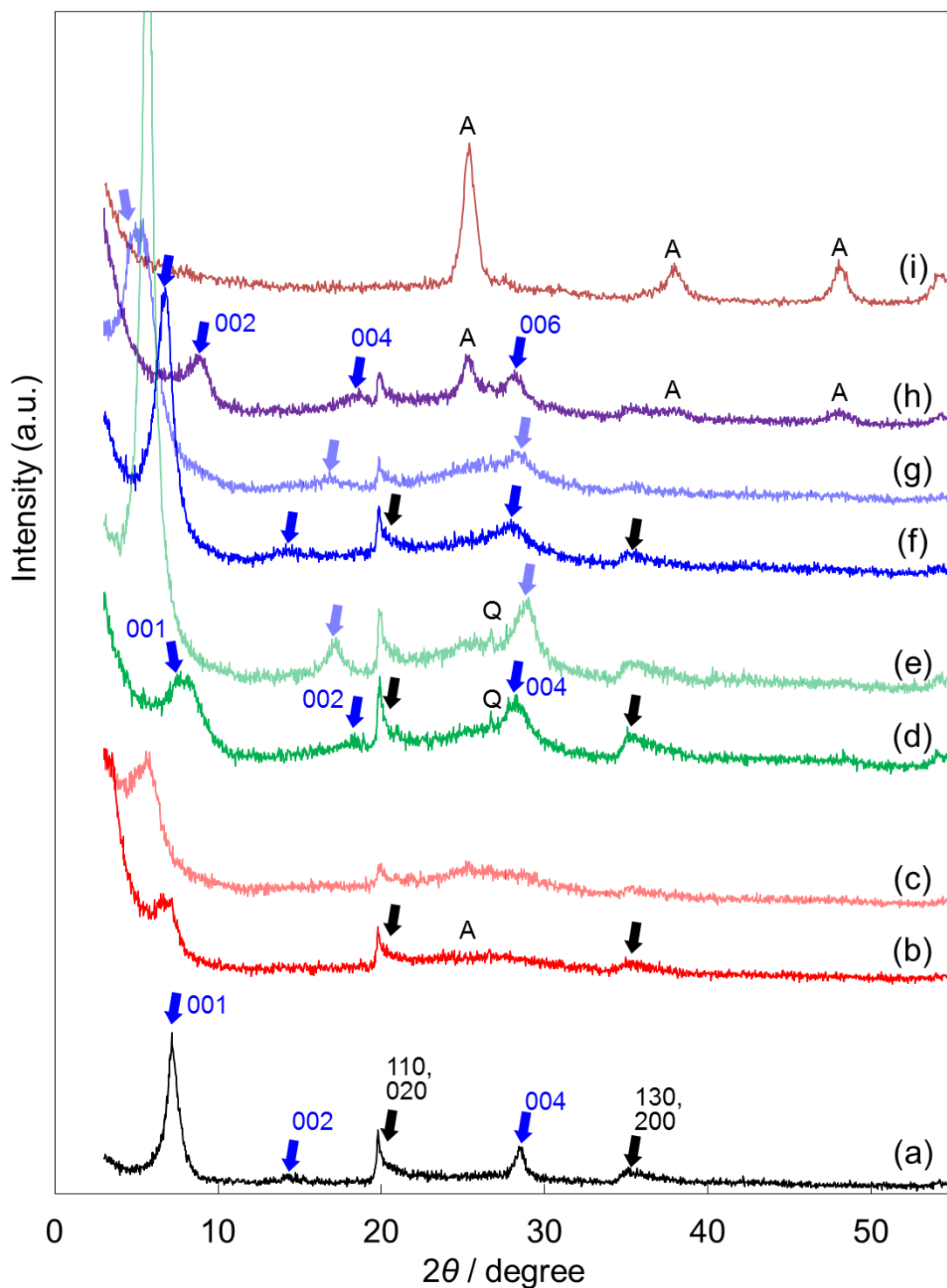


Figure 5-2. XRD patterns of (a) Na-Mont, (b) dry Ti(OH)_x -Mont, (c) wet Ti(OH)_x -Mont, (d) dry Ti-Mont, (e) wet Ti-Mont, (f) dry Ti-PILC (not thermally-treated), (g) wet Ti-PILC (not thermally-treated), (h) dry Ti-PILC (thermally-treated at 500 °C), and (i) bulk TiO_2 . Q: quartz. A: anatase. The assigned hkl indices are for Na-Mont.

は 11 Å であり、これまでの報告^[34]とおおよそ一致した。その一方で、未加熱処理の Ti-PILC では乾燥状態で $2\theta = 14, 28^\circ$ に、湿潤状態で $2\theta = 16, 29^\circ$ にピークが現れた (Figure 5-2f 及び g)。また、500 °C で加熱処理した Ti-PILC だと未加熱処理の場合とは異なり、 $2\theta = 8, 19, 28^\circ$ にピークが現れた (Figure 5-2h)。山中らは 500 °C で加熱処理した Ti-PILC の d_{001} は 22.2 Å であったと報告している^[73]。私が行った XRD の測定範囲では文献通りの底面間隔を与える最低角ピーク (001 反射) は観測できず、文献に従うと 500 °C で加熱処理した Ti-PILC の最低角ピークは 002 反射、 d_{001} は 21 Å となる。詳細は次節で述べるが、TEM においても間隔 20 Å の積層が確認でき、山中らの報告^[73]と良好な一致を示しているため、 $2\theta = 8^\circ$ の最低角ピークは 002 反射、また $2\theta = 19, 28^\circ$ のピークはそれぞれ 004, 006 反射であるとする帰属は確からしいといえる。したがって、Ti-Mont 及び Ti-PILC ではアルミノシリケート層の積層構造が存在している。ちなみに、加熱処理後の Ti-PILC の底面間隔 21 Å よりアルミノシリケート層の厚さ 9.6 Å を差し引く^[73]ことで、TiO₂ ピラーの高さは約 12 Å と見積もられた。また、アナターゼ相に由来するピークも観測された。

その一方で、Ti(OH)_x-Mont は乾燥状態でも最低角ピークを除き $hk0$ 反射以外の反射を示さず、試料を湿潤させてもピークの現れ方に変化がなかった (Figure 5-2b 及び c)。したがって Ti(OH)_x-Mont に 00 l 反射は観測されず、Ti-Mont 及び Ti-PILC と異なり、アルミノシリケート層がデラミネートしていることが明らかとなった。それに加えて、Ti(OH)_x-Mont では $2\theta = 28^\circ$ を中心にして非常に幅広いピークが観測された。ピークの位置はバルクな TiO₂ のアナターゼ相のものと一致しており、このピークは結晶子径が小さくアモルファスに近い水酸化チタンナノ粒子に由来すると考えられる。その粒径は次節で議論する。

透過型電子顕微鏡による観察

Ti(OH)_x-Mont 及び Ti-PILC における、積層したアルミノシリケート層の有無及び水酸化チタンナノ粒子の存在は、TEM によっても確認できた。Ti-PILC では試料全体にわたり等間隔で並んだ縞模様が観察された (Figure 5-3 及び Figure 5-4)。その間隔は 20 Å であり、報告されている底面間隔^[73]と良い一致を示した。したがって、この縞模様は 20 Å の底面間隔で積層したアルミノシリケート層であり、Ti-PILC は積層構造を有するといえる。また、XRD における $2\theta = 8^\circ$ の最低角ピーク (対応する距離は 10.6 Å) は 002 反射であったと考えられる。一方で、同じ方法で観察した Ti(OH)_x-Mont では、試料粒子の大部分の領域において積層したアルミノシリケート層らしい縞模様は観察されなかった (Figure 5-5 及び Figure 5-6A-G)。試料粒子の縁の一部で数本の筋が見られ、数枚のアルミノシリケート層が積層したままではないかと疑われたものの (Figure 5-6H)、XRD において積層に由来する 00 l 反射が観測されなかったこと、及び後述する N₂ 吸着測定より Ti-PILC よりもずっと大きな細孔容積を有することからすると、試料全体ではデラミネート構造が支配的であると考えられる。したがって、Ti(OH)_x-

Mont ではアルミノシリケート層が積層構造に戻らず、デラミネートしていると判断できる。さらに、ウルトラミクロトームされていない $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ を観察すると、広範囲で格子縞が撮影された (Figure 5-7 及び Figure 5-8)。格子縞の間隔は 3.7 \AA であり、アナターゼの格子定数 (3.8 \AA) と良い一致を示した。よって、これらの格子縞は酸化チタン由来であるといえる。この格子縞は直径 $2\text{--}3 \text{ nm}$ 程度のものから長さ 10.5 nm の円形または楕円形をしていた。一般に、強い電子線の照射によって試料が壊変し結晶のサイズが変化することがありうるとされているが、本観察を通じて結晶のサイズの変化は見られなかった。したがって、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は酸化チタンのナノ粒子を含有していることが分かった。

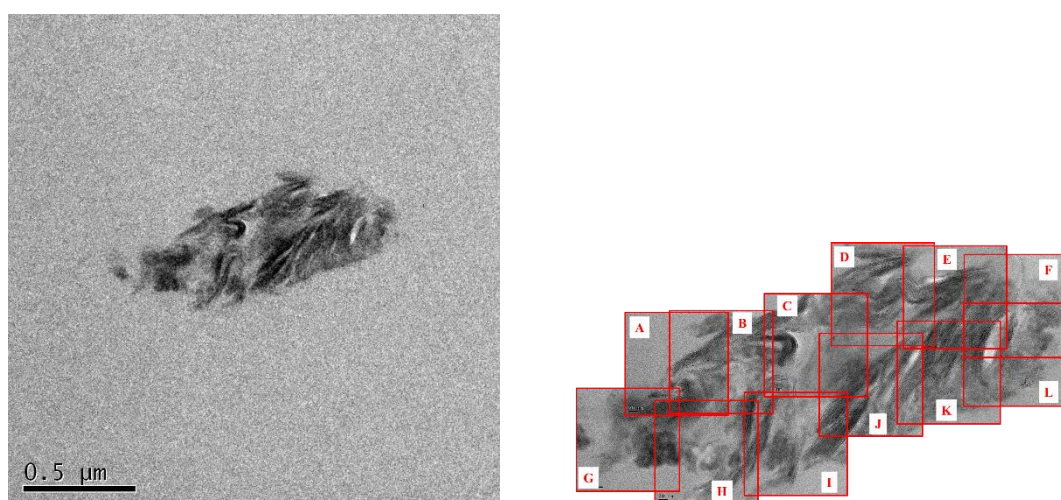


Figure 5-3. TEM image of Ti-PILC (x8,000 image).

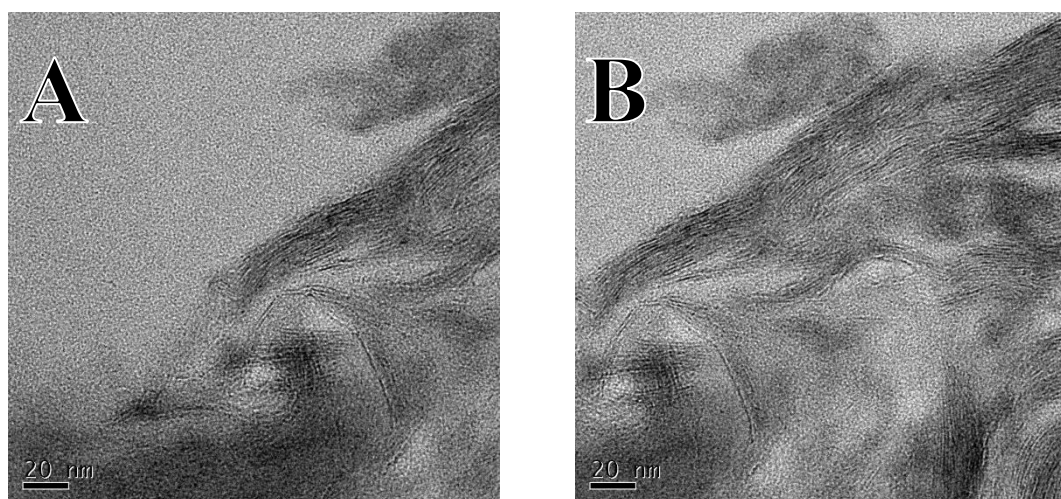


Figure 5-4. TEM images of Ti-PILC in Figure 5-3 (x80,000 images).

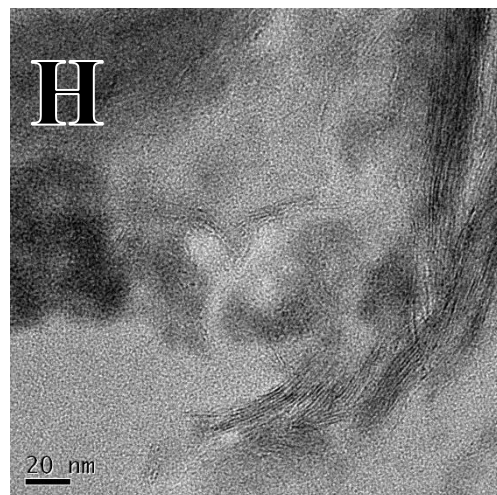
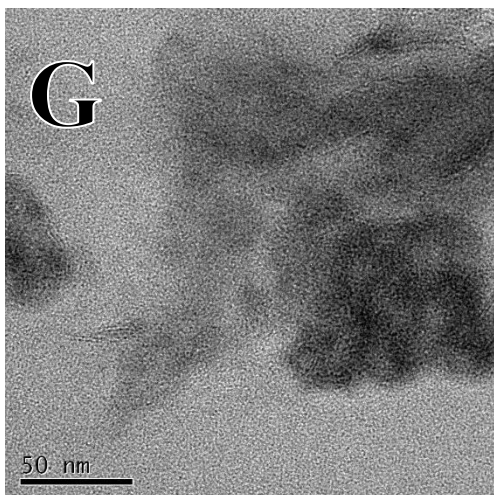
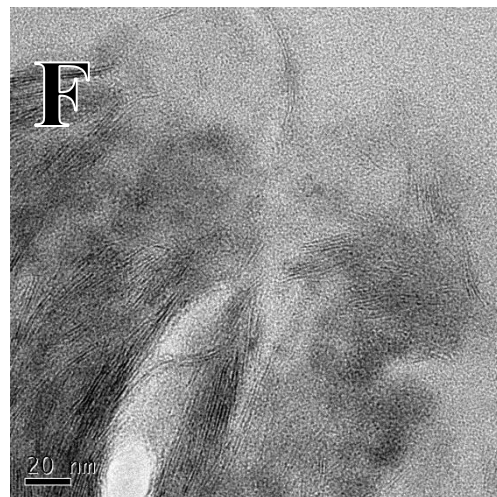
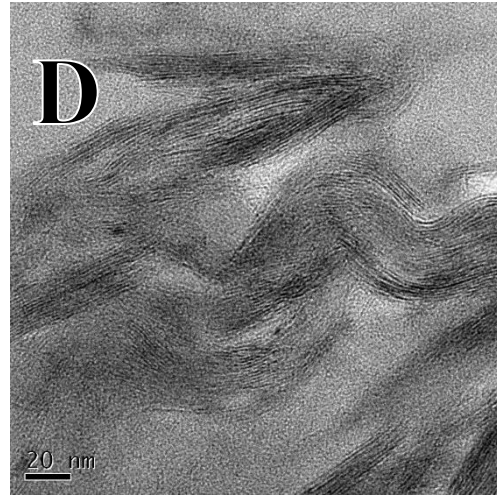
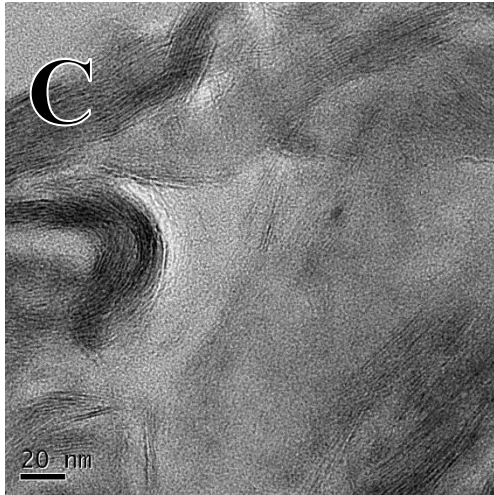


Figure 5-4 (*Continued*)

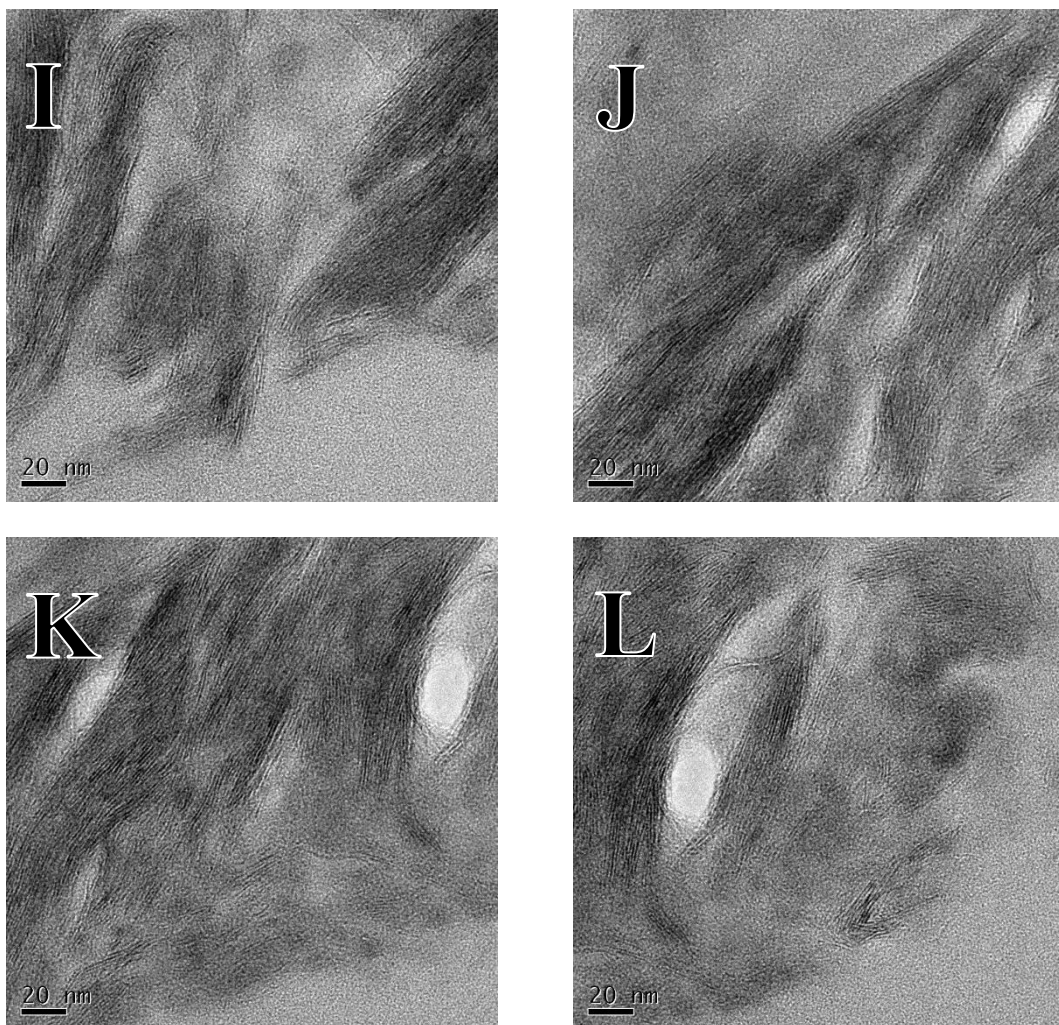


Figure 5-4 (*Continued*)

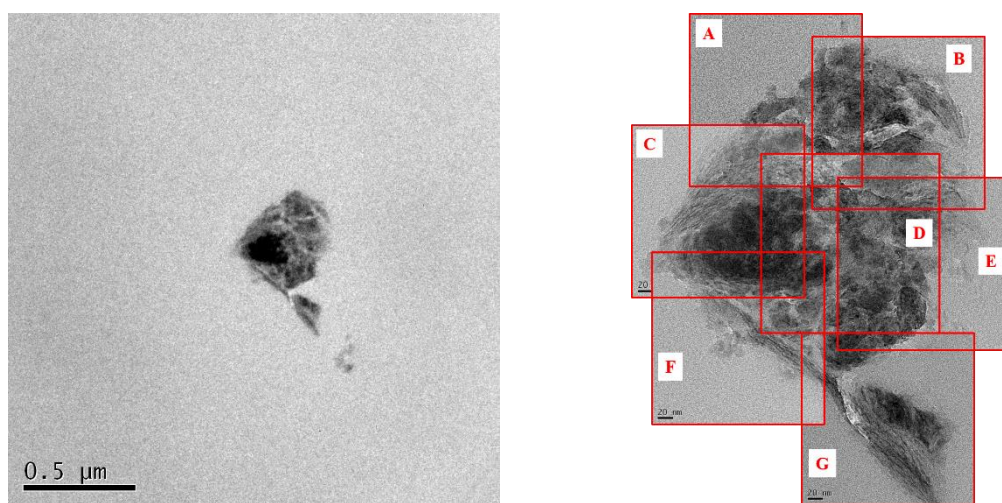


Figure 5-5. TEM image of $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ (x8,000 image).

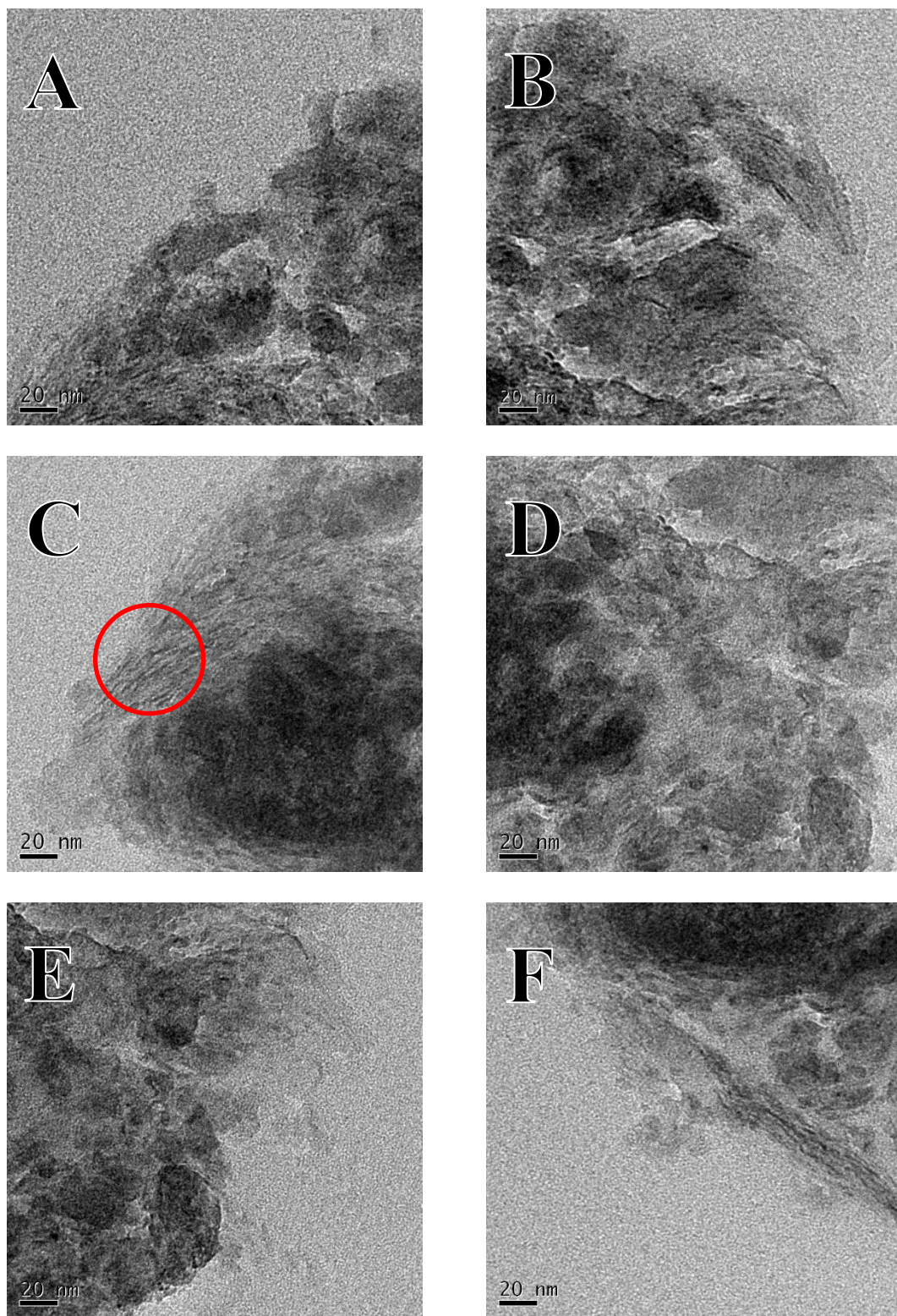


Figure 5-6. TEM images of Ti(OH)_x-Mont (A–G) in Figure 5-5 (x80,000 images) and (H) in the circled area in C (x400,000 image).

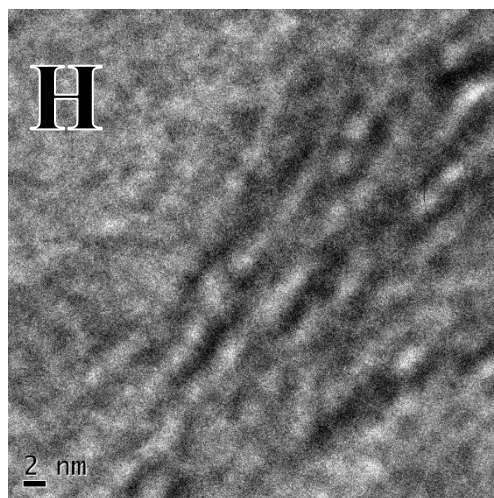
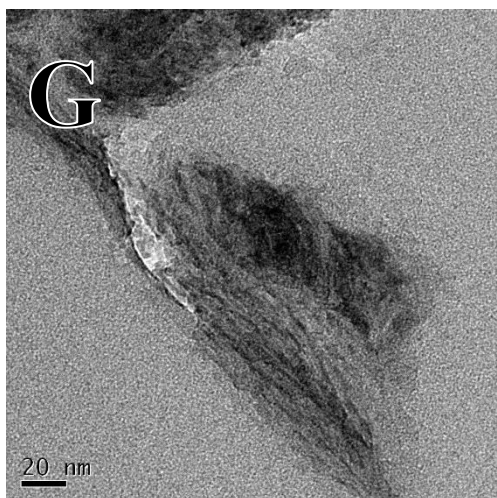


Figure 5-6 (*Continued*)

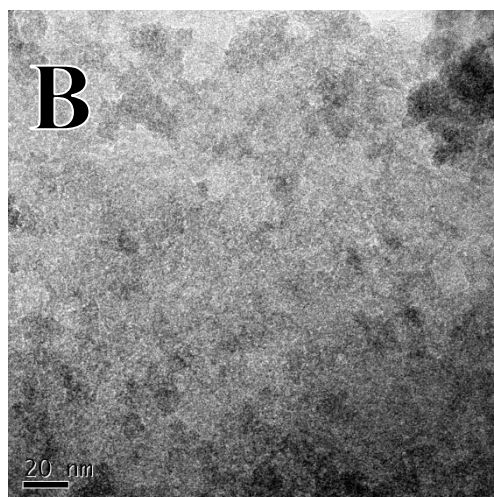
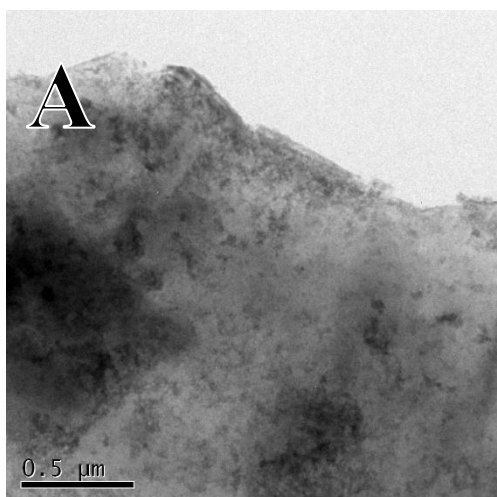


Figure 5-7. TEM images of $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ (A) x8,000 image, (B) x80,000 image.

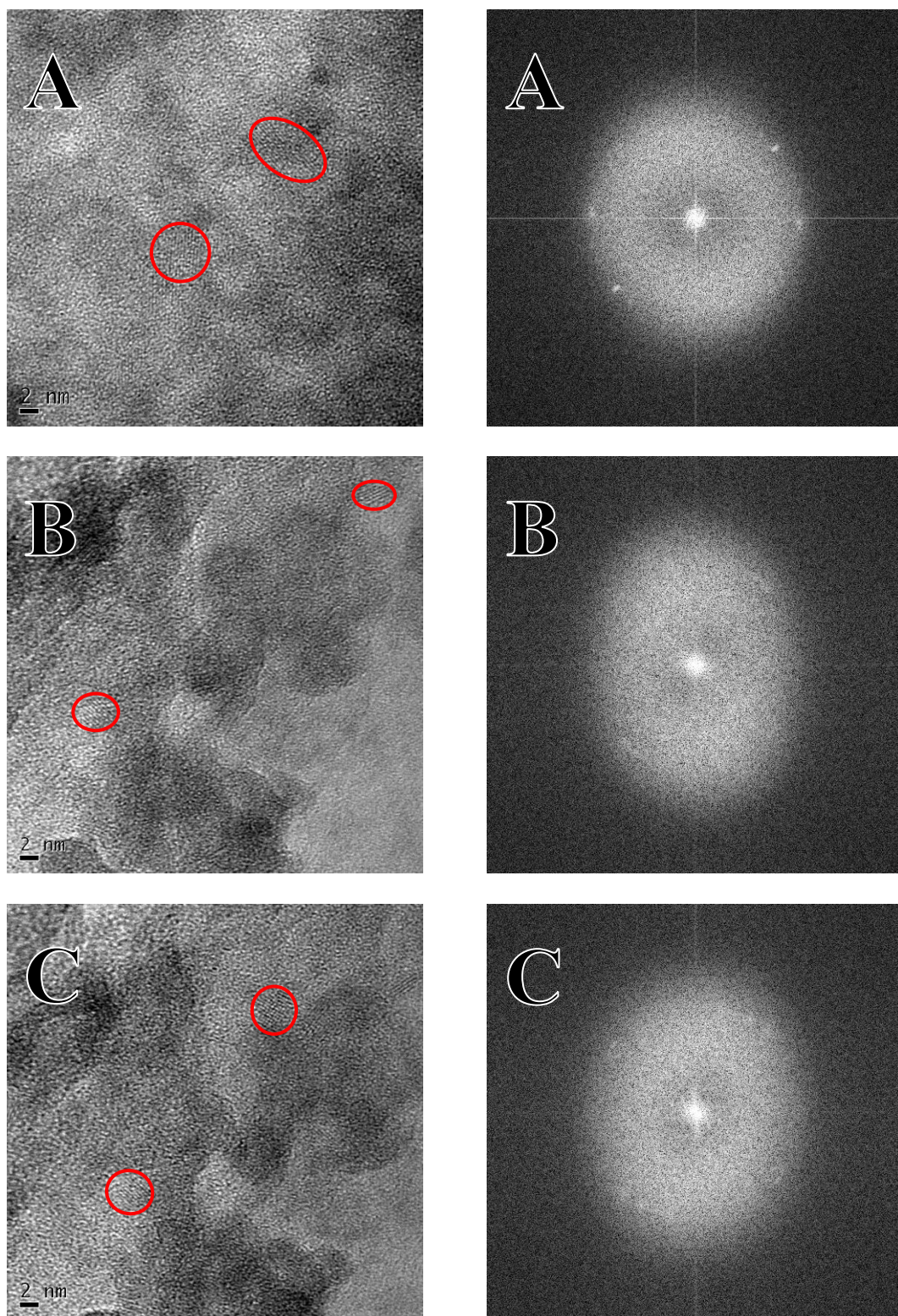


Figure 5-8. TEM images of $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ in (left) bright field and (right) its diffraction image (x400,000 image). Red circles show the lattice fringes of the titanium oxide.

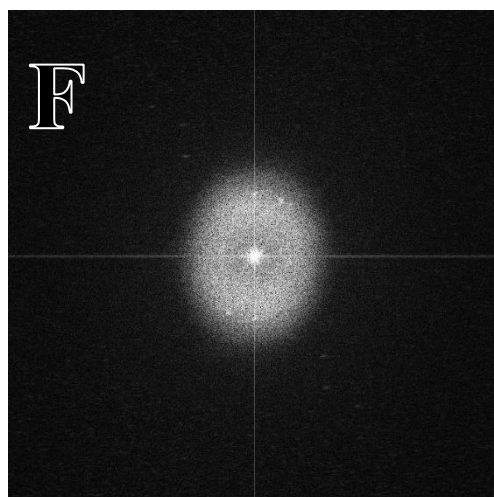
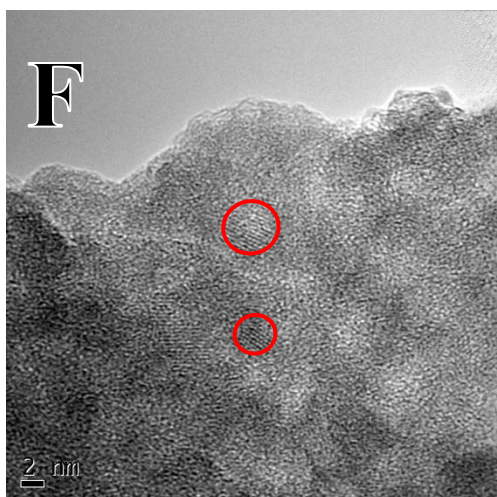
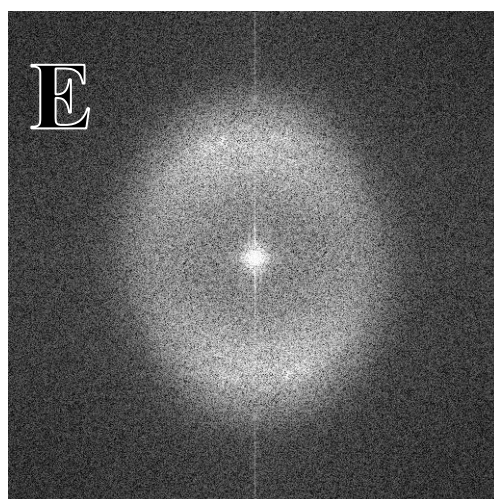
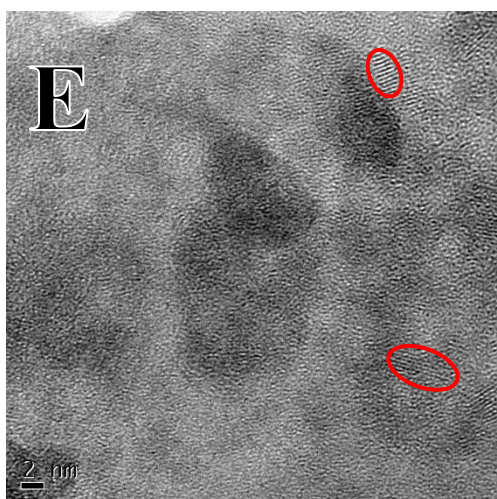
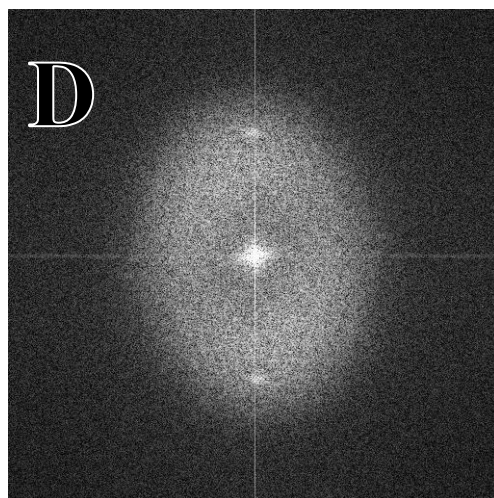
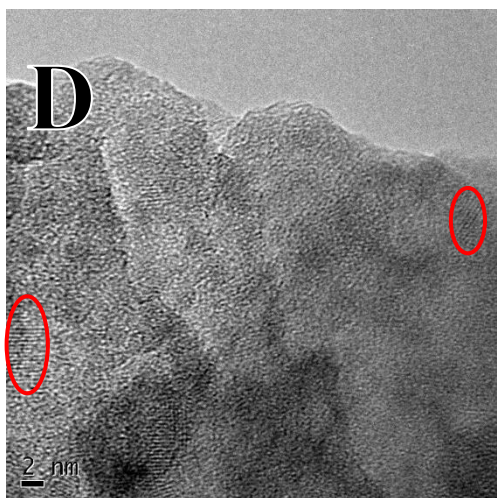


Figure 5-8 (*Continued*)

N₂ 吸着

Ti(OH)_x-Mont の多孔性を N₂ 吸着により評価した (Table 5-2, Figure 5-9). バルクな Ti(OH)₄ は高い BET 比表面積 (S_{BET}) 及び大きな全細孔容積 (V_t) を有する一方, 原料の Na-Mont は S_{BET} 及び V_t の値が低くほぼ多孔性はない. Ti(OH)_x-Mont は S_{BET} 及び V_t の値, 並びに吸着等温線の形状において Na-Mont 及びバルクな Ti(OH)₄ と明らかに異なっており, Ti(OH)_x-Mont は Na-Mont とバルクな Ti(OH)₄ の単純な混合物ではないといえる. Ti(OH)_x-Mont は顕著に高い S_{BET} 及び V_t 値を示し, 吸着等温線にはヒステリシスループが見られた. 特筆すべきなのは, Ti(OH)_x-Mont は従来の Ti-Mont のみならず, Ti-PILC や Sn-Mont よりも高い S_{BET} 及び V_t 値を示すことである. 既報で述べられている通り Ti-PILC の S_{BET} は

Table 5-2. Results of N₂ sorption measurements.

Sample	Surface area /m ² g ⁻¹	Pore volume /cm ³ g ⁻¹
Na-Mont	22	0.056
Sn-Mont	380	0.27
Ti(OH) _x -Mont	393	0.60
Ti-PILC	304	0.23
Ti-Mont	126	0.13
Bulk Ti(OH) ₄	302	0.22

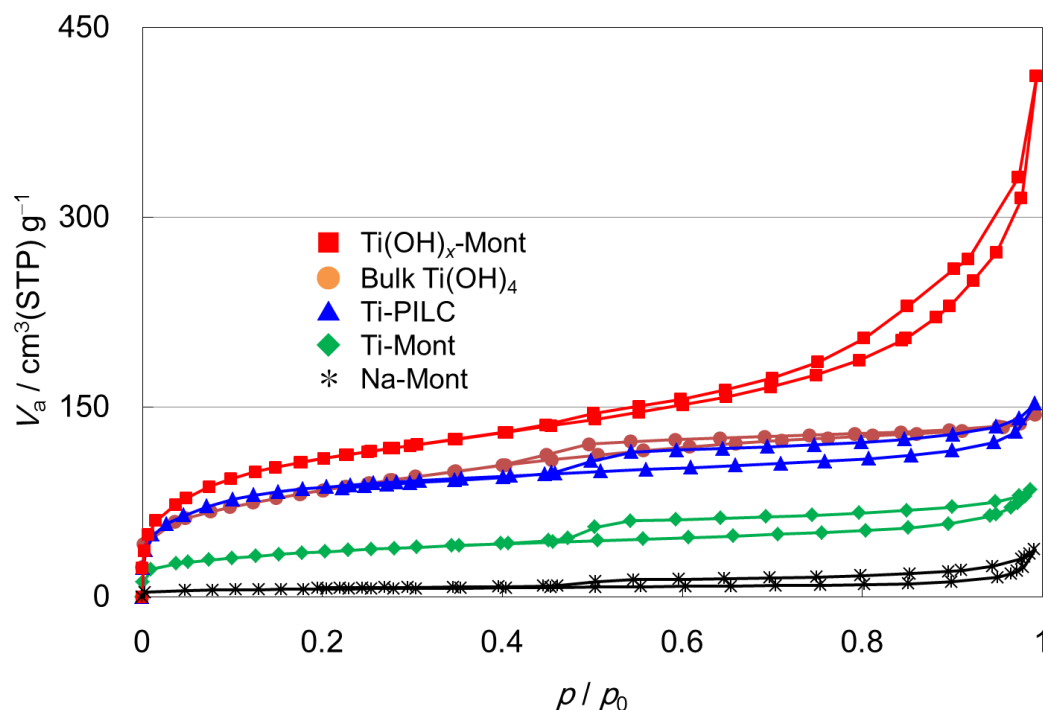


Figure 5-9. N₂ sorption isotherms of Ti(OH)_x-Mont (square), bulk Ti(OH)₄ (circle), Ti-PILC (triangle), Ti-Mont (diamond), and Na-Mont (asterisk).

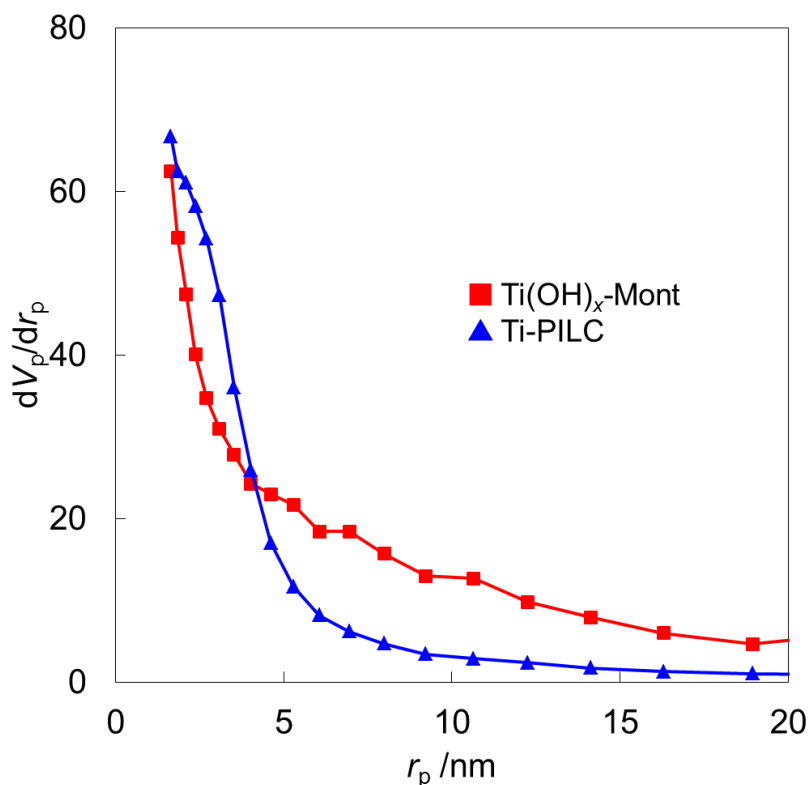


Figure 5-10. CI plot of $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ (square) and Ti-PILC (triangle).

約 $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ である^[73]のに対し、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ はほぼ $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に達した。また、 V_t は Ti-PILC の倍以上であり、アルミノシリケート層と Ti(OH)_4 ナノ粒子との間隙が、積層したアルミノシリケート層間の細孔と比べて、デラミネーションにより大きな容積を持つようになったと推察される。

さらに、シリンダー型の細孔を仮定したモデルであるため正確とは言えないが、メソ孔領域の細孔径分布を評価する CI プロットでも、径の小さなものから大きなものまで連続的に分布した細孔を持つことが示唆された (Figure 5-10)。これは、アルミノシリケート層と Ti(OH)_4 ナノ粒子の間隙に形成される浅いミクロ孔がメソ孔とつながっていることを支持する。それだけでなく、径の小さなものから大きなものまで連続的に分布した細孔を持つという結果は、 Ti-PILC の細孔は 20–30 Å に分布を示すとする山中らの報告^[73]とは対照的であり、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の Ti(OH)_4 ナノ粒子は Ti-PILC の TiO_2 ピラーのように粒径が均一でないと推察される。すると、4.3 節で述べた通り、アルミノシリケート層はサイズが大きくかつばらつきのある Ti(OH)_4 ナノ粒子を挟み込むように取り囲み、向きが平行に揃わない、デラミネートした構造を形成する。したがって、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は積層構造を保っている Ti-Mont 及び Ti-PILC とは異なり、デラミネートしたアルミノシリケート層と水酸化チタンナノ粒子から成り、ミクロ孔及びメソ孔を形成して高い比表面積及び細孔容積を有している。

Ti(OH)_x-Mont の *Ti-PILC* にはないデラミネート構造

以上の解析結果より、*Ti(OH)_x-Mont* は水酸化チタンナノ粒子がデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた粘土多孔体である。第 4 章で推論した通り、水溶液中に分散した *Na-Mont* のカードハウス構造内へ Ti^{4+} 種が濃縮したところで *NaOH* を加えることにより、*CEC* を大きく超過するほど多量の Ti(OH)_4 を意図的に析出させて、ナノ粒子によってアルミノシリケート層が元の積層構造に戻らず、デラミネートした構造を形成させることに成功した。したがって、*Sn* 以外の元素でも、調製法を工夫することで *Sn-Mont* のようなデラミネート構造を作り出すことができた。得られた *Ti(OH)_x-Mont* は $393 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ もの高い比表面積を示すのみならず、*Sn-Mont* をはじめとする既存の粘土多孔体よりずっと大きな細孔容積を有する。これは、多量の水酸化チタンナノ粒子が形成されるとともにアルミノシリケート層がデラミネートしていることに起因する *Ti(OH)_x-Mont* の構造特異性であり、(水)酸化チタンのピラーによる架橋構造を持ちつつもアルミノシリケート層の積層が保持されたままである既存の *Ti-PILC* に対して特異な点である。

5.2 塩基添加量の最適化

前節では、暫定的に Ti^{4+} に対し 0.75 当量の塩基を用いることで、目的としていた *Sn-Mont* 類似の、水酸化チタンナノ粒子がデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた構造体を得た。塩基の添加量に関し、第 4 章の結論では、*pH* が 7 となる量、すなわち系中に存在する Ti^{4+} の電荷を完全に中和する量よりも少なく、かつ *Ti(IV)* の溶解度が大幅に減少するのに十分な量だけを添加すべきと予想した。本節では、塩基添加量が Ti^{4+} に対して *X* である試料を *Ti(OH)_x-Mont(X)* と表記し、塩基の添加量が構造に及ぼす影響に関して議論する。ちなみに、前節で調製した試料は *Ti(OH)_x-Mont(0.75)* と表される。

Na-Mont を TiCl_4 水溶液で処理しているところに塩基を添加し、1 時間放置した後吸引ろ過により粘土を分離した。そのろ液の液性は *X* = 0.5 及び 0.75 では酸性だったものの、*X* = 1 ではほぼ中性、*X* = 1.5 では塩基性だった。したがって、水酸化チタンは *X* < 1 では酸性条件で、*X* > 1 では塩基性条件で析出しているといえる。

ICP 分析により塩基添加量と *Ti* 含有量の関係を調べると、塩基が多いほどより多くの *Ti* が導入されることが分かった (Figure 5-11, Table 5-3)。ただし、0.75 当量以上で *Ti* 含有量にほぼ変化がないのは、ほぼすべての Ti^{4+} が析出し尽くしてしまったためだと考えられる。これらのうち塩基を 0.5 当量しか用いていない

Ti(OH)_x-Mont(0.5)だと水酸化チタン含有量は最も少ないが、XRD パターンにおいて 00 l 反射が見られないことから、いずれの塩基添加量であってもアルミノシリケート層を再び積層させないほど大きな水酸化チタンナノ粒子が析出できているといえる (Figure 5-12)。

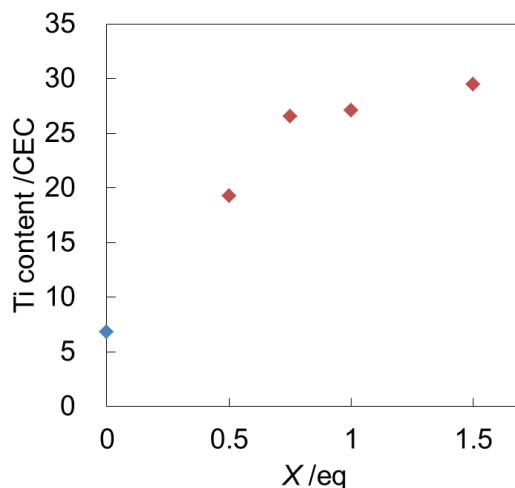


Figure 5-11. The relationship between Ti content and amount of NaOH (X). Red diamond: Ti(OH) _{x} -Mont(X); blue diamond: conventional Ti-Mont.

しかしながら、塩基添加量は比表面積及び細孔容積の値に大きく影響した (Table 5-3)。いずれの試料も従来の Ti-Mont より高い S_{BET} 及び V_t 値を示したが、 $X = 0.75$ を極大とし、それより低いまたは高い塩基量だと値が減少した。特に、 $X = 1.5$ では S_{BET} が最大のものの半分以下であった。これは、低い塩基量においては析出する水酸化チタンナノ粒子が小さいため、高い塩基量においてはカードハウス構造内に濃縮されていない、溶液中に残る Ti^{4+} 種も加水分解されて析出してしまったためと考えられる。

Table 5-3. Ti concent, BET surface area S_{BET} , and total pore volume V_t of Ti(OH) _{x} -Mont(X).

X/eq	Ti content /CEC	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_t/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
0 ^a	6.9	126	0.13
0.50	19.2	266	0.44
0.75	26.6	393	0.60
1.0	27.1	380	0.59
1.5	29.5	172	0.53

^aConventional Ti-Mont.

5.3 塩基の検討

これまで Dékány らに倣い NaOH を用いてきた. 本節では NaOH の代わりにアンモニアを用いて調製した $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ について述べる. 区別のため NaOH を加えて調製した $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を Sample A, アンモニアで代替した $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を Sample B と呼ぶことにする. Sample B は, ICP 分析より CEC の 26 倍に相当する Ti を含んでおり, NaOH を添加して調製した $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ と同程度の量の水酸化チタンが析出しているとともに, XRD よりアルミノシリケート層がデラミネートできている (Figure 5-13d 及び e). しかしながら, Sample B の S_{BET} 及び V_t 値は Sample A のものより低く (Table 5-4), 塩基には NaOH を用いる方がより細孔が大きいまたは多い $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-Mont}$ を得られると判断される. 以降では用いる塩基は NaOH のみとした.

5.4 塩化チタン使用量の検討

Sample A の調製には, Na-Mont (2.0 g) の CEC (1.19 meq g^{-1}) に対して 28 当量にあたる 16.8 mmol の TiCl_4 を用いていた. その一方で, 我々が開発した Sn-Mont では, CEC に対して 20 当量にあたる SnCl_4 を 2 回のイオン交換操作に分けて用いるだけで, 水酸化スズナノ粒子が析出したデラミネート構造を得ることができる^[37]. しかしながら, CEC に対して 20 当量の TiCl_4 だけで調製した $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ (Sample C と呼ぶ) は, XRD において試料の湿潤の程度によりわずかながらも変化するピークが $2\theta = 14\text{--}15^\circ$ に見られた (Figure 5-13f 及び g における青矢印). よって, これらのピークは 00 l 反射であり, Sample C ではデラミネーションが不完全であると分かった. このことは, 28 当量の TiCl_4 で調製した Sample A よりも S_{BET} 及び V_t 値が低いことから伺われる (Table 5-4). 第 4 章で述べた $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の構造形成機構に基づいて考えると, カードハウス構造内に濃縮される Ti^{4+} 種そのものが少ないために, 添加された塩基によって水酸化チタンの析出が促進されても, その析出量はアルミノシリケート層のデラミネー

Table 5-4. Effects of conditions for the preparation method.

Sample	Conditions for the preparation method			$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_t/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
	Base	TiCl_4/CEC	Na-Mont		
A	NaOH	28	Dispersed	393	0.60
B	NH_3	28	Dispersed	320	0.47
C	NaOH	20	Dispersed	329	0.55
D	NaOH	28	Powder	276	0.35

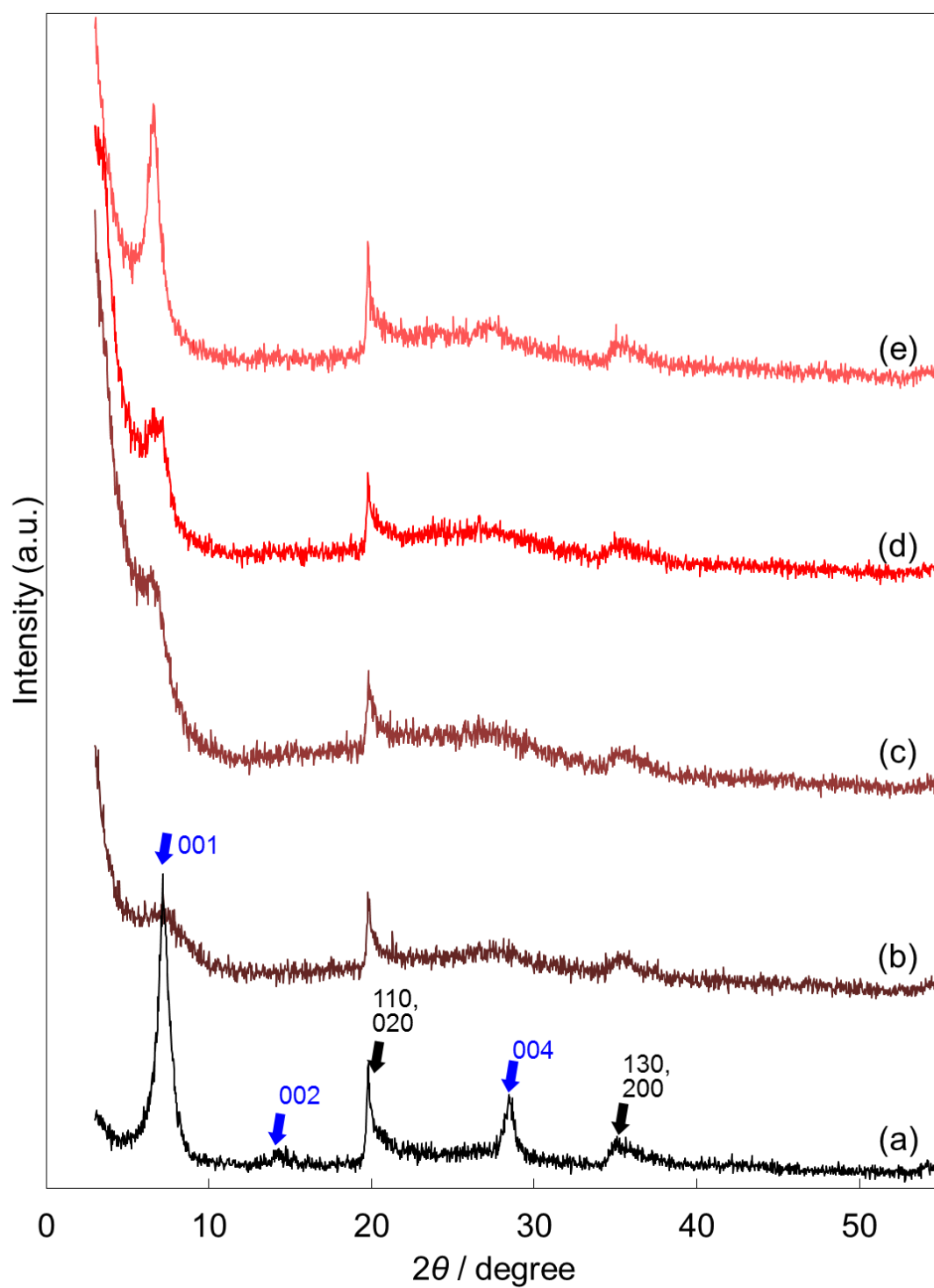


Figure 5-12. XRD patterns of (a) Na-Mont, (b) Ti(OH)_x-Mont(1.5), (c) Ti(OH)_x-Mont(1), (d) Ti(OH)_x-Mont(0.75), and (e) Ti(OH)_x-Mont(0.5).

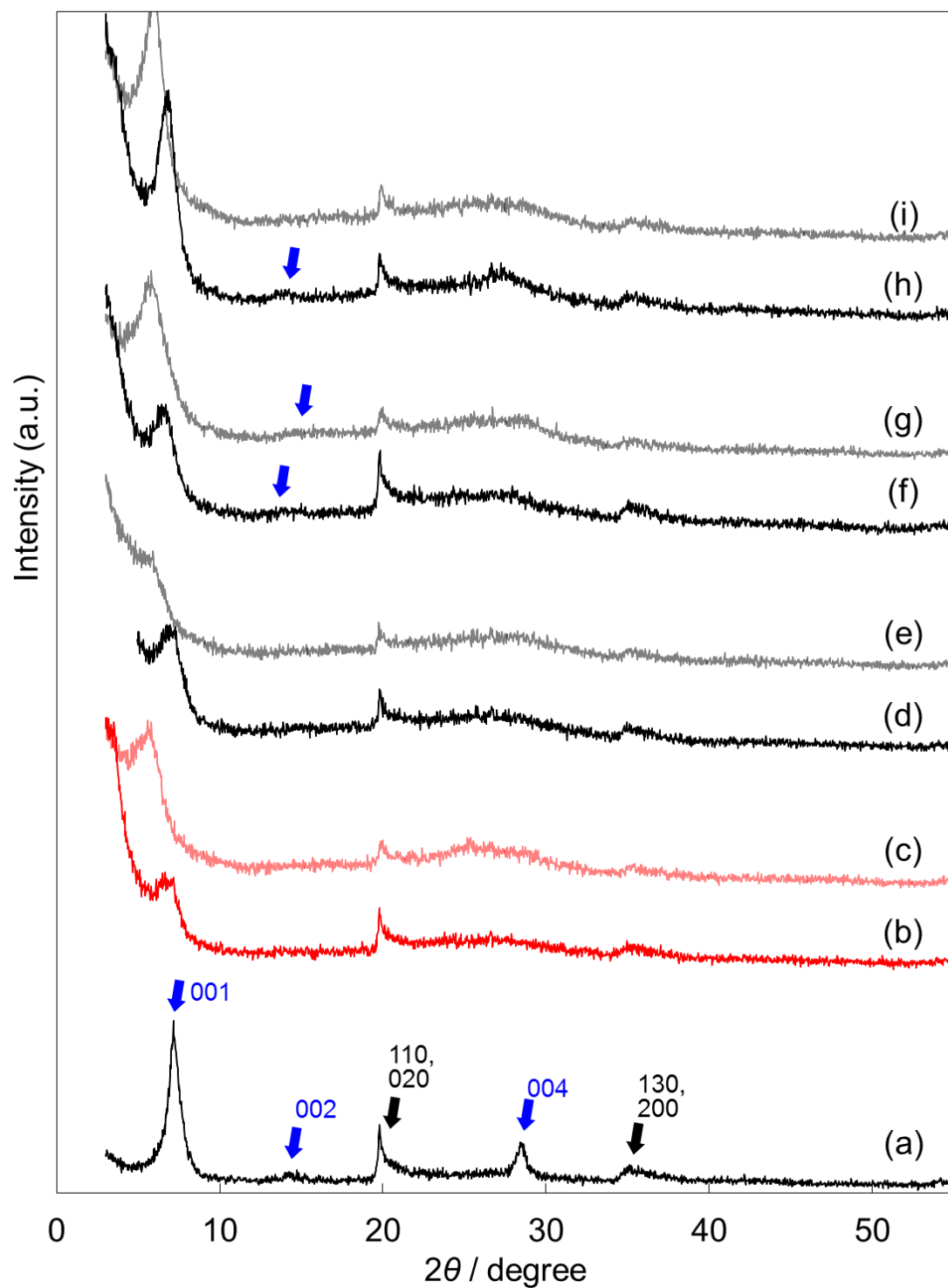


Figure 5-13. XRD patterns of (a) Na-Mont, (b) dry Sample A, (c) wet Sample A, (d) dry Sample B, (e) wet Sample B (prepared using NH_3), (f) dry Sample C, (g) wet Sample C (prepared using smaller amount of TiCl_4), (h) dry Sample D, and (i) wet Sample D (prepared from powder Na-Mont).

ションには不十分であったといえる。したがって、塩化チタンの使用量は多い方が高い S_{BET} 及び V_t 値にとって有利であると判断され、これ以降では CEC に対して 28 当量の TiCl_4 を用いることとした。

5.5 モンモリロナイトの添加方法の検討

Sample A の調製では、Na-Mont の懸濁液に TiCl_4 を加えていた。その一方で、我々が開発した Sn-Mont は、 SnCl_4 水溶液に Na-Mont を粉末のまま加えることで調製されている。Na-Mont の添加方法がアルミノシリケートのデラミネーションにどう影響するのかを調べるため、 TiCl_4 水溶液に Na-Mont を粉末のまま加えることで調製した $\text{Ti}(\text{OH})_x$ -Mont (Sample D と呼ぶ) の構造を評価した。すると、XRD において積層方向に由来する 00 l 反射の特徴である、試料の湿潤に伴うピークの変化が $2\theta = 14^\circ$ に見られた (Figure 5-13h 及び i における青矢印)。それとともに、Na-Mont の懸濁液に TiCl_4 を加えて調製した Sample A より S_{BET} 及び V_t 値はずっと低く (Table 5-4)、デラミネーションが不完全であることが確かめられた。したがって、Na-Mont を TiCl_4 で処理する際には、Na-Mont があらかじめ水中に分散されカードハウス構造を形成していた方が、 Ti^{4+} 種はより濃縮及び析出すると考えられる。

5.6 構造の熱安定性と加熱処理に伴うチタニアナノ粒子の変化

本節では、高い S_{BET} 及び V_t 値を示すために最適化された調製法による $\text{Ti}(\text{OH})_x$ -Mont (Sample A) の、加熱処理に伴う構造変化を議論する。これ以降では、 $\text{Ti}(\text{OH})_x$ -Mont を温度 T にて 4 時間加熱処理することにより得られる粘土試料を「酸化チタン含有モンモリロナイト_ T (TiO_x -Mont_ T)」と呼ぶ。また、比較対象としてバルクな $\text{Ti}(\text{OH})_4$ を温度 T にて 4 時間加熱処理することにより得られる固体試料を TiO_2 _ T と表記する。

バルクな $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は XRD において非常に幅広なピークしか示さないが、 400°C で加熱処理するとアナターゼ相に相当する鋭いピークが見られた (Figure 5-14a 及び b)。さらに 600°C になるとアナターゼ相のピークはさらに鋭くなるとともにピーク強度が低くなり、ルチル相に相当するピークも現れた (Figure 5-14c)。その一方で $\text{Ti}(\text{OH})_x$ -Mont の場合は、 300°C まではチタニアに由来するピークは非常に幅広でありアモルファスであることが伺えるが、 400°C 以上だとアナターゼ相のピークが $2\theta = 25.4^\circ$ に現れた (Figure 5-15)。このピークは 500°C にな

るとより強く現れるようになったが、より高温（600 °C）にしてもピーク強度及びピーク幅の点でそれ以上大きな変化はなかった。ここで、結晶子サイズ D は、測定 X 線の波長を λ , 回折角を θ , ピークの半値全幅 (full width at half maximum, FWHM) を B (ラジアン単位) とすると、 K を定数として以下の Scherrer 式より求められる。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

Eq. 5-2

すなわち、FWHM が小さいほど結晶子サイズは大きい。バルクな Ti(OH)_4 の場合、処理温度が高まるにつれ $2\theta = 25.4^\circ$ の FWHM は小さくなっているため、温度の上昇につれて結晶子サイズ、ひいては粒径が大きくなっていると推測される。実際に、Scherrer 定数 K を $0.9^{[76]}$ とすると、バルクな Ti(OH)_4 が $2\theta = 25.4^\circ$ に示したアナターゼ相のピークより、その粒径は 400 °C で 8 nm, 600 °C で 16 nm と算出される。 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の場合も加熱温度が高まるにつれ $2\theta = 25.4^\circ$ にピークは先鋭化し FWHM は減少するが、アナターゼ相の結晶子サイズは 400 °C で 2 nm, 500 °C で 3 nm, 600 °C で 4 nm と、バルクな Ti(OH)_4 と比べ有意に小さいまま保たれている。また、600 °C までの加熱処理ではルチル相に相当するピークはあらわには観測されなかった。

N_2 吸着測定の結果 (Table 5-5) より、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は 400 °C までは $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 台後半の高い S_{BET} を維持できるが、それ以降だと $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 台にまで低下することが分かった。また、 V_t も高温になるにつれ 1 割程度減少し、処理温度が 600 °C でも S_{BET} 及び V_t のどちらの値もほぼ同程度のままであった。XRD においてアナターゼ相のピークがバルクな Ti(OH)_4 のものほど変化しなかったことを併せて考えると、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の(水)酸化チタンナノ粒子はバルクな状態よりも結晶子が成長しにくく、高温でも比較的結晶子径が小さいままであるといえる。これ

Table 5-5. N_2 sorption data for thermally-treated samples.

Sample	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_t / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
$\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$	393	0.60
$\text{TiO}_x\text{-Mont}_{300}$	392	0.58
$\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$	361	0.55
$\text{TiO}_x\text{-Mont}_{500}$	250	0.51
$\text{TiO}_x\text{-Mont}_{600}$	269	0.51
Bulk Ti(OH)_4	302	0.22
Bulk Ti(OH)_4_{400}	90.6	0.20
Bulk Ti(OH)_4_{600}	8.1	0.064

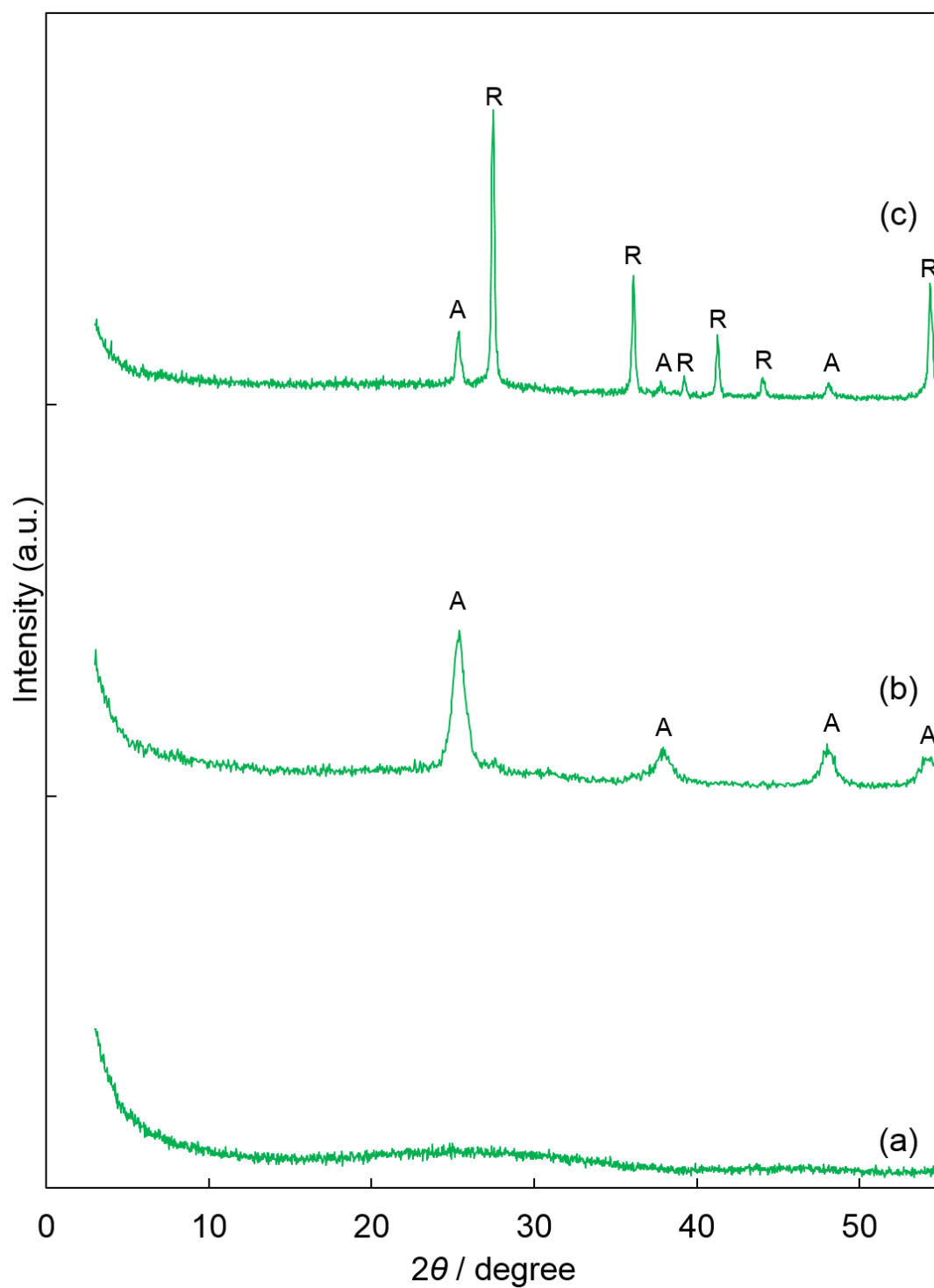


Figure 5-14. XRD patterns of (a) bulk Ti(OH)_4 , (b) bulk TiO_2 _400, and (c) bulk TiO_2 _600. A: anatase; R: rutile.

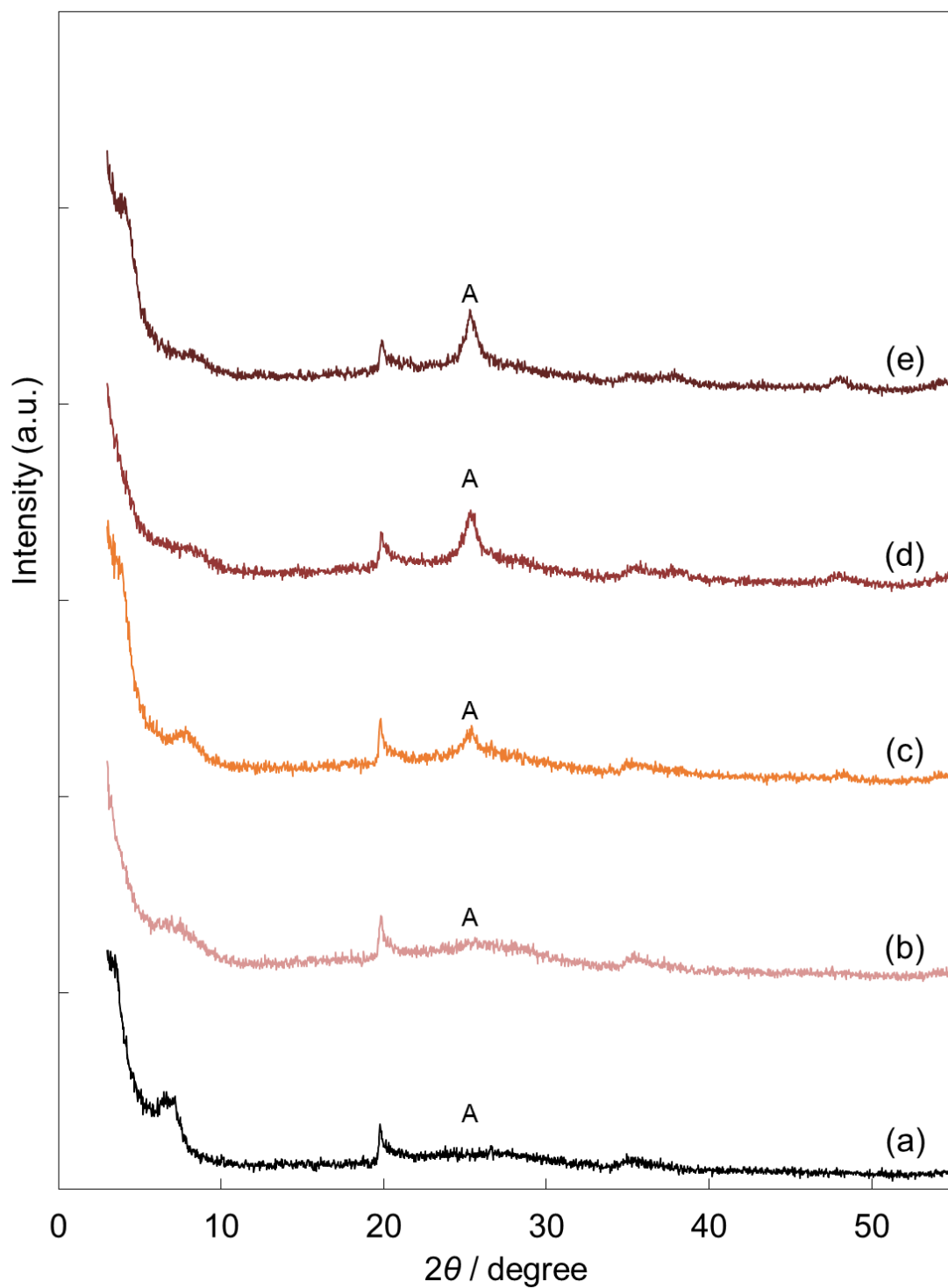


Figure 5-15. XRD patterns of (a) as-prepared $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$, (b) $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{300}$, (c) $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$, (d) $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{500}$, and (e) $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{600}$. A: anatase.

は、アルミノシリケート層に囲まれることによって(水)酸化チタンナノ粒子が安定化されたためだと考えられる。

5.7 本章の結論

第4章で理論付けられた通り，Ti-Mont 調製においてモンモリロナイトを Ti^{4+} 水溶液処理する時点で塩基を加えることにより，水酸化チタン含有モンモリロナイトを調製することに成功した． $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ は CEC の 27 倍ものチタンを水酸化ナノ粒子として含有し，アルミノシリケート層がデラミネートすることで，従来の Ti-Mont のみならず Ti-PILC や Sn-Mont より高い比表面積及び大きな細孔容積の値を示した．CEC に対して 28 当量の TiCl_4 を水中に分散された状態の Na-Mont に加えることでカードハウス構造内に Ti^{4+} 種を取り込ませ，そこに塩基として Ti^{4+} に対し 0.75 当量の NaOH を添加することが，高い S_{BET} 及び V_t 値を得る上で最適である．また， $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を加熱処理して得られる酸化チタン含有モンモリロナイトは 400 °C まで高い S_{BET} 及び V_t を維持し，さらに高い 600 °C でもアルミノシリケート層によって安定化されることにより，酸化チタンナノ粒子は比較的結晶子径が小さいアナターゼ相のままであった． $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ 及び $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ は，高温でもルチル層に転移せず結晶子径も比較的大きくない点でバルクな(水)酸化チタンよりも構造の耐熱性があり，デラミネートしたアルミノシリケート層から成る点で従来の Ti-PILC に対して新規である．

5.8 実験項

試薬及び装置

使用した試薬を Table 5-6 に示す．

誘導結合プラズマ原子発光分光法 (ICP-AES) 装置として(株)リガク製 ICP 発光分光分析装置「SPECRTO CIROS CCD」を用いた．

熱重量 (TG) 測定装置として TA Instrument 社製 TGA2950 Thermogravimetric Analyzer を用いた．窒素フロー中で 30 分間室温のまま静置したのち，温度範囲を室温–500 °C，昇温速度を 1.0 °C min⁻¹ として測定した．

粉末 X 線回折 (XRD) 装置として Bruker 社製完全自動多目的 X 線回折装置「New D8 Advance」を用いた．使用した X 線は Cu K α 線 (波長 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)，走査範囲は $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ，走査速度は 1.8° min⁻¹， 2θ 刻み幅は 0.03°，使用電圧と電流は 40 kV と 40 mA，発散スリットと散乱スリットはともに 0.6 mm であった．

透過型電子顕微鏡 (TEM) として日本電子製高分解能トッペンリー型透過電子顕微鏡「JEM-2000EX」を用いた．加速電圧は 80–200 kV，分解能は 0.1 nm

(格子像), 画像記録方式は CCD カメラであった. 事前に 50 °C で真空排気した粉末の粘土をエポキシ樹脂に埋め込み, ウルトラミクロームにより観察用試料を作製した.

N₂ 吸着測定装置として日本ベル(株)製自動比表面積／細孔分布測定装置「BELSORP-miniII」を, 前処理装置として日本ベル製吸着測定用前処理装置「BELPREP-vacII」を用いた. 使用した試料量は 0.1 g (前処理前) であり, 測定前に 120 °C, 10⁻⁴ Torr にて 4 時間真空排気した. 吸着等温線の解析には解析ソフト「BEL 解析ソフトウェア version 5.0.0.3」を用いた.

Table 5-6. The list of reagents used in this study.

モンモリロナイト (クニピア F)	クニミネ工業(株)	Lot No. K01332
塩化チタン(IV)	和光純薬工業(株)	和光特級
水酸化ナトリウム	和光純薬工業(株)	和光特級
エタノール	和光純薬工業(株)	和光一級
アンモニア水	関東化学(株)	特級
チタニウムテトライソプロポキシド	関東化学(株)	有機合成用
塩酸	関東化学(株)	特級, 及び 原子吸光分析用
硫酸ナトリウム	関東化学(株)	特級
水酸化カリウム	関東化学(株)	精密分析用
けい素標準液(1,000 ppm)	和光純薬工業(株)	原子吸光分析用
アルミニウム標準液(Al 100)	和光純薬工業(株)	
マグネシウム標準液(Mg 1000)	和光純薬工業(株)	
鉄標準液(Fe 100)	和光純薬工業(株)	
チタン標準原液	関東化学(株)	原子吸光分析用

Ti(OH)_x-Mont の調製

Ti(OH)_x-Mont の調製では, クニミネ工業(株)製の Na⁺イオン交換モンモリロナイト (Na-Mont) 「クニピア F」を原料として用いた.

Sample A. Na-Mont (クニピア F (Na, 2.69 ; Al, 11.8 ; Fe, 1.46 ; Mg, 1.97%, カチオン交換容量 = 1.19 meq g⁻¹). 2.0 g) を蒸留水 (200 mL) に分散させた懸濁液に, TiCl₄ (3.2 g, 16.8 mmol) を少しずつ加え, 室温で 24 時間攪拌した. ここへ 0.5 M の NaOH 水溶液 (101 mL) を 15 分かけて滴下し, さらに 5 分間攪拌した後, 攪拌を停止して 1 時間放置した. 懸濁液を吸引ろ過し, 純エタノールで洗った. 得られた固体を常圧空気中にて 80 °C で 2 時間加熱乾燥し, 乳鉢ですりつぶし, 60 メッシュのふるいにかけた.

Sample B. Sample A と同じ手順で, 0.5 M のアンモニア水を用いることにより調製した.

Sample C. Sample A と同じ手順で、2.3 g (12.0 mmol) の TiCl_4 を用いることにより調製した。

Sample D. TiCl_4 (3.2 g, 16.8 mmol) の水溶液 (200 mL) に、Na-Mont (2.0 g) を少しずつ加え、室温で 24 時間攪拌した。塩基の添加以降は Sample A と同じ手順で調製した。

$\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}(X)$. Sample A と同じ手順で、 $X = 0.5, 0.75, 1, 1.5$ のとき 0.5 M の NaOH 水溶液をそれぞれ 67, 101, 135, 202 mL 用いることにより調製した。

対照試料の調製

Ti-Mont^[30c]. Na-Mont (8.0 g) を 0.033 M の TiCl_4 水溶液 (200 mL) に加え、50 °C で 24 時間攪拌した後吸引ろ過した。ろ過物を蒸留水 (200 mL) に加えて室温で 1 時間攪拌、吸引ろ過、洗浄をろ液が中性になるまで繰り返した。得られた固体を常圧空気中にて 110 °C で終夜加熱乾燥し、乳鉢ですりつぶし、60 メッシュのふるいにかけた。

Ti-PILC^[73]. 1 N の塩酸 (95 mL) に $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (6.8 g, 23.8 mmol) をゆっくり加え、室温で 3 時間攪拌することにより TiO_2 ゼルを調製した。Na-Mont (2.0 g) を蒸留水 (200 mL) に分散させた懸濁液に、 TiO_2 ゼルを混合し、50 °C で 3 時間攪拌した後遠心分離した。沈殿物を蒸留水で 3 回洗浄し、乾燥 N_2 気流下にて室温で 3 日間乾燥し、乳鉢ですりつぶし、60 メッシュのふるいにかけた。XRD による分析以外では、粉末を蒸発皿に広げ、マッフル炉にて室温から 500 °C まで 1 時間かけて昇温し、500 °C にて 4 時間保持した試料を用いた。本章の検討で挙げた TEM 像、 N_2 吸着等温線、比表面積、細孔容積のいずれにおいても文献で報告されているものに類似した結果が得られたため、文献のものとほぼ同一の試料が得られたと判断した。

バルクな $\text{Ti}(\text{OH})_4$. 0.30 M の TiCl_4 水溶液 (80 mL) に 30wt% アンモニア水 (5.4 g, 96 mmol, 1 eq) を加え、室温で 2 時間攪拌した後吸引ろ過した。ろ過物を蒸留水 (80 mL) に加えて室温で 1 時間攪拌した後吸引ろ過し、洗浄をろ液が中性になるまで繰り返した。得られた固体を室温で 5 時間真空排気 (≤ 0.5 mmHg) した。

Ti 含有量の定量

測定対象の粉末試料を溶液化して ICP-AES により試料溶液中の Si 及び金属イオンの濃度を求めた。測定元素は Si, Al, Mg, Fe, Ti の 5 元素であり、試料溶液中の各元素について 4 点 (一部元素で 5 点ないし 3 点) 検量線法で濃度を求めた。アルカリ融解による試料溶液の調製法は以下の通りである：試料粉末 20 mg を粉碎した水酸化カリウム 200 mg と共に 30 mL ニッケル製るつぼに入れ、マッフル炉 (ヤマト科学製 Muffle Furnace FP32) で 400 °C, 1 時間加熱した。融解物の入ったニッケル製るつぼに熱超純水を加え、内容物を 100 mL PP 製瓶に移した。この時点ではほとんどすべてのサンプルで白色～灰色の綿状沈殿が生

じていたため、沈殿が溶解するまで濃塩酸（1 mL）を加えて液性を pH = 1–2 にした．その後超純水を加えて 100 mL にメスアップしたのち、さらに 5 倍に希釈した．サンプル溶液の液性が酸性であると Si が析出する恐れがあったため、参照触媒 JRC-SAH-1 及び JRC-SAL-2 の Si/Al 比を測定値と文献値で比較したところ、3 % 以内で一致したため、Si の析出による影響はないと判断した．

Ti 含有量の算出方法を以下に示す：1 g の Na-Mont を考えるとき、Na-Mont の SiO₂ 組成比は 58.0wt% である^[77]から、Si は 9.65 mmol 含まれている．また、CEC は 1.19 meq g⁻¹ であるから、Ti⁴⁺ イオンが加水分解されず単核のままインターカレートする理想的なイオン交換を仮定すると、Ti の含有量は 0.298 mmol となる．したがって、理想的なイオン交換ならば Si/Ti 比 $k_{\text{Si/Ti}}$ は 32.444 に等しくなる．すると、測定された Si のモル数をこの比 $k_{\text{Si/Ti}}$ で割った値は、理想的なイオン交換によって CEC に相当するだけ導入される Ti のモル数 A を示す．したがって、実際に測定された Ti のモル数 B との比 B/A が、CEC 単位での Ti 含有量となる． M の測定されたモル濃度を C_M とすると、試料が含有する Ti のモル数 B は、試料溶液の体積を L として、

$$B = C_{\text{Ti}}L$$

Eq. 5-3

であり、CEC に相当するだけの Ti のモル数 A は、

$$A = \frac{C_{\text{Si}}L}{k_{\text{Si/Ti}}}$$

Eq. 5-4

である．よって、CEC 単位での Ti 含有量 B/A は、

$$B/A = \frac{C_{\text{Ti}}L}{\frac{C_{\text{Si}}L}{k_{\text{Si/Ti}}}} = k_{\text{Ti}} \frac{1}{R_{\text{Si/Ti}}}, \text{ where } R_{\text{Si/Ti}} = \frac{C_{\text{Si}}}{C_{\text{Ti}}}$$

Eq. 5-5

となる．すなわち、Ti(OH)_x-Mont の実測された Si/Ti 比 $R_{\text{Si/Ti}}$ から直に求められる．

湿潤した粘土試料の XRD 測定

湿潤状態の Ti(OH)_x-Mont 及び Ti-Mont, Ti-PILC の XRD を測定するため、粘土試料を 5 mL サンプル管瓶の底に薄く広げ、0.44 M の硫酸ナトリウム水溶液 (40 mL) を入れた 200 mL ビーカーを中央に配置した 5 L のガラス製チャンバー内に

配置し、チャンバーの蓋を閉めた状態で 1 週間水蒸気に触れさせた。その後 1, 2 日ごとにサンプル管瓶を震盪することで粉末を攪拌した。湿潤させた直後に XRD を空気下で測定した。

Ti(OH)_x-Mont 及び水酸化チタンの加熱処理

試料粉末を蒸発皿に広げ、マッフル炉にて室温から目的の温度（300, 400, 500, 600 °C）まで昇温し、目的の温度にて 4 時間保持した。昇温にかけた時間は目的の温度 300, 400, 500, 600 °C それぞれについて 45 分, 1 時間, 1 時間 15 分, 1 時間 30 分とした。室温まで放冷した後, XRD 及び N₂ 吸着を測定した。

第6章 水酸化チタン含有モンモリロナイトの酸触媒作用

本章では、第4章にて提案され、第5章にて調製及び構造解析された水酸化チタン含有モンモリロナイト及び酸化チタン含有モンモリロナイトの、ケトンの向山アルドール反応への適用及び酸量、酸性質の評価を通して、従来のチタン交換モンモリロナイト (Ti-Mont) 及びチタンピラードクレイ (Ti-PILC) のみならず、我々が開発した水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) よりも酸触媒有機反応を効率良く促進できることを示す。まず、アセトフェノンの向山アルドール反応に $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ 及び他の粘土触媒を適用し、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ が示す高い酸触媒活性について述べる。また、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の調製における塩基添加量と酸触媒活性との関係性を調べ、 Ti^{4+} を完全に中和する量よりも塩基添加量を少なくすることで高い活性が示されることを述べる。次いで、加熱処理して得られる $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ も酸触媒反応に適用し、酸性質が加熱処理に対して安定であることを示す。最後に、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}/\text{TiO}_x\text{-Mont}$ の酸量及び酸性質をそれぞれトリエチルアミンによる被毒実験及びピリジン吸着赤外 (IR) 吸収スペクトルによって評価し、酸性質発現機構及び向山アルドール反応における反応機構について議論する。

6.1 水酸化チタン含有モンモリロナイトのチタンピラードクレイに対する酸触媒作用における新規性

第2章において、ケトンを受容体とする向山アルドール反応はアルデヒドを受容体とする反応よりも進行しにくく、反応の促進にはデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた Sn(OH)_4 ナノ粒子から成る $\text{Sn-Mont}^{[37]}$ のように、強い酸性のみならず、マクロアニオンであるアルミノシリケート層によるカルボカチオン中間体の安定化とともに、 Sn-Mont に特徴的なミクロ孔とメソ孔が連結した細孔内における反応物及び生成物の物質拡散が効果的であると述べた。そこで、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の酸触媒作用の評価にアセトフェノンとそのケイ素エノラートとの間の向山アルドール反応を採用し、デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた Ti(OH)_4 ナノ粒子から成る構造が酸触媒作用にどう寄与しているのかを議論する。

はじめに、本反応における $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の酸触媒作用を調べた (Table 6-1)。 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は一部のシリル化アルドール生成物 **3aa** が加水分解して得られるヒドロキシケトン **4aa** 及びそこから脱水して得られる β,γ -不飽和ケトン **5aa** も与

えるものの、0.75 時間で 83% もの **3aa** を与えた (Entry 1). **Sn-Mont** も同じ 0.75 時間で反応を完了させるものの、生成物の加水分解及びそこから脱水が合計 22% も進行するため、**3aa** の収率は 75% であり (Entry 2), $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の **3aa** 収率は **Sn-Mont** よりも高いことが示された. また、原料の **Na-Mont** やバルクな水酸化チタンは全く活性を示さなかった (Entry 3 及び 4). したがって、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の酸性質は Ti(OH)_4 ナノ粒子単独ではなく、アルミノシリケート層との組み合わせによってはじめて発現することが確かめられた. しかしながら、従来の **Ti-Mont**^[34]のみならず **Ti-PILC**^[73]は、第 1 章で述べた通り水酸化チタンとアルミノシリケート層から成る点で $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ と共通だが、反応時間を長くしても **3aa** 収率はより低かった (Entry 5 及び 6). したがって、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ のデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた水酸化チタンナノ粒子から成る構造は従来の積層構造を有する粘土触媒よりも固体酸触媒としてより優れているといえる. また、粘土触媒は反応後にろ別するだけで簡単に除去できるため、均一系酸触媒のように酸の中和を伴う後処理が必要なく、生成物を加水分解されやすいシリル化体のままで得られるという利点がある.

Table 6-1. The Mukaiyama aldol reaction of acetophenone (**1a**) with 1-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethene (**2a**).

Ph-C(=O)-CH_3 (**1a**) + $\text{Ph-C(=C(OSiMe}_3\text{))-CH}_3$ (**2a**) $\xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, 0\text{ }^\circ\text{C}]{\text{Catalyst}}$ $\text{Ph-C(=C(OSiMe}_3\text{))-CH}_2\text{-C(=O)-Ph}$ (**3aa**)
 $\left(\begin{array}{c} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{Ph-C(OH)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(=O)-Ph} \text{ (4aa)} \\ \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Ph-C(=CH-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(=O)-Ph} \text{ (5aa)} \end{array} \right)$

Entry	Catalyst	Time /h	Yield/% ^{a,b}		
			3aa	4aa	5aa
1	$\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$	0.75	83	3	2
2	Sn-Mont	0.75	75	6	16
3	Na-Mont	3	0	0	0
4	Bulk Ti(OH)_4	3	0	0	0
5	Ti-Mont	3	25	0	0
6	Ti-PILC	3	57	0	0

^a**1a** (1.0mmol), **2a** (1.1mmol), catalyst (20 mg), CH_2Cl_2 (2 mL), 0 °C. ^bDetermined by ^1H NMR.

第 2 章で述べた **Sn-Mont** の場合と同じく、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ が細孔内の酸点で反応を促進していることは、反応後のろ液に **1a** 及び **2a** を加えても反応が進行せず、活性種が溶液中に溶け出していないことから確かめられた (Figure 6-1). また、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は良好な再利用性を示し、2 回使用した $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ であつ

でも **1a** と **2a** の反応を 82% 進行させたことも、反応により Ti が溶け出して失われていないことを示唆する (Figure 6-1). したがって, Sn-Mont と同様に $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ でも, 細孔内に拡散したケトンが酸点においてカルボニル基を活性化されるとともにアルミノシリケート層の負電荷によってカルボカチオンが安定化されることで反応の活性化エネルギーが低下し, ケイ素エノラートの求核付加を受けてシリル化アルドール生成物に変換されていると考えられる.

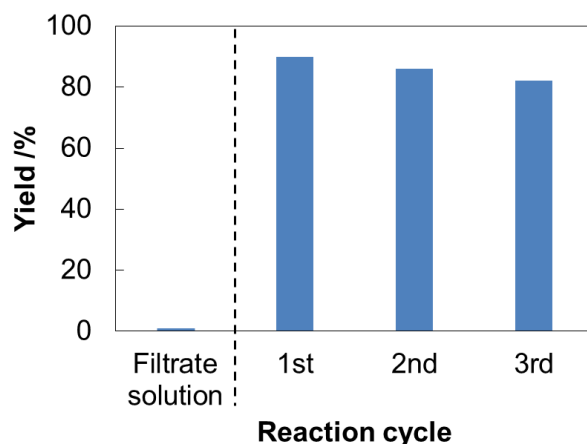


Figure 6-1. Reusability of $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ for the Mukaiyama aldol reaction of **1a** with **2a**.

6.2 調製時の塩基添加量による酸触媒活性の変化

第 5 章で述べたように, 調製における塩基添加量が X の時の水酸化チタン含有モンモリロナイト $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}(X)$ は, $X = 0.75$ で BET 比表面積 S_{BET} 及び全細孔容積 V_t 値が極大となり, それより低いまたは高い塩基量だと値は両者とも減少した. また, 第 4 章で述べたように, $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ を固体酸として利用するためには, 塩基添加量を pH が 7 となる量, すなわち系中に存在する Ti^{4+} の電荷を完全に中和する量よりも少なくする必要があると考えられる. $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}(X)$ をアセトフェノン (**1a**) とそのケイ素エノラート **2a** 間の向山アルドール反応に適用すると, $X = 0.5$ 及び 0.75 のとき 80% 以上の高い収率を示した (Table 6-2 Entry 2 及び 3). ただし, 反応の完了に要する時間の比較から, $X = 0.75$ の方が高活性であると判断すると, S_{BET} 及び V_t 値が高く, より細孔が発達しているほど活性が高くなると推測される. その一方で, 中性条件で調製した $X = 1$ では反応速度が急激に低下し (Entry 4), 塩基性条件で調製した $X = 1.5$ では比表面積の大きさに関わらず全く反応が進行しなかった (Entry 5). これは, 第 5 章で述べた通り, $X > 1$ だと Ti(OH)_4 ナノ粒子は塩基性条件で析出しているため, Ti^{4+}

種の正電荷を完全に中和してしまい酸性が失われてしまったからだと考えられる。以上より、アセトフェノンの向山アルドール反応における酸触媒としては、酸性条件で調製したもののうち最高の S_{BET} 及び V_t 値を示す $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}(0.75)$ が最高の活性を示すことが明らかになった。

Table 6-2. Optimum amount of base X for the catalytic activity on the Mukaiyama aldol reaction of **1a** with **2a**.

Entry	X/eq	Ti content /CEC	S_{BET} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_t / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Time /h	Yield/% ^{a,b}		
						3aa	4aa	5aa
1 ^c	0	6.9	126	0.13	3	26	0	0
2	0.50	19.2	266	0.44	3	90	3	0
3	0.75	26.6	393	0.60	0.75	83	3	2
4	1.0	27.1	380	0.59	3	34	0	0
5	1.5	29.5	172	0.53	3	0	0	0

^a**1a** (1.0mmol), **2a** (1.1mmol), catalyst (20 mg), CH_2Cl_2 (2 mL), 0 °C. ^bDetermined by ^1H NMR. ^cConventional Ti-Mont.

6.3 酸触媒活性の耐熱性

一般に、工業的利用においては高温に耐久性のある固体酸が望まれる。本節では、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を加熱処理して得られる $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ であっても高い酸触媒活性が示されたことについて述べる (Table 6-3)。Sn-Mont はアセトフェノン (**1a**) とそのケイ素エノラート **2a** 間の向山アルドール反応に対して高い酸触媒活性を示すものの (Entry 1), 400 °C で加熱処理して得られる Sn-Mont_400 では酸性がほとんど失われた (Entry 2)。また、Ti-PILC は非加熱処理では 3 時間の反応において中程度の **3aa** 収率を示すものの (Entry 3), 500 °C で加熱処理すると収率が低下することも分かった (Entry 4)。これらに対し、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を温度 T (単位°C) で加熱処理して得られる $\text{TiO}_x\text{-Mont}_T$ は、非加熱処理の $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ (Entry 5) と比べ長い反応時間を要するものの、**3aa** 及び **4aa**, **5aa** の収率を合算した値からすると反応を 90%以上進行させており (Entry 6 及び 7), $T = 500$ °C でも Ti-PILC より高い活性を示した (Entry 8)。特に $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$ は 91%もの高い **3aa** 収率を示しつつも、**4aa** 及び **5aa** の生成が確認されなかった。すなわち、**3aa** の加水分解が抑えられ非常に高い選択性を示すことが分かった。その一方で、 $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{600}$ は 3 時間の反応でも **3aa** の収率が 12%にとどまっており、活性が大幅に低下した (Entry 9)。高い活性を示した $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{500}$ と S_{BET} 及び V_t の値は同程度であるため、活性の低下は細孔構造の変化によるものというよりはむしろ TiO_2 ナノ粒子の酸性が損なわれたためであると考えられる。

Table 6-3. Effect of thermal-treatment for Ti(OH)_x-Mont and Sn-Mont.

Entry	$T/^{\circ}\text{C}$	S_{BET} /m ² g ⁻¹	V_{t} /cm ³ g ⁻¹	Time /h	Yield /% ^{a,b}		
					3aa	4aa	5aa
Sn-Mont / Sn-Mont_ T							
1	As-prepared	380	0.27	0.75	75	6	16
2	400	380	0.31	3	2	0	0
Ti-PILC / Ti-PILC_ T							
3	As-prepared	315	0.23	3	66	1	3
4	500	304	0.23	3	57	0	0
Ti(OH) $_x$ -Mont / TiO $_x$ -Mont_ T							
5	As-prepared	393	0.60	0.75	83	3	2
6	300	392	0.58	1.25	82	3	2
7	400	361	0.55	1.25	91	0	0
8	500	250	0.51	3	85	0	0
9	600	269	0.51	3	12	0	0

^a**1a** (1.0mmol), **2a** (1.1mmol), catalyst (20 mg), CH₂Cl₂ (2 mL), 0 °C. ^bDetermined by ¹H NMR.

6.4 水酸化チタン含有モンモリロナイトの酸量の定量

酸点を被毒するトリエチルアミンの量を変化させながらアセトフェノンの向山アルドール反応に適用し、反応が停止するだけのアミンの量を求めることで、Sn-Mont 及び Ti(OH)_x-Mont, TiO_x-Mont の酸量を定量した (Table 6-4, Figure 6-2). Sn-Mont の酸量は 0.60 mmol g⁻¹ で、基質 1 mmol の反応に 20 mg 用いる場合には

Table 6-4. Metal content, acid amount, and results for the Mukaiyama aldol reaction of acetophenone of Sn-Mont, Ti(OH)_x-Mont, and TiO_x-Mont₄₀₀.

Catalyst	Metal content ^a /mmol g ⁻¹	Acid amount ^a /mmol g ⁻¹	Time /h	Yield /% ^{b,c}		
				3aa	4aa	5aa
Sn-Mont	2.1 (4.2mol%)	0.60 (1.2mol%)	0.75	72	6	16
Ti(OH) _x -Mont	4.2 (8.4mol%)	0.45 (0.9mol%)	0.75	83	3	2
TiO _x -Mont ₄₀₀	5.0 (10mol%)	0.35 (0.7mol%)	1.25	91	0	0

^aIn the parenthesis are the molar ratio of metal (Sn or Ti) content or acid amount over 1 mmol of the substrate when 20 mg of catalyst was used. ^b**1a** (1.0 mmol), **2a** (1.1 mmol), catalyst (20 mg), CH₂Cl₂ (2 mL), 0 °C. ^cDetermined by ¹H NMR.

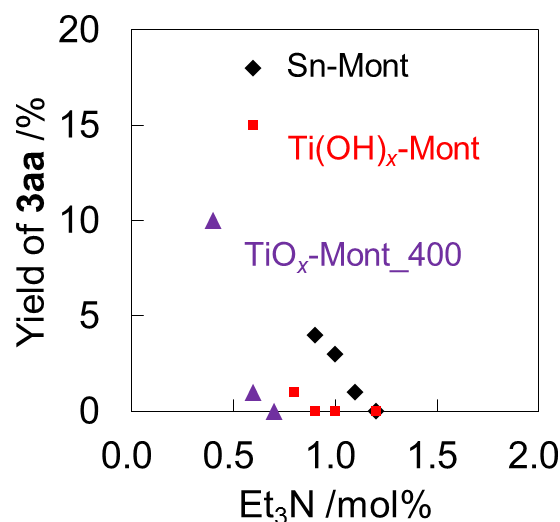


Figure 6-2. Poisoning effects on the Mukaiyama aldol reaction of acetophenone catalyzed by Sn-Mont (black diamond), Ti(OH)_x-Mont (red square), and TiO_x-Mont_400 (purple triangle).

1.2mol%であった. その一方で, Ti(OH)_x-Mont の酸量はより少なく, 0.45 mmol g⁻¹, 0.9mol%であった. 前述したアセトフェノンの向山アルドール反応に対するターンオーバー数は, Sn-Mont で 78, Ti(OH)_x-Mont で 98 と算出され, 効率が非常に良いといえる. また, Ti(OH)_x-Mont は Sn-Mont より酸量が少ないにもかかわらず同じ時間 (0.75 時間) で反応を完了させられるといえる. さらに, TiO_x-Mont_400 の酸量は 0.35 mmol g⁻¹, 0.7mol%であった. よって, Ti(OH)_x-Mont は加熱処理によりその酸量が減少したにもかかわらず **3aa** を非常に高い収率で与える.

6.5 ピリジン吸着 IR による水酸化チタン含有モンモリロナイトの酸性質特定

第 2 章で示したように, Wang らはピリジンを吸着した際の IR スペクトル及びトリオースからの乳酸エステル合成における反応結果から, Sn-Mont が Brønsted 酸及び Lewis 酸の両方を有することを明らかにしている^[44]. Ti(OH)_x-Mont においても, Brønsted 酸性は Ti(OH)₄ ナノ粒子の表面に露出している Ti 原子に配位した水分子がアルミノシリケート層の負電荷のアシストを受けてプロトンを解離することにより, また Lewis 酸性はその配位水が脱離することにより現れると考えられる (Figure 6-3).

Sn-Mont 及び Ti(OH)_x-Mont, TiO_x-Mont_400 が有する酸性質を明らかにするため, ピリジン吸着 IR スペクトルを測定した. ピリジンは吸着する酸点に固有な波数の IR の吸収を示すため, ピリジンを吸着させた際の IR スペクトルに現れ

る吸収帯から両酸点の有無を判別できる．ピリジンは Brønsted 酸点でプロトン化されてピリジニウムイオンになる場合で 1540 cm^{-1} 付近に，Lewis 酸点に配位する場合で， 1440 cm^{-1} 付近に吸収を示す^[78]．Sn-Mont 及び $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ ， $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$ にピリジンを吸着させた際の IR スペクトルを Figure 6-4 に示す．いずれの「試料でも，水素結合または物理吸着したピリジンに由来するピーク^[78]がそれぞれ 1605 cm^{-1} 及び 1581 cm^{-1} に確認された以外に， 1444 cm^{-1} にピークが確認された．Sn-Mont 及び $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ では 1540 cm^{-1} 付近に幅広ながらもピークが検出された一方で， $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$ ではピークが検出されなかった．よって， $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は Brønsted 酸点を持つものの，加熱処理によって $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$ になると Brønsted 酸点が消失し Lewis 酸点のみを持つようになる．ただし，使用する溶媒が微量の水分を含む，または反応フラスコ内へ系外から水分が進入する，あるいは水が副生成物として生じると，Lewis 酸点に配位して脱プロトン化することにより Brønsted 酸点を与える可能性がある．

前述の通り，Lewis 酸点のみを持つ $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$ は **3aa** を非常に高い収率で与えるとともに，**3aa** の加水分解を起こさなかった．したがって，修士課程で得られた結果のうち H-Mont 及び TfOH も活性が劣るものの反応を進行させていたことからすると Brønsted 酸でも触媒できる可能性はあるが，Lewis 酸によって **3aa** を与える向山アルドール反応が触媒されている．また，Brønsted 酸点も有する非加熱処理の $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ 及び Sn-Mont は，高い **3aa** 収率を示しながらもヒドロキシケトン **4aa** 及び β,γ -不飽和アルデヒド **5aa** を与えていた．これは， $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ 及び Sn-Mont には水が含まれており，その水分子が Lewis 酸点に配位し脱プロトン化することで Brønsted 酸点を発現するとともに，**3aa** を加水分解して **4aa** を与えていると説明できる．ここで酸量と収率の関係に注目すると，Sn-Mont 及び $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ ， $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$ のいずれもが向山アルドール反応を 90%以上の高い収率で進行させていた．これより，これら粘土触媒の Lewis 酸量は互いにほぼ等しいが，Brønsted 酸量が異なるため **3aa** の選択性に差異が生じたと考えられ，Brønsted 酸量は Sn-Mont， $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ ， $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$ の順に多いと推測される．

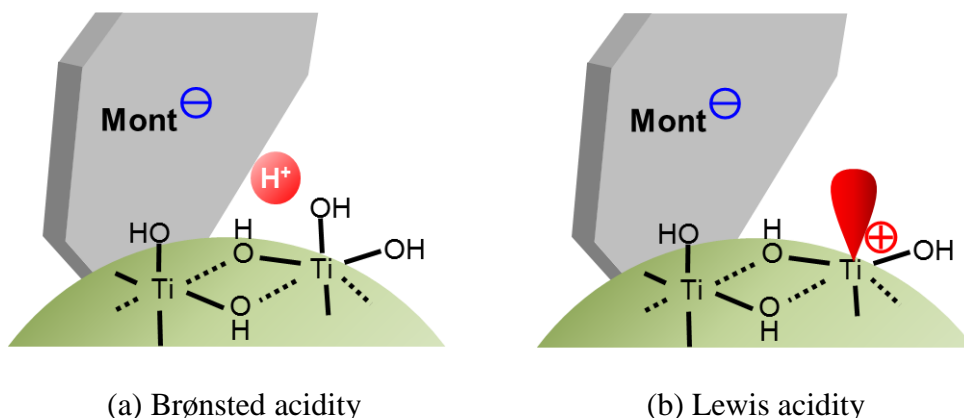


Figure 6-3. Plausible acidity of $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$.

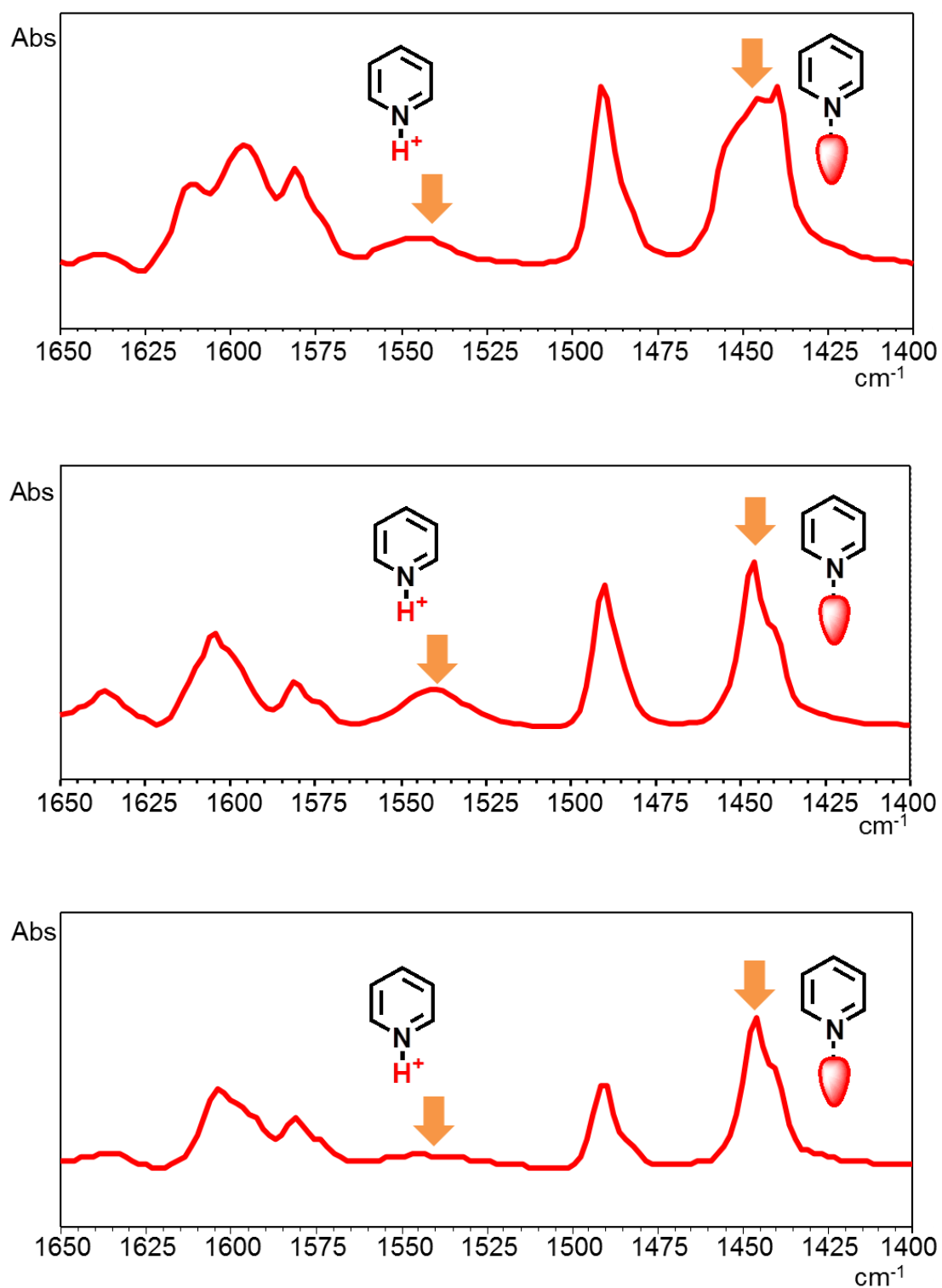


Figure 6-4. Pyridine sorption IR spectrum of (top) Sn-Mont, (middle) Ti(OH)_x-Mont, and (bottom) TiO_x-Mont₄₀₀.

以上より，加熱処理によって， $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ が有する $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子の表面に露出している Ti 原子に配位した水分子を除去することで，粘土触媒の酸性質を，Brønsted 酸及び Lewis 酸の両方を持つ状態から Lewis 酸のみを持つ状態に変化させることができた。

6.6 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を触媒とする向山アルドール反応の反応機構

$\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の Lewis 酸を触媒とするアセトフェノン (**1a**) とそのケイ素エノラート **2a** の向山アルドール反応の反応機構を Figure 6-5 に示す. ケトン **1a** のカルボニル基が $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の Lewis 酸点 **I** に配位することで活性化し，カルボカチオン中間体 **II** となる. そこへケイ素エノラート **2a** が求核付加し，シリル化アルドール中間体カチオン **III** を与える. このとき 6 員環遷移状態を経由し，Si-O 間の強い親和性によって Ti-O 結合が切断するとともに新たな Si-O 結合が形成することで，シリル化されたままのアルドール生成物 **3aa** が与えられる.

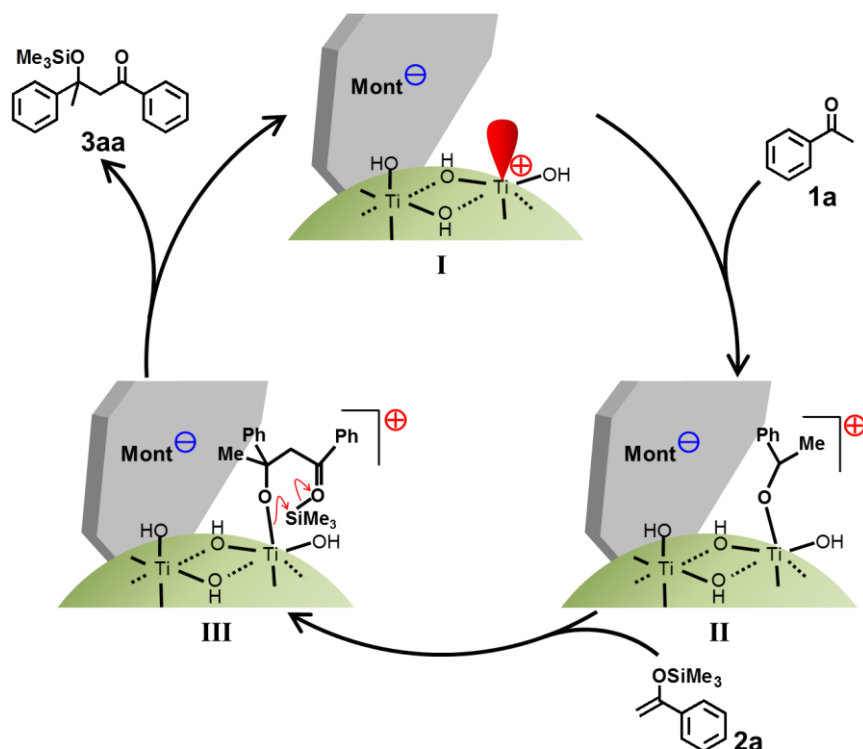


Figure 6-5. Catalytic cycle of $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ for the Mukaiyama aldol reaction of acetophenone (**1a**) with its silicon enolate **2a** yielding the silylated aldol product **3aa**.

一般に、向山アルドール反応は Lewis 酸で促進されることが知られている^[49]。本研究でも、アセトフェノンの向山アルドール反応に対し、均一系の Lewis 酸である三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) は不活性だったものの、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル (TMSOTf) は活性を示した (第 2 章 26 ページ Table 2-2 Entry 9 及び 11)。TMSOTf から生じるトリメチルシリルカチオン (TMS^+) は、カルボニル酸素に付加することでケトン **1a** を活性化し、そこへケイ素エノラート **2a** が求核付加してできたシリル化アルドール中間体から脱離することで再生する、Lewis 酸触媒として機能する (Figure 6-6)。

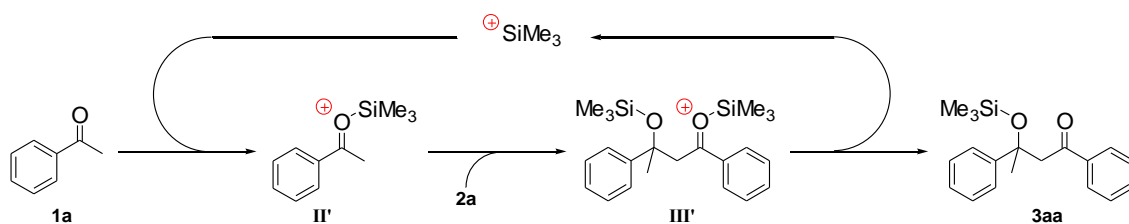


Figure 6-6. Catalytic cycle of trimethylsilyl cation for the Mukaiyama aldol reaction of acetophenone (**1a**) with its silicon enolate **2a** yielding the silylated aldol product **3aa**.

TMS^+ カチオンはケイ素エノラートの加水分解、あるいは活性化されたケトンにケイ素エノラートが求核付加してできたシリル化アルドール中間体 (Figure 6-5II) からの脱離により発生しうる。TMSOTf が活性を示したことからすると、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の系でも Figure 6-5 で示した水酸化チタン表面の Lewis 酸による反応機構のほかに、 TMS^+ カチオンが Lewis 酸触媒として機能している反応機構も考えられる。我々の研究室は、Brønsted 酸点を有する Ti-Mont にトリメチルシリルシアニド (TMSCN) を作用させると、 Ti-Mont 表面の Brønsted 酸点が容易にトリメチルシリル基 (TMS 基) へ変換されることを固体 ^{13}C NMR により確認している^[42]。これより、向山アルドール反応においても、ケイ素エノラートの加水分解、あるいは活性化されたケトンにケイ素エノラートが求核付加してできたシリル化アルドール中間体 (Figure 6-5II) からの脱離により TMS^+ カチオンが発生し、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の Brønsted 酸点を TMS 基に変換していると考えられる。すなわち、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ の系で発生する TMS^+ カチオンは、均一系 Lewis 酸の TMSOTf で発生する TMS^+ カチオンとは異なる状態にある。また、TMSOTf における TMS^+ カチオンの対アニオンはトリフレートアニオン (OTf^-) であるが、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ における対アニオンはアルミノシリケート層であり、マクロアニオンとしてカチオン中間体やそれに近い構造である遷移状態を安定化することで、反応の活性化エネルギーを低下させることができる。したがって、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ は TMSOTf とは異なる触媒活性を示すと説明できる。

以上をまとめると、ケトンの向山アルドール反応における $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ は、Figure 6-5 に示すように水酸化チタン表面の Lewis 酸によって触媒しているか、それとは別に TMS^+ カチオンにより Brønsted 酸点に変換されて生じた TMS 基によって反応を促進している。

6.7 本章の結論

本研究で開発された $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は、我々が以前開発した Sn-Mont ならびに積層構造を有する従来の Ti-Mont 及び Ti-PILC よりも、アセトフェノンの向山アルドール反応に対して高効率な酸触媒作用を示した。また、第 4 章で推測された通り、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ を固体酸として利用するためには、塩基添加量を pH が 7 となる量、すなわち系中に存在する Ti^{4+} を完全に中和する量よりも少なくする必要があること、そして酸性条件で調製したもののうち最高の S_{BET} 及び V_t 値を示すとき活性が最も高くなることを明らかにした。さらに、加熱処理された $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は 500 °C までは高い酸触媒活性を示すのみならず、シリル化アルドール生成物 **3aa** の選択性が大幅に向上した。 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は Brønsted 酸及び Lewis 酸の両方を持つ Sn-Mont よりも少ない酸量で高いターンオーバー数を示し、加熱処理された $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$ は Lewis 酸のみを持つことから、 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ 及び $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ は Lewis 酸によって向山アルドール反応を促進していると考えられる。 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は従来の Ti-Mont 及び Ti-PILC よりも高活性である点だけでなく、デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた金属水酸化物ナノ粒子から成るという点で共通な Sn-Mont に対しても、高温でも有用な Lewis 酸として機能できる点に特異性がある。

6.8 実験項

試薬及び装置

使用した試薬を Table 6-5 に示す。トリエチルアミン及びアセトニトリル、ジクロロメタンは水素化カルシウムを加えて還流したのち蒸留してから、アセトフェノン及びクロロトリメチルシランは事前の還流なしで蒸留してから用いた。

核磁気共鳴 (NMR) 分光法装置として Bruker BioSpin 社製核磁気共鳴装置「AVANCE III」を用いた。測定核は ^1H , ^{13}C , 周波数は 500 MHz (^1H) 及び 126 MHz (^{13}C), 積算回数は 16 (^1H) 及び 64 (^{13}C), 溶媒は重クロロホルム, 基準物質はテトラメチルシラン (TMS) であった。化学シフト値は基準物質からの δ ppm 値で示し, シグナルの分裂様式には次の略号を使用した: s = singlet (一重線), d = doublet (二重線), dd = double doublet (二重の二重線), m = multiplet (多重線)。解析には「Bruker TopSpin version 3.0」を用いた。

ピリジン吸着赤外 (IR) 吸収分光装置として, (株)島津製作所製フーリエ変換

型赤外分光光度計 IRTracer-100 を用いた。試料粉末 15 mg 程度を 150 または 200–300 kgf/cm² でプレスして ϕ 10 mm または ϕ 13 mm の錠剤に成型し，加熱真空対応透過セルを用いて，減圧状態，120 °C で 1 時間で加熱した後，室温に戻してから測定した。前処理後のディスクをバックグラウンドとして測定した後，ピリジン蒸気を一気に導入し，その後系内のピリジンを 0.4 Torr 程度まで排気してスペクトルを測定した。

Table 6-5. The list of reagents used in this study.

モンモリロナイト（クニピア F）	クニミネ工業(株)	Lot No. K01332
塩化チタン(IV)	和光純薬工業(株)	和光特級
水酸化ナトリウム	和光純薬工業(株)	和光特級
エタノール	和光純薬工業(株)	和光一級
塩化スズ(IV)五水和物	Sigma-Aldrich Co., Ltd.	
メタノール	関東化学(株)	特級
アンモニア水	関東化学(株)	特級
チタニウムテトライソプロポキシド	関東化学(株)	有機合成用
塩酸	関東化学(株)	特級
アセトフェノン	東京化成工業(株)	
水素化カルシウム	関東化学(株)	有機合成用
トリエチルアミン	関東化学(株)	鹿特級
クロロトリメチルシラン	東京化成工業(株)	
アセトニトリル	関東化学(株)	特級
ヨウ化ナトリウム	関東化学(株)	鹿特級
ヘキサン	関東化学(株)	鹿 1 級
塩化アンモニウム	関東化学(株)	鹿 1 級
硫酸ナトリウム	関東化学(株)	特級
クロロホルム-d ₁	関東化学(株)	NMR 用
ジクロロメタン	関東化学(株)	鹿 1 級
メシチレン	関東化学(株)	鹿特級

Ti(OH)_x-Mont の調製

Ti(OH)_x-Mont の調製では，クニミネ工業(株)製の Na⁺イオン交換モンモリロナイト (Na-Mont) 「クニピア F」 (Na, 2.69 ; Al, 11.8 ; Fe, 1.46 ; Mg, 1.97%, カチオン交換容量 = 1.19 meq g⁻¹) を原料として用いた。

Na-Mont (2.0 g) を蒸留水 (200 mL) に分散させた懸濁液に，TiCl₄ (3.2 g, 16.8 mmol) を少しずつ加え，室温で 24 時間攪拌した。ここへ 0.5 M の NaOH 水溶液 (101 mL) を 15 分かけて滴下し，さらに 5 分間攪拌した後，攪拌を停止して 1 時間放置した。懸濁液を吸引ろ過し，純エタノールで洗った。得られた固

体を常圧空気中にて 80 °C で 2 時間加熱乾燥し、乳鉢ですりつぶし、60 メッシュのふるいにかけた。

対照試料の調製

Sn-Mont^[37]. Na-Mont (8.0 g) を 0.30 M の $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (80 mL) に加え、室温で 2 時間攪拌した後吸引ろ過した。ろ過物を再び 0.30 M の $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (80 mL) に加えて室温で 2 時間攪拌した後吸引ろ過し、蒸留水 (80 mL) で 2 回、次いで H_2O (40 mL) とメタノール (40 mL) の混合溶媒で 6 回、最後にメタノール (80 mL) で 1 回ずつ、ろ過物を各溶媒に加えて室温で 1 時間 (メタノールのみのときは 30 分) 攪拌、吸引ろ過、洗浄を繰り返した。得られた固体を室温で 5 時間真空排気 (≤ 0.5 mmHg) し、乳鉢ですりつぶし、60 メッシュのふるいにかけた。

Ti-Mont^[30c]. Na-Mont (8.0 g) を 0.033 M の TiCl_4 水溶液 (200 mL) に加え、50 °C で 24 時間攪拌した後吸引ろ過した。ろ過物を蒸留水 (200 mL) に加えて室温で 1 時間攪拌、吸引ろ過、洗浄をろ液が中性になるまで繰り返した。得られた固体を常圧空気中にて 110 °C で終夜加熱乾燥し、乳鉢ですりつぶし、60 メッシュのふるいにかけた。

Ti-PILC^[73]. 1 N の塩酸 (95 mL) に $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (6.8 g, 23.8 mmol) をゆっくり加え、室温で 3 時間攪拌することにより TiO_2 ゼルを調製した。Na-Mont (2.0 g) を蒸留水 (200 mL) に分散させた懸濁液に、 TiO_2 ゼルを混合し、50 °C で 3 時間攪拌した後遠心分離した。沈殿物を蒸留水で 3 回洗浄し、乾燥 N_2 気流下にて室温で 3 日間乾燥し、乳鉢ですりつぶし、60 メッシュのふるいにかけた。粉末を蒸発皿に広げ、マッフル炉にて室温から 500 °C まで 1 時間かけて昇温し、500 °C にて 4 時間保持した。

バルクな $\text{Ti}(\text{OH})_4$. 0.30 M の TiCl_4 水溶液 (80 mL) に 30wt% アンモニア水 (5.4 g, 96 mmol, 1 eq) を加え、室温で 2 時間攪拌した後吸引ろ過した。ろ過物を蒸留水 (80 mL) に加えて室温で 1 時間攪拌した後吸引ろ過し、洗浄をろ液が中性になるまで繰り返した。得られた固体を室温で 5 時間真空排気 (≤ 0.5 mmHg) した。

触媒反応の一般的手順

活性化 (120 °C, 0.1 mmHg, 1 時間) した $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ (20 mg) のジクロロメタン (2 mL) 懸濁液にアセトフェノン (**1a**, 1.0 mmol) を加え、窒素雰囲気下、氷浴中 (0 °C) で攪拌を開始した。ケイ素エノラート **2a** (1.1 mmol) を加え、反応の進行を TLC で確認した。ケイ素エノラート **2a** の消失が認められた、または反応の進行が停止した時点で反応溶液を吸引ろ過し、ジクロロメタンで洗った。ろ液を減圧濃縮して粗生成物を得た。内部標準としてメシチレン (100 mg) を加え、 ^1H NMR を測定して各成分の存在比から収率を算出した。

Ti(OH)_x-Mont の再利用性試験

活性化 (120 °C, 0.1 mmHg, 1 時間) した $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ (60 mg) のジクロロメタン (6 mL) 懸濁液にアセトフェノン (**1a**, 3.0 mmol) を加え, 窒素雰囲気下, 氷浴中 (0 °C) で攪拌を開始した. ケイ素エノラート **2a** (3.3 mmol) を加え, 0.75 時間攪拌した. 反応溶液を吸引ろ過し, ジクロロメタンで洗った. ろ液を減圧濃縮して粗生成物を得た. 内部標準としてメシチレン (100 mg) を加え, ^1H NMR を測定して各成分の存在比から収率を算出した. ろ過物の $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ をメタノール (10 mL) に加え, 室温で 30 分攪拌した. 吸引ろ過しメタノールで洗った後, ろ過物の $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の重量を測り, 活性化して次の反応に使用した. 基質及び溶媒の使用量は各回の $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の重量 (初回反応後: 51 mg, 2 回反応後: 40 mg) に合わせ, 初回反応時と同じ量的関係になるように設定した.

基質の合成方法

1-フェニル-1-(トリメチルシロキシ)エテン (2a**)** ^[60]. アセトフェノン (6.0 g, 50 mmol), トリエチルアミン (6.3 g, 62 mmol), ヘキサン (50 mL), クロロトリメチルシラン (6.7 g, 62 mmol) の混合溶液にヨウ化ナトリウム (9.3 g, 62 mmol) のアセトニトリル (62 mL) 溶液を 45 分かけて滴下した. 窒素雰囲気下, 室温で 1 時間攪拌した後, トリエチルアミン (6.3 g, 62 mmol) を加え, さらに 1.5 時間攪拌した. デカンテーションによりヘキサン相 (上層) 及びアセトニトリル相 (中層), 固相 (下層) の三層に分離した. アセトニトリル相をヘキサン (50 mL) で 2 回抽出し, 集めたヘキサン相を水 (50 mL) で 2 回, 飽和塩化アンモニウム水溶液 (50 mL) で 2 回洗浄した. 有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し, 減圧濃縮及び真空排気して粗生成物を得た. 減圧蒸留 (10 mmHg, 沸点 93–97 °C) することでケトンエノラート **2a** (8.0 g, 収率 83%) を得た: 淡黄色透明液体; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.27 (s, 9H), 4.43 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.91 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.28 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 7.32 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 6.9 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.2, 91.2, 125.4, 128.2, 128.3, 137.7, 155.8.

トリエチルアミンによる被毒実験

活性化 (120 °C, 0.1 mmHg, 1 時間) した触媒 (40 mg) のジクロロメタン (4 mL) 懸濁液に一定量のトリエチルアミンを加え, 窒素雰囲気下, 氷浴中 (0 °C) で 30 分間攪拌した. その後, アセトフェノン (**1a**, 2.0 mmol) 及びケイ素エノラート **2a** (2.2 mmol) を加え, 反応の進行を TLC で確認した. 反応開始後 0.75 時間経過した時点で反応溶液を吸引ろ過し, ジクロロメタンで洗った. ろ液を減圧濃縮して粗生成物を得た. 内部標準としてメシチレン (100 mg) を加え, ^1H NMR を測定して各成分の存在比から収率を算出した.

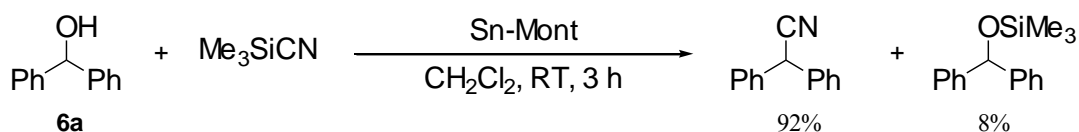
第7章 酸化チタン含有モンモリロナイトを触媒とするアルコールによるケイ素エノラートのアルキル化反応

本章では、第6章で示された水酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$) の酸触媒作用の耐熱性に着目し、高温反応への適用例としてアルコールによるケイ素エノラートのアルキル化反応を検討する。まず、本反応の特徴であるアルコールからの脱水によるカルボカチオンの発生について、水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) を触媒とする系での我々のこれまでの報告を挙げつつ説明する。次いで、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を加熱処理して得られる酸化チタン含有モンモリロナイトを触媒とした本反応を試行し、条件を最適化することで高効率に目的のアルキル化体が得られることを示す。さらに、出発物質としてアルコールの代わりにアルコールのトリアルキルシリル (TAS) エーテルを用いた場合の結果を述べ、反応経路を考察する。第5章及び第6章で用いた表記法に従ったところの $\text{TiO}_x\text{-Mont}_{400}$, すなわち $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を 400°C で加熱処理して得られる酸化チタン含有モンモリロナイトを、単に $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ と表記する。

7.1 水酸化スズ含有モンモリロナイトを触媒とするアルコールの脱水によるカルボカチオンの発生

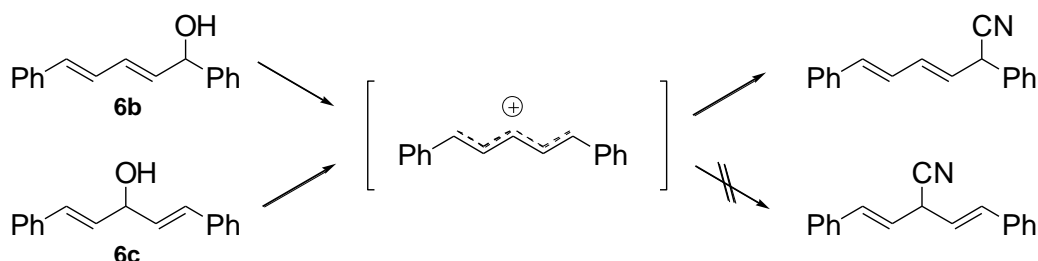
アルコールのヒドロキシ基は一般に脱離しにくく、ハロゲン等で置換することにより脱離能を向上させてから求核置換反応させる必要があることが知られている。しかしながら、アルコールから直接出発する置換反応が可能ならば、ハロゲンが不要になるばかりでなく、副生成物が水のみとなるため、環境に対する負荷を軽減することができる。

Wang らは 2011 年、 Sn-Mont を触媒とするアルコールの直接シアノ化反応を報告した^[42]。種々の第二級／第三級ベンジリック及びアリリックアルコールはトリアルキルシリルシアニド (TASCN) と反応し、対応するニトリルを中程度から非常に高い収率で与えた。例えば、 Sn-Mont 存在下、ベンズヒドロール (**6a**)



Scheme 7-1. Direct cyanation of benzophenone (**6a**) with TMS-CN catalyzed by Sn-Mont .^[42]

は室温にてシアノ化され, 92%もの収率でジフェニルメタンニトリルに変換された (Scheme 7-1). Sn-Mont は Ti-Mont とともに, プロトン型ゼオライト及び均一系 Lewis 酸, 均一系 Brønsted 酸よりも高い活性を示した. 一連の検討の中で, フェニル基に共役した不飽和アルコール **6b** 及び **6c** を基質とすると, 基質における OH 基の位置によらず, ベンジル位がシアノ化された, より熱力学的に安定な生成物のみが与えられることが見出された (Scheme 7-2). この結果より, アルコールの直接シアノ化は安定化されたカルボカチオン中間体を經由する S_N1 型反応で進むことが示唆された.



Scheme 7-2. Cyanation of alcohols **6b** and **6c** via stabilized carbocation intermediate.^[42]

Sn-Mont によるアルコールからの脱水によるカルボカチオンの発生及び観測は服部らにより検討された^[79]. カルボカチオンは第三級や共役系, 芳香族性であれば比較的安定であるのに対し, 第二級カルボカチオンは速度論的にも熱力学的にも不安定なため, 観測した例は少ない^[80]. しかしながら, Sn-Mont はベンズヒドロール及びその誘導体由来の第二級カルボカチオンを発生させることができるのみならず, その様子を紫外可視吸光スペクトル及び固体核磁気共鳴 (NMR) によって観測でき, またメタノールを付加させメチルエーテル体として捕捉することによりその発生量を定量できる. 第二級カルボカチオンの生成そのものは強酸であれば可能であることは知られているが, Sn-Mont は発生させたカルボカチオンを室温で安定に保持できる. これは, Sn-Mont は均一系の酸と異なり, カルボカチオンが細孔内表面に固定された酸点で発生し, 細孔壁が障害となって他の分子がカチオンに付加できないためだと考えられる.

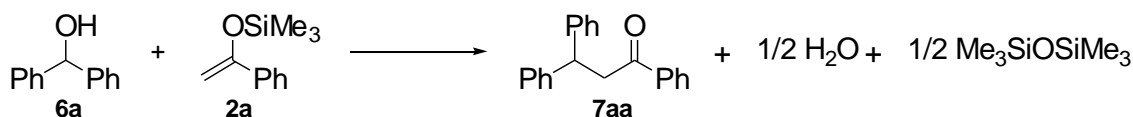
服部は Sn-Mont によるアルコールから脱水によってカルボカチオンを発生できることに着目し, アルコールから触媒的に発生させたカルボカチオンへのケイ素エノラートの求核付加反応を提案した^[79]. この反応は, アルコールの OH 基を脱離基とする点, 低温でなくともカルボカチオンを発生させている点でユニークである. また, ケイ素エノラートを求核剤とする反応は向山アルドール反応をはじめとして数多く報告されているものの, アルコールそのものを出発とする反応は報告されていない.

アルコールから触媒的に発生させたカルボカチオンへのケイ素エノラートの求核付加反応には上述した通りの利点があるが, その一方で副生成物である水は Sn-Mont の酸点を被毒したり, 求核剤のケイ素エノラートを加水分解することで期待する求核反応を妨げたりするおそれがある. それに加えて, 第 5 章で

述べた通り Sn-Mont は加熱すると酸性質をほとんど失ってしまうため、高温条件によって水を除去することはできない。したがって、アルコールからの脱水によるカルボカチオンの発生には、高温でも機能する強い酸が要求される。そこで、第 5 章で示された通りケトンの向山アルドール反応において高温でも高い酸触媒活性を有し、かつシリル化アルドール生成物が加水分解されなかった $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ を触媒として採用し、アルコールから触媒的に発生させたカルボカチオンへのケイ素エノラートの求核付加反応を検討する。

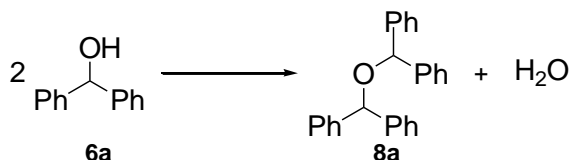
7.2 反応条件の検討

目的生成物 **7aa** を与えるアルキル化反応 (Scheme 7-3) に対して起こりうる副反応には、アルコールの自己縮合によるエーテル化反応及びトリメチルシリル (TMS) エーテル化反応、ケイ素エノラートの加水分解、向山アルドール反応とそのシリル化アルドール生成物の加水分解が考えられる^[79]。



Scheme 7-3. The alkylation reaction of 1-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethene (**2a**) with benzhydrol (**6a**).

アルコール **6a** は粘土触媒中で脱水されカルボカチオンを生じる。そこへ別のアルコールが求核攻撃することにより、水とともに二量体であるエーテル **8a** が生成する (Scheme 7-4)。もしくはケイ素エノラート **2a** から TMS 基を受け取って TMS エーテル **9a** となる (Scheme 7-5)。

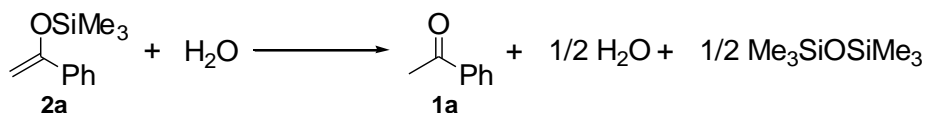


Scheme 7-4. The etherification of alcohol.

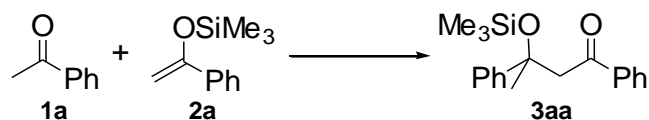


Scheme 7-5. The TMS etherification of alcohol.

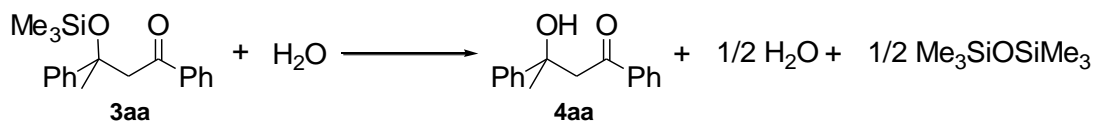
ケイ素エノラート **2a** は少量でも水分子が残留した粘土触媒に接触すると、加水分解されてケトン **1a** と水を生じる (Scheme 7-6). そこへ別のケイ素エノラートが求核付加することにより、向山アルドール反応によってシリル化アルドール生成物 **3aa** が生じ (Scheme 7-7), さらに加水分解されるとヒドロキシケトン **4aa** が生成する (Scheme 7-8).



Scheme 7-6. The hydrolysis of silicon enolate.



Scheme 7-7. The Mukaiyama aldol reaction of ketone with silicon enolate.



Scheme 7-8. The hydrolysis of silylated aldol product.

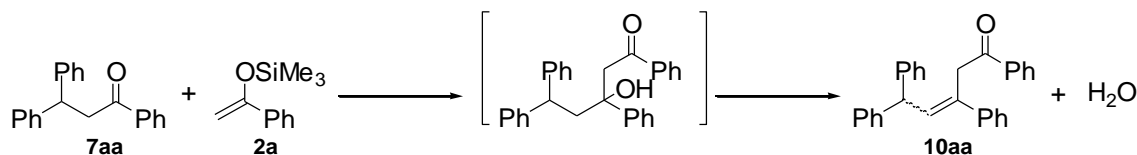
これらを考慮すると、アルコールとケイ素エノラートどちらの基質も単独で粘土触媒に接触した状態にすることは望ましくない。そこで、基質はあらかじめ混合して溶媒に溶かした状態で添加することにした。また、期待する反応 Scheme 7-3 とともに副反応 Scheme 7-4 及び Scheme 7-6–Scheme 7-8 は水の存在に大きくかかわっており、できるだけ系中に水を存在させないこと、水が生成しても速やかに系外へ排出されるのが望ましい。

反応の結果を Table 7-1 に示す。室温で反応させると目的生成物 **7aa** の収率は 16% にしか達せず、4 時間かけて消失したケイ素エノラート **2a** はケトン **1a** に変換された上に向山アルドール反応を起こしてしまった (Entry 1)。反応温度を 120 °C にするとアルドール反応を抑えることができ、**7aa** の収率も 28% にまで上昇したが、アルコール **6a** とうしのエーテル化も無視できないほど進行した (Entry 2)。さらに、**2a** が **7aa** へ求核付加してできる過剰反応生成物 **10aa** も検出された (Scheme 7-9) ^[79]。

Table 7-1. The alkylation reaction of 1-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethene (**2a**) with benzhydrol (**6a**).

Entry	6a /mmol	2a /mmol	Cat. /mg	Solvent	Method of addition	Temp. /°C	Time /h	Yield /% ^{a,b}							
								2a	7aa	8a	9a	1a	3aa	4aa	10aa
1	1.0	2.0	20	CH ₂ Cl ₂ 2 mL	One portion	RT	4	0	16	0	85	64	46	12	0
2	1.0	2.0	20	PhCl 2 mL	One portion	120	1	0	28	10	0	123	0	0	17
3	1.0	2.0	20	PhCl 2 mL	Slow addition for 15 min	120	1	0	77	2	14	120	0	0	1
4	1.0	2.0	20	PhCl 4 mL	Slow addition for 15 min	120	1	0	71	2	22	122	0	0	0
5	1.0	2.0	40	PhCl 2 mL	Slow addition for 15 min	120	1	0	82	2	0	111	0	0	0
6	2.0	4.0	20	PhCl 4 mL	Slow addition for 30 min	120	2	63	36	1	46	93	0	0	0
7	1.0	2.0	20	PhCl 2 mL	Slow addition for 30 min	120	1	0	35	2	0	108	0	0	0
8	1.0	3.0	20	PhCl 2 mL	Slow addition for 15 min	120	1	0	67	0	0	150	0	0	13
9	1.0	2.0	20	PhBr 2 mL	Slow addition for 15 min	150	1	0	78	1	0	101	0	0	9
10	1.0	1.5	20	PhCl 2 mL	Slow addition for 15 min	120	1	0	60	7	0	76	0	0	0

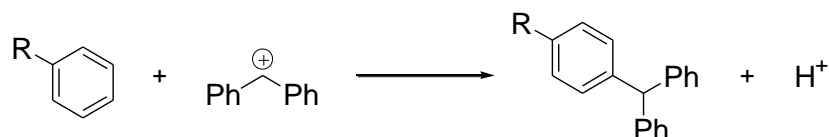
^a**6a** (1.0–2.0 mmol), **2a** (1.5–4.0 mmol), TiO_x-Mont (20–40 mg), solvent (2–4 mL), temperature, time. ^bDetermined by ¹H NMR.



Scheme 7-9. Overreaction of silicon enolate with alkylated product.

エーテル化が起こるのは **6a** 由来のカルボカチオンが **2a** と接触するより先に未反応の **6a** と接触してしまうためである。また、Scheme 7-9 の過剰反応も加水分解していない **2a** が残っているため起こる。そこで、できるだけ未反応の（カチオンまたはケトンになっていない）**6a** と **2a** が存在しないようにするため、シリンジポンプを用いた slow addition を試みた。すると、一部の **6a** は TMS エーテル **9a** として残るものの、**7aa** の収率は 77% にまで達し、エーテル化や過剰反応を大幅に抑えることに成功した (Entry 3)。よって、反応系中における基質の濃度を下げ、目的の反応 Scheme 7-3 のみが効率的に進行する量的関係を整えることが重要であると考えられる。ただし、さらに基質の濃度を下げるために、溶媒 (Entry 4)、触媒 (Entry 5 及び 6)、添加速度 (Entry 7) に変更を加えたが、大きな改善は認められなかった。また、**9a** に変換される **6a** をなくすためにより過剰の **2a** を加えると、かえって過剰反応が進んだ (Entry 8)。

より高温である 150 °C で反応を行った (Entry 9)。すると、Entry 3 と比べて **8a** 及び **9a** の生成を少なくすることはできたが、期待した **7aa** の収率はほぼ変わらなかった。なおかつ **6a** の回収率も低下したため、高温により Scheme 7-9 とは別の過剰反応の方が Scheme 7-3 よりも促進されたといえる。この過剰反応は、アルコールやケイ素エノラート、溶媒分子が有する芳香環へのカルボカチオンの Friedel-Crafts 反応であると考えられる (Scheme 7-10)。



Scheme 7-10. The Friedel-Crafts reaction of aromatic ring with carbocation.

また、アルキル化に消費されずただ加水分解されるだけのケイ素エノラート **2a** を減らすため、**2a** を 1.5 当量にした (Entry 10)。しかしかえって **7aa** の収率は低下し、アルコール **6a** はエーテル **8a** または過剰反応による同定不能な形態になった。

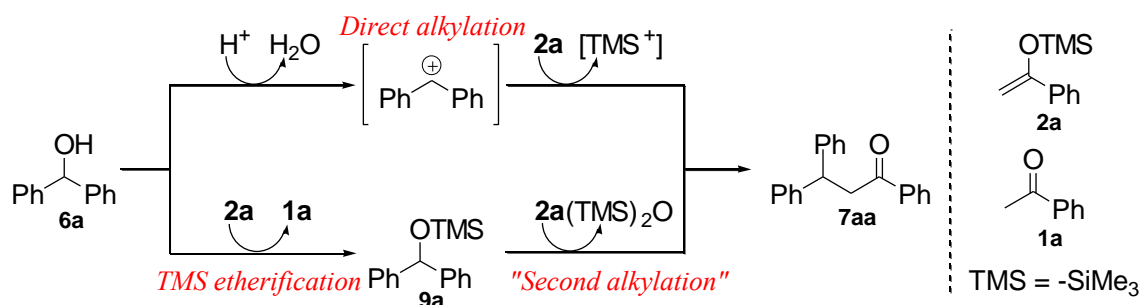
以上より、**7aa** の生成において最も効果的な反応条件は Entry 3 の方法であった。触媒や基質が不足 (Entry 6 及び 10) しない限り、slow addition 法ならば **7aa** の収率は同程度であり (67–82%)、副反応との兼ね合いから 80% 弱が限度ではないかと思われる。また、多くの条件においてケイ素エノラート **2a** に対しアルコール **6a** の回収率が一方的に低いことから、同定不能な過剰反応は主に **6a** どうしで起こっていると考えられる。

7.3 アルコールの TAS エーテルを出発とする反応系の検討による反応経路の考察

TMS エーテル **9a** の生成は、ベンズヒドロールの直接シアノ化においても確認されている^[42]. その生成はベンズヒドロールからの脱水によるカルボカチオン生成よりも遅い過程であり、目的のニトリルを得る反応全体としての進行を遅らせた. これより、本アルキル化反応においても **9a** の生成は望ましくないと言える. したがって、**6a** から **7aa** への高効率な変換を目指すためには **9a** の生成を防ぐことが必要である.

ただし、TMS エーテル **9a** になったとしても十分な時間をかけてさらにケイ素エノラート **2a** が作用すれば、目的生成物 **7aa** が得られると予想される. これ以降で、アルコール **6a** からの **7aa** の生成を直接アルキル化、**9a** からの **7aa** の生成を「第二段階アルキル化」と呼ぶことにする (Scheme 7-11). 直接アルキル化及び TMS エーテル化、「第二段階アルキル化」の速さを比較するため、最適化された条件のもと 15 分の slow addition 直後に反応を停止し、基質及び生成物の存在量を定量した (Table 7-2). すると、slow addition 直後の時点ではまだ反応は完了しておらず、**2a** はまだ残っていたものの、**6a** はすべて消費されており、slow addition 後 1 時間反応させた場合 (Entry 1) よりも多量の **9a** が存在していることが分かった (Entry 2). また、**7aa** の収率は Entry 1 より 9% 低かった. よって、slow addition 中に **6a** から **7aa** への直接アルキル化は完了していると同時に **9a** への TMS エーテル化も完了しており、続いての 1 時間攪拌の間に **9a** と 10% の **2a** によって直接アルキル化よりも遅い「第二段階アルキル化」が進行し、最終的に Entry 1 における **7aa** の収率 77% に到達しているのだと考えられる.

アルコール **6a** を出発物質とした場合、ケイ素エノラート **2a** は直接アルキル化だけでなく TMS エーテル化にも消費されるため、その分目的生成物 **7aa** への



Scheme 7-11. The reaction paths of alkylation of silicon enolate **2a** with alcohol **6a**.

Table 7-2. The alkylation reaction of 1-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethene (**2a**) with various acceptors.

Entry	Starting material	2a /eq	Yield /% ^{a,b}							
			2a	7aa	8a	9a	1a	3aa	4aa	10aa
1	Alcohol 6a	2.0	0	77	2	14	120	0	0	1
2 ^c	Alcohol 6a	2.0	10	68	1	26	121	0	0	0
3	Alcohol 6a	1.5	0	60	7	0	76	0	0	0
4 ^d	TMS ether 9a	1.1	0	10	0	0 ^e	12	0	0	0
5	TMS ether 9a	1.1	0	50	5	10	29	0	0	4
6	TMS ether 9a	1.5	0	48	3	0	44	0	0	7
7	TBDMS ether 9a'	1.5	75	6	0	91 ^f	23	4	0	0

^aStarting material (1.0 mmol), **2a**, TiO_x-Mont (20 mg), PhCl (2 mL), 120 °C, 1 h. A mixture of **9a'** (or **6a**, **9a**) and **2a** in PhCl was added slowly by syringe pump for 15 min.

^bDetermined by ¹H NMR. ^cReaction solution was filtered immediately after slow addition for 15 min. ^dSubstrates were added in one portion. ^eOne % of **6a** was recovered instead of **9a**. ^fTBDMS ether **9a'**.

変換効率が悪くなると思われる。また、直接アルキル化の過程で脱離する水により **2a** が加水分解されるおそれもある。そこで、あらかじめアルコールを TMS エノール **9a** に変換しておき、**9a** を出発物質として用いることで **2a** の消費を抑えることが可能かどうかを検討した。まず、これまでの直接アルキル化に比べ「第二段階アルキル化」は遅いため、slow addition なしでも基質がゆっくり消費されるのではないかと考え、一度に加える反応を試みた。しかし、期待した生成物 **7aa** の収率が低いとともに多量の未知化合物の生成が確認された (Entry 4)。そこで同一条件を slow addition で試行したところ、**7aa** の収率は向上したものの **6a** を出発物質とする系には及ばず、エーテル **8a** やケトン **1a** も生成し **2a** はすべて消費されていた (Entry 5)。また、原料の回収率も低かった。よって、副反応であるカルボカチオンの Friedel-Crafts 反応 Scheme 7-10 により回収及び同定できない形への重合が進み、さらに生じたプロトンによって、**2a** が加水分解されていると考えられる。それに加えて、**9a** が **6a** よりも反応しにくく、**2a** は **7aa** を与えるアルキル化に使われるよりも先に副反応に消費されてしまったと考えられる。未反応の TMS エーテル **9a** とエーテル **8a** に変換される量を減らすため、ケイ素エノラート **2a** を 1.1 当量から 1.5 当量に増やして反応させた。しかしながら **7aa** の収率は 48%にとどまり、原料の回収率も低いままだった (Entry 6)。ケイ素エノラート **2a** を増やすとより回収率が低下していることから、回収及び同定できない形への重合がより進んでしまったと考えられる。ただし、アルコールの系で **2a** を 1.5 当量用いた場合だとよりケトンが生じていたため (Entry 3)、TMS エーテル出発だと **2a** の加水分解はある程度抑えられているといえる。

そこで、TMS 基よりも嵩高いため反応性が劣ると考えられる *tert*-ブチルジメチルシリル (TBDMS) 基を有するエーテルを出発とした反応を試行し、回収及

び同定できない形への重合も抑えることができるのかを調べた。すると原料の **9a'** はほとんど未反応のまま回収され、**2a** の加水分解も大幅に抑えられていた (Entry 7)。目的化合物 **7aa** の収率は 6% と非常に低かったとともに、原料は大部分が回収できた。したがって、TBDMS エーテル **9a'** を出発とする反応では TMS 基より TBDMS 基の方が嵩高く反応性が劣るため、回収及び同定できない形への重合やケイ素エノラート **2a** の加水分解が抑えられるだけでなく、期待する「第二段階アルキル化」が非常に遅かったと考えられる。

以上より、目的化合物 **7aa** はほとんどが slow addition 中にアルコールの直接アルキル化によって与えられており、TMS エーテルを経由する「第二段階アルキル化」からの寄与は小さいと考えられる。アルコールを出発とする反応では水が生じるものの、**7aa** を得るためには反応性が低い TAS エーテルを出発とする「第二段階アルキル化」の経路よりも、アルコールからのカルボカチオンの発生を伴う直接アルキル化の経路の方がより効率良いと判断される。

7.4 粘土触媒の活性比較

ここまでで最適化された反応条件のもと、本反応に対する活性を $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ 以外の粘土触媒と比較した (Table 7-3)。

Table 7-3. Catalyst investigation for the alkylation reaction of **2a** with **6a**.

Entry	Catalyst	Yield /% ^{a,b}							
		2a	7aa	8a	9a	1a	3aa	4aa	10aa
1	$\text{TiO}_x\text{-Mont}$	0	77	2	14	120	0	0	1
2	$\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$	0	72	4	5	119	0	0	2
3	Sn-Mont	0	70	2	14	119	0	0	3

^a**6a** (1.0 mmol), **2a** (2.0 mmol), catalyst (20 mg), PhCl (2 mL), 120 °C, 1 h, a mixture of **6a** and **2a** in PhCl was added dropwise for 15 min. ^bDetermined by ¹H NMR.

非加熱処理の $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ だと $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ の場合と比べて TMS エーテル **9a** が少ないもののエーテル **8a** が増加し、若干 **7aa** 収率が低かった (Entry 2)。さらに、Sn-Mont はより低い **7aa** 収率を示した (Entry 3)。しかしながら、その収率は 70% に達しており、触媒としては有効であるといえる。したがって、本章の冒頭で触れた、Sn-Mont 及び従来の固体酸触媒に対する高温反応における $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ の優位性は、アルキル化反応での 120 °C より高い温度で見出されると期待される。

7.5 本章の結論

酸化チタン含有モンモリロナイトは，アルコールによるケイ素エノラートのアルキル化反応を高効率的に触媒できることが明らかとなった．アルコールとケイ素エノラートを同時にゆっくり加えることにより，一部のアルコールが TMS エーテルとなるものの，カルボカチオンの発生を経由した直接アルキル化が進行する．TiO_x-Mont は本反応における 120 °C だと Sn-Mont より特に優れた酸触媒作用を示すわけではなかったが，より高温での反応ならば優位性を示せるのではないかと期待される．

7.6 実験項

試薬及び装置

使用した試薬を Table 7-4 に示す．トリエチルアミン及びアセトニトリル，ジクロロメタン，クロロベンゼンは水素化カルシウムを加えて還流したのち蒸留してから，アセトフェノン及びクロロトリメチルシランは事前の還流なしで蒸留してから用いた．

Table 7-4. The list of reagents used in this study.

モンモリロナイト (クニピア F)	クニミネ工業(株)	Lot No. K01332
塩化チタン(IV)	和光純薬工業(株)	和光特級
水酸化ナトリウム	和光純薬工業(株)	和光特級
エタノール	和光純薬工業(株)	和光一級
塩化スズ(IV)五水和物	Sigma-Aldrich Co., Ltd.	
メタノール	関東化学(株)	特級
アセトフェノン	東京化成工業(株)	
水素化カルシウム	関東化学(株)	有機合成用
トリエチルアミン	関東化学(株)	鹿特級
クロロトリメチルシラン	東京化成工業(株)	
アセトニトリル	関東化学(株)	特級
ヨウ化ナトリウム	関東化学(株)	鹿特級
ヘキサン	関東化学(株)	鹿 1 級
塩化アンモニウム	関東化学(株)	鹿 1 級
硫酸ナトリウム	関東化学(株)	特級
ベンズヒドロール	東京化成工業(株)	

Table 7-4. (Continued)

クロロホルム-d ₁	関東化学(株)	NMR 用
ジクロロメタン	関東化学(株)	鹿 1 級
メシチレン	関東化学(株)	鹿特級
クロロベンゼン	和光純薬工業(株)	和光特級
ブロモベンゼン	関東化学(株)	鹿特級
トリメチルシリルシアニド	和光純薬工業(株)	
次亜塩素酸ナトリウム溶液	関東化学(株)	鹿 1 級
<i>tert</i> -ブチルジメチルクロロシラン	東京化成工業(株)	
1,8-ジアザビシクロ[5.3.0]ウンデカ -7-エン	ACROS Organics	
トルエン	関東化学(株)	特級
塩酸	関東化学(株)	特級
炭酸水素ナトリウム	関東化学(株)	鹿 1 級

核磁気共鳴 (NMR) 分光法装置として Bruker BioSpin 社製核磁気共鳴装置「AVANCE III」を用いた。測定核は ¹H, ¹³C, 周波数は 500 MHz (¹H) 及び 126 MHz (¹³C), 積算回数は 16 (¹H) 及び 64 (¹³C), 溶媒は重クロロホルム, 基準物質はテトラメチルシラン (TMS) であった。化学シフト値は基準物質からの δ ppm 値で示し, シグナルの分裂様式には次の略号を使用した: s = singlet (一重線), d = doublet (二重線), dd = double doublet (二重の二重線), m = multiplet (多重線)。解析には「Bruker TopSpin version 3.0」を用いた。

粘土触媒の調製

Ti(OH)_x-Mont 及び TiO_x-Mont, Sn-Mont の調製では, クニミネ工業(株)製の Na⁺ イオン交換モンモリロナイト (Na-Mont) 「クニピア F」(Na, 2.69 ; Al, 11.8 ; Fe, 1.46 ; Mg, 1.97%, カチオン交換容量 = 1.19 meq g⁻¹) を原料として用いた。

Ti(OH)_x-Mont. Na-Mont (2.0 g) を蒸留水 (200 mL) に分散させた懸濁液に, TiCl₄ (3.2 g, 16.8 mmol) を少しずつ加え, 室温で 24 時間攪拌した。ここへ 0.5 M の NaOH 水溶液 (101 mL) を 15 分かけて滴下し, さらに 5 分間攪拌した後, 攪拌を停止して 1 時間放置した。懸濁液を吸引ろ過し, 純エタノールで洗った。得られた固体を常圧空気中にて 80 °C で 2 時間加熱乾燥し, 乳鉢ですりつぶし, 60 メッシュのふるいにかけた。

TiO_x-Mont. Ti(OH)_x-Mont を蒸発皿に広げ, マッフル炉にて室温から 400 °C まで 1 時間かけて昇温し, 400 °C にて 4 時間保持した。

Sn-Mont^[38]. Na-Mont (8.0 g) を 0.30 M の SnCl₄·5H₂O 水溶液 (80 mL) に加え, 室温で 2 時間攪拌した後吸引ろ過した。ろ過物を再び 0.30 M の SnCl₄·5H₂O 水溶液 (80 mL) に加えて室温で 2 時間攪拌した後吸引ろ過し, 蒸留水 (80 mL) で 2 回, 次いで H₂O (40 mL) とメタノール (40 mL) の混合溶媒で 6 回, 最後

にメタノール (80 mL) で 1 回ずつ、ろ過物を各溶媒に加えて室温で 1 時間 (メタノールのみときは 30 分) 攪拌、吸引ろ過、洗浄を繰り返した。得られた固体を室温で 5 時間真空排気 (≤ 0.5 mmHg) し、乳鉢ですりつぶし、60 メッシュのふるいにかけた。

触媒反応の一般的手順

活性化 (120 °C, 0.1 mmHg, 1 時間) した TiO_x -Mont (20 mg) のクロロベンゼン (0.9 mL) 懸濁液を窒素雰囲気下、120 °C で攪拌し、そこへベンズヒドロール (**6a**, 1.0 mmol) 及びケイ素エノラート **2a** (2.0 mmol)、クロロベンゼン (1.1 mL) の混合物を、シリンジポンプ (Harvard Apparatus 製 Pump 11 Elite) を用いて 15 分かけて滴下した。滴下が完了してから 1 時間後に反応溶液を吸引ろ過し、ジクロロメタンで洗った。ろ液を減圧濃縮して粗生成物を得た。内部標準としてメシチレン (100 mg) を加え、 ^1H NMR を測定して各成分の存在比から収率を算出した。

基質の合成方法

1-フェニル-1-(トリメチルシロキシ)エテン (2a) ^[60]. アセトフェノン (6.0 g, 50 mmol), トリエチルアミン (6.3 g, 62 mmol), ヘキサン (50 mL), クロロトリメチルシラン (6.7 g, 62 mmol) の混合溶液にヨウ化ナトリウム (9.3 g, 62 mmol) のアセトニトリル (62 mL) 溶液を 45 分かけて滴下した。窒素雰囲気下、室温で 1 時間攪拌した後、トリエチルアミン (6.3 g, 62 mmol) を加え、さらに 1.5 時間攪拌した。デカンテーションによりヘキサン相 (上層) 及びアセトニトリル相 (中層), 固相 (下層) の三層に分離した。アセトニトリル相をヘキサン (50 mL) で 2 回抽出し、集めたヘキサン相を水 (50 mL) で 2 回、飽和塩化アンモニウム水溶液 (50 mL) で 2 回洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮及び真空排気して粗生成物を得た。減圧蒸留 (10 mmHg, 沸点 93–97 °C) することでケトンエノラート **2a** (8.0 g, 収率 83%) を得た: 淡黄色透明液体; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.27 (s, 9H), 4.43 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.91 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.28 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 7.32 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 6.9 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.2, 91.2, 125.4, 128.2, 128.3, 137.7, 155.8.

(ジフェニルメトキシ)トリメチルシラン (**9a**) ^[42]. トリメチルシリルシアニド (1.0 g, 10.0 mmol) のジクロロメタン (2.5 mL) 溶液を窒素雰囲気下、室温で攪拌し、ベンズヒドロール (0.92 g, 5.0 mmol) のジクロロメタン (7.5 mL) 溶液を滴下した。室温で 8 時間攪拌した後、次亜塩素酸ナトリウム溶液 (25 mL) を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮及び真空排気して粗生成物を得た。クーゲルロールで精製することにより TMS エーテル **9a** (0.79 g, 収率 62%) を得た: 淡黄緑色透明液体; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS): δ = 7.33 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 7.28 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 7.20

(t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 5.76 (s, 1H), 0.07 (s, 9H) ; ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS) : $\delta = 0.3, 76.6, 126.7, 127.2, 128.3, 145.0$.

tert-ブチル(ジフェニルメトキシ)ジメチルシラン (9a') ^[81]. *tert*-ブチルジメチルクロロシラン (TBDMSCl, 0.84 g, 5.6 mmol), 1,8-ジアザビシクロ[5.3.0]ウンデカ-7-エン (DBU, 0.92 g, 6.0 mmol), トルエン (7.5 mL) の混合溶液に, ベンズヒドロール (0.92 g, 5.0 mmol) のトルエン (2.5 mL) 溶液を加えた. 窒素雰囲気下, 室温で 15 分間攪拌した後, DBU (0.92 g, 5.0 mmol) 及び TBDMSCl (0.84 g, 5.6 mmol) を加え, さらに 5.75 時間攪拌した. 氷水を加えて有機相を分離し, 0.1 N 塩酸及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した. 有機相を硫酸ナトリウムで乾燥し, 減圧濃縮及び真空排気して粗生成物を得た. クーゲルロールで精製することにより TBDMS エーテル **9a'** (1.25 g, 収率 84%) を得た: 無色透明液体; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 26 °C, TMS) : $\delta = 7.53$ (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.28 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.20 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 5.75 (s, 1H), 0.91 (s, 9H), -0.03 (s, 6H) ; ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 28 °C, TMS) : $\delta = -4.7, 26.0, 76.8, 126.4, 127.1, 128.3, 145.4$.

第 8 章 結論

8.1 本研究の総括

本研究は、我々が開発した水酸化スズ含有モンモリロナイト (**Sn-Mont**) の構造及び酸触媒作用特異性に着目し、(1) **Sn-Mont** が有するデラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた水酸化スズナノ粒子は、どのような固体酸触媒作用を示すのか、(2) なぜ **Sn-Mont** でのみアルミノシリケート層が完全にデラミネートできるのか、(3) デラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る多孔性粘土触媒は、スズ以外の金属元素でもつくることができるのか、の三点を解明し、デラミネーション構造を有するアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物／酸化物ナノ粒子から成る多孔性粘土触媒の開発及びその触媒反応系の解明を目的とした。

第 2 章では、ケトンまたはエステル由来のケイ素エノラートによる向山アルドール反応において、**Sn-Mont** が嵩高いケトンを受容体とする反応を効率良く進行させることを見出した。求電子性の低いケトンであっても広い基質適用性が示せたのは、デラミネートしたアルミノシリケート層に包含された $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ナノ粒子表面の酸点において、強い酸性のみならず、マクロアニオンであるアルミノシリケート層によるカルボカチオン中間体の安定化とともに、**Sn-Mont** に特徴的なミクロ孔とメソ孔が連結した細孔内における反応物及び生成物の効果的な物質拡散によるためである。

第 3 章では、多価金属イオン交換モンモリロナイト (**M-Mont**) の構造形成機構において鍵となるカードハウス構造内における濃縮及び析出の効果を評価することで、**Sn-Mont** でのみデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る構造が形成される理由を解明した。 Sn^{4+} はアルミノシリケート層と強く相互作用するため、カードハウス構造内へ濃縮されるとともに、水酸化スズとも強く相互作用することで多核化し析出が著しく進行するため、カードハウス構造内にサイズの大きな水酸化スズナノ粒子が析出し、最終的にアルミノシリケート層が完全にデラミネートした粘土多孔体が得られる。

第 4 章では、新規な粘土多孔体である水酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$) の構造形成機構及び調製法を考案した。従来の **Ti-Mont** よりも多量の水酸化チタンを析出させるには、**Ti-Mont** 調製においてモンモリロナイトを Ti^{4+} 水溶液処理する時点で塩基を加えることが有効である。また、アルミノシリケート層に囲まれた空間内でサイズの不均一な水酸化チタンナノ粒子を形成させるという構造形成機構は、アルミノシリケート層がサイズの均一な TiO_2 のピラーで架橋され平行な積層構造をとったチタンピラードクレイとは異なる、

アルミノシリケート層のデラミネート構造を得られるという点で新規である。

第 5 章では、実際の調製及び構造解析を行った。第 4 章で考案した調製法により、Na-Mont のカチオン交換容量の 27 倍ものチタンが水酸化物ナノ粒子として析出し、アルミノシリケート層がデラミネートした $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を調製することに成功した。水酸化チタン含有モンモリロナイトは Sn-Mont より高い比表面積及び大きな細孔容積を有し、バルクな(水)酸化チタンよりも構造の耐熱性があるのみならず、従来のチタンピラードクレイ (Ti-PILC) とは異なる、粒径が不均一な $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ナノ粒子を析出させる構造形成機構によってもたらされたデラミネートしたアルミノシリケート層から成る新規な粘土多孔体である。

第 6 章では、ケトンの向山アルドール反応への適用及び酸量、酸性質の評価を通して、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ 及び酸化チタン含有モンモリロナイト ($\text{TiO}_x\text{-Mont}$) が酸触媒有機反応を効率良く促進できることを示した。 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ は従来の Ti-Mont 及び Ti-PILC よりも高活性である点だけでなく、デラミネートしたアルミノシリケート層に囲まれた金属水酸化物ナノ粒子から成るという点で共通な Sn-Mont に対しても、高温でも有用な Lewis 酸として機能できる点で新規である。

第 7 章では、アルコールによるケイ素エノラートのアルキル化反応において、 $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ が高温でも有効な固体酸触媒として機能できることを示した。 $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ は 120 °C より高温での反応ならば Sn-Mont にはない酸触媒作用の耐熱性を活用できるのではと期待される。

以上より、Sn-Mont のデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る特異的な構造は、カードハウス構造内における金属種の濃縮及び析出が鍵となる構造形成機構並びにスズ(IV)の性質によるものであり、その構造形成機構に基づく調製法の改良によりチタン(IV)でもアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る構造を形成させることができ、それらの細孔構造はケトンの向山アルドール反応に対して有効であるばかりでなく、チタン(IV)に替えることでスズ(IV)の多孔性粘土にはなかった新たな特性を付与することができた。デラミネートしたアルミノシリケート層に包含されたスズ及びチタン(水)酸化物ナノ粒子から成る粘土多孔体は、固体酸触媒として様々な有機反応を促進できると期待される。

8.2 今後の展望

本研究の今後の展望として、以下の三点が挙げられる。

(1) $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ の 120 °C より高温での酸触媒反応への適用。第 6 章で触れた通り、一般に工業的利用においては高温に耐久性のある固体酸が望まれる。Sn-Mont を 400 °C で加熱処理すると酸性がほとんど失われるものの、 $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{-Mont}$ を 500 °C で加熱処理しても高い比表面積及び細孔容積を有し、酸化チタン

ナノ粒子の粒径を小さいまま保つことができるだけでなく、高い酸触媒活性が示される。したがって、 $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ は実際の反応温度が $500\text{ }^\circ\text{C}$ であっても有用な固体酸触媒として機能できると期待される。

(2) $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ 及び $\text{TiO}_x\text{-Mont}$ の酸触媒反応以外への適用。第 6 章で述べた通り、水酸化チタン単独では酸触媒活性を示さないものの、アルミノシリケート層と複合化することで酸触媒作用が発現した。その一方で、チタンという元素そのものは、オレフィン重合における Ziegler-Natta 触媒や、香月-Sharpless 不斉エポキシ化反応におけるチタンアルコキシド及び酒石酸エステルから成る触媒において利用されている。どちらも均一系触媒であり、固体表面に露出したチタンでもそのまま利用可能だとは断言できないが、検討の余地があるものと思われる。

(3) チタン以外の金属による、デラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る多孔性粘土触媒の開発。第 4 章で述べた通り、強酸性領域においてわずかに pH が上昇しただけでも溶解度が急激に低下し、ほとんど不溶になる金属であれば、塩基の添加により意図的に pH を上昇させることで、カードハウス構造内にサイズの大きな金属水酸化物ナノ粒子を析出させることができると考えられる。したがって、溶解度の pH 依存性が分かれば、その金属でデラミネートしたアルミノシリケート層に包含された金属水酸化物ナノ粒子から成る多孔性粘土触媒を調製可能かどうか判断できる。 $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ が Sn-Mont よりも高い比表面積及び細孔容積の値を有することや酸性質の耐熱性を示したように、金属元素によって新たな性質や機能を付与できる可能性がある。

我々の研究により、 Sn-Mont 及び $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は、アルミノシリケート層と接触した水酸化スズ及び水酸化チタンのナノ粒子の強い酸性のみならず、物質拡散を促進するメソ孔に酸点の位置する浅いマイクロ孔が連結していることで、高い触媒活性がもたらされていることが見出された。負電荷を持つアルミノシリケート層は、水酸化スズ及び水酸化チタンに Brønsted 酸及び Lewis 酸性質を付与するのみならず、求核性のないマクロアニオンとしてカルボカチオン中間体及び中間体に近い構造をとる遷移状態を安定化することで、反応の活性化エネルギーを低下させる。酸点の位置するマイクロ孔は浅く、メソ孔と連結していることで反応物は嵩高い遷移状態をとることができ、反応物及び生成物が酸点周りで速やかに輸送される。さらに $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ の構造は高温でも耐久性があり、加熱処理によって失活せず酸性質を Lewis 酸のみにすることができる。したがって $\text{Ti(OH)}_x\text{-Mont}$ は、高温を要する、Lewis 酸によって促進される、カルボカチオン中間体を經由する、嵩高い遷移状態をとる、酸点における生成物の過剰反応を避ける、等の条件が課せられた反応において効果的な触媒作用を示すと期待される。

参考文献

- 1 C. H. Zhou, *Appl. Clay Sci.* **2011**, 53, 87.
- 2 須藤俊男, “粘土鉱物 増補版”, 岩波書店, 東京, **1964**, p 4.
- 3 G. D. Yadav, *Catal. Surveys Asia* **2005**, 9, 117.
- 4 岩生, 長沢, 宇田川, 加藤, 喜田, 青柳, 渡邊編, “粘土の事典”, 朝倉書房, 東京, **1985**.
- 5 例えば, (a) J. Ramirez-Ortiz, M. Martinez, H. Flores, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2012**, 6, 403. (b) J. Velasco, E. Pérez-Mayoral, G. Mata, M. L. Rojas-Cervantes, M. A. Vicente-Rodríguez, *Appl. Clay Sci.* **2011**, 54, 125. (c) Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Catal. Surveys Jpn.* **1997**, 1, 17. (d) K. Shimizu, M. Miyagi, T. Kan-no, T. Kodama, Y. Kitayama, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7421.
- 6 西村, 植村, *触媒*, **2003**, 45, 313.
- 7 K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2016.
- 8 N. Katada *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 283, 63.
- 9 T. J. Pinnavaia, *Science* **1983**, 220, 365.
- 10 J. M. Adams, *Appl. Clay Sci.* **1987**, 2, 309.
- 11 N. Kaur, D. Kishore, *J. Chem. Pharm. Res.* **2012**, 4, 991.
- 12 J. A. Ballantine, M. Davies, R. M. O’Neil, I. Patel, J. H. Purnell, M. Rayanakorn, K. J. Williams, *J. Mol. Catal.* **1984**, 26, 57.
- 13 M. Kawai, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 2457.
- 14 J. Tateiwa, H. Horiuchi, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4039.
- 15 B. Thomas, V. G. Ramu, S. Gopinath, J. George, M. Kurian, G. Laurent, G. L. Drisko, S. Sugunan, *Appl. Clay Sci.* **2011**, 53, 227.
- 16 Z. Lei, G. Ma, C. Jia, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 305.
- 17 (a) A. Gil, L. M. Gandía, M. A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, 42, 145. (b) A. Gil, S. A. Korili, M. A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2008**, 50, 153.
- 18 (a) K. Urabe, H. Sakurai, Y. Izumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1074. (b) M. Horio, K. Suzuki, H. Masuda, T. Mori, *Appl. Catal.* **1991**, 72, 109.
- 19 K. Lourvanji, G. L. Rorrer, *Appl. Catal. A: Gen.* **1994**, 109, 147.
- 20 Y. Wang, W. Li, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, 69, 169.
- 21 R. Mokaya, W. Jones, *J. Catal.* **1995**, 153, 76.
- 22 J. Sterte, *Clays Clay Miner.* **1986**, 34, 658.
- 23 S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, Y. Suzuki, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, 17, 87.
- 24 A. Bernier, L. F. Admaiai, P. Grange, *Appl. Catal.* **1991**, 77, 269.
- 25 A. Gil, H. L. Del Castillo, J. Masson, J. Court, P. Grange, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 107, 185.

- 26 F. Kooli, J. Bovey, W. Jones, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 153.
- 27 N. N. Binitha, S. Sugunan, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 93, 82.
- 28 (a) K. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, 18, 120. (b) H. Suquet, C. de la Callie, H. Pezerat, *Clays Clay Miner.* **1975**, 23, 1. (c) T. Watanabe, T. Sato, *Clay Sci.* **1988**, 7, 129. (d) T. Sato, T. Watanabe, R. Otsuka, *Clays Clay Miner.* **1992**, 40, 103. (e) J. M. Cases, I. Bérend, G. Besson, M. François, J. P. Uriot, F. Thomas, J. E. Poirier, *Langmuir* **1992**, 8, 2730. (f) I. Bérend, J.-M. Cases, M. François, J.-P. Uriot, L. Michot, A. Maison, F. Thomas, *Clays Clay Miner.* **1995**, 43, 324. (g) J. M. Cases, I. Bérend, G. Besson, M. François, J. P. Uriot, L. J. Michot, F. Thomas, *Clays Clay Miner.* **1997**, 45, 8. (h) K. Tamura, H. Yamada, H. Nakazawa, *Clays Clay Miner.* **2000**, 48, 400.
- 29 (a) K. Ebitani, T. Kawabata, K. Nagashima, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Green Chem.* **2000**, 2, 157. (b) K. Ebitani, M. Ide, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2002**, 690.
- 30 (a) T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8329. (b) T. Kawabata, M. Kato, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 648. (c) T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 9205. (d) K. Ebitani, M. Kato, K. Motokura, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Res. Chem. Intermed.* **2006**, 32, 305. (e) T. Matsuno, S. Sueoka, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Green Chem.* **2012**, 14, 610. (f) T. Mitsudome, T. Matsuno, S. Sueoka, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Heterocycles* **2012**, 84, 371. (g) T. Mitsudome, T. Matsuno, S. Sueoka, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5211.
- 31 T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10486.
- 32 T. Kawabata, M. Kato, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 288.
- 33 T. Mitsudome, N. Niska, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1626.
- 34 K. Kaneda, *Synlett* **2007**, 7, 999.
- 35 K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1035.
- 36 M. Onaka, Y. Hosokawa, K. Higuchi, Y. Izumi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1171.
- 37 Y. Masui, J. Wang, K. Teramura, T. Kogure, T. Tanaka, M. Onaka, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**, 198, 129.
- 38 J. Wang, Y. Masui, K. Watanabe, M. Onaka, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 553.
- 39 J. Wang, Y. Masui, T. Hattori, M. Onaka, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1978.
- 40 J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3300.
- 41 J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *Synlett* **2010**, 10, 2493.
- 42 J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *ACS Catal.* **2011**, 1, 446.
- 43 J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1763.

- 44 J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, 107, 135.
- 45 (a) Y. Hayashi, Y. Sasaki, *Chem. Commun.* **2005**, 2716. (b) E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. S. Holm, J. Xiong, R. M. West, C. H. Christensen, *ChemSusChem* **2009**, 2, 625.
- 46 (a) F. C. Huang, J. -F. Lee, C. -K. Lee, W. -L. Tseng, L. -C. Juang, *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 256, 360. (b) R. -S. Juang, S. -H. Lin, F. -C. Huang, C. -H. Cheng, *J. Colloid. Interf. Sci.* **2004**, 274, 337.
- 47 (a) P. Yuan, H. He, F. Bergaya, D. Wu, Q. Zhou, J. Zhu, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 88, 8. (b) P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, Q. Tao, M. Fan, Z. Liu, J. Zhu, H. He, T. Chen, *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, 324, 142.
- 48 P. Yuan, X. Yin, H. He, D. Yang, L. Wang, J. Zhu, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 93, 240.
- 49 T. K. Hollis, W. Odenkirk, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5415.
- 50 M. Kawai, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 1237.
- 51 T. Mukaiyama, *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, **1982**, Vol. 28, pp. 203–331.
- 52 均一系触媒 : (a) W. Odenkirk, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5729. (b) T. K. Hollis, N. P. Robinson, B. Bosnich, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6423. (c) Reference 49. (d) K. Ishihara, Y. Hiraiwa, H. Yamamoto, *Synlett* **2001**, 1851. (e) K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5621. (f) C. H. Cheon, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3555. (g) C. H. Cheon, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **2010**, 66, 4257. (h) G. Onodera, T. Toeda, N.-n. Toda, D. Shibagishi, R. Takeuchi, *Tetrahedron* **2010**, 66, 9021. (i) A. C. S. Reddy, Z. Chen, T. Hatanaka, T. Minami, Y. Hatanaka, *Organometallics* **2013**, 32, 3575. (j) S. Torii, T. Inokuchi, S. Takagishi, H. Horike, H. Kuroda, K. Uneyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 66, 2173. (k) K. Wada, M. Yamamoto, J. Setsune, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2773. (l) S. H. Kim, S. Yoon, Y. Kim, J. G. Verkade, *Phosphorus Sulfur Silicon* **2014**, 189, 1193. (m) A. Marx, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 178. (n) M. Oishi, S. Aratake, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8271. 不均一系触媒 : (o) H. Ohki, M. Wada, K.-y. Akiba, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4719. (p) M. Wada, E. Takeichi, T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 990. (q) C. L. Roux, H. Gaspard-Iloughmane, J. Dubac, J. Jaud, P. Vignaux, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1835. (r) J. W. Faller, L.-L. Gundersen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2275. (s) C. Le Roux, L. Ciliberti, H. Laurent-Robert, A. Laporterie, J. Dubac, *Synlett* **1998**, 1249. (t) S. Chancharunee, P. Perlmutter, M. Statton, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5683.
- 53 化学量論的促進剤 : M. O. Ratnikov, V. V. Tumanov, W. A. Smit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9739.
- 54 (a) K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Angew.*

- Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2605. (b) K. Motokura, N. Nakagiri, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4617. (c) K. Motokura, N. Nakagiri, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6006.
- 55 (a) S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3248. (b) S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4259.
- 56 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03 (Revision D.01), Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- 57 Lewis 塩基による反応 : (a) M. Hatano, E. Takagi, K. Ishihara, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4527. (b) M. Hatano, S. Suzuki, E. Takagi, K. Ishihara, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3171. Lewis 酸による反応 : (c) R. Nagase, J. Osada, H. Tamagaki, Y. Tanabe, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1128.
- 58 C. H. Heathcock, M. C. Pirrung, J. E. Sohn, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1979.
- 59 M Aepkers, B. Wünsch, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **2004**, *337*, 67.
- 60 P. Cazeau, F. Duboudin, F. Moulines, O. Babot, J. Dunogues, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2075.
- 61 A. Bieniek, J. Epsztajn, K. K. Kulikiewicz, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 667.
- 62 K. Sato, T. Yuki, R. Yamaguchi, T. Hamano, A. Tarui, M. Omote, I. Kumadaki, A. Ando, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3815.
- 63 B. Baskar, P. -Y. Dakas, K. Kumar, *J. Org. Chem.* **2011**, *13*, 1988.
- 64 R. P. Attrill, A. G. M. Barrett, P. Quayle, J. van der Westhuizen, M. J. Betts, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1679.
- 65 M. H. Bradbury, B. Baeyens, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, 875.
- 66 C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley, New York **1976**.
- 67 C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, *Am. J. Sci.* **1981**, *281*, 935.
- 68 C. I. House, G. H. Kelsall, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1459.
- 69 H. Lengweiler, W. Buser, W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 796.

- 70 D. Rai, M. Yui, H. T. Schaef, A. Kitamura, *J. Solution Chem.* **2011**, *40*, 1155.
- 71 (a) A. Gil, L. M. Gandía, M. A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, *42*, 145. (b)
A. Gil, S. A. Korili, M. A. Vicente, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2008**, *50*, 153.
- 72 J. Sterte, *Clays Clay Miner.* **1986**, *34*, 658.
- 73 (a) S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, Y. Suzuki, *Mater. Chem. Phys.* **1987**,
17, 87. (b) S. Yamanaka, K. Makita, *J. Por. Mater.* **1995**, *1*, 29.
- 74 J. Németh, I. Dékány, K. Süvegh, T. Marek, Z. Klencsár, A. Vértes, J. H. Fendler,
Langmuir **2003**, *19*, 3762.
- 75 古賀愼, “粘土とともに (粘土鉱物と材料開発)”, 三共出版, 東京, **1997**,
p55.
- 76 齋藤喜彦, “X 線結晶学 下”, 仁田勇監修, 丸善, 東京, **1961**, Chap. 2, pp.
512–515.
- 77 H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui, N. Sasaki, *J. Nucl. Sci. Technol.* **1992**, *29*,
873.
- 78 M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloids Surf. A:
Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, *190*, 261.
- 79 服部大輝, 平成 24 年度東京大学大学院理学系研究科修士論文, **2013**.
- 80 増井, 服部, 尾中, *触媒*, **2013**, *55*, 74.
- 81 J. M. Aizpurua, C. Palomo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 475.

謝辞

本学位論文は、筆者が東京大学大学院理学系研究科化学専攻兼担・大学院総合文化研究科広域科学専攻関連基礎科学系機能有機化学研究室に在籍する中で行われた研究をまとめたものです。

はじめに、研究室を主宰される指導教員の教授 尾中篤先生には、修士課程より私に興味深い研究課題をお与え下さり、その進捗にあたり研究全般にわたって多大なるご指導、ご教授を賜りました。

並びに、助教 増井洋一先生は、実験手法や専門知識のご教示のみならず、数えきれないほど多くの議論の積み重ねにおいて論理的な研究の遂行及び構築方法をお示し下さいました。

学位論文審査会においては、化学専攻教授 小林修先生、佃達哉先生、並びに准教授 狩野直和先生、辻勇人先生にお世話になり、貴重なご意見を頂戴しました。

透過型電子顕微鏡による観察においては、大学院工学系研究科総合研究機構 綱川英男先生よりご協力のご助言を頂きました。本研究の一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム（プロジェクト番号 12024046）の支援を受けて実施されました。

また、特任助教 中村優希先生、博士課程 佐藤景一氏、富田満氏、林大次郎氏、岩本智之氏、及び修士課程 芳我俊介氏、桐原佑太氏、服部大輝氏、加藤佳久氏、般若正大氏、伊達知晃氏、李昌林氏、浅野匡氏は、実験へのご協力や日々の討論におけるご助言を下さいました。

修士課程からの 5 年間にわたる研究は、以上の方々がいらっしゃってはじめて成し得ました。ここに深く感謝申し上げます。

最後に、困難な時でも支え応援してくれた両親、兄、そして友人にも感謝したいと存じます。尊敬する方々のもとで 5 年間を過ごすことができたのは大学院生活において最も幸せなことであったと思います。

平成 28 年 2 月
竹平 悟市