

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

平成 26 年度

修士論文

高温高压水を反応場とした  
層状固体酸触媒反応

2015 年 2 月 26 日提出

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
環境システム学専攻 大島研究室  
47-136681 名越 詩織  
(指導教員 大島 義人 教授)

# 目次 (CONTENTS)

第1章 緒言 .....	5
1.1 環境適応型有機反応場の必要性 .....	5
1.2 高温高圧水の物性 .....	6
1.3 高温高圧水中での固体酸・塩基触媒反応 .....	8
1.4 層状固体酸触媒の特性 .....	9
1.4.1 層状化合物とは .....	9
1.4.2 層状化合物の性質 .....	11
1.4.3 層状化合物の既往研究と検討内容 .....	12
1.5 本研究の目的 .....	13
第2章 実験方法 .....	20
2.1 試薬 .....	20
2.2 触媒調製法 .....	21
2.3.1 固相法による層状固体触媒の前駆体の調製 .....	21
2.3.2 プロトン交換 .....	22
2.3 実験操作 .....	22
2.3.1 回分式反応装置 .....	22
2.2.2 振盪式リアクター加熱攪拌装置 (AKICO) .....	23
2.2.3 流通式反応装置 .....	23
2.4 分析 .....	24
2.4.1 水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラム (GC-FID) .....	24
2.4.3 粉末 X 線回折計 (XRD) .....	25
2.4.4 プラズマ発光分光分析装置 (ICP-MS) .....	25
2.4.5 誘導結合高周波プラズマ発行分析装置 (ICP-AES) .....	25
2.4.5 BET 比表面積測定装置 .....	26
2.4.6 示差熱・熱重量測定 (TG-DTA) .....	26

2.4.7	走査型電子顕微鏡 (SEM) .....	26
2.4.8	酸性・塩基性強度測定 (指示薬法) .....	27
2.4.7	紫外光検出器付・高速液体クロマトグラフ (HPLC-UV) .....	28
2.4.8	イオンクロマトグラフ (IC) .....	28
2.5	用語の定義 .....	29
2.6	触媒のキャラクタリゼーション結果 .....	30
第3章	高温高压水中における層状固体酸触媒の安定性評価 .....	47
3.1	緒言 .....	47
3.3	結果及び考察 .....	48
3.3.1	HNbMoO <sub>6</sub> の安定性 .....	48
3.4	本章のまとめ .....	50
第4章	高温高压水中における層状固体酸触媒を用いたアルキル化反応 .....	55
4.1	緒言 .....	55
4.3	結果と考察 .....	56
4.4	まとめ .....	57
第5章	高温高压水を反応場とした層状固体酸触媒を用いたアミドの水和反応 .....	64
5.1	緒言 .....	64
5.2	実験方法 .....	64
5.3	結果と考察 .....	64
5.3.2	アセトアミドの加水分解反応 .....	73
5.4	まとめ .....	80
5.3.4	各種アミドの反応まとめ .....	85
第6章	高温高压水を利用した層状固体酸触媒調製法の提案 .....	87
6.1	高温高压水を利用した層状固体酸触媒調整工程のプロトン交換の簡略化の検討 .....	87
6.1.1	緒言 .....	87
6.1.2	実験方法 .....	87

6.1.3 結果と考察.....	88
6.2 高温高压水を利用した層状固体酸触媒からのナノシート調製法の提案.....	94
6.2.1 緒言.....	94
6.2.2 実験方法.....	95
6.2.3 結果と考察.....	95
6.3 まとめ.....	96
第7章 まとめと今後の展望.....	99
7.1 まとめ.....	99
参考文献.....	101
謝辞.....	104

# 第1章 緒言

## 1.1 環境適応型有機反応場の必要性

有機工業化学や有機合成化学の進歩により医薬品、洗剤、化粧品をはじめとする生活必需品と呼ばれる有機化合物が安価で大量に供給されるようになり、私たちの生活は以前と比べて豊かで快適なものとなっている。現代の社会において、工業的に作られた化学製品抜きにして私たちの生活を考えることはできない。

その一方で、化学工業において経済性を優先したため、公害問題をはじめとする環境問題が多く引き起こされた。そのため一部の人々から「化学＝有害、危険」と認識されるようになった。これを契機に 1990 年代から化学工業と環境影響は常にセットに考えられるようになる[1]。

1998 年、アメリカの環境保護庁 (EPA) の P. A. Anastas 博士とマサチューセッツ工科大学の J. C. Warner 博士によって発表された「Green Chemistry: Theory and Practice」の中で「グリーン・ケミストリーの 12 ヶ条」(Table 1. 1) が、提案されている[1]。グリーンケミストリーとは、環境負荷の大幅な軽減、経済性・効率性の向上、社会と科学の信頼関係の構築を目的としたものである。12 か条を Table. 1. 1 に示す。グリーンケミストリーの概念が目指すものは、生態系へ負荷(環境負荷)をできるだけ少なくして、できる限り持続可能な形で有機化合物を合成・製造していくことを求めるものであり、21 世紀の化学工業に従事する者が念頭に入れることが求められる [2]。

一般的に有機合成反応ではハロゲン系やベンゼン系の有機溶媒が用いられることが多い。しかし、これらの溶媒は発がん性を有しており、環境化学物質としての懸念があるため使用することが規制されている。これらの溶媒は経済的な面、効率や選択性などの面で有効であるので使用されているが、グリーンケミストリーの観点からはこれらに変わる溶媒を採用することが望ましい。

また、E-ファクターというグリーンサステナブルケミストリー(グリーンケミストリーの考え方に加えて、持続可能性の観点をいれたもの)を評価する指標がある。これは、副生成物量(産業廃棄物量)を目的物質量で割った値である(1)。

$$E\text{-ファクター} = \frac{\text{副生成物量}}{\text{目的生成物量}} \cdots(1)$$

(1)から求めた化学製品の E-ファクターを Table 1.2 に示す[1]。石油化学製品では、副生成物は 1 割程度であるが、医薬品など高度な化学物質は製品の 25 倍から 100 倍程度の化学物質が廃棄されることとなる。この指標からも比較的難しい有機合成の系では副生成物の制御という点でも課題が多いことがわかる。今後は単純にコストや法規制のクリアを目的とするのではなく、長期的展望に立って 21 世紀の人類と地球環境のために化学者と化学産業が協力して、環境にやさしい化学合成に取り組んでいく必要がある。

本研究ではグリーンケミストリーの考え方に基づいた化学合成法の一つとして近年注目を集めている高温高压水に着目した。

高温高压水とは温度・圧力の変化によりイオン積や誘電率、密度などの水物性が可変であるため、現在使われている有機溶媒に代替しえる溶媒であるといえる。水を使うことにより、溶媒の排出という大きな課題が解決することになる。実用的には問題点も多いが、水を溶媒とする有機合成反応の試みは多く報告されている。次節では高温高压水の特性について詳しく述べることとする。

## 1.2 高温高压水の物性

本節では、高温高压水の特性について述べる。物質は、温度及び圧力の条件により固体-液体-気体の三つの状態を取る。それぞれの状態のことを相と呼ぶ。この相を、縦軸に温度、横軸に圧力をとって表した図が状態図である。水の状態図を Fig. 1.1 に示す[3]。

1 気圧での水を例に考えると、氷点下では氷の状態を取り、0 度で溶けて氷から水になり、100°C で沸騰して水は蒸気になる。このとき、液体と気体が共存する温度である沸点は、圧力が高くなるとともに高温になる。その上限を臨界点 (Critical Point) と呼び、このときの温度を臨界温度 ( $T_c$ )、圧力を ( $P_c$ ) と呼ぶ。水の場合の  $T_c$  は 374°C、 $P_c$  は 22.1 MPa である。臨界点より、高温、高压の領域では物質は気体と液体の間のような性質を示すようになり、このような状態を超臨界状態と呼ぶ。

また、超臨界状態より圧力や温度が低い状態のことを亜臨界状態と呼ぶ。本研究における高温高压水とは、超臨界状態・亜臨界状態の水のことを指す。

超臨界水及び亜臨界水の特徴は、温度と圧力によって大幅に物性が変化することである。気体・液体・超臨界流体の代表的な物性値を Table. 1.3 に示す[4]。この値から、超臨界流体が液体と気体の中間のような性質を持つことがわかる。温高压水を反応場として有機合成反応を行う際に重要となる物性値として比誘電率、密度、イオン積がある。25 MPa における各物性値の温度依存性を Fig. 1.2 に示す[5]-[7]。

水は、強い極性を示すことから、無機物を溶解する力を持っている。溶媒の極性を示す因子の一つである誘電率は、常温常圧で約 80 であるのに対し、高温高压状態の水の誘電率は 2~30 程度であり、この値は Table. 1.4 に示す有機溶媒にも匹敵する値である[8]。一般に水は極性を示す溶媒であるので、有機物は溶解しないが、高温高压状態の水は有機物質を溶解することができる。常温常圧状態の水のイオン積は、 $1 \times 10^{-14}$  [mol/l]<sup>2</sup> であるが高温高压化では大幅に増大する。300℃付近にイオン積の極大値が存在し、その値は、 $1 \times 10^{-10}$  [mol/l]<sup>2</sup> 程度である。このことより、高温高压水自体に酸触媒、塩基触媒効果があることを意味する。また、高温であれば、非常に高いイオン積を保つことができるため、高温下においてもイオン反応的な加水分解反応の反応場を与える溶媒となりえる。

以上に述べた通り、臨界点を超える温度、圧力を持つ超臨界水は液体と期待の性質を併せ持ち、液体や固体の有機化合物を溶解することができるため有機合成の反応場として非常に大きなポテンシャルを持つ。有機化合物の超臨界流体への溶解度は、温度、圧力、溶解度を調整するために添加される共溶媒の有無によって大きく変化する。溶解度以下の場合は、反応は超臨界水にすべての反応物が溶解した単一相で進行するが、すべての反応物あるいは一部の反応物が溶解度以上の場合は、超臨界水層と液相あるいは固相がひとつのリアクター内に存在することになり、不均一相での反応となる。このように圧力や温度で反応混合物の相状態を意図的に変化させ、反応物や生成物の溶解度の相違を利用した反応制御も可能となる。

これからの化学変換プロセスは、環境問題に対応するため省エネルギーで環境に配慮したものなくてはならない。グリーンプロセス、グリーンケミストリー実現のために脱有機溶媒が重要な課題となっており、高温高压水は非常に魅力的な反応場であるといえる。

高温高压水を有機合成に応用するメリットを以下に示す [9]。

- ✚ 有機物が溶解しやすく、気体に近い反応基質が得られる
- ✚ 高いイオン積  $K_w$  を示すため、イオン反応に向いている反応場である
- ✚ 有害な有機溶媒を使わず反応を起こすことができる
- ✚ 高温域での反応なので反応速度が速い

以上に述べた理由からなどあらゆる有機反応への適応が検討されている。加えて、その反応性・選択性(副生成物の抑制)のために高温高压水中で利用できる固体触媒の研究が近年非常に活発になってきている。

### 1.3 高温高压水中での固体酸・塩基触媒反応

水はプロトン( $H^+$ )および水酸化物イオン( $OH^-$ )に自己解離し、それ自身が酸( $H^+$ )および塩基( $OH^-$ )触媒として作用する。その解離はイオン積  $K_w$  として表すことができる。無触媒の状態においてもアルキル化[10]-[14]、アルドール縮合[15]、ディールス・アルダー反応[16]など様々な反応系が報告されている。これらの報告例では、均一系の触媒をいれずに高温高压水そのものが持つ酸塩基触媒効果を利用されている。

しかし、硫酸や水酸化ナトリウムなど水に可溶性酸・塩基性物質を加えない限り、 $K_w$  がいかなる値をとったとしても  $H^+$  および  $OH^-$  濃度は等しくなるため、 $H^+$  に関わる反応のみを促進したい場合、もしくは圧力条件が制限されており水密度が増加させられない条件下で  $H^+$  濃度を高めたい場合は

均一系触媒の添加をする必要がある。そこで高温高压水の反応においても、酸塩基反応を制御する手法としては  $\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{NaOH}$  といった均一系触媒を添加する方法が有効であるが、反応器の腐食が激しいこと[10]、反応後の生成物との分離にエネルギーが必要であることなどの問題点が多くあるため、グリーンケミストリーの観点から不均一触媒の利用が望まれる。しかし、高温高压水を反応溶媒として利用した触媒反応例は均一系触媒で多く、不均一系触媒についてはそれほど多くないが、不均一系の検討では、プロピレンの水和反応[17]、アルドール縮合[18]、カニッツァロ反応[18]、エステル化反応[18]、1-オクテン水和反応[19]などの報告例がある。

富田[17]は、超臨界水中での  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  を固体触媒に用いてプロピレンの水和反応を行い、水のイオン積に大きな影響を受けることを報告している。

秋月ら[19]は、 $\text{TiO}_2$  を触媒とした 1-オクテンの酸触媒反応において、触媒表面の酸点における反応と解離した水が触媒に吸着して生じるプロトンとの反応の二通りがあることを報告している。

利用されている触媒は金属酸化物が主で、これらは固体酸塩基触媒、酸化触媒、触媒担体として頻繁に用いられる。高温高压水中で金属酸化物を触媒として用いる場合には安定性が問題となり、熱的安定性、水溶性、水和性、溶融温度などが非常に重要となる。よって高温高压水中で金属固体酸触媒を用いる場合は安定性評価を必ず行う必要がある。また幅広い温度・圧力範囲の高温高压水で利用できる金属酸化物は、結晶構造や酸素分圧などにより安定性が劣るものもあるが、アルミニウム、セレン、マンガン、モリブデン、ルテニウム、チタン、ジルコニウムなどの酸化物であると報告されている [9]。

## 1.4. 層状固体酸触媒の特性

本研究では、新たな固体酸触媒として、層状構造を持つ遷移金属酸化物に注目した。以下に層状遷移金属酸化物の特性と既往の研究について述べる。

### 1.4.1 層状化合物とは[20]

層状化合物とは文字通り構造内に層を成している化合物の総称である。層状化合物の概念図を Fig. 1.3 に示す。基本的に層状化合物は 2D の板状粒子である。その厚みは物質によるが 1 nm 程度であり、粒径は数 10 nm から数  $\mu\text{m}$  に及ぶ。このナノシートが何枚も積層することで層状化合物が構成される。

層状化合物には以下のような特徴がある。

- 粒径と厚みの比が大きい。
- 大きな比表面積を持つ。
- 表面は平滑である。
- ナノシートの剥離と積層が可逆的に起こる。
- 積層状態ではさまざまな物質を層間に取り込むことができる。
- 剥離状態では物質を表面に吸着させることができる。

一般的に層状化合物は、粘土鉱物に代表されるようなアニオン層状化合物(放射性物質の吸着によく利用される)、層状複水酸化物に代表されるようなカチオン層状化合物、グラファイトなどの電荷を持たない層状化合物の 3 つに分類される。本研究での層状化合物は主にアニオン層状化合物(遷移金属酸化物)のことを指す。

アニオン層状化合物の多くはカチオン交換能を持ち、そのイオン交換能からインターカレーションのホスト材料として多く利用されている。また構成される元素がチタン、ニオブ、タンタル、タングステンなどからなる酸化物であることから、高活性を有する光触媒材料としてこれまで開発が進められてきた。

本研究で主に用いた  $\text{HTaWO}_6$  もアニオン性の層状化合物のひとつである。その前駆体の  $\text{LiTaWO}_6$  の構造を Fig.1.4 に示す[21]。層は TaW 酸化物の板状粒子が積層した状態で存在す

る。一枚一枚はマイナス帯電しており、金属酸化物だけでは反発してしまい層を保てないが、イオン交換体として  $\text{Li}^+$  イオンがはいっており、電子的なバランスを保っている。近年では、アニオン層状化合物の酸触媒としての利用に関する報告が多くなされており、その更なる利用に注目が集まっている。

#### 1.4.2 層状化合物の性質<sup>[20]</sup>

本節では層状化合物の積層挙動など動的な性質に着目し解説をしていく。

##### 1) 積層

電荷を有する層状化合物では、静電相互作用が積層に対して重要な役割を果たす。層同士は、同じ符号の電荷を持つので反発する。それでも層構造が保たれるのは、反対電荷を持つ層間の交換性イオンが電子的に中和するためである。このようなシート相互作用が極めて多点で働いているため 1 つのサイトの力がそれほど大きくなくても全体で見ると非常に大きな力が発現するのである。層状化合物では、その形状からこのような多点の相互作用、または広い面積同士の相互作用が可能であることが層状化合物の大きな特徴である。

##### 2) 膨潤

層状化合物とその他ゲスト分子との複合体形成を考えると、層間が閉じている場合や、狭い場合は複合化が困難となる。実際に層状化合物を考えると、層の膨潤、剥離現象は極めて重要な現象である。

例えば、層状ケイ酸は水と接触すると層間の交換性陽イオンに水分子が水和するため層間距離が増加(膨潤)することがある。これは層間の交換性陽イオンに水分子の酸素原子が配位することで次々と起こる。層状化合物の種類によっては底面間隔が湿度の上昇に応じて段階的に拡大する様子が観察されており、高温高圧水中は当然ながら相対湿度が非常に高いため膨潤が起りやすいと考えられる。さらに水の量が増えると層を形成するひとつひとつのシートが剥離した状態となる。水以外の溶媒では、ホルムアルデヒド、*N*-メチルホルムアミドなど、ドナー数、アクセプター数が大きい溶媒が膨潤性の強い溶媒であるといわれている。

また、層間の膨潤が進むと、層を構成するシートが簡単に剥離することも知られている。

### 1. 4. 3 層状化合物の既往研究と検討内容

以上に示した通り、層状固体酸触媒は非常にユニークな特徴を多く持っている。特に近年は、層を保持したまま触媒として用いる報告がされたため研究が活発になってきている。層状固体酸触媒の層間を用いた例およびナノシートとして利用した例について本節では紹介する。

層間をプロトンにイオン交換した層状酸化物のプロトン体は、層間に強い Bronsted 酸点を有するため、モンモリロナイトなどの粘土鉱物と同様に固体酸触媒としての応用が考えられたが、一般的に有機分子がインターカレートすることは非常に難しく、固体酸としては機能しなかった[22]。そのため、 $\text{HTaWO}_6$ をはじめとする多くのアニオン性層状固体酸触媒は、層を剥離し、凝集させたナノシートの形で利用されており、ナノシートの物性に関する研究も多くなされている[23]。

しかし、数ある層上固体酸触媒の中でも例外的に  $\text{HNbMoO}_6$  は層剥離せずとも非常に高い酸触媒活性を持つということが報告されている[24]。  $\text{HNbMoO}_6$  の反応評価を行った既往研究では、層剥離することなく、これまでになく高い酸触媒活性を示すことが報告されている。例としてトルエンとベンジルアルコールによる Friedel-Crafts アルキル化反応の結果を Table 1.5 に示す。この反応系において、  $\text{HNbMoO}_6$  はゼオライトやイオン交換樹脂に比べてはるかに高い収率を得ている。また、同時にアセタール化、エステル化でもイオン交換樹脂と同等あるいはそれ以上の活性を示した。反応液から触媒を濾過した後、水やアセトンで洗浄すれば繰り返し利用できることも報告されている。一般的に固体酸触媒は、酸点が水により被毒されてしまうため、水分除去の前処理(一定の温度で乾燥)が必要であるが、  $\text{HNbMoO}_6$  に関しては特に水の存在下でも酸点の被毒は見られなかったため、前処理を必要としない。また  $\text{HNbMoO}_6$  は加水分解や水和反応においても活性を有しており、水中においても機能する高活性固体酸であることが報告されている[24]。上記反応に用いた  $\text{HNbMoO}_6$  の XRD データを Fig1.5 に示す。層間を示すピークは  $5^\circ \sim 10^\circ$  付近の (002) ピークである。このピークが低格側に行けばいくほど層間距離が広がっていると考えられる。また、Bragg の式より、角度から層間距離を求めることができる。

上に述べた通り、層を剥離せずに層間を利用できる  $\text{HNbMoO}_6$  の研究の進展により層状固体酸触媒に新たに注目が集まっている。層間に存在する交換性の  $\text{H}^+$  は Bronsted 酸点として働く。あらかじめ基底の層間距離はその物質ごとに決まっており、その層間にインターカレートし、その中で反応を起こすことができれば、距離的な制約による反応物・生成物選択性の発現も期待できる。

層状固体酸触媒と高温高压水を組み合わせることで、以下のような興味深い現象が期待できる。

- ✓ 低い誘電率より、有機物がよく溶けた高温高压水は、拡散性も高いため、従来有機物がインターカレートしなかった層状固体酸触媒に対しても利用できる可能性
- ✓ 高温高压水の反応場は、湿度が非常に高く、層間の膨潤が簡単に起こる可能性
- ✓ これまで水が溶媒であるために、副生成物の生成が多くみられた高温高压水の反応場において、層間を用いた反応制御が行える可能性

以上にあげたように、高温高压水と層状固体酸触媒の組み合わせは非常に魅力的な反応場となることが期待されるが、超臨界水も含めた高温高压水を反応場(反応溶媒)として層状固体酸触媒の利用を検討した例はまだないのが現状であり、研究の進展が望まれる。

## 1.5 本研究の目的

本章ではグリーンケミストリーの観点から環境適応型の有機合成反応場としての高温高压水の可能性と課題に関して紹介した。高温高压水は水密度が非常に高く、気体並みの拡散性を持つ。誘電率も低いいため、有機物を水に溶かしやすく有機合成が起こりやすい反応場となる。加えて水のイオン積も高くなり、水それ自身が酸塩基触媒として働くためイオン反応がおきやすい。有機合成には非常に魅力的な反応場である。

層状固体酸触媒は、層を構成する金属酸化物表面に強い Bronsted 酸点を持つ。また、それぞれ固有の電荷や層間距離を持ち、反応選択性が期待されるが、これまで層間へのインターカレートが難しく、層として利用されてこなかった。

そこで本研究では、高温高压水の特性と層状固体酸触媒の利点を掛け合わせた新たな酸触媒反応場の提案を目的とする。また、反応に関する選択性の有無を確認するためにアルコールのアシル化反応、アミドの加水分解反応をモデル反応としてその特徴を検討した。また一方で、プロトン交換の簡略化を目指し、高温高压水の高いイオン積を利用した新たな層状固体酸触媒調整法の検討を行った。

Table 1.1. グリーンケミストリーの 12 か条[1]

1. 廃棄物は「出してから処理」するのではなく、出さない。
2. 原料をなるべく無駄にしない原子効率の高い合成をする。
3. 人体と生体ならびに環境に害の少ない反応物・生成物にする。
4. 機能が同じなら、毒性のなるべく小さい物質をつくる。
5. 補助物質はなるべく減らし、使うにしても無害なものを用いる。
6. 環境と経費への負担を考え、省エネルギーを心がける。
7. 原料は、枯渇性資源ではなく、再生可能な資源から得る。
8. 途中の修飾反応はできるだけ避ける。
9. できる限り触媒反応を目指す。
10. 使用後に環境中で分解するような製品を目指す。
11. プロセス計測を導入する。
12. 化学事故につながりにくい物質を使う。

Table1.2. 各業界の E-ファクター[1]

業界	生産量 [t/year]	E-ファクター [kg-waste/kg-product]
石油精製	$10^6$ - $10^8$	< 0.1
バルクケミカル	$10^4$ - $10^6$	< 1-5
ファインケミカル	$10^2$ - $10^4$	5- > 50
医薬品	$10$ - $10^3$	25- > 100

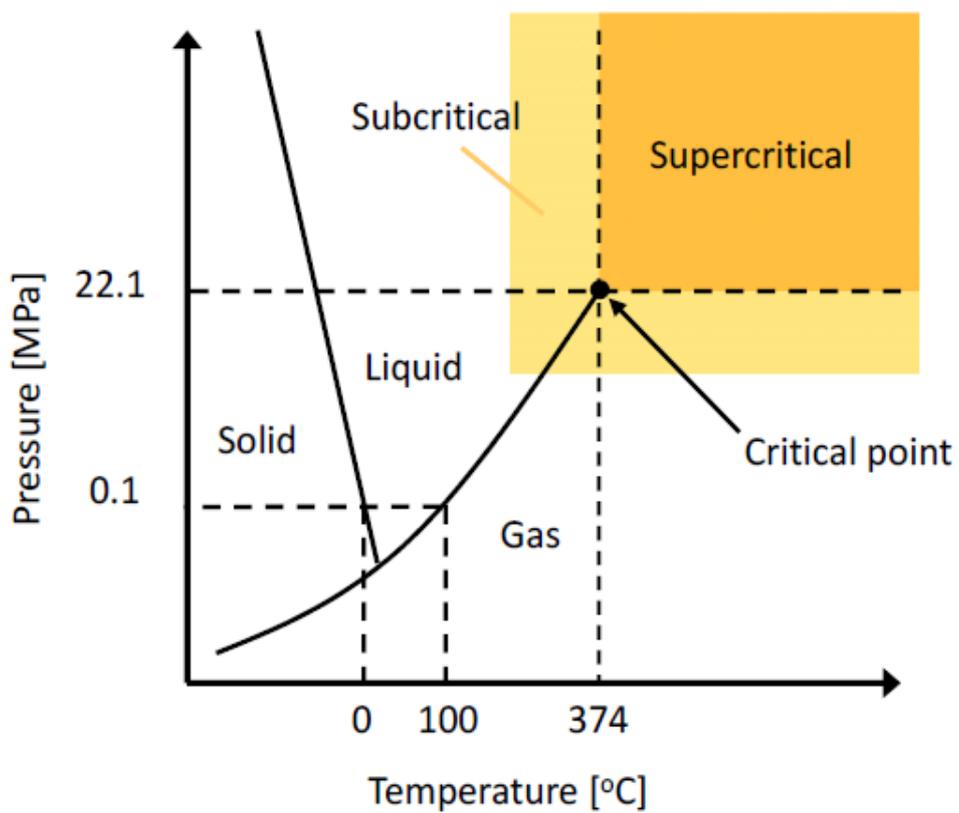


Fig. 1.1 水の状態図[3]

Table. 1.3 流体の物性[3]

物性	気体	超臨界流体	液体
密度[g/cm <sup>3</sup> ]	0.006-0.002	0.2-0.9	0.6-1.6
粘度[μPa·s]	10-30.	10-90	200-3000
拡散係数[cm <sup>2</sup> /s]	0.1-0.4	(0.2-0.7)×10 <sup>-3</sup>	(0.2-2)×10 <sup>-5</sup>

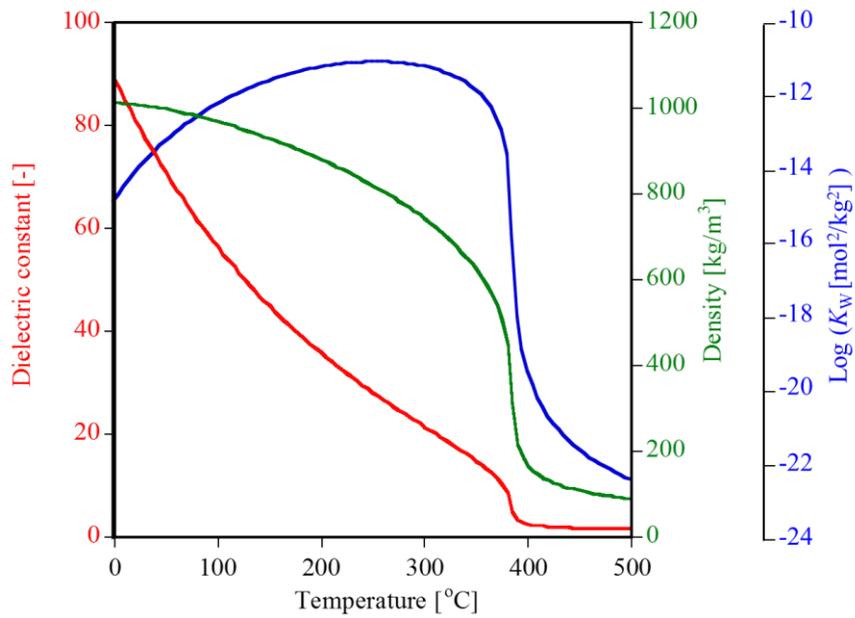


Fig. 1.2 25 MPa における水の比誘電率, 密度, イオン積の温度依存性[5]–[7]

Table. 1.4 代表的な有機溶媒とその誘電率[8]

有機溶媒	誘電率
プロパン	1.61 ( 0°C )
ヘキサン	1.80 ( 20°C )
ヘプタン	1.92 ( 20°C )
四塩化炭素	2.24 ( 20°C )
ベンゼン	2.28 ( 20°C )
アセトン	20.70 ( 20°C )
エタノール	24.55 ( 20°C )
メタノール	32.63 ( 20°C )

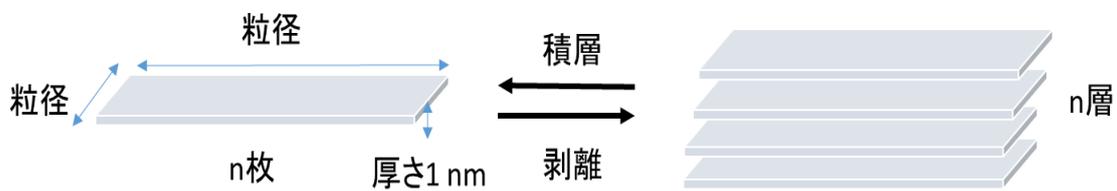


Fig. 1.3 層状固体酸触媒の概略図[20]

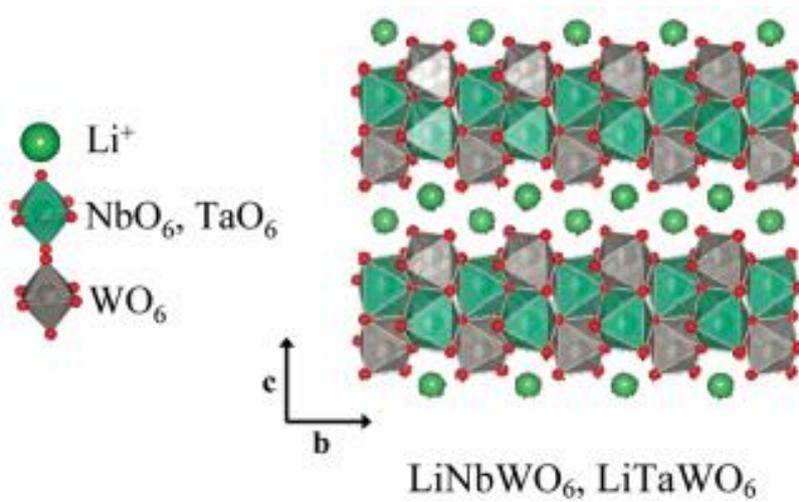


Fig.1.4  $\text{LiNbWO}_6$ ,  $\text{LiTaWO}_6$ の構造[21]

Table. 1.5 HNbMoO<sub>6</sub>を用いた  
トルエンとベンジルアニソールによる Friedel-Crafts アルキル化[22]

Catalyst	Benzylanisole (Yield %)
層状HNbMoO <sub>6</sub>	99.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · nH <sub>2</sub> O	1.2
H-ZSM5 <sup>a</sup>	8.6
H-Beta <sup>b</sup>	30.6
Amberlyst-15	42.1
Nafion NR50	42.3

a) SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 90, JRC-Z-5-90H.

b) SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25, JRC-Z-HB25

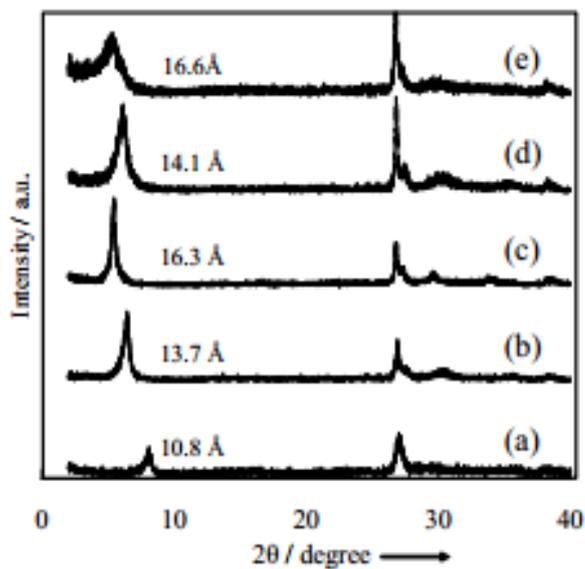


Fig. 1.5 アニソール反応後の HNbMoO<sub>6</sub>[22]  
(a)dyhydrated, (b)hydrated, (c)after immersion in benzyl alcohol,  
(d)after reaction of anisole, (e)during Friedel-Crafts alkylation

## 第2章 実験方法

本章では、実験に用いた試薬や分析に用いた装置などについて述べる。

### 2.1 試薬

本節では、反応、分析、触媒調製に使用した試薬を記述する。試薬は基本的に前処理せず使用した。

#### ・蒸留水

蒸留水(蒸留水製造装置アクエリアス(RFD240HA ADVANTEC 製)にて精製)

#### ・反応基質

Phenol 結晶:	関東化学製
Tert-ブチルアルコール:	和光純薬製
ベンズアミド:	東京化成製
<i>N, N</i> -ジメチルベンズアミド:	東京化成製
アセトアミド:	関東化学製

#### ・標準物質

2- <i>tert</i> -ブチルフェノール:	東京化成製, 純度 >97.0%
2, 4- <i>di-tert</i> ブチルフェノール:	東京化成製, 純度 >97.0%
4- <i>tert</i> -ブチルフェノール:	東京化成製, 純度 >97.0%
安息香酸:	和光純薬製

#### ・抽出溶媒

メタノール:	和光純薬製, 純度 >99.8%
--------	------------------

#### ・比較用触媒

二酸化チタン	和光純薬製, 純度 >99.9%
硫酸:	関東化学製, 純度 >96%

#### ・触媒調製用試薬

硝酸:	和光純薬製, 純度 69~70%
炭酸リチウム(LiCO <sub>3</sub> ):	和光純薬製

酸化タンタル( $\text{TaO}_5$ ):	和光純薬製, 純度
酸化タングステン( $\text{WO}_3$ ):	和光純薬製, 純度 99.5%
酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ ):	和光純薬製
酸化ニオブ( $\text{NbO}_5$ ):	和光純薬製, 純度 99.9%

•HPLC 用試薬

アンモニア標準液:	和光純薬製
-----------	-------

•酸強度分析用試薬

メチルレッド:	和光純薬製
フェノールフタレイン:	和光純薬製
ブルーチモールブルー:	和光純薬製
ブチルアミン:	和光純薬製, 純度 >98%
安息香酸:	和光純薬製

•ICP-MS 測定用

ICP 用混合標準液:	SPEX 製
Li 標準原液:	関東化学製

## 2.2 触媒調製法

すべての反応に用いた触媒の調整法を以下に示す。本研究で用いた層状固体触媒は文献[25]に従い、以下に示す方法で調整した。

### 2.3.1 固相法による層状固体触媒の前駆体の調製

本研究で使用した層状固体酸触媒(Li 体)は主に固相法で調整した。

触媒:  $\text{HNbMoO}_6$ ,  $\text{HTaWO}_6$

(前駆体とそれぞれの焼成温度に関しては Table2.1 に示す。)

- ① 原料をメノウ乳鉢で均一な粉末にする。
- ② 混ぜた粉末をアルミナ乳鉢にいれ、規定の温度で 12 時間焼成する。

- ③ 焼成した粉末を再度メノウ乳鉢で混合し均一な粉末にする。
- ④ 粉末をアルミナ乳鉢にいれ、規定の温度で 12 時間焼成する。

以上の操作により、 $\text{HNbMoO}_6$ 、 $\text{HTaWO}_6$ のそれぞれの前駆体である  $\text{LiNbMoO}_6$ 、 $\text{LiTaWO}_6$ を調整した。

### 2.3.2 プロトン交換

2.3.1 で調製した Li 体の層状固体触媒の Li イオンを H イオンに交換する作業を行う。Li イオンが存在している層内部に、H イオンがインターカレートし、イオン交換反応が起こることによりプロトンとの交換が可能である。また、この作業によって Brønsted 酸点が発現することが既往の研究で明らかになっている[23]。

- ① 三角フラスコに 2 g の Li 体の触媒と、2 M の硝酸溶液、マグネチックスターラーを入れて蓋をして攪拌する。
- ② 2 日間に 1 回、硝酸溶液を交換する。
- ③ この工程を 2 週間繰り返す。

また、プロトン交換の確認は XRD データの (002) ピークの位置の変化から行った。

## 2.3 実験操作

実験は回分式反応装置、振盪式リアクター加熱攪拌装置 (AKICO)、流通式反応装置を併用して行った。以下にそれぞれの装置及び実験装置について示す。

### 2.3.1 回分式反応装置

層状固体酸触媒の高温高圧水中での安定性評価の実験については回分式反応器を用いた。その概要を図 2.1 に示す。回分式反応装置を用いた実験は、反応器に水、反応基質、触媒を封入し、加熱することで行った。

#### ・反応器の仕様

材質:	ステンレス(SUS316)
形状:	円筒形
内容積:	6 cm <sup>3</sup>

具体的な実験手順は以下の通りである。

- ① 所定の温度における水の密度を計算する。
- ② 水、反応基質、触媒を封入する。
- ③ 所定温度に加熱した流動砂浴(マツキ科学製)に反応器を入れ、所定時間反応を行う。
- ④ 水浴にて冷却し、反応を停止させる。
- ⑤ 反応器から触媒、反応溶液を取り出し、抽出・分析を行う。

### 2. 2. 2 振盪式リアクター加熱攪拌装置(AKICO)

アルコールのアルキル化、アミドの加水分解反応は、触媒と反応基質の接触頻度を高めるため、振盪式のリアクター(AKICO)を用いて行った。振盪式リアクター加熱攪拌装置の写真を図に示す。反応には容量 10 cm<sup>3</sup> のリアクターを用いた。攪拌スピードは 100 rpm に固定した。

### 2. 2. 3 流通式反応装置

第 6 章のプロトン交換過程への超臨界水の適用では、プロトン交換に流通式反応装置を用いた。概要図を Fig2.4 に示す。まず、前駆体となる LiTaWO<sub>6</sub> を Fig 2.5 に示す反応管内に 0.2 g 入れ、反応管の上下には触媒の流出を防ぐためにフィルターを設置した。作成した反応管を図に示す流通式反応器に接続して温度と圧力を一定にし、水を流通させた。

## 2.4 分析

### 2.4.1 水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラム(GC-FID)

アルコールのアルキル化反応の反応基質および生成物の定性・定量に用いた。

形式: GC-2014(島津製作所製)

キャリアガス: He

カラム: TC-1701(中極性)

内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ 、GL Science 製

#### ・測定条件

キャリアガス及び入り口圧: He 75kPa

セプタムパージ: 20 ml/min

Air 入り口圧: 55 kPa

H<sub>2</sub> 入り口圧: 60 kPa

気化室温度: 250°C

検出器温度: 250°C

サンプル注入量: 1  $\mu\text{l}$

図 2.6 に標準物質の測定結果を示す。上記の測定条件により、Phenol、2, 4-di-tert-buthyl phenol、4-tert-buthyl phenol、2-tert-buthyl alcohol の分離に成功した。

しかし、抽出溶媒のメタノールと *tert*-ブチルアルコールのピーク位置が被ってしまったため、定量は出来なかった。

### 2.4.2 質量分析付きガスクロマトグラム(GC-MS)

触媒反応で生成した標準物質以外の化合物の同定のために用いた。なお、測定は東京大学環境安全研究センター柏支所所属の装置を用いた。

形式: GC-2010 (島津製作所社製)  
キャリアガス: He  
気化室・検出器温度: 200 °C

#### 2. 4. 3 粉末 X 線回折計 (XRD)

触媒の結晶構造を特定するために用いた。なお、機器は東京大学物性研究所、X 線測定室所属の装置にて行った。

##### ・装置と測定条件

形式: SmartLab(リガク製)  
線源: Cu-K $\alpha$   
電圧: 40 kV  
電流: 20 mA  
測定範囲: 2° ~80°  
測定速度: 5° /min  
解析ソフト: SmartLab Guidance™ ソフトウェア

#### 2. 4. 4 プラズマ発光分光分析装置 (ICP-MS)

反応後の溶液、プロトン交換後の溶液に含まれる金属イオンを定量することで、触媒である金属酸化物の安定性を評価するために用いた。なお、測定は東京大学環境安全研究センター柏支所所属の装置を用いた。

形式: ICPM-8500 (島津製作所製)  
プラズマガス: Ar, 0.75MPa

#### 2. 4. 5 誘導結合高周波プラズマ発行分析装置 (ICP-AES)

プロトン交換後の溶液に含まれる Li イオン濃度の定量のために用いた。

測定は、東京大学物性研究所所有の装置にて行った。

形式:	Thermo Jarrell Ash 製 CID プラズマ発光分光装置 IRIS-AP
検出器:	CID ソリッドステート検出器
パージガス:	N <sub>2</sub>
ブランク溶液:	硝酸水溶液 (1wt%)
分析対象:	プロトン交換後溶液 (Li)

#### 2. 4. 5 BET 比表面積測定装置

触媒の比表面積を測定するために用いた。測定した触媒はすべて 120°C の乾燥機で乾燥し、触媒中の水分を飛ばした後に測定した。

形式:	NOVA 2200e
吸着媒体:	N <sub>2</sub>

#### 2. 4. 6 示差熱・熱重量測定 (TG-DTA)

使用前・使用後の触媒の層間の有機物の重量の測定に用いた。測定は、粉末にした試料を専用のアルミナパンにのせて行った。

形式:	Rigaku TG 8120
雰囲気と流量:	Air、100mL/min
試料ホルダー:	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
対象物質:	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
温度プログラム:	室温～600°C (10°C/min で昇温)

#### 2. 4. 7 走査型電子顕微鏡 (SEM)

触媒の表面の形態観察に用いた。測定は触媒粒子をカーボンペーストにて測定台に固定した後に行った。なお、測定は東京大学物性研究所、電子顕微鏡室の装置にて行った。

形式: JSM-5600(日本電子社製)  
真空蒸着装置: SC-710(SANYU ELECTRON 社製)

## 2. 4. 8 酸性・塩基性強度測定(指示薬法)

HTaWO<sub>6</sub>触媒及び対照の触媒の常温常圧下における酸量を測定した。なお、触媒に含まれる水分を蒸発させるために 120°C で前処理を行ったため、この条件下では表面の OH 基の大部分は脱離していると考えられる。よって測定結果は水が吸着していない状態における、触媒表面の Lewis 酸の強度と量を表すと考えられる。

実際の滴定操作については、埼玉工業大学の実験書[27]を参考にした。

試薬: *n*-ブチルアミン溶液(0.1 mol/L)  
安息香酸溶液(0.1 mol/L)

### ・酸量測定

以下の手順で測定した。

- ① 三角フラスコに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HTaWO<sub>6</sub>、HNbWO<sub>6</sub>、TiO<sub>2</sub>をそれぞれ 0.2 g ずつ入れる。これを 3 セット作成する。
- ② 1 セット目、2 セット目、3 セット目にそれぞれフェノールフタレイン指示薬、メチルレッド指示薬、ブルーチモールブルー指示薬を触媒に浸るまで滴下し、着色を確認する。
- ③ 着色が確認されたものに関して、酸性指示薬のメチルレッドで着色したものを *n*-ブチルアミン溶液を、フェノールフタレイン及びブルーチモールブルーで着色したものは安息香酸溶液でそれぞれ滴下し、変色した点における滴下量を記録する。
- ④ 以下のように計算を行い、それぞれの触媒の酸量を算出する。

Ex) 触媒 A を *n*-ブチルアミン溶液(0.1 mol/L) で 25 ml 滴下した場合の酸点の計算

- 滴下したブチルアミン分子数:  $0.1 \text{ (mol/L)} \times (25.0/1000) \text{ (L)} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$
- 触媒 A 1 g 当たりの酸点の数:  $2.5 \times 10^{-3} \text{ (mol)} / 0.2 \text{ (g)} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/g)}$

## 2. 4. 7 紫外光検出器付・高速液体クロマトグラフ(HPLC-UV)

アミドの加水分解の反応系で用いる反応基質や生成物の定性・定量のため HPLC を用いた。検出は、RI 検出器及び UV 検出器を用いた。定性・定量は保持時間及びピーク面積を標準物質と比較し行った。

形式:	Jasco 社製
紫外光検出器:	UV-970
オートサンプラー:	AS-950
カラム:	Shim-pack SPR-H (Shimadzu 社製)
カラム温度:	40°C
総合ソフト:	BORWIN Version 1. 21
移動相:	酸性バッファー(ベンズアミド、安息香酸) 4mM 過塩素酸溶液(酢酸、アセトアミド)

## 2. 4. 8 イオンクロマトグラフ(IC)

アミドの加水分解の反応系で生成する  $\text{NH}_4^+$  イオンの定量・定性のために用いた。

形式:	CD-5(昭和電工製)
検出器:	PU-980
オートサンプラー:	AS-950
総合ソフトウェア:	BORWIN Version 1. 21
カラム:	Y-521 (Shodex 製)
カラム温度:	40°C
移動相:	約 4 mM 硝酸溶液
分析対象:	アンモニア(アンモニウムイオン)

## 2.5 用語の定義

本論文にて使用した用語の定義を以下に示す。

### ・転化率 (conversion)

反応器に供給した反応成分 A のうち、反応によって消失したものの場合、本研究では溶媒の水が大過剰に存在するため、転化率は A の濃度との関係で以下のように表される。

$$X_A = \frac{CA_0 - C_A}{CA_0}$$

### ・収率 (yield)

反応器に供給した反応成分 A のうち、目的生成物質 R に転化したものの割合。収率の計算は炭素基準で行った。収率は以下の式で表される。

$$Y_A = \frac{C_R}{CA_0}$$

### ・選択率 (selectivity)

反応によって消失した反応成分 A のうち、目的生成物質 R に添加したものの割合。選択率は以下の式で表される。

$$S_A = \frac{C_R}{CA_0 - C_A}$$

### ・反応時間 (reaction time)

反応器を加熱している時間と定義した。この時間は消音時間を含んでおり、サンドバスに投入後、所定温度に達するまでは 2 分程度必要となる。また、AKICO の場合は昇温に 10 分程度必要である。

### ・層間距離

使用した層状固体酸触媒の層と層の間の距離ことを指す。XRD で測定したピークの角度を元に Bragg の式から導出できる。

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

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

## 2.6 触媒のキャラクタリゼーション結果

本節では、触媒のキャラクタリゼーションの結果を分析方法ごとに述べる。

### ・層状固体酸触媒の形態

それぞれの層状化合物の出発物質を既定の温度で焼成し、プロトン交換を行ったあとの  $\text{HNbMoO}_6$  の写真を Fig.2.7 に示す。  $\text{HNbMoO}_6$  は黄色の粉末であった。ニオブはもともと黄色をしているため[8]、  $\text{HNbMoO}_6$  の黄色は、ニオブ由来のものである。  $\text{HTaWO}_6$  の写真を Fig.2.8 に示す。  $\text{HTaWO}_6$  は粒子の比較的細かい、白色の粉末であった。

### ・結晶構造

$\text{LiNbMoO}_6$  と  $\text{HNbMoO}_6$  の XRD データを Fig.2.9 に示す。(001)ピークは層間を示すピークであり、プロトン交換後 ( $\text{HNbMoO}_6$ ) は、Li 体と比較して低角側に移動していることがわかる。また、 $28^\circ$  付近の(110)ピークは  $\text{HNbMoO}_6$  の面を持つ固有のピークである[28]。次に、低角の(001)ピークにフォーカスした XRD データを Fig.2.10 に示す。Li 体だったとき  $9.3^\circ$  に存在していた(001)ピークはプロトン交換後には  $6.8^\circ$  の位置までシフトしており、 $2.5^\circ$  の移動が確認された。Bragg の式を用いて、この値から層間距離を算出すると、Li 体での層間距離は  $9.5 \text{ \AA}$ 、プロトン交換後では  $12.9 \text{ \AA}$  となった。プロトン交換により  $3.4 \text{ \AA}$  の層間の拡張が起こったことがわかった。

次に、 $\text{LiTaWO}_6$  と  $\text{HTaWO}_6$  の XRD データを Fig.2.11 に示す。(002)ピークは層の存在を閉めずピークである。また、(110)ピークと(200)ピークは  $\text{HTaWO}_6$  そのものの面に存在するピークである。 $\text{LiTaWO}_6$  と  $\text{HTaWO}_6$  も NbMo の系と同様に(002)ピークの低角側へのシフトが確認された。低角側のピークにフォーカスした XRD データを Fig.2.12 に示す。Li 体のとき  $9.6^\circ$  付近にあったピークがプロトン交換後には  $8.5^\circ$  付近まで移動している。先ほどと同様に Bragg の式を用いて層間距離を

算出すると Li 体時は  $9.2\text{\AA}$ 、プロトン交換後は  $10.4\text{\AA}$  となり、プロトン交換によって層間が広がることがわかった。これは既往の文献とも一致する結果である[23]。

#### ・酸強度と酸量 (Acidity)

酸塩基滴定試薬のメチルレッド、フェノールフタレイン、ブロモチモールブルーを用いて使用する触媒の酸・塩基強度と酸塩基量を測定した。対象の触媒は  $\text{HTaWO}_6$ 、 $\text{HNbWO}_6$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  である。Fig 2.12 にメチルレッド、Fig 2.13 にフェノールフタレイン、Fig 2.14 にブロモチモールブルーを滴下した結果を示す。Fig 2.12 においてメチルレッドを滴下したところ、 $\text{HTaWO}_6$ 、 $\text{HNbWO}_6$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の系において赤色の着色が見られた。この結果から着色が見られた触媒には酸点があることが示された。フェノールフタレインの系、ブロモチモールブルーの系では着色が見られなかったため塩基点は存在しないか、微量であると考えられる。メチルレッドで着色した系に関して *n*-ブチルアミンで滴定を行った。その結果を Table 2.5 に示す。この結果から、触媒の重量比で比較すると現在多く利用されている有機溶媒のひとつである硫酸が最も強い酸性を示し、その強さは  $\text{HTaWO}_6$  の約 15 倍にも及ぶことが分かった。

しかし、 $\text{HTaWO}_6$  と  $\text{HNbWO}_6$  の触媒は層状構造を持っており、粒子内部に酸点を持っていることを考慮にいれた評価にはなっていない可能性が強い。

#### ・比表面積 ( $S_{\text{BET}}$ )

比表面積の測定結果を Table 2.6 に示す。 $\text{HNbMoO}_6$  の比表面積は  $0.946\text{ g/m}^2$  で、 $\text{HTaWO}_6$  の比表面積は  $0.734\text{ g/m}^2$  であった。またこの結果は既往の研究とおおむね一致する。[23]活性炭の比表面積がおおよそ  $1000\text{ g/m}^2$  であることを考えると、測定した層状化合物は非常に比表面積の小さな触媒であるといえる。しかし、一般的に層状化合物の層間は閉じている場合が多く、 $\text{N}_2$  吸着により測定する方式では層間の比表面積まで測定することはできていないとも考えられる。

通常、比表面積  $S_{\text{BET}}$  は、窒素吸着法により実測される。しかし、先に述べたとおり、層状化合物においては、層間が閉じていることがあり、得られる値は理論値と異なる場合が多い。ここではすべ

での層剥離をしていて、層表面がすべて表面積となるものとして、その理論表面積を計算した。HTaWO<sub>6</sub>を構成する TaWO<sub>6</sub> ナノシートのユニットセルは既往の研究より、0.468 nm×0.468 nm の正方形であると仮定した[29]。また、 $S_{\text{unit}}$  は裏表両面を仮定している。

計算結果から、HTaWO<sub>6</sub> の理論比表面積は 570 m<sup>2</sup>/g であることがわかった。

$$S_{\text{unit}} = 0.468 \text{ nm} \times 0.468 \text{ nm} \times 2 = 4.38 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$S = 4.38 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.637 \times 10^5 \text{ m}^2$$

$$S = 2.637 \times 10^5 \div 461.787 = 5.71 \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$\therefore \underline{5.71 \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}$$

#### ・電荷密度

算出した理論比表面積から電荷密度を求めることができる。

$$1 \div (4.38 \times 10^{-19}) = 2.28 \times 10^{18} \text{ 個/m}^2$$

$$= 2.28 \text{ 個/nm}^2$$

電子一個あたりの占有面積は、逆数を取り、

$$1 \div 2.28 = 0.48 \text{ nm}^2$$

よって、電荷 1 個あたりの占有面積は 0.48 nm<sup>2</sup> であると算出された。電荷を 1 つ持つゲスト分子の場合、1nm<sup>2</sup>あたり 2.28 個の分子が吸着できると考えられる。

#### •SEM 像

層状化合物がどのような形態をしているか知るために SEM 像を撮影した。はじめに、 $\text{HNbMoO}_6$  の SEM 像を Fig 2.17 に示す。層のような構造が見て取れる。これは、Fig 2.18 に示す既往研究の  $\text{HNbMoO}_6$  の SEM 像と非常に似た像である。また、触媒を全体的に SEM で観察すると Fig 2.19 のように粒子状になっている部分もあり、撮影する場所により大きな偏りが見られた。次に、 $\text{HTaWO}_6$  の SEM 像を Fig 2. 20 に示す。こちらは、 $\text{HNbMoO}_6$  と比較すると板状の粒子であることがわかった。

#### •TG-DTA

次に  $\text{HNbMoO}_6$  の TG-DTA 測定結果を Fig 2.21 に示す。TG も DTA もわずかに緩やかに減少しているが、それほど大きな変化ではないため、層あるいは触媒表面についた水分が蒸発したことによる重量減少ではないかと考えられる。同様に、 $\text{HTaWO}_6$  も  $\text{HNbMoO}_6$  と同じような傾向を示しており、こちらも触媒表面についた水が蒸発したことに起因する重量減少であると考えられる。

$\text{HNbMoO}_6$  も  $\text{HTaWO}_6$  も触媒調製時に高い温度で焼成するため、温度上昇に伴う構造や組織の変化などは見られず、高温という理由で変化が起こることは考えにくい。なにか変化が起こるとすれば、水など反応物の影響であると予想される。

Table 2.1 層状化合物の出発物質と焼成温度

層状化合物	出発物質	焼成温度
$\text{HNbMoO}_6$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$	$580^\circ\text{C}$
$\text{HTaWO}_6$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , $\text{WO}_3$	$800^\circ\text{C}$

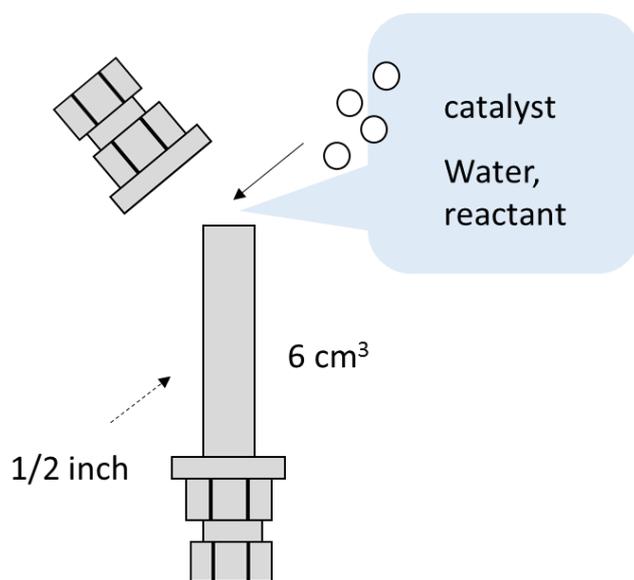


Fig. 2.1 回分式反応管

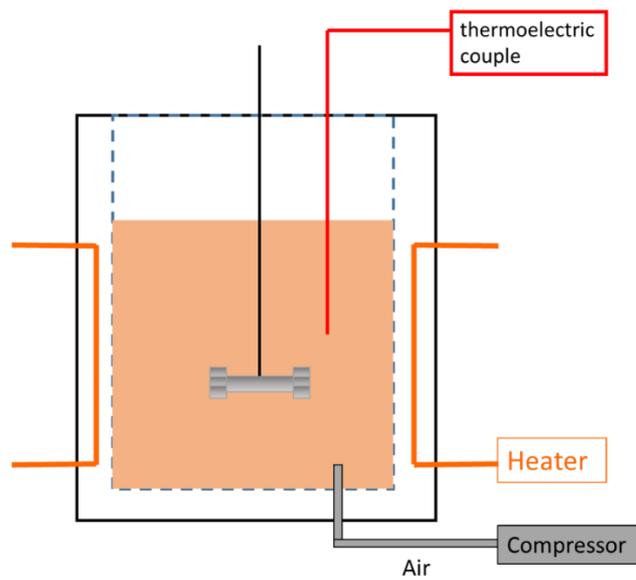


Fig.2.2 回分式反応装置図



Fig 2.3 振盪式リアクター加熱攪拌装置(AKICO)

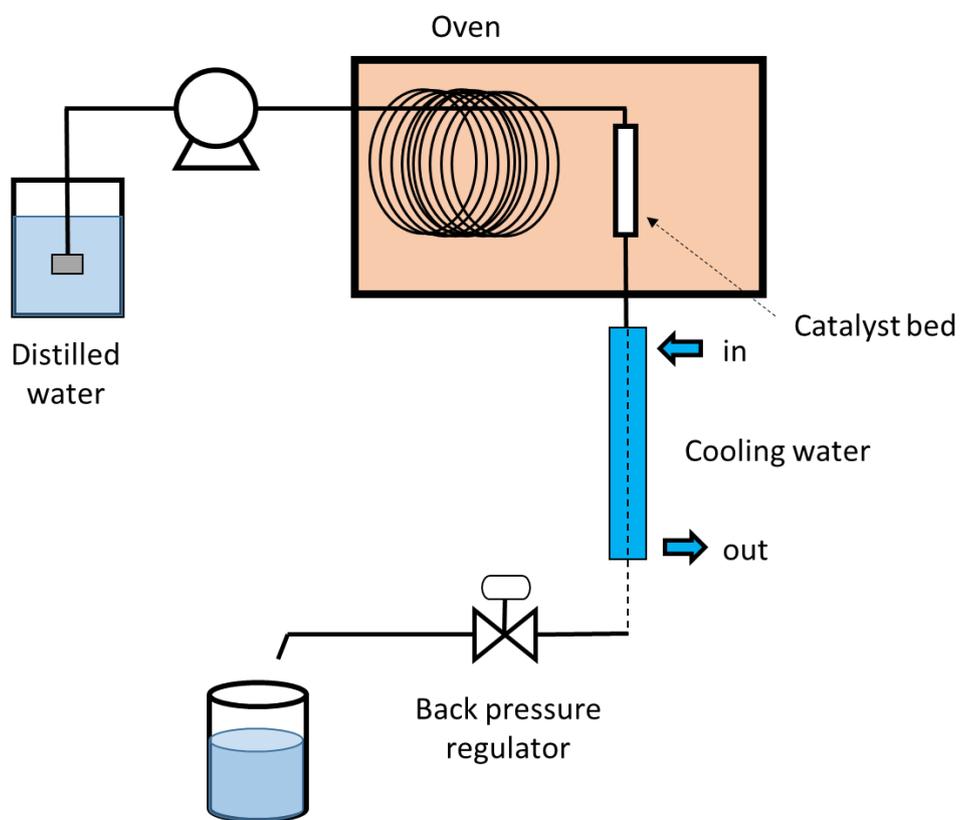


Fig 2. 4. 流通式反応装置

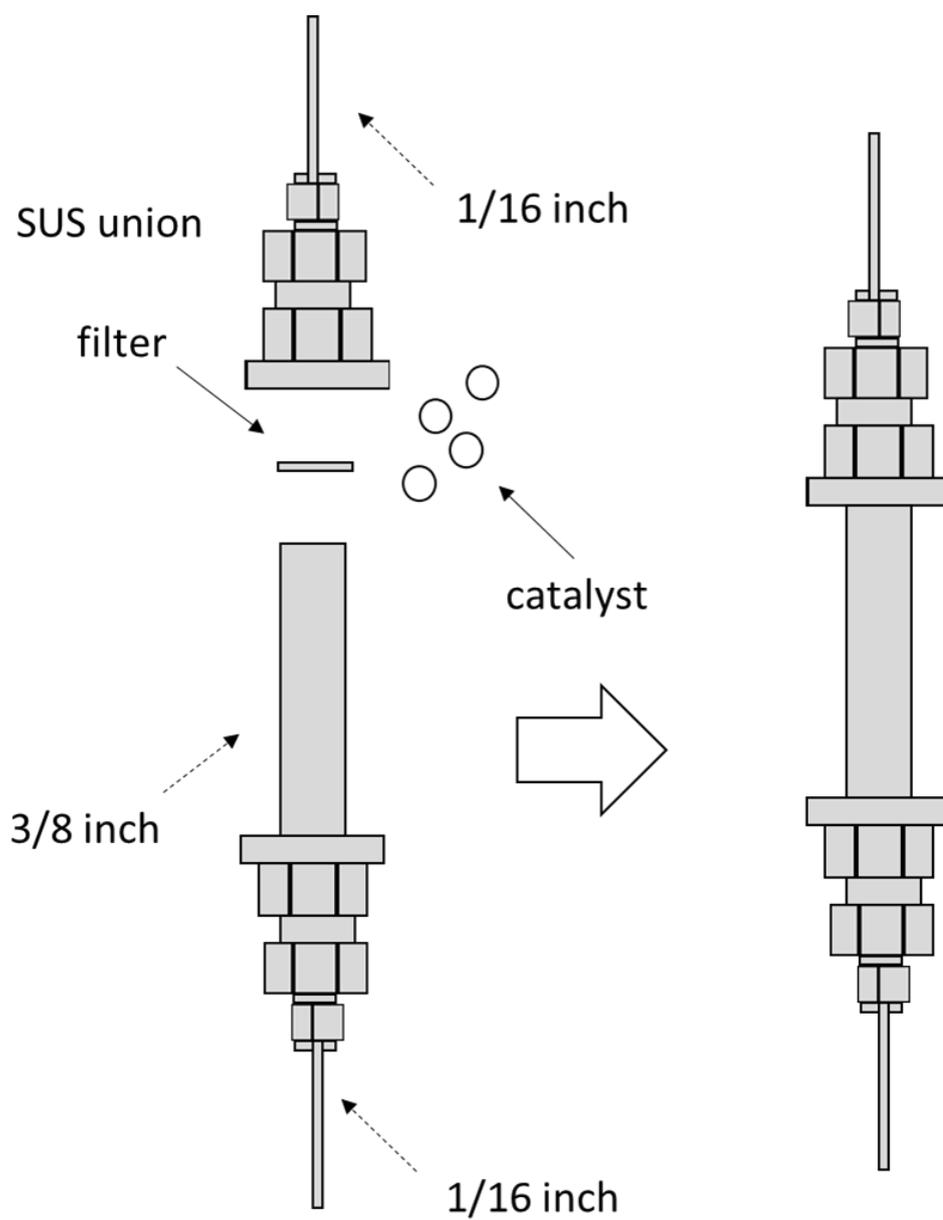


Fig 2. 5. プロトン交換用流通式反応管

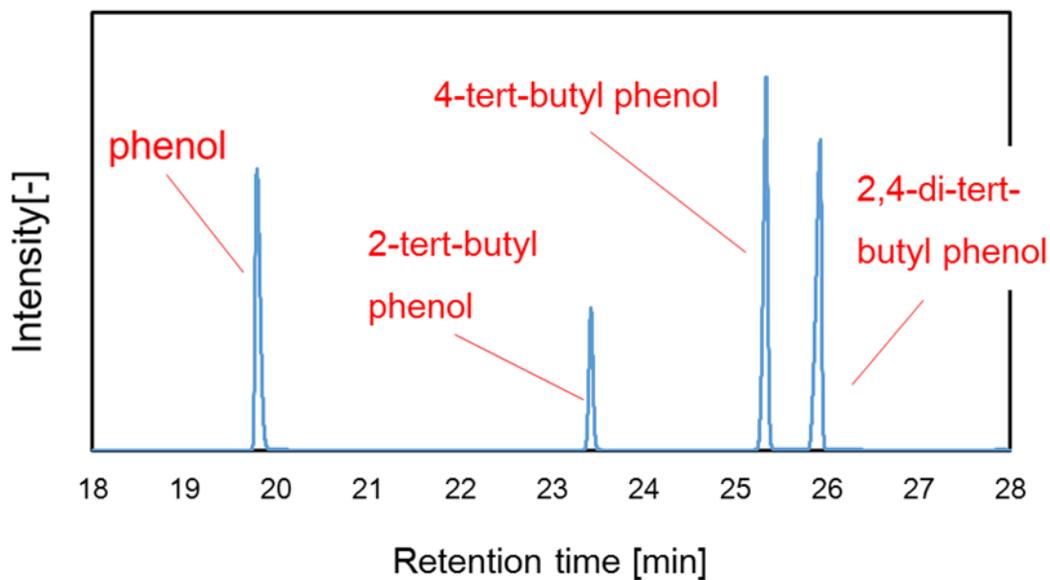


Fig 2. 6. 標準物質の GC-FID ピーク

Table. 2. 2. 各酸塩基指示薬と色

指示薬	酸色	塩基性色	pKa	pKaに相当するH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (質量パーセント)
neutral red	赤	黄	6.8	$8 \times 10^{-8}$
methyl red	赤	黄	4.8	-
phenylazonaphthylamine	赤	黄	4	$5 \times 10^{-5}$
<i>p</i> -dimethylaminoazobenzene	赤	黄	3.3	$3 \times 10^{-4}$
2-amino-5-azotoluene	赤	黄	2	$5 \times 10^{-3}$
benzeneazodiphenylamine	紫	黄	1.5	$2 \times 10^{-2}$
crystal violet	赤	青	0.8	0.1
dicinnamalacetone	紫	橙	-3	48
benzalacetophenone	黄	黄	-5.6	71
anthraquinone	黄	無色	-8.2	90
2, 4, 6-trinitroaniline	黄	無色	-10.1	98
<i>p</i> -nitrotoluene	黄	無色	-11.4	>100
<i>m</i> -nitrotoluene	黄	無色	-12	>101
1,3,5-trinitrotoluene	黄	無色	-16	>102

Table. 2.3 各酸塩基指示薬と色

指示薬	酸色	塩基性色	pKa
bromothymol blue	黄	青	7.2
phenolphthalein	無色	桃	9.3
2, 4, 6-trinitroaniline	黄	赤橙	12.2
2, 4-dinitroaniline	黄	紫	15
4-chloro-2-nitroaniline	黄	橙	17.2
4-nitroaniline	黄	橙	18.4
4-chloroaniline	無色	桃	26.5
diphenilmethane	無色	黄橙	35
cumene	無色	桃	37



Fig 2.7 HNbMoO<sub>6</sub> 粉末



Fig 2.8 HTaWO<sub>6</sub> 粉末

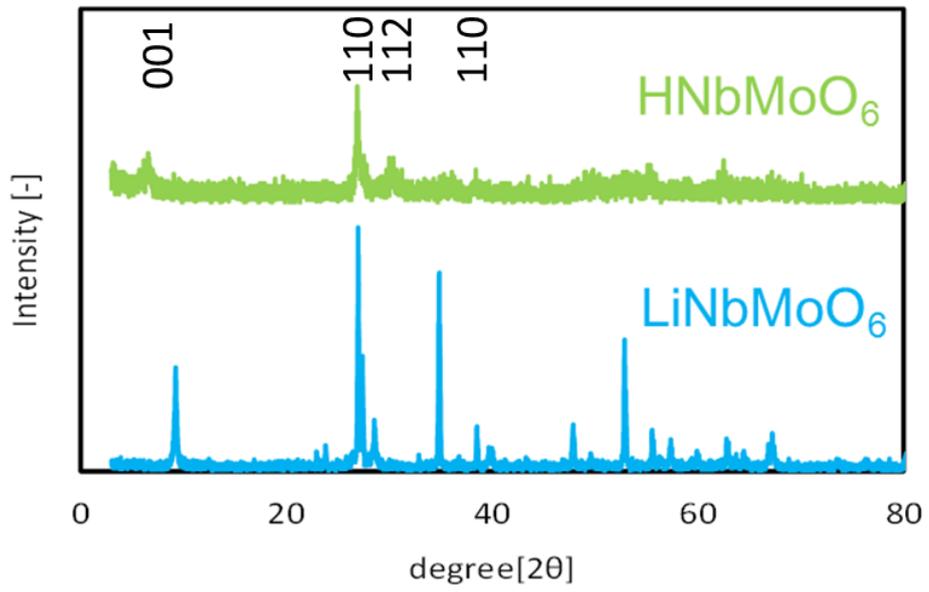


Fig 2.9  $\text{HNbMoO}_6$ ,  $\text{LiTaWO}_6$  の XRD データ

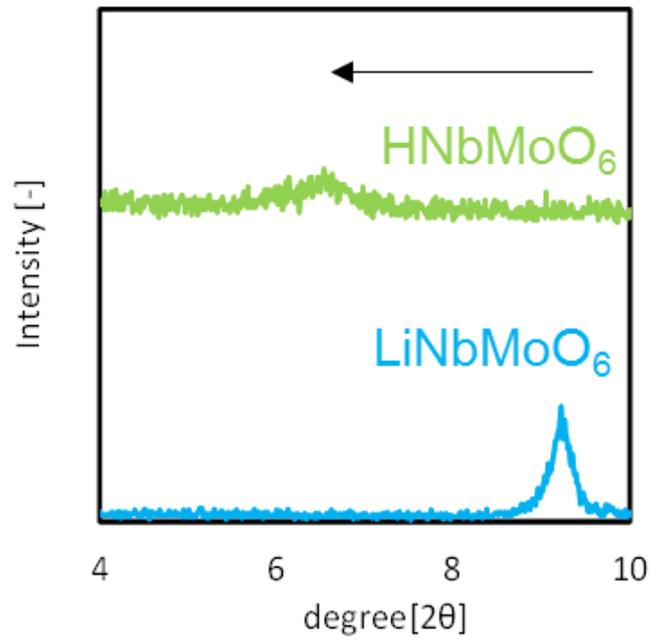


Fig. 2.10  $\text{HNbMoO}_6$ ,  $\text{LiNbMoO}_6$  の XRD データ (低角側フォーカス)

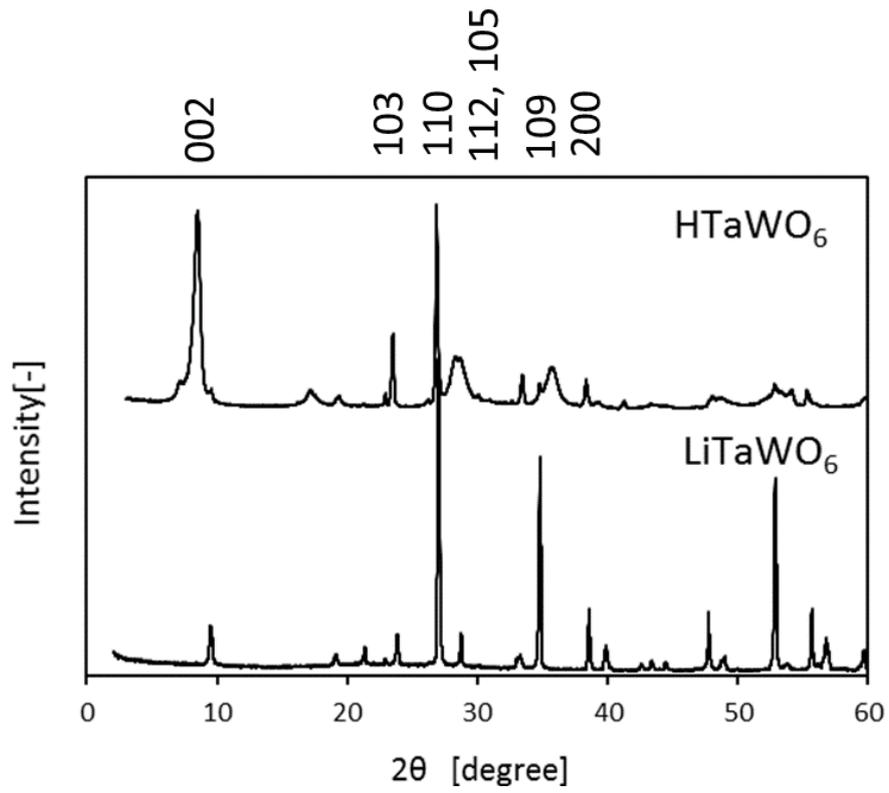


Fig.2.11  $\text{HTaWO}_6$ ,  $\text{LiTaWO}_6$ のXRDデータ

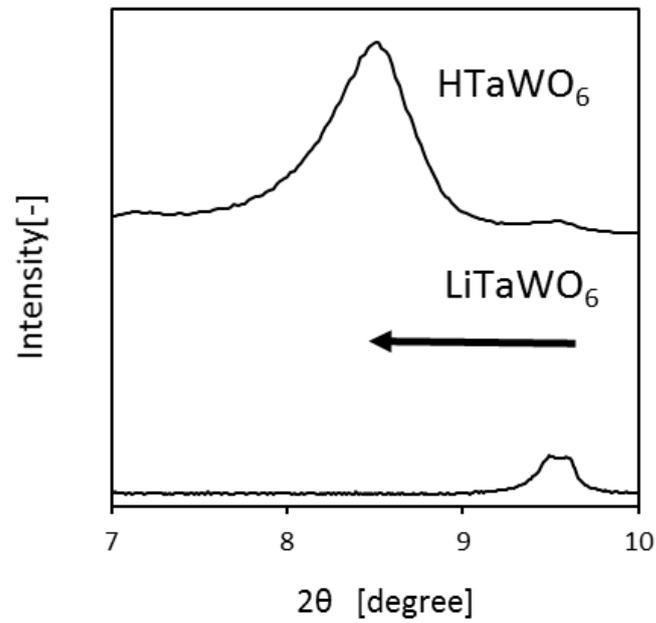


Fig. 2.12  $\text{HTaWO}_6$ ,  $\text{LiTaWO}_6$ のXRDデータ(低角側にフォーカス)

Table. 2.4 指示薬法を用いた触媒の酸量測定結果

触媒	触媒の酸量 ( mmol/g)
HTaWO <sub>6</sub>	0.83
HNbWO <sub>6</sub>	0.28
TiO <sub>2</sub>	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.46



Fig. 2.13 メチルレッドを用いた酸強度測定結果

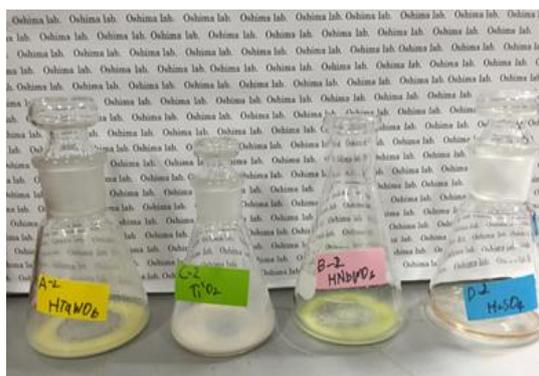


Fig 2.14 フェノールフタレインを用いた酸強度測定結果

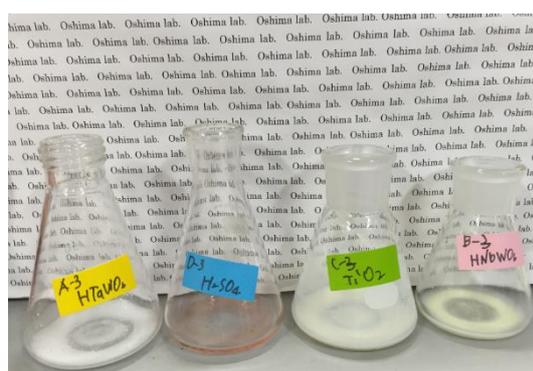


Fig 2.15 ブルーチモールブルーを用いた酸強度測定結果

Table 2.5. 層状固体酸触媒の比表面積

物質	$S_{\text{BET}}[\text{m}^2/\text{g}]$
$\text{HNbMoO}_6$	0.946
$\text{HTaWO}_6$	0.734

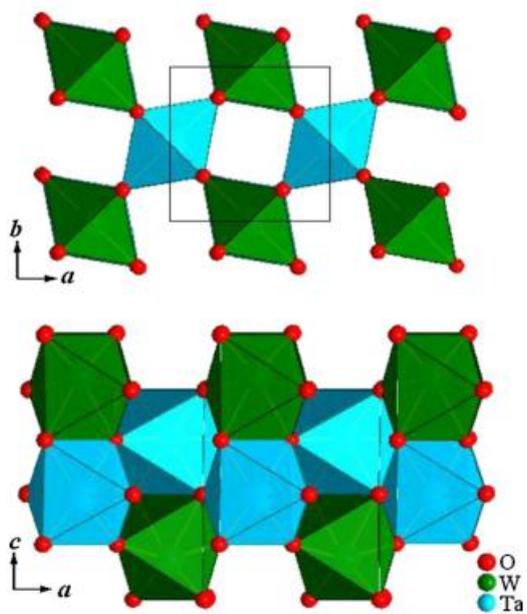


Fig. 3. Structure of TaWO<sub>6</sub> nanosheet. The bold line denotes the two-dimensional square unit cell (0.468 nm × 0.468 nm).

Fig. 2.16 TaWO<sub>6</sub> のナノシートのユニットセル[29]

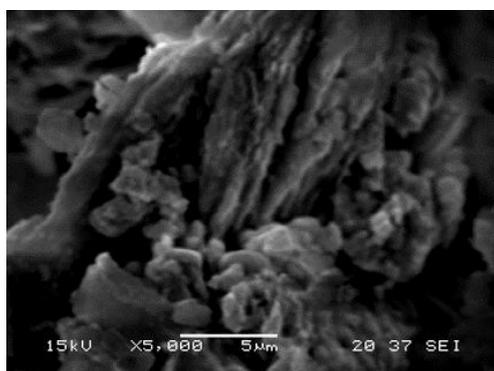


Fig. 2.17 HNbMoO<sub>6</sub> の SEM 像

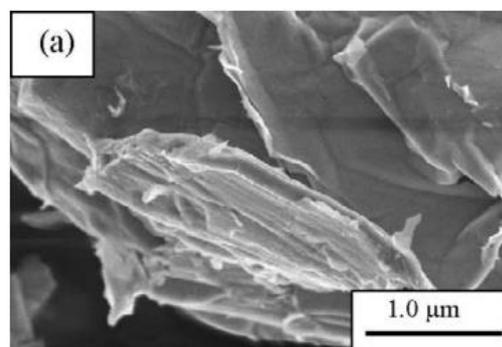


Fig. 2.18 HNbMoO<sub>6</sub> の SEM 像[24]

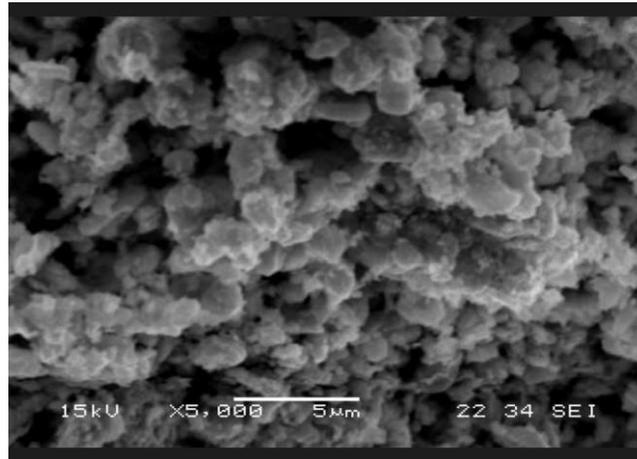


Fig 2.19 HNbMoO<sub>6</sub>のSEM像

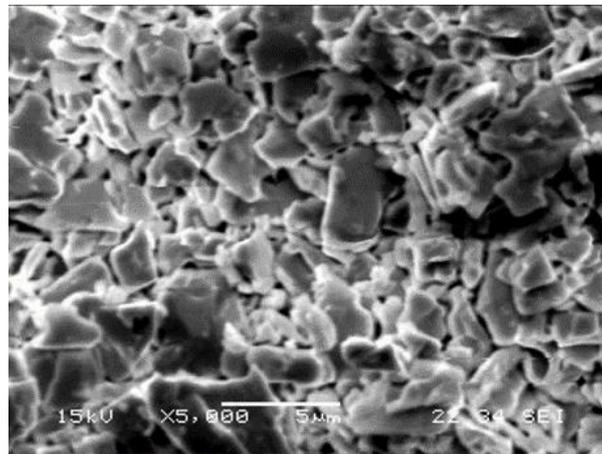


Fig 2.20 HTaWO<sub>6</sub>のSEM像

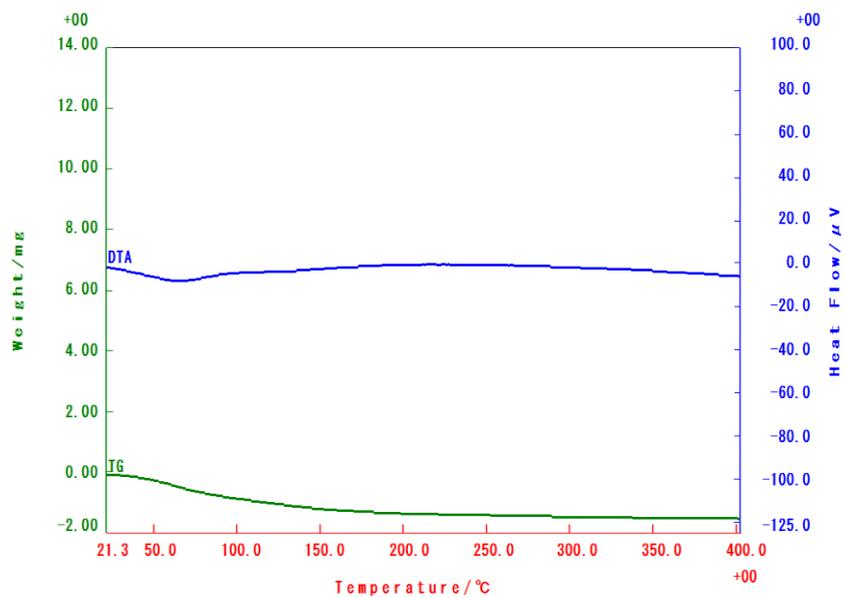


Fig 2.21 HNbMoO<sub>6</sub>のTG-DTA データ

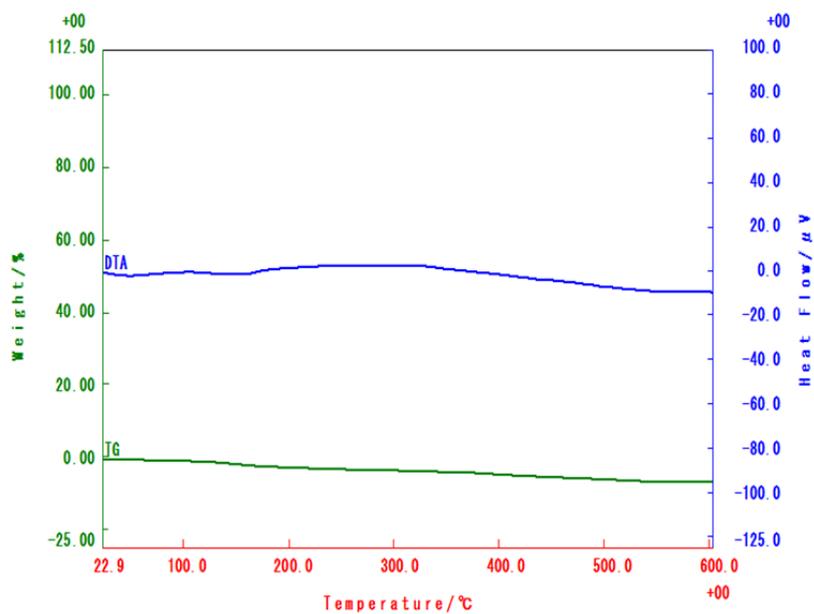


Fig 2.22 HTaWO<sub>6</sub>のTG-DTA データ

## 第 3 章 高温高压水中における層状固体酸触媒の安定性評価

### 3.1 緒言

固体酸触媒反応を考えるにあたって、大きな要因となるのは活性の強さ、選択性、活性の安定性についてである[30]。

気相反応でよく用いられる、固体酸触媒のゼオライトは非常に強い酸強度を持つが高温高压水中では成分のひとつの  $\text{SiO}_2$  が溶出してしまいうため利用できない[31]。この例のように、低温低压条件において非常に高い活性を見せる触媒も、高温高压という過酷環境下では活性を保つことができないことが多く報告されており、長時間活性を保ちながら利用できる触媒は限られる。

そこで、今回は層状固体触媒の反応対象温度・圧力における触媒の安定性評価を行った。反応溶液を XRD、ICP にて分析し、評価をした。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 高温高压水中における層状固体酸触媒の安定性評価

本章での実験では、回分式の反応管に水と触媒を封入し、その反応管を既定の温度に合わせたサンドバスに入れることで実験を開始させた。またあらかじめ決めた反応時間になり次第、反応管をサンドバスから引き上げ、冷却水で急速冷却し反応を終了させた。実験条件は以下の通りである。

反応温度:	300°C
反応圧力	8.59 MPa (飽和蒸気圧)
触媒:	$\text{HNbMoO}_6$ , $\text{HTaWO}_6$
触媒充填量:	0.2g
水:	3 ml

### 3.3 結果及び考察

#### 3.3.1 HNBMOO<sub>6</sub>の安定性

既往研究において、350K 付近の反応溶液内でも層状態を保ちながら固体酸としての働きが唯一確認されている HNbMoO<sub>6</sub> について[24]検討を行った。実際に反応させる温度域を 200°C から 300°C と仮定し、安定性評価実験を行った。反応後溶液の写真を Fig 3.1 に示す。もともと黄色だった HNbMoO<sub>6</sub> が反応後に青になっていることが確認できた。これは高温高压状態の水により、ニオブが還元されたことによる色の变化だと考えられる。反応溶液をろ過した後の溶液を Fig 3.2 に示す。HNbMoO<sub>6</sub> 自体の色の变化に加えて、溶液へもニオブイオンあるいはモリブデンイオンが溶出していることがわかった。また、モリブデンイオンの色は青であることから、モリブデンイオンの溶出が起きていることが予想された。

次に、高温高压水中安定性試験後の溶液の ICP-AES の測定結果より、300°C におけるモリブデンイオンの溶出量は全体の 4.7% であることがわかった。本研究で用いた金属種の溶解度について Table 3.1 に示す。ニオブはアルカリ以外の溶液に対し、不溶であるが、モリブデンは水に難溶となっている。このことからモリブデンのイオンとして溶出しやすいことが示唆された。前述した、既往論文においても、またモリブデンイオン自身が反応を触媒する可能性も考えた上で、3% 程度の溶出までが許容範囲であると定めている[24]。本研究におけるモリブデンの溶出量は前述の論文の基準においても許容範囲外であることがわかる。また、モリブデンイオンの溶出に伴い、ニオブが他の元素と化合物を再構成していることも考えられ、層構造および結晶構造の変化が示唆された。

続いて、反応後の触媒をろ過し、120°C の乾燥機で乾かしたものの XRD データを Fig. 3.3 に示す。Fresh 状態の HNbMoO<sub>6</sub> と比較すると、たとえ 1 分間の反応時間であっても結晶構造に変化が見られることがわかった。層構造の存在を示す、10° 付近の(001)ピークも、反応時間の増加に伴ってピークの減衰、消滅が確認された。層構造の消滅を確認した。また、25° 付近の HNbMoO<sub>6</sub> の面に存在するピークも、1min を越えた時点で低角側にシフトしてしまっており、このことから層状固体酸触媒としての HNbMoO<sub>6</sub> は壊れてしまっていることが予想される。また、新たな NbMo 酸化

物が 20° 付近のピークに存在することが示唆された。反応後溶液をろ過し乾燥した後の  $\text{HNbMoO}_6$  の写真を Fig. 3.4, 3.5, 3.6 に示す。 $\text{HNbMoO}_6$  自体がもともと持っていた黄色は反応時間を経るに伴い、青緑のような色に変化している。これも Mo イオンの溶出や高温高压水中での触媒の還元によるものであると考えられる。

反応後の触媒の SEM 写真を Fig. 3.5 に示す。反応前の Flesch 状態と反応後の触媒を比較してみると、そこまでの変化はみられないが、Flesch 状態である程度均一の粒子だったのに対し、時間変化に伴って大きく、不均一な粒子になっていることがわかる。この写真から物性の変化などを述べることはできないが、粒子の大きさという点では変化が見られた。

以上に述べたことをまとめると  $\text{HNbMoO}_6$  は、高温高压水中では化合物内のモリブデンがイオンとして溶け出してしまうことにより、層構造が消滅し、20° 新たに、ニオブモリブデン酸化物を形成していることがわかった。本研究では、層状化合物を層のまま利用し、その特性を観察することを考えているため、 $\text{HNbMoO}_6$  は高温高压水中での反応に対して不適切であることがわかった。

### 3.3.2 $\text{HTaWO}_6$ の安定性

$\text{HNbMoO}_6$  と同じく、300°Cにおける触媒の安定性を検討した。 $\text{HTaWO}_6$  の安定性評価の時間依存性を Fig. 3.9 に示す。この結果から Flesch と比較して高温高压水中においた  $\text{HTaWO}_6$  の結晶構造にはほとんど変化がみられないことがわかった。また、20° 付近に存在するピークなど総合的にみて、ピーク強度が強くなっていることから高温高压水に長時間さらすことにより結晶性が向上していることが示唆された。反応後の溶液を ICP で測定した結果、タンタルイオン、タングステンイオンともに溶液中にはわずかししか検出されなかった。次に、Flesch の  $\text{HTaWO}_6$  及び安定性評価実験後の  $\text{HTaWO}_6$  の SEM 像 Fig. 3.10, 3.11 に示す。SEM 像からはあまり議論できるような結果を得ることはできなかった。

以上のことから  $\text{HTaWO}_6$  が高温高压水中でも安定性を保つことができる触媒であることを確認した。以後、層触媒として  $\text{HTaWO}_6$  を用いることとした。

### 3.4 本章のまとめ

高温高压水中の層状固体酸触媒の安定性評価として高温高压水中での安定性評価、反応活性の変化、及び触媒のキャラクタリゼーションを行った結果以下のことがわかった。

$\text{HNbMoO}_6$ の高温高压水中で安定性評価を行った。触媒中のモリブデンイオンの溶出が多く確認されたため、高温高压水中での利用に関しては不適であると判断した。

$\text{HTaWO}_6$ の高温高压水中での安定性評価を行った。触媒からはイオンの溶出が確認されず、また XRD データからも構造変化が確認されなかったため、高温高压水中においても安定な触媒であると判断した。以上を踏まえ、次章からは主に  $\text{HTaWO}_6$ を用いて実験を行っていく。

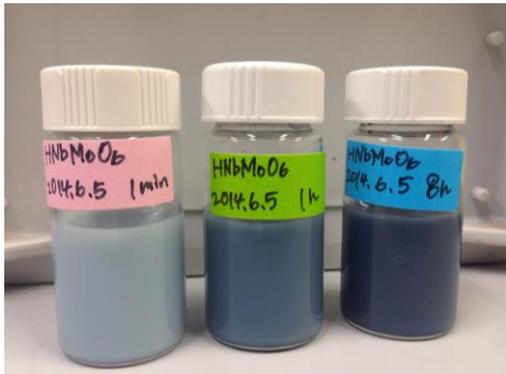


Fig.3.1 反応後の溶液(触媒含有時)

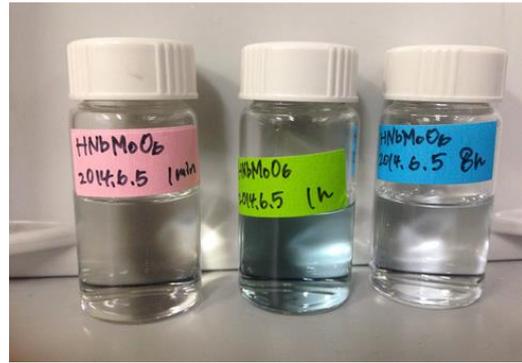


Fig. 3.2 反応後の溶液(ろ過後)

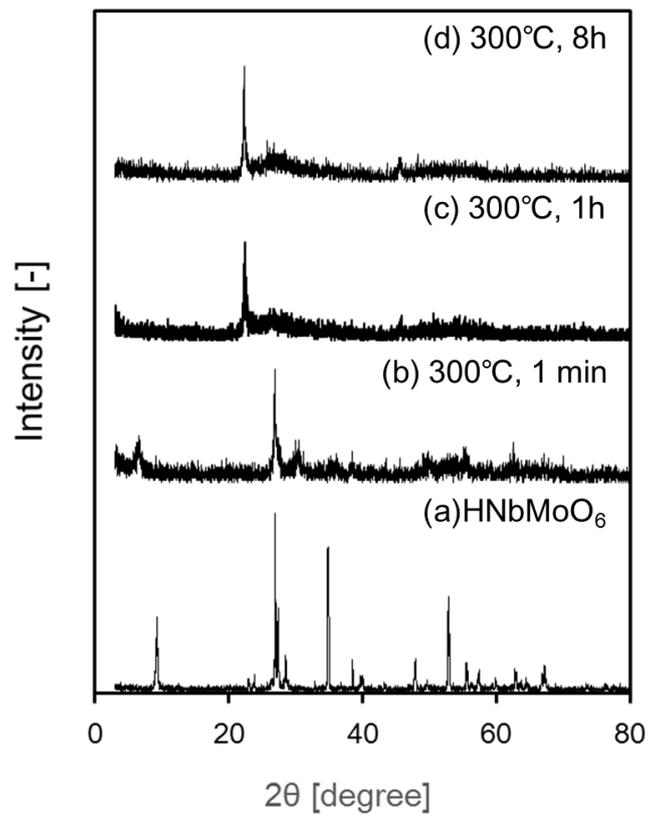


Fig.3.3 HNbMoO<sub>6</sub>の高温高圧水反応後のXRDデータ



Fig.3.4 未使用の HNbMoO<sub>6</sub>



Fig 3.5 高温高压水中に 1h 置いた HNbMoO<sub>6</sub>

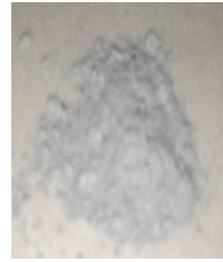


Fig 3.6 高温高压水中に 8h 置いた HNbMoO<sub>6</sub>

Table. 3.1 金属酸化物の溶解度<sup>1)</sup>

物質	溶解度
MoO <sub>3</sub> (VI)	難溶 ( 酸・NH <sub>3</sub> ,水 )
WO <sub>3</sub> (VI)	不溶 ( アルカリに可溶 )
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (V)	不溶 ( HFに可溶 )
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (V)	不溶 ( HF,アルカリに可溶、酸に可溶 )

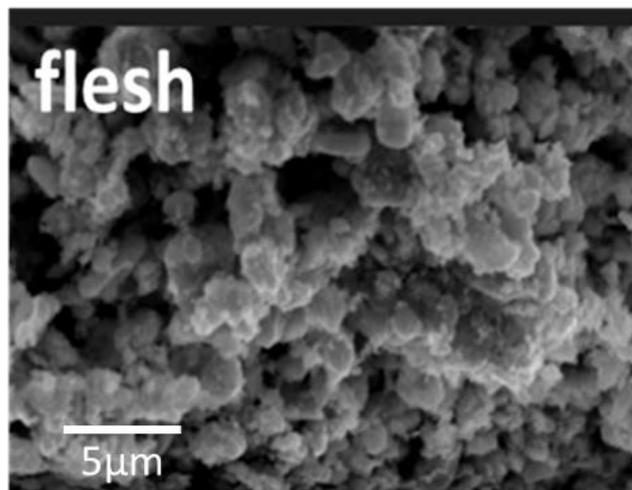


Fig.3.7 未使用の HNbMoO<sub>6</sub>

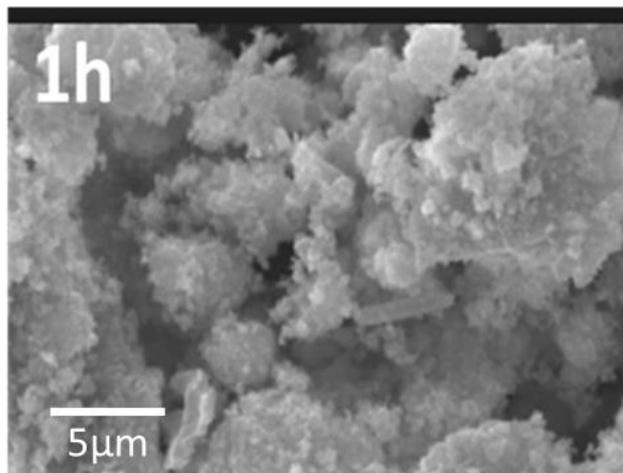


Fig. 3.8 使用後の HNbMoO<sub>6</sub> (300°C、8.56 MPa, 1 h)

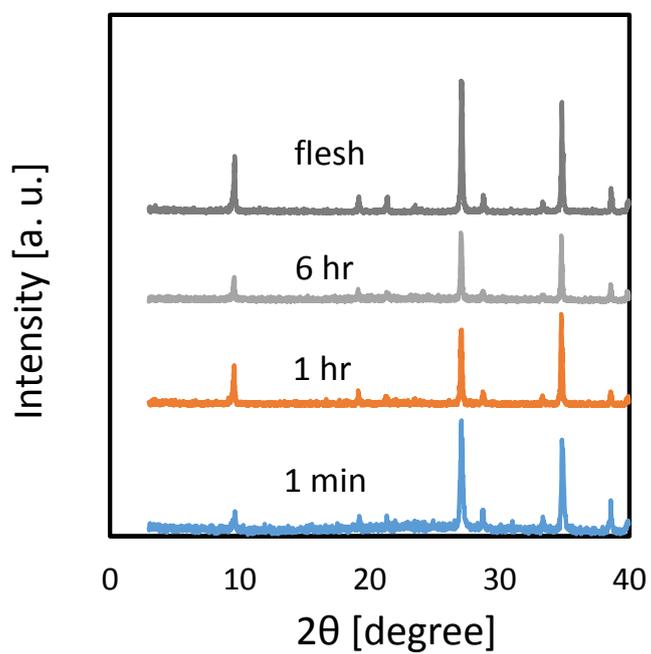


Fig. 3.9 HTaWO<sub>6</sub> の高温高压水中の安定性評価  
(300°C、8.56 MPa)

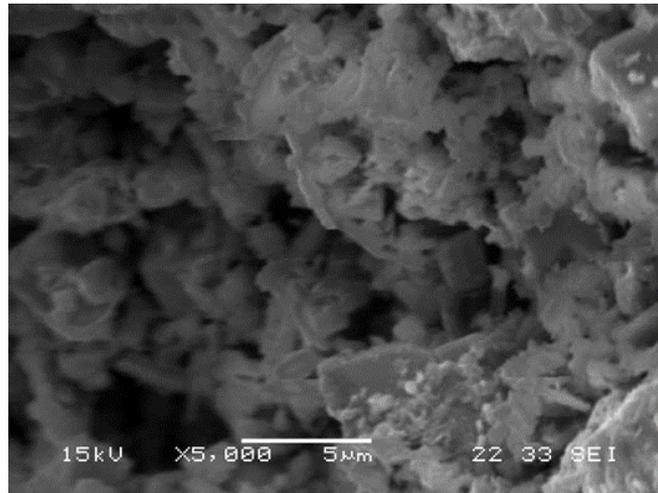


Fig. 3.10 Flesh の HTaWO<sub>6</sub> SEM 像

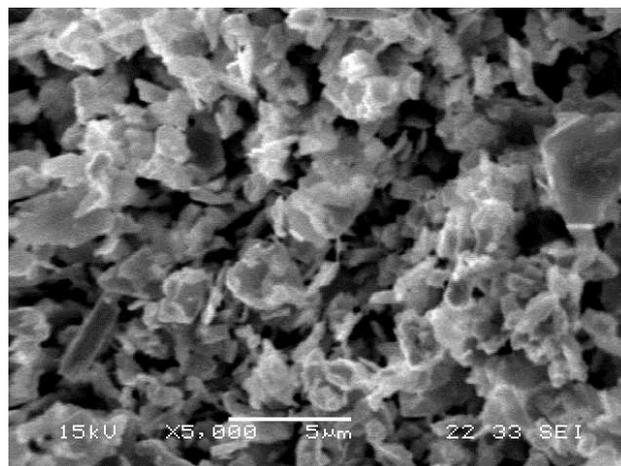


Fig.3.11 HTaWO<sub>6</sub>の高温高圧水中の安定性評価  
(300°C、8.56MPa)

## 第 4 章 高温高圧水中における層状固体酸触媒を用いたアルキル化反応

### 4.1 緒言

合成反応に多く利用される反応であるアルキル反応は主に酸触媒反応プロセスで進行する。HTaWO<sub>6</sub>と類似した層状構造を持つ HNbMoO<sub>6</sub>の既往報告ではベンジルアルコールとアニソールのフリーデルクラフツアルキル化の検討がされている[23]。

無触媒での高温高圧水中でのフェノールと *tert*-ブチルアルコールの Friedel-Crafts アルキル化反応に関しては既往の論文で結果が報告されている[32]。この論文で検討されている反応式を Fig4.1 に示す[32]。この反応では、phenol と *tert*-ブチルフェノールのアルキル化反応により、2-*tert*-buthyl phenol, 4-*tert*-buthyl phenol, 2,4-*di-tert*-buthyl phenol を生成する (Fig 4.2)。この際に、どの置換基に付加するかはその反応場によることが知られており、一般的には一置換のみが起こり、2置換体の 2,4-*di-tert*-buthyl phenol の生成はあまり起こらないと報告されている。

本研究では層状触媒の層間に反応物がインターカレートして反応が起こり、その限られた反応距離から生成物選択性など特異な性質をみるができないかという点と、既往文献との比較から、HTaWO<sub>6</sub>使用時と無触媒時の違いを検討するためにフェノールと *tert*-butyl alcohol のアルキル化をモデル反応に選定した (4.1)。

また、この反応は反応条件によって、限られた層間距離内で反応が起こると想定されるため置換基が触媒の酸点にどのようにつかによって反応生成物の選択性に違いが見られると考えられる。

### 4.2 実験方法

本章の実験は、回分式実験装置を用いて実験を行った。実験装置には水・反応基質・触媒を封入して反応起こした。また、既定の反応時間になり次第、冷却水で急速冷却し反応を終了させた。また、Phenol は高温になると分解されてしまうため[17]、反応温度の上限を 300°Cに設定した。

反応温度:	200, 250, 270, 300°C
反応圧力:	(それぞれの温度における飽和蒸気圧)
反応時間:	1h
触媒:	HTaWO <sub>6</sub>

### 4.3 結果と考察

まず、無触媒時の Phenol と *tert*-ブチルアルコールのアルキル化反応の結果を Fig 4.3 に示す。Phenol の転化率は 1 割程度であった。また、生成物は非常に少なく、生成物の分析は、フェノールの重合体など目的とする反応物以外のものが多数できることを確認した。次に、生成物の収率に関する結果を Fig 4.4 に示す。この結果から、置換基が 2 つ付く、2,4-di-*tert* buthyl phenol はまったく生成していなかった。2-*tert*-buthyl phenol、4-*tert*-buthyl phenol の生成に関しては 2, 4 体と比較すると多くできていることがわかったが、この結果から選択性は見つけられなかった。

HTaWO<sub>6</sub> 存在時の Phenol と *tert*-ブチルアルコールのアルキル化反応の結果を Fig4.5 示す。この結果から Phenol の転化率は高温になるに伴い若干上昇するものの、概ね 1 割程度であり、無触媒時と比較すると若干反応が起りやすくなっていることが示唆された。より細かく見た結果を Fig 4.5 に示す。どの収率も高くなく、その結果に規則性や選択性も見つけることができなかった。後述するが、XRD の結果からは層内に反応物が入っているような結果が得られたが、収率の結果からは、層内で反応というよりは、層状化合物そのものの表面での反応により触媒効果が見られるようになったと見るが妥当であると考えられる。

Phenol を常温常圧条件で攪拌させた後の触媒の XRD を Fig4.7 に示す。このデータから、ほとんどにも HTaWO<sub>6</sub> の構造に違いがみられないことが分かった。常温常圧下で Phenol や *tert*-ブチルアルコールが存在していても金属酸化物に対し、何か影響することはないと考えられる。次に、層の存在を示す(002)ピークにフォーカスした XRD データを Fig4.8 に示す。水以外のものがインターカレートした場合、どの系においても(002)ピークのシフトがみられないことから、Phenol または *tert*-ブチルアルコールは層間にインターカレートしていないことが確認された。これは、HTaWO<sub>6</sub> の

既往の研究でも同じ傾向がみられており[33]、層間へのインターカレートは常温常圧においては難しいことを示している。

次に、高温高压水中でのアルキル化反応時で用いた HTaWO<sub>6</sub> の XRD データを Fig4.9 に示す。低角側の(002)ピークが低角側にシフトしていることが確認された。低角側のピークにフォーカスした XRD データを Fig 4.10 に示す。また、20° 付近のピーク強度があきらかに強くなっていることがわかる。このことから、Phenol 及び、*tert*-ブチルアルコール存在下において反応基質あるいは反応生成物が触媒の結晶構造に影響を及ぼしていることが示唆された。上記に示した常温常圧時のデータと全く異なる結果である。これは、有機物が溶けやすい反応場であること、常温常圧に比べ、Phenol、*tert*-ブチルアルコールの電離が多く起こり、電荷が多様であることや、高温高压であるため常温常圧の液体状態とは異なる形で存在したことが影響したと考えられる。上記のデータから、高温高压水という反応場であることが物質のインターカレートを促進することがわかった。またその要因はいくつか考えられるが影響を及ぼしたことが確認された。

#### 4.4 まとめ

本章では高温高压水中での Phenol と *tert*-butyl alcohol のアルキル化反応を行った。反応性という観点から見ると、HTaWO<sub>6</sub> の存在が反応を触媒するとは言い難い結果となった。また、副生成物として、多く Phenol の二量体が確認されていまい選択性の議論をすることはできなかった。

常温常圧時のデータと比較すると、高温高压状態では HTaWO<sub>6</sub> へのインターカレートが進むことが確認された。しかし、300°C 付近の高温状態では HTaWO<sub>6</sub> の結晶構造が変化してしまうことがわかった。これは 3 章で検討した高温高压水のみ安定性の結果を異なるものであり、反応系内に有機物が含まれることが、触媒の結晶構造の変化に影響を及ぼすことが確認された。また、これが触媒活性の低下と関連するのかはまだ不明であり、次章ではインターカレーションしやすい電荷を持つ物質を利用して実験を行う。

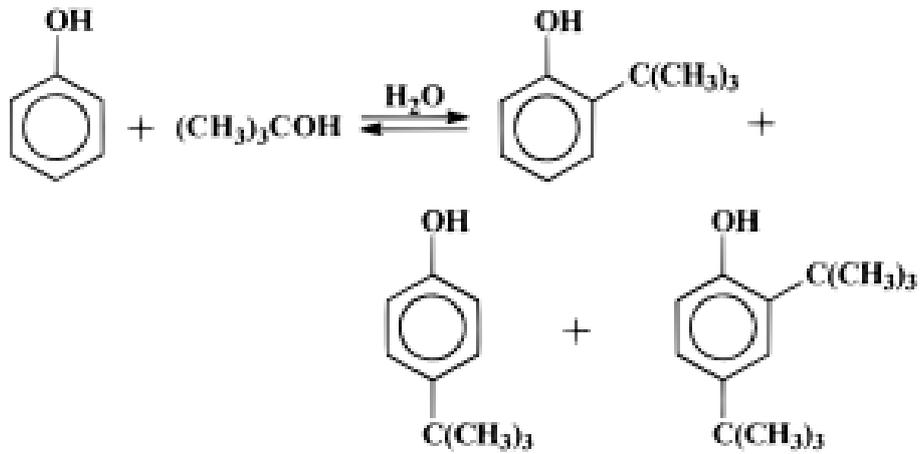


Fig. 4.1 phenolとtert-ブチルアルコールのアルキル化反応式[32]

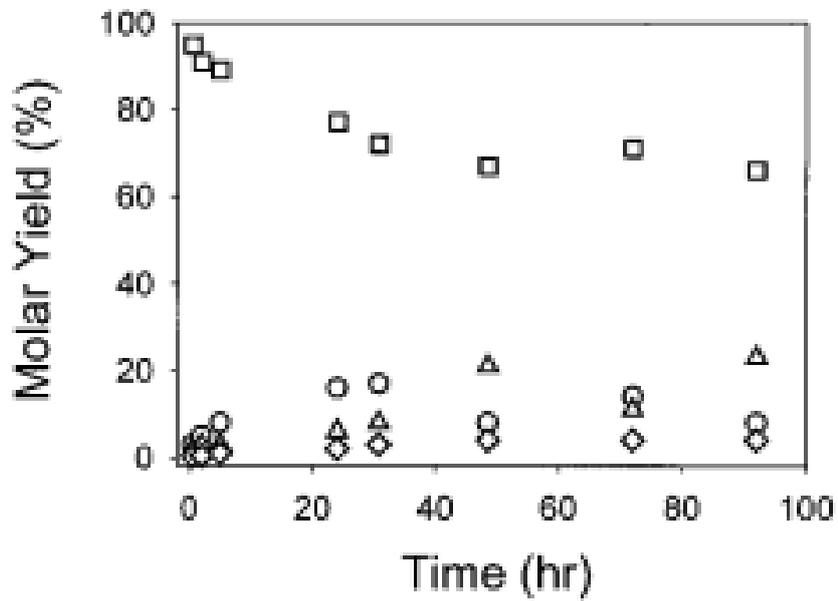


Fig 4.2 Mole fraction product yields as a function of time for the reaction of phenol with tert-butyl alcohol in water at 275°C

□:phenol, ○:2-tert-butylphenol, △:4-tert-butylphenol, ◇:2,4-di-tert-butylphenol

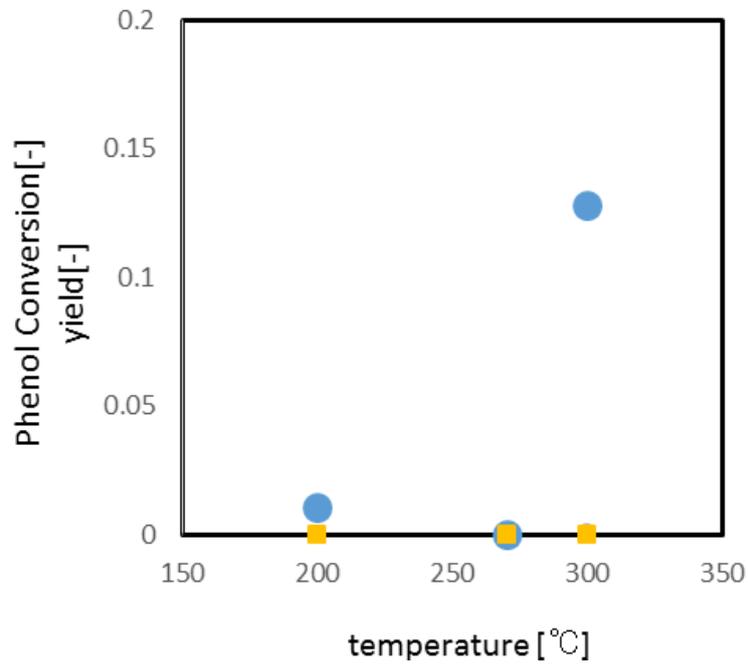


Fig. 4.3 アルキル化反応における Phenol の転化率(無触媒時)  
 (▲:Phenol、灰色●:2-tert-phenol 黄色●:4-tert phenol、オレンジ●:2,4-di-tert-phenol)

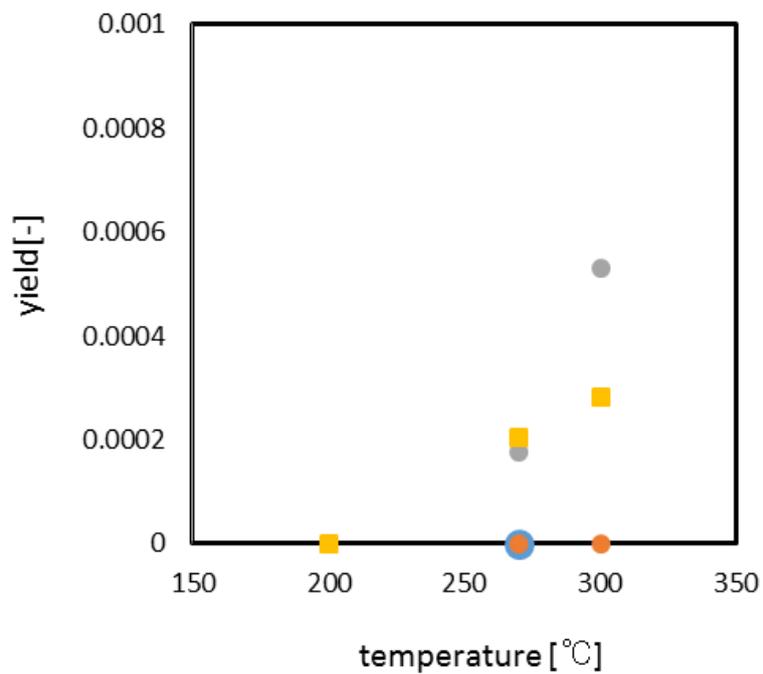


Fig. 4.4 アルキル化反応における Phenol の転化率(無触媒時)  
 (▲:Phenol、灰色●:2-tert-phenol 黄色●:4-tert phenol、オレンジ●:2,4-di-tert-phenol)

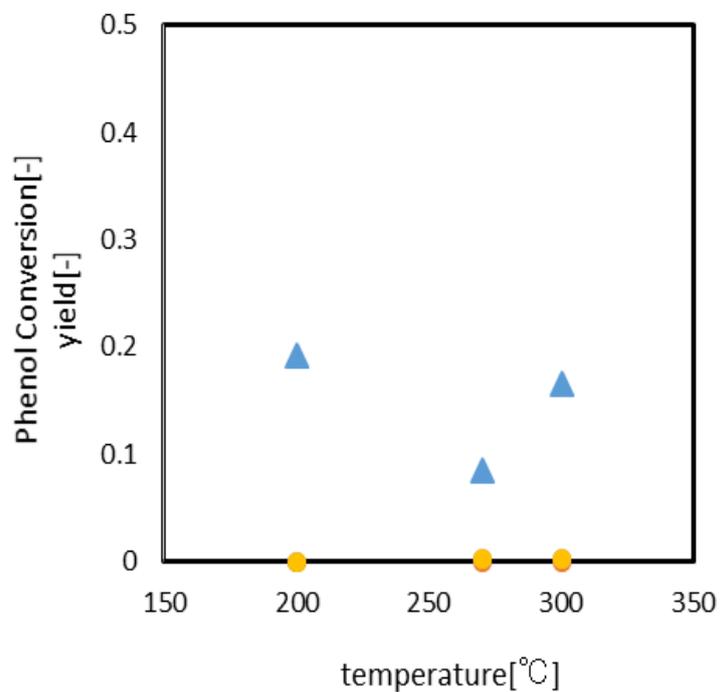


Fig 4.5 アルキル化反応におけるフェノール転化率と生成物収率( $\text{HTaWO}_6$  存在下)  
 (▲:Phenol、灰色●:2-tert-phenol 黄色●:4-tert phenol、オレンジ●:2,4-di-tert-phenol)

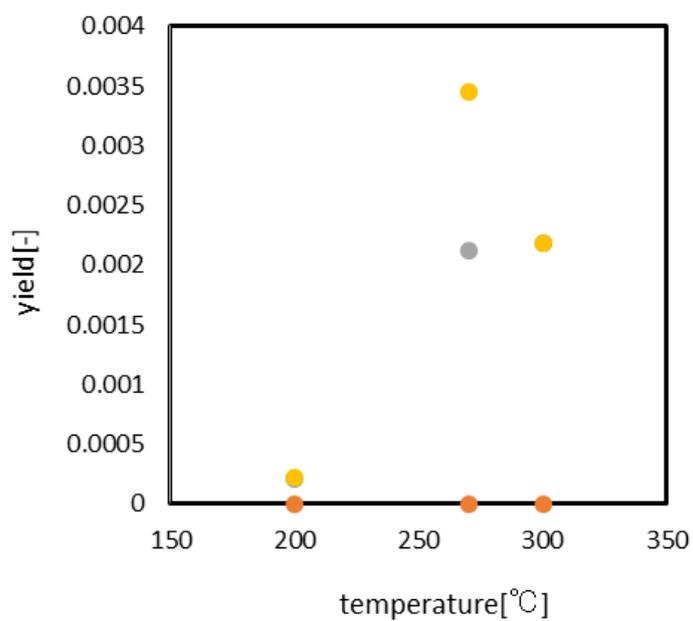


Fig 4.6 アルキル化反応におけるフェノール転化率と生成物収率( $\text{HTaWO}_6$  存在下)  
 (▲:Phenol、灰色●:2-tert-phenol 黄色●:4-tert phenol、オレンジ●:2,4-di-tert-phenol)

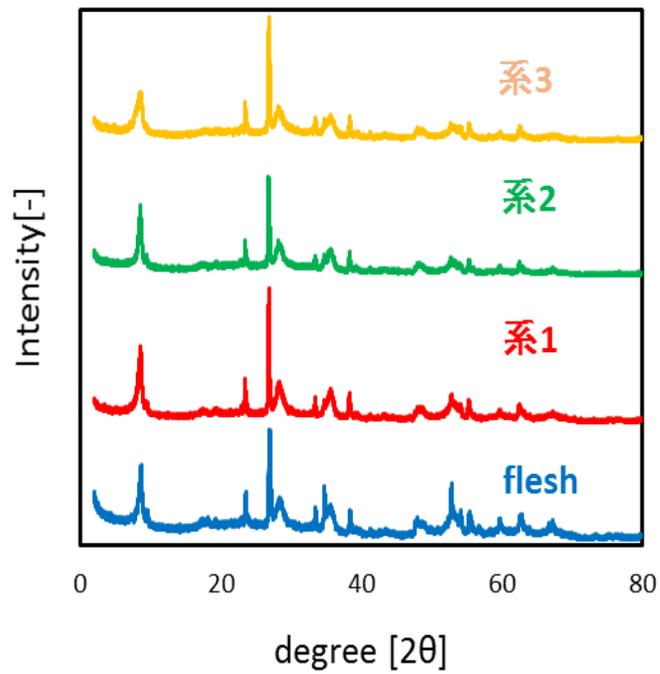


Fig. 4.7 Phenol中で攪拌した後の HTaWO<sub>6</sub> の XRD データの時間変化

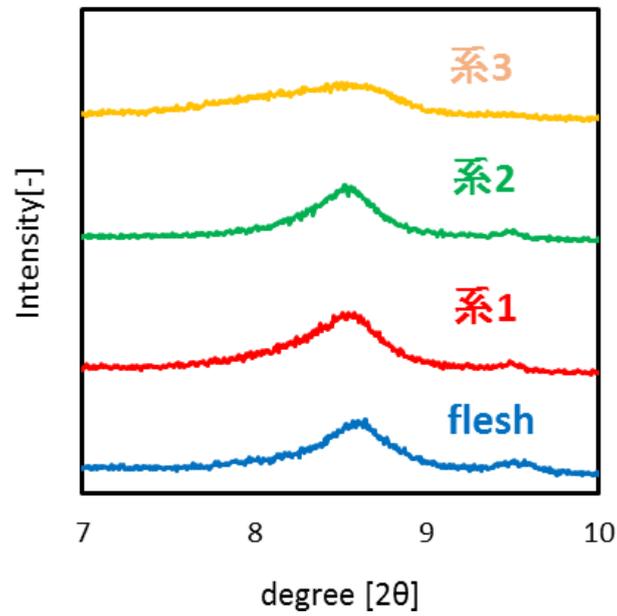


Fig. 4.8 Phenol 反応後の HTaWO<sub>6</sub> の XRD 結果(7° ~10° にフォーカス)

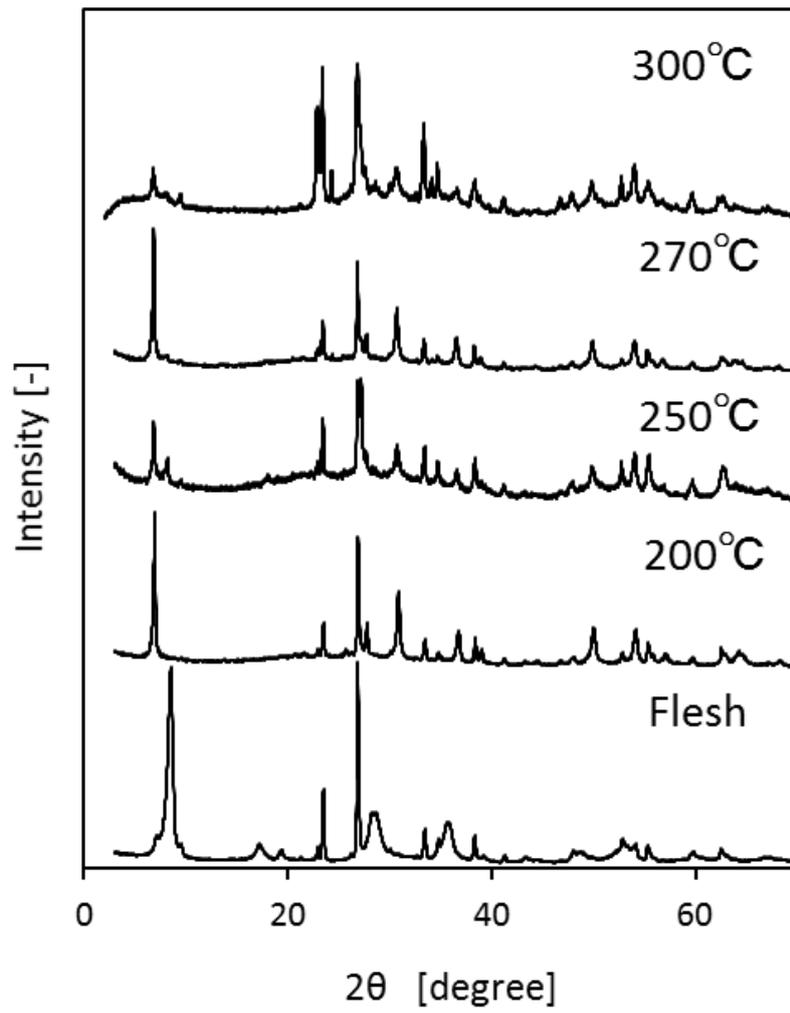


Fig 4.9 Phenolと tert-butyl alcohol によるアルキル化反応に用いた HTaWO<sub>6</sub> の XRD データ

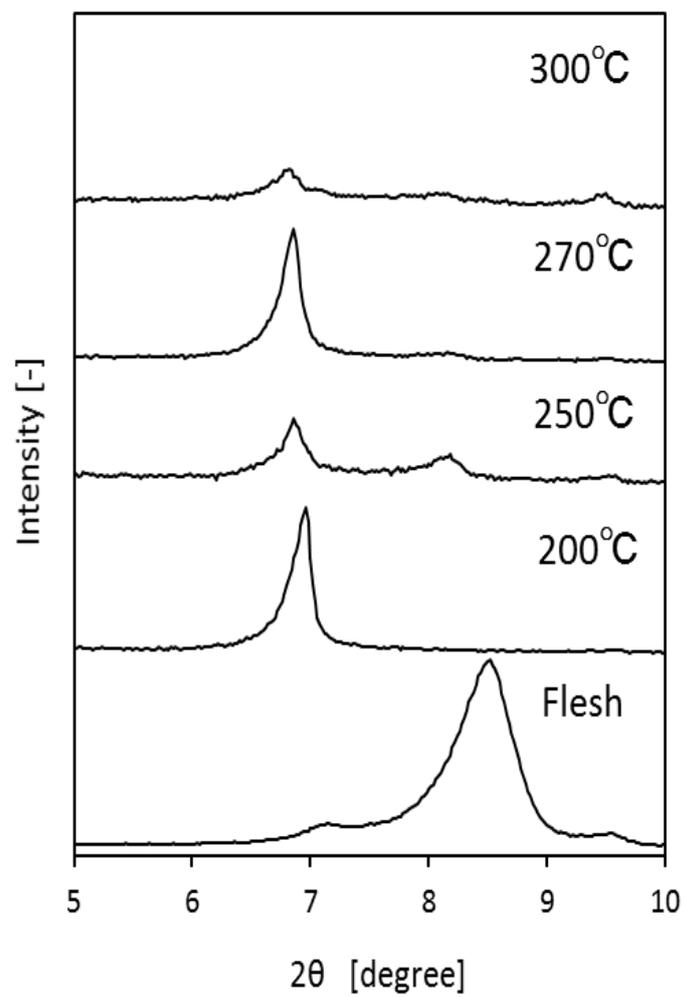


Fig 4.10 Phenolとtert-butyl alcoholによるアルキル化反応に用いたHTaWO<sub>6</sub>のXRDデータ  
(低角側にフォーカス)

## 第 5 章 高温高圧水を反応場とした層状固体酸触媒を用いたアミドの水和反応

### 5.1 緒言

前章では、Phenolと tert-butyl alcohol のアルキル化を検討したが、反応率が大変低いことがわかった。起因するのは層状固体酸触媒への電气的反発であると考えアミドの系の検討を行った。

分子径 pKa で比較を行うためにアセトアミド、ベンズアミド、N,N-ジメチルベンズアミドを用いて比較実験を行い層間距離や結晶構造の変化や反応速度などを検討した。アセトアミド、ベンズアミド、N,N-ジメチルベンズアミドを以下に示す。置換また、それぞれの加水分解反応式は以下の項にて示す。また、分子径の大きさは Fig5.1 に示すと通りの順である。

### 5.2 実験方法

本章の実験は、回分式実験装置を用いて実験を行った。実験装置には水・反応基質・触媒を封入して反応起こした。また、既定の反応時間になり次第、冷却水で急速冷却し反応を終了させた。

反応温度: 200, 250, 270, 300, 350°C

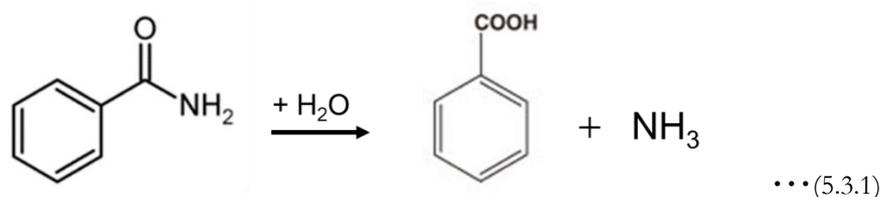
反応圧力: 8.67 MPa(飽和蒸気圧)

反応時間: 1 h

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 ベンズアミドの加水分解反応

本節では、ベンズアミドの加水分解反応を行い、触媒の影響について検討した。ベンズアミドは加水分解反応により、下記の式のように安息香酸とアンモニアに分解されることが既往の文献により報告されている[34](5.3.1)。



はじめに、無触媒時とHTaWO<sub>6</sub>存在時のベンズアミドの加水分解への温度依存性の検討の結果を Fig 5.2 に示す。すべて反応時間は1時間に統一している。350°C、1時間においてHTaWO<sub>6</sub>存在時にベンズアミドが完全に分解されていることがわかる。同じ時間の無触媒時はまだベンズアミドが0.2程度分解されずに残ったままである。また検討したすべての温度においてHTaWO<sub>6</sub>が存在したときのほうがベンズアミドの分解が早いことから、HTaWO<sub>6</sub>がベンズアミドの加水分解反応を促進していることがわかった。また、200°Cと250°Cの結果がほぼ変わらないことに関してであるが、再現性に問題があると考えられる。アミドは基本的に非常に安定な構造を持ち、より高温、より過酷環境下になればなるほど分解が進みやすいため、この結果に関しては再現性も含め検討が必要である。

次に、上記の反応で用いられたHTaWO<sub>6</sub>のXRDピークを Fig 5.3 に示す。200°Cで反応した後の触媒とFleshの触媒を比較してみると、層の存在を示す(002)ピークが低角側にシフトしていることがわかる。このことから反応物が層内にインターカレートしたことを確認した。また、Fleshに比べて反応後の触媒のほうのピークが強くなっていることがわかる。Fleshの触媒にはプロトンが入っていた。そこにベンズアミドあるいは安息香酸あるいはアンモニアインターカレートしていると考えられる。層間には多くの酸点が存在し、酸点の存在密度は触媒そのものが持つ電荷密度によって決まる。既往の文献より、TaWO<sub>6</sub>は11 Å<sup>2</sup>と比較的高い電荷密度を持つため層の間には多くの酸点があると考えられる。酸点とベンズアミドのインターカレートのイメージ図を Fig 5.4 に示す。この図に示すとおり、酸点が多いほど反応物がたてにインターカレートすることが以前から言われており、そのような要因もあいまってピーク強度が強く出たと考えられる[30]。また、4°C~10°CにフォーカスしたXRDデータを Fig 5.5 に示す。反応温度の上昇とともに、ピーク強度が低下しており、さらに350°Cでは層の存在を示す(002)ピークが消失していることがわかる。高温高圧下では層状構造を保つことが困難であることが示唆された。また、高温になるにつれ、ベンズアミドの分解に伴って

生成したアンモニアと  $\text{TaWO}_6$  が  $\text{NH}_4\text{TaWO}_6$  を生成する。また、XRD よりそのピークも検出された。

次に、 $200^\circ\text{C}$ におけるベンズアミドの加水分解の温度依存性を Fig 5.6 に示す。 $200^\circ\text{C}$ は比較的低温であるため反応はゆっくり進んでいるが時間とともにベンズアミドの分解が進んでいることがわかる。また上記に示した、ベンズアミドの加水分解反応の式の通り、ベンズアミドの分解に伴って同量程度の安息香酸も確認された。

反応後の  $\text{HTaWO}_6$  の TG-DTA データを Fig.5.7 に示す。層間に何か有機物がインターカレートして、ろ過後も層間に反応物が残っていることを仮定すると TG-DTA 装置で高温にしたとき、有機物の沸点で重量が減少すると考えた。アミドの加水分解反応の主要な反応物、生成物の沸点を Table 5.1 に示す。TG が大幅に減少しているのは  $110^\circ\text{C}$  付近であり、Table5.1 から酢酸の沸点が近いが、ベンズアミドの系において酢酸はあまり生成しないと考えられるためこの重量減少は層間に残っていた水の蒸発によるものだと考えられる。

層へのインターカレートにより層間距離は広がる。層間距離の拡張の温度依存性を Table5.2 に示す。また、この値は XRD の(002)ピーク位置を Bragg の式に代入して算出した。温度が上がればあがるほど層間へのインターカレートは進んだ。これは高温高圧水が高温になればなるほど拡散性が高くなることも起因するのではないかと考えられる。また Table5.2 に示したように、有機物のインターカレートにより  $350^\circ\text{C}$ において最大でおよそ  $4\text{ \AA}$ も層間距離が膨張していたことがわかった。

また、常温常圧時にベンズアミドの溶液中で  $\text{HTaWO}_6$  を攪拌したものの XRD を Fig5.8、また低角側にフォーカスしたものを Fig5.9 に示す。この 2 つのグラフから常温常圧においては層間へのインターカレートも起こらないことがわかった。この結果から、高温高圧水だからこそ、層間へのインターカレートが起こるということが示唆された。

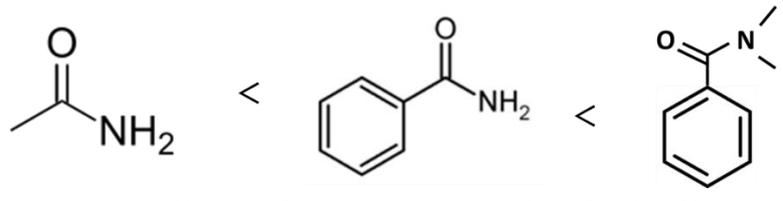


Fig 5.1 検討した各種アミドとその分子径の大きさ比較

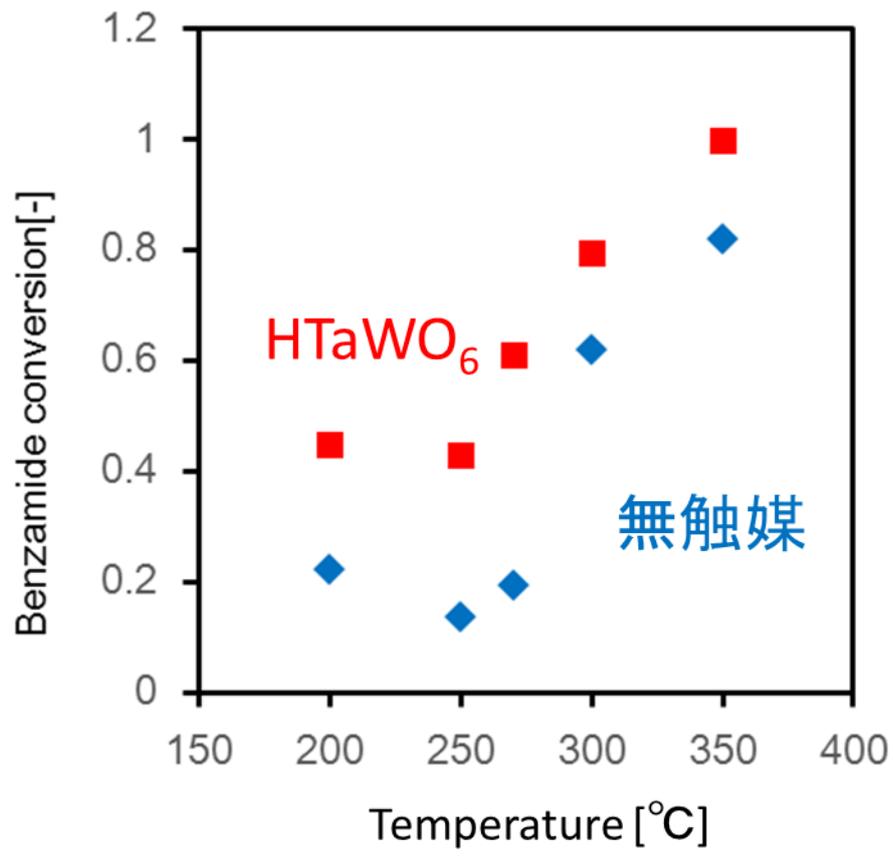


Fig 5.2 ベンズアミドの加水分解反応に対する触媒効果と温度依存性

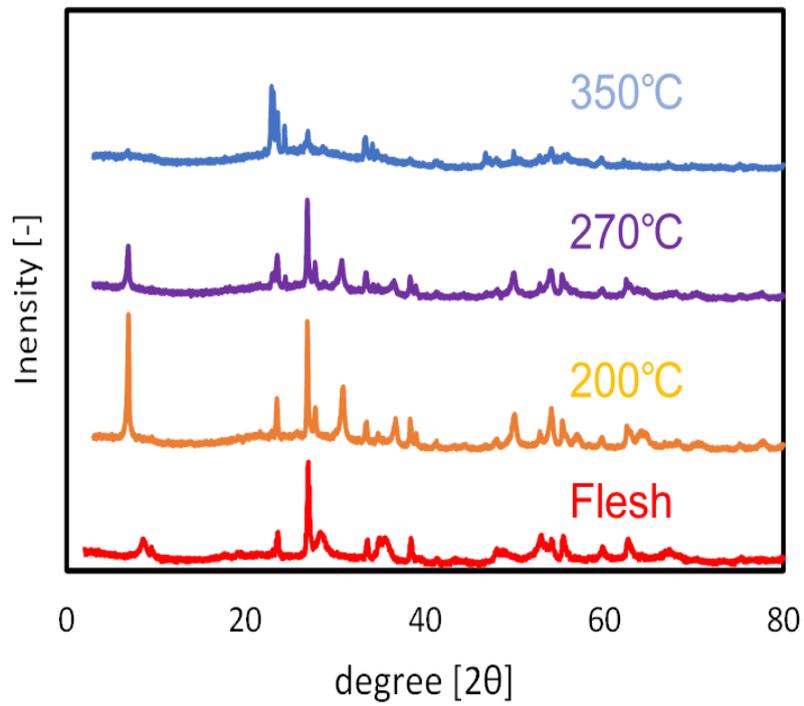


Fig 5.2 ベンズアミド加水分解反応後の HTaWO6 の XRD データ

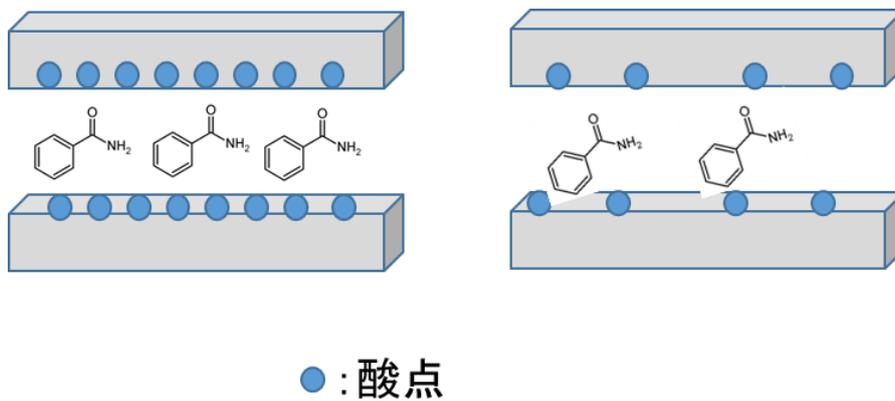


Fig 5.3 酸点とその密度が反応物インターカレートおよび  
整列に与える影響のイメージ図

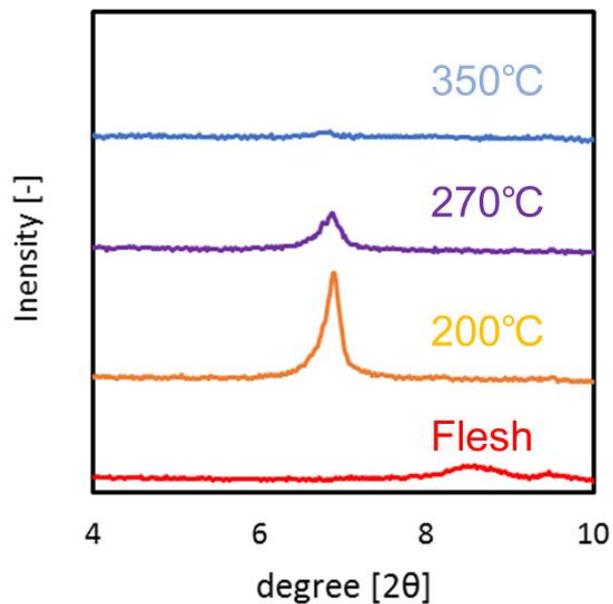


Fig 5.4 ベンズアミド加水分解反応後の HTaWO6 の XRD データ (低角側のフォーカス)

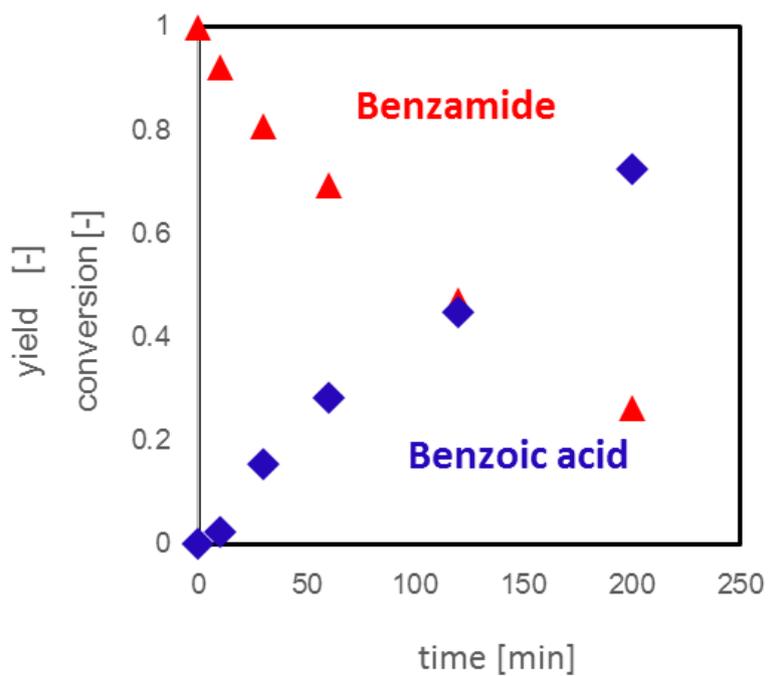


Fig 5.5 200°Cにおけるベンズアミドの加水分解の時間依存性

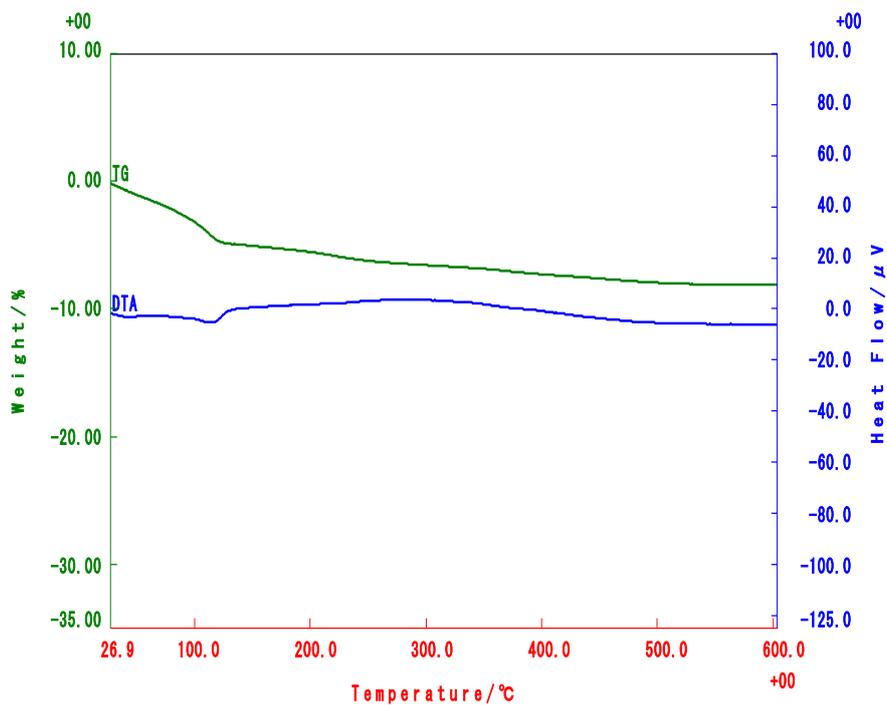


図 5.6 200°C ベンズアミド加水分解反応後のHTaWO<sub>6</sub> のTG-DTAデータ

Table. 5.1 ベンズアミド加水分解における主な反応・生成物質

物質名	沸点[°C]
ベンズアミド	249.2
安息香酸	288
アンモニア	-33
酢酸	118

Table 5.2 ベンズアミドの反応における HTaWO<sub>6</sub> の層間の広がり

系	expantion[ Å ]
200°C	3.335
270°C	4.358
350°C	4.36

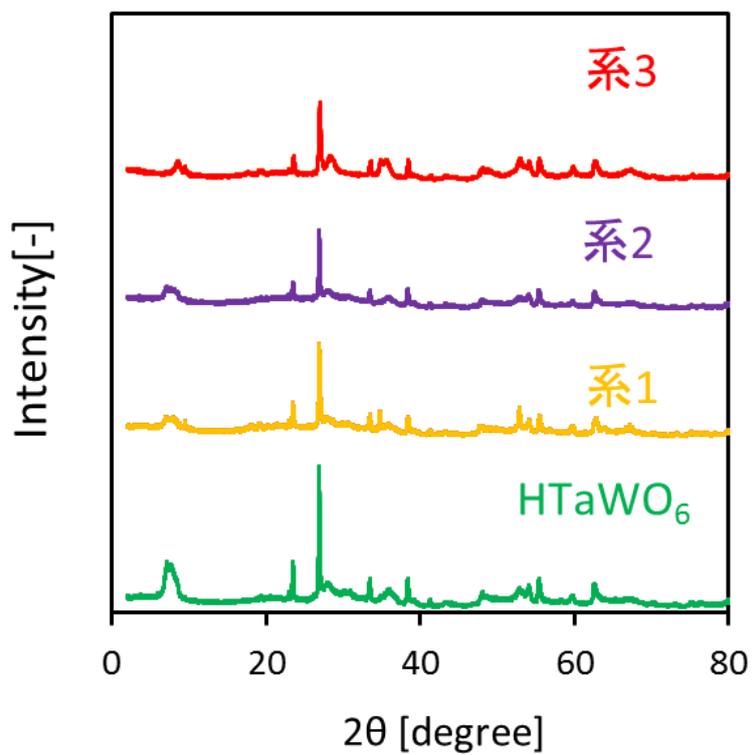


Fig 5.8 常温常圧時でのベンズアミド溶液中で攪拌後の HTaWO<sub>6</sub> の XRD データ

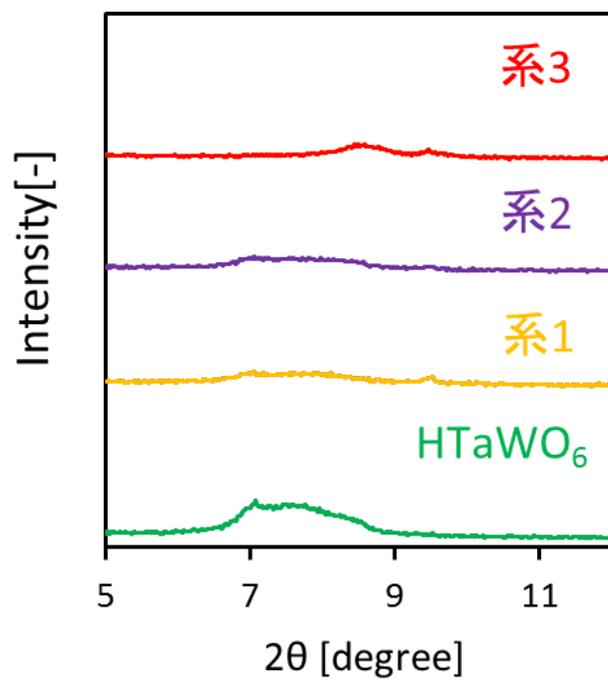
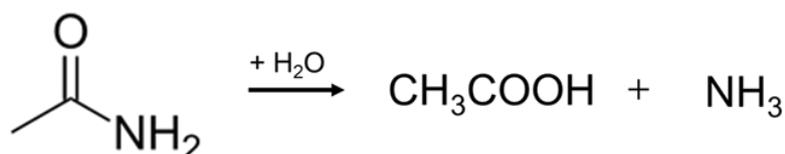


Fig 5.8 常温常圧時でのベンズアミド溶液中で攪拌後の HTaWO<sub>6</sub> の XRD データ  
(低角側にフォーカス)

### 5.3.2 アセトアミドの加水分解反応

反応物の分子径の大きさによる反応性の違いを検討するため、同じくアミド基を持つアセトアミドの加水分解をモデル反応のひとつとして行った。アセトアミドは最も単純な構造を持つアミドである。アセトアミドは上で述べたとおり、加水分解反応により酢酸とアンモニアに分解される[35]。



HTaWO<sub>6</sub> に常温常圧時にインターカレートするかどうかを確認するため、常温の 0.01M 汗とアミド水溶液に HTaWO<sub>6</sub> を入れ 1 時間攪拌する実験を行った。その結果の XRD を Fig5.3.2.1 に示す。層の存在を示す低角側に存在する(002)ピークがほとんど動いていないことから HTaWO<sub>6</sub> の層間へのインターカレートはされていないと考えられる。より低角側にフォーカスしたのも Fig 5.3.2.1 に示すが、こちらをみても層の変化は見られなかった。

次に HTaWO<sub>6</sub> による 0.01M のアセトアミド溶液の加水分解結果を Fig5.3.2.3 に示す。200℃、250℃、270℃、300℃、350℃において 30 分間 HTaWO<sub>6</sub> と共に反応させたところすべての温度において 30 分ですべてのアセトアミドが分解された。また加水分解は温度が高ければ高いほど早く進むことがわかった。これは熱により反応物が不安定な状態になり、分解しやすい状態になっていることが影響している。アセトアミドは最も単純な構造のアミドであり、安定性も高いが、高温高压条件においては非常に早く分解が進むことが分かった。また、アセトアミドは他のアミドと比較して分子径が小さく、層間へのインターカレートが容易に起こる可能性が示唆された。

次にアセトアミド加水分解反応後の HTaWO<sub>6</sub> を Fig5.3.2.4、5.3.2.5 に示す。ほとんどすべての低角側(002)ピークがふたまた、あるいは三股になっていることがわかる。この結果はアセトアミドのみでしかえられていない。アセトアミドは電荷の反発から層間へのインターカレートがしにくいことが

既往の研究で報告されており[33]、そのことが高温高圧水中でも影響してのではないかと考えられる。

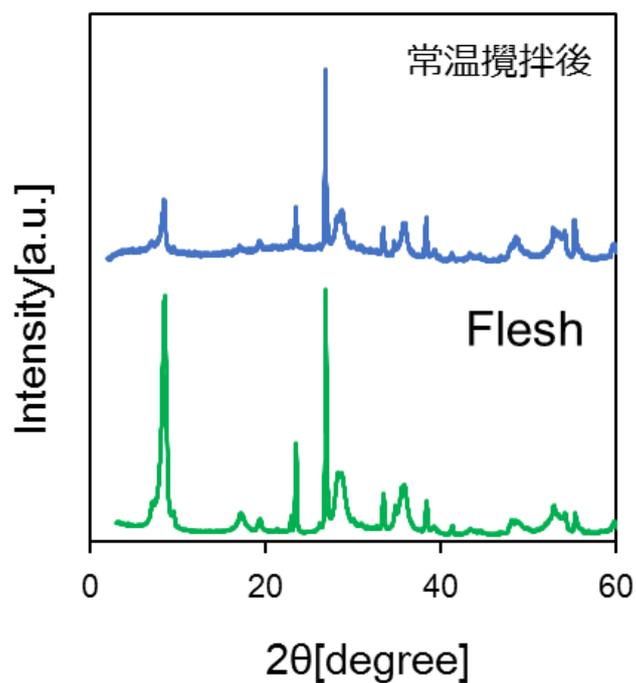


Fig 5.3.2.1 常温常圧条件での  $\text{HTaWO}_6$  へのインターカレートの有無  
(0.01 M アセトアミド溶液、1h)

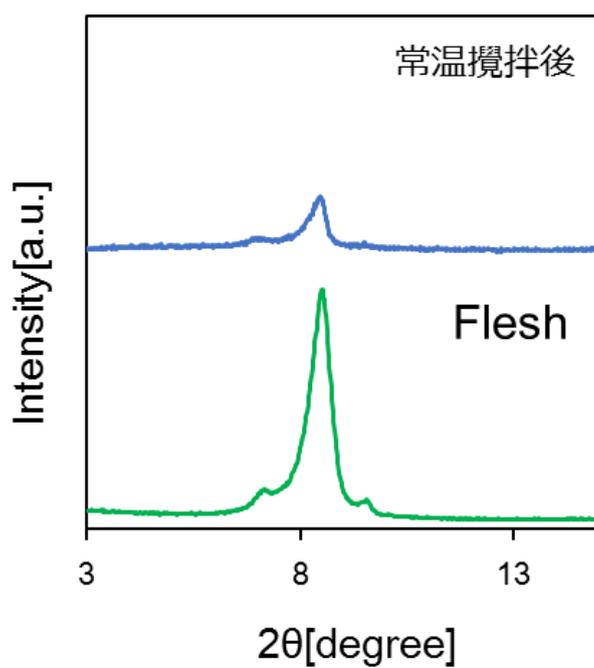


Fig 5.3.2.2 常温常圧条件での  $\text{HTaWO}_6$  へのインターカレートの有無  
(0.01 M アセトアミド溶液、1h)

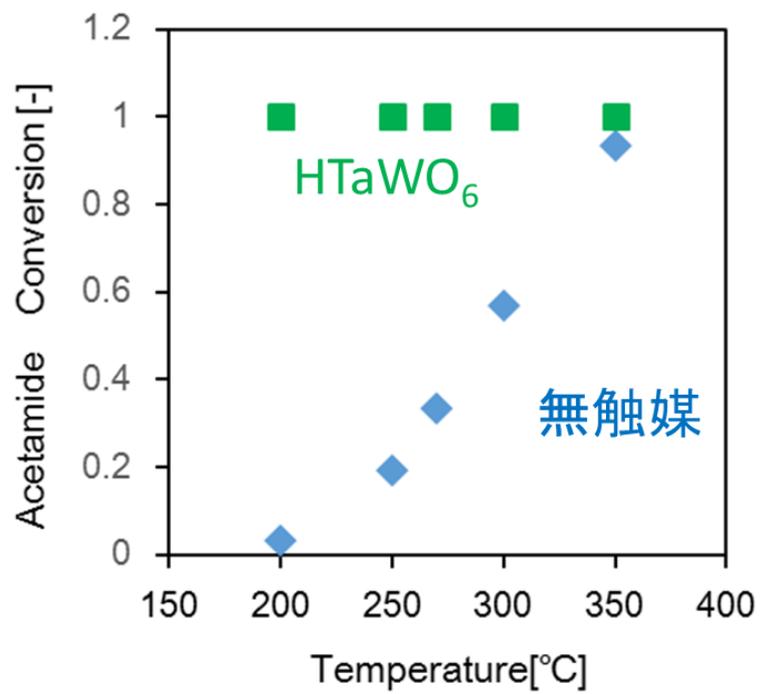


Fig 5.3.2.3 アセトアミドの加水分解結果の温度依存性

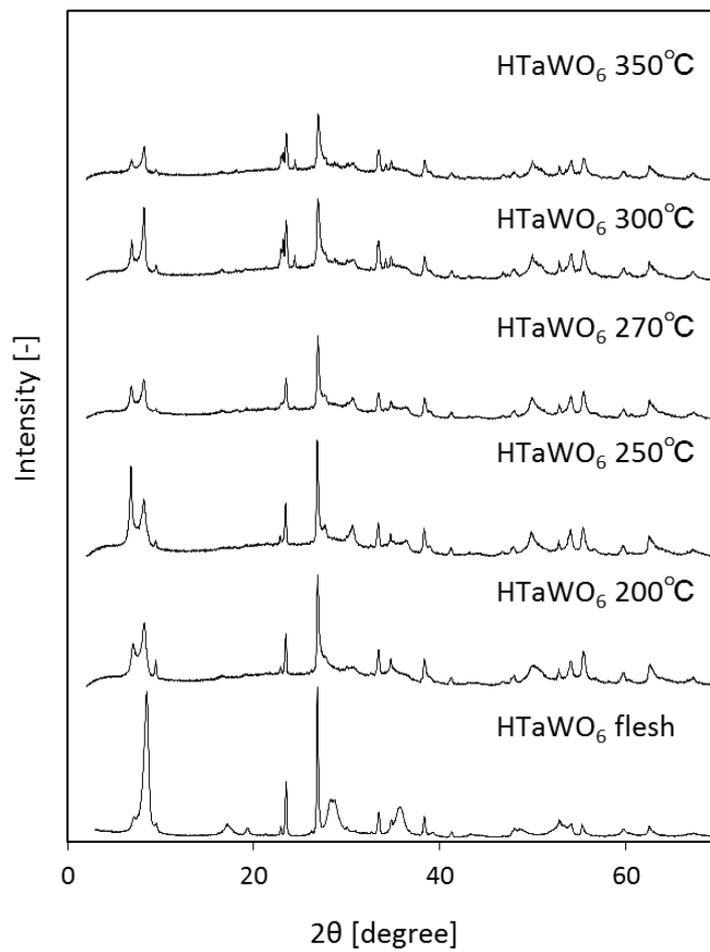


Fig 5.3.2.4 アセトアミド加水分解反応後の HTaWO<sub>6</sub> の XRD データ

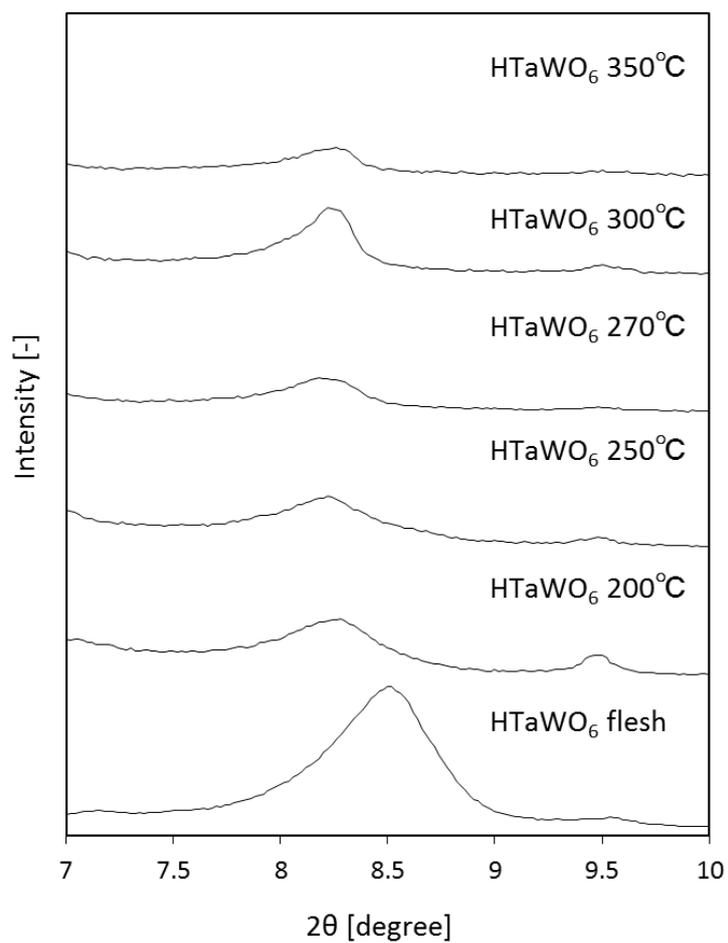
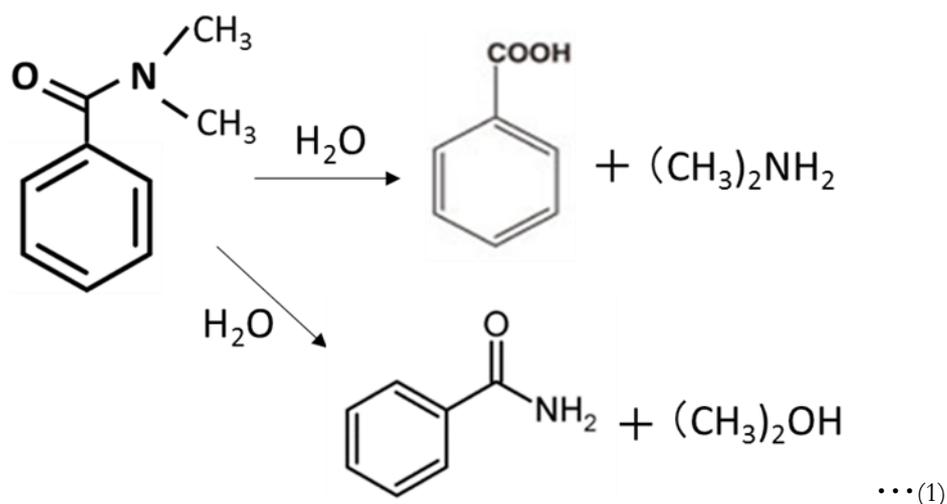


Fig 5.3.2.5 アセトアミド加水分解反応後の HTaWO<sub>6</sub> の XRD データ  
(低角側のピークにフォーカス)

### 5.3.3 N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解反応

本節では、N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解について述べる。N,N-ジメチルベンズアミドの一般的な反応式を(1)に示す。N,N-ジメチルベンズアミドは加水分解により、安息香酸とアンモニアに分解される[36]。



はじめに無触媒時の N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解反応(反応時間:1h)の結果を Fig5.3.3.1 に示す。N,N-ジメチルベンズアミドは高温高压水中でまず、安息香酸、ベンズアミドとアンモニアに分解される。350°Cで N,N-ジメチルベンズアミドと、その中間生成物のベンズアミドがほぼすべて分解された。

次に、HTaWO<sub>6</sub> 存在時の N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解反応(反応時間:1 h)の結果を Fig 5.3.3.2 に示す。この系では、300°Cの反応時にほぼすべての N,N-ジメチルベンズアミドが分解されている。また、相対的に無触媒系と比較すると反応が早く進んでいることが確認された。また、Fig 5.3.3.3 に示すように、この系の特徴的としてはベンズアミドがほぼ生成しないという点が挙げられる。ベンズアミドが生成しないため、触媒ありの反応系では多くのメチルアミンが検出された。また触媒を利用し、N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解反応を用いて行った場合、もともと白色だった HTaWO<sub>6</sub> が青に変色していた(Fig 5.3.3.4)。HTaWO<sub>6</sub> の出発物質である WO<sub>3</sub> はもともと還元発色型の金属であることが知られている。WO<sub>3</sub> は酸素の 6 配位による立方晶であり、この結晶格子

中にプロトンやアルカリ金属イオンなどが侵入すると立方格子の中心位置に収まり  $MxWO_3$  で表すことができる組成となる。タングステン格子中ではプロトンやアルカリ金属イオンの侵入により電荷補償が生じるため、タングステンの一部の原子価数が  $6+$  から  $5+$  へと変化する。おそらく反応生成物の安息香酸あるいは酢酸がタングステンの還元に寄与し、白色だった  $HTaWO_6$  が青色に変化したと考えられる。反応後の触媒をろ過し、乾燥機に入れるとすぐに白色に戻ったこと(酸化されたこと)からも反応物が還元されたことによる変色であることが示唆される。

また、5.3.1, 5.3.2 で述べたアミドの反応系ではこのような現象は見られておらず、N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解によって生じたメチルアミンが触媒中のタングステンに対する還元効果を示したと考えられる。次に N,N-ジメチルベンズアミドの反応で用いた  $HTaWO_6$  の XRD データを Fig5.3.3.5 に示す。温度変化に伴い、大きく結晶構造が変化していることがわかる。特に層の存在を示す(002)ピークは高温になればなるほどピーク強度が小さくなっている。低角側の(002)ピークにフォーカスしたものを Fig 5.3.3.6 に示す。ここからも、反応温度上昇に伴い(002)ピークの強度はやはり弱くなる。このことから、 $HTaWO_6$  の層構造がつぶれた、あるいは膨潤により層が無くなってことが示唆された。第2章で述べたように、高温高压水単体であれば高温条件においても  $HTaWO_6$  の構造は保持されることがわかっており、層の消滅には反応基質が大きく影響を及ぼしていると考えられる。また、加水分解が進みやすい高温条件において層の消滅が起こっていることから、反応に用いた N,N-ジメチルベンアミドではなく、加水分解により生成した安息香酸やアンモニア、メチルアミンなどにより影響が大きいと考えられる。

## 5.4 まとめ

本章では、層状固体酸触媒を用いた各種アミドの加水分解反応を検討した。ベンズアミドと N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解反応において反応が触媒によって促進されたことが確認されたが、反応の進行に伴ってできるカチオン系の生成物が、 $HTaWO_6$  の層間のマイナス雰囲気と電気的に反応してしまい、層を壊していることが示された。この結果から反応性や層としての寿命など多くの問題点を明らかにした。

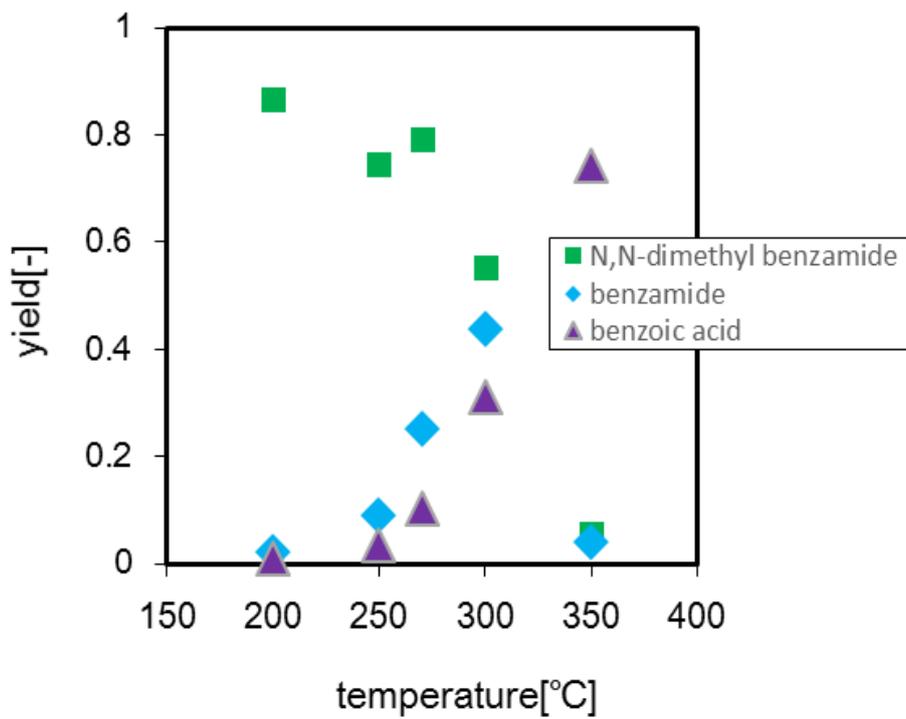
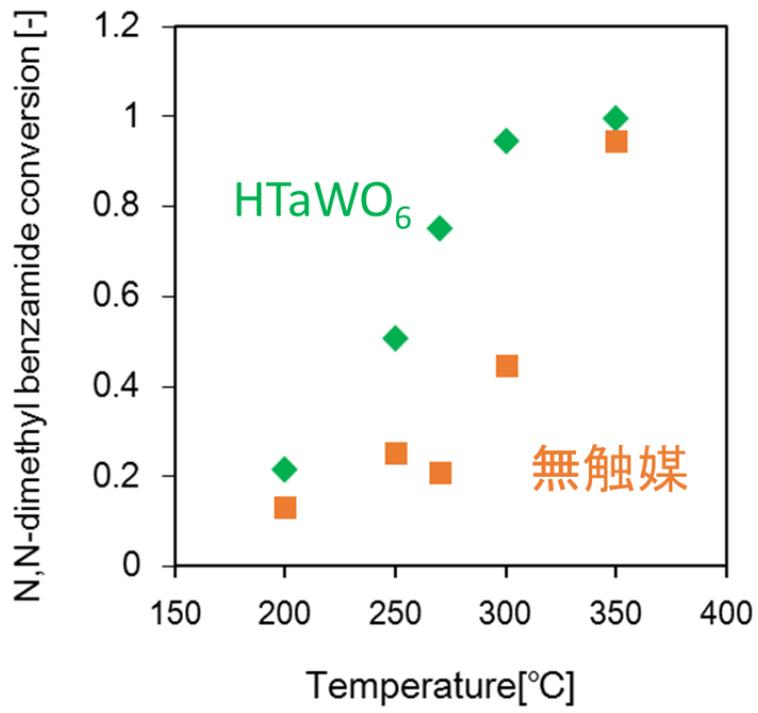


Fig.5.3.3.1 無触媒時の *N,N*-ジメチルベンズアミドの加水分解反応

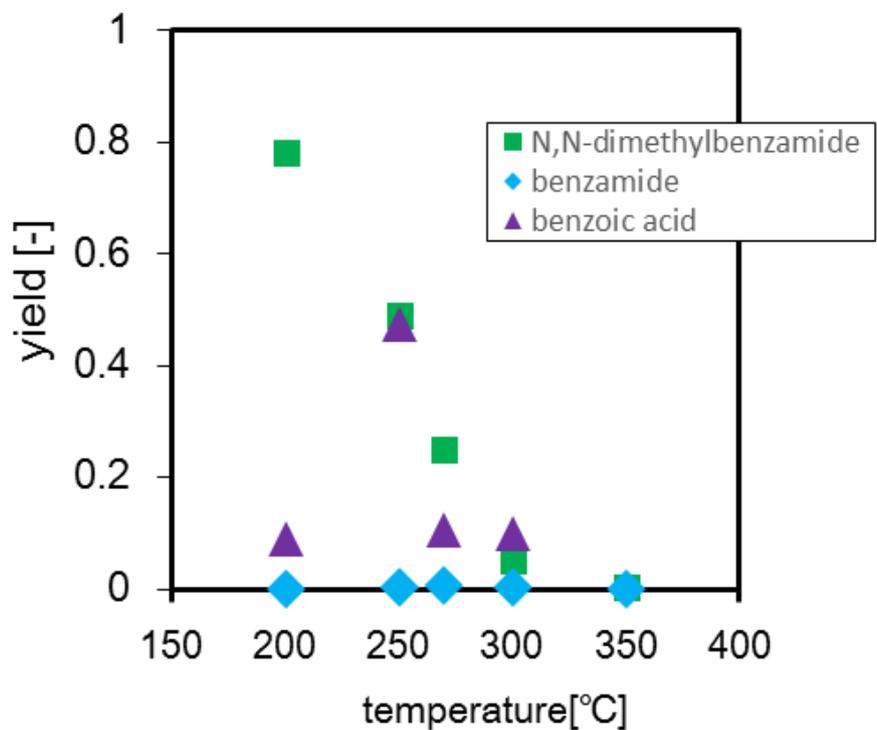


Fig.5.3.3.2 HTaWO<sub>6</sub>を用いた *N,N*-ジメチルベンズアミドの加水分解反応

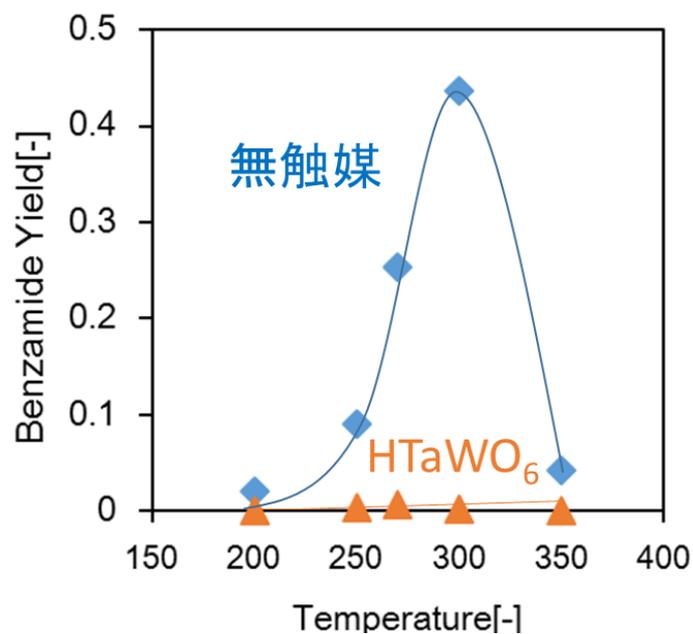


Fig. 5.3.3.3 ベンズアミド収率と触媒の関係

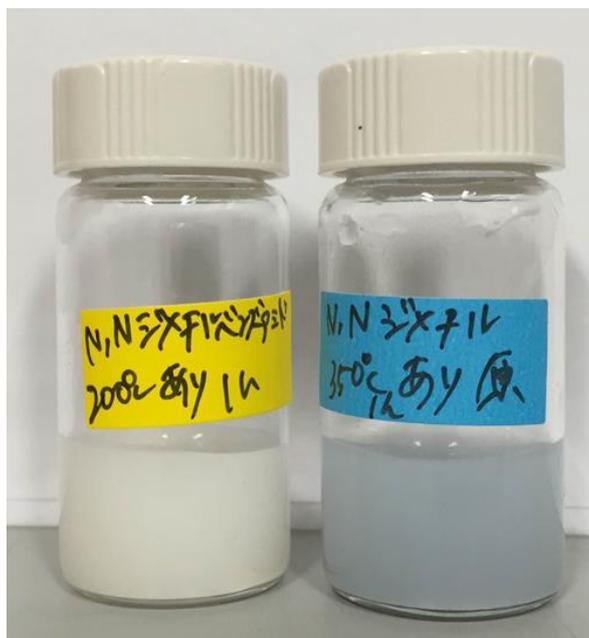


Fig. 5.3.3.4 N,N-ジメチルベンズアミド加水分解後の反応溶液

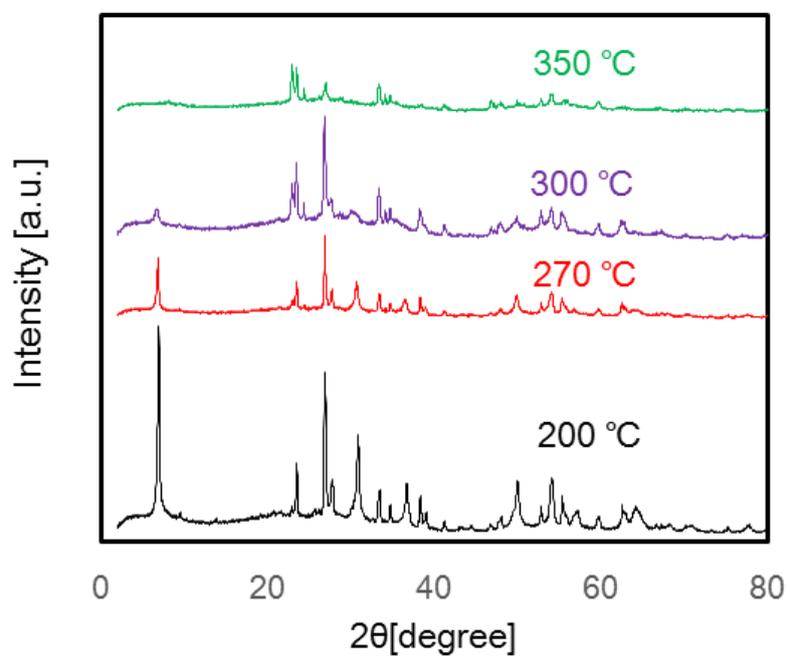


Fig 5.3.3.5 N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解に用いた HTaWO<sub>6</sub> の XRD ピーク

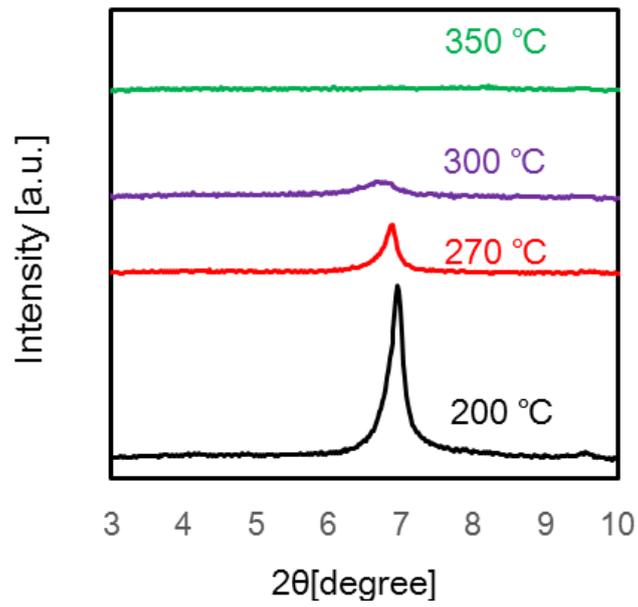


Fig 5.3.3.6 N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解に用いた HTaWO<sub>6</sub> の XRD ピーク  
(低角側にフォーカス)

### 5.3.4 各種アミドの反応まとめ

本節ではこれまで述べてきた HTaWO<sub>6</sub> を用いたアセトアミド、ベンズアミド、N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解反応結果を反応速度及び活性化エネルギーから考察する。

それぞれの温度での加水分解の擬一次速度定数を以下の式(1)より算出した。得られた値から、アレニウスプロットを作成することで、活性化エネルギーを求めた。アレニウスプロットを Fig. 5.3.4.1 に示す。ただし、アセトアミドは 30 分の反応時間において、すべての温度で分解が終わっていたため活性化エネルギーは求められていない。

ベンズアミド、N,N-ジメチルベンズアミドの加水分解の活性化エネルギーは、類似する構造を持つ、N-ジメチルアセトアミドの酸触媒機構による加水分解の活性化エネルギー 78 ± 12 kJ/mol と近い値であった[37]ことから、本研究で検討した加水分解が酸触媒機構によるものであることが示唆された。こちらの結果に関しても 200°C、250°C における加水分解の活性化エネルギーが逆転している。アミドは高温、酸の強い条件であればあるほど分解が起こりやすくなる傾向があり、この結果とは異なるものである。この点に関しては再現性も含めさらなる検討が必要であるといえる。

$$k = - \frac{\ln(C/C_0)}{t} \quad \dots(1)$$

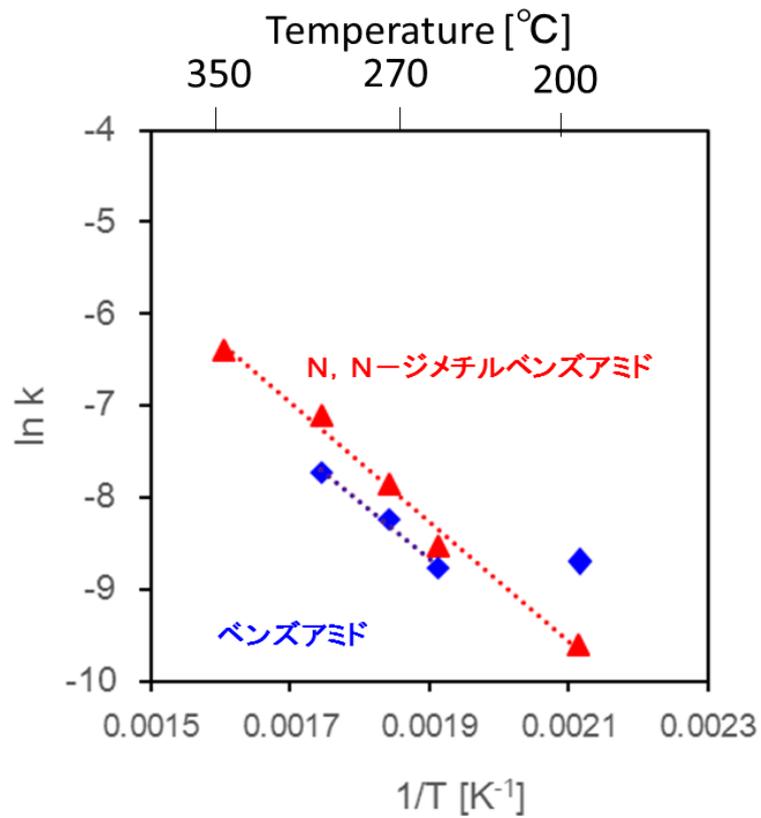


Fig.5.3.4.1 各種アミド加水分解のアレニウスプロット

Table.5.3.4.1 得られた活性化エネルギー

反応	活性化エネルギー Ea [kJ/mol]
N,N-ジメチルベンズアミド	54.8
ベンズアミド	51.4

## 第 6 章 高温高压水を利用した層状固体酸触媒調製法の提案

### 6. 1 高温高压水を利用した層状固体酸触媒調整工程のプロトン交換の簡略化の検討

#### 6. 1. 1 緒言

プロトン交換は金属酸化物を触媒として用いる際、層間に Bronsted 酸点を発現されるためにも必要不可欠な工程である。しかしながら、2 日間おきの溶液交換や合計 2 週間にもわたる攪拌の期間は非常に長い。現在は、実験室で行っているが、仮に層状触媒が工場などの大きなスケールで利用されることになると、攪拌による場所および溶媒供給のコストは大きな参入障壁になると考えられる。

高温高压水は水の解離が起こるため非常に高いイオン積を持っており、300°C、22 MPa においては  $K_w = 1.0 \times 10^{-11} (\text{mol/l})^2$  程度のイオン積を示す[3]。この反応場の利用によりプロトン交換が可能になれば、人にも環境にも優しい水を用いる、溶媒の後処理の必要が無いことなど、グリーンケミストリーの観点から見ても非常に良い。本実験においてはイオン積が極大値となる 300°C に統一して高温高压水によるプロトン交換反応を試みた。

#### 6. 1. 2 実験方法

第 6 章については、回分式反応器と流通式反応器を併用し、実験を行った。詳細について、以下に示す。

##### 6. 1. 2. 1 回分式実験装置

本章の実験の一部は、回分式実験装置を用いて実験を行った。反応管に水・反応基質・触媒を封入して反応させた。また、既定の反応時間になり次第、冷却水で急速冷却し反応を終了させた。また、以後、本実験で調整した触媒を B-HTaWO<sub>6</sub> と表記する。

反応温度:	300°C
反応圧力:	8.56 MPa
反応時間:	1 h, 3 h, 10 h
触媒:	LiTaWO <sub>6</sub>
触媒充填量:	0.2 g

### 6.1.2.2 流通式実験装置

第二章の図 2.4 に示した反応装置に触媒を封入し、流通式装置に接続する。オープンを用いて 300°C に設定し HPLC ポンプで 1 ml/min の流量で蒸留水を送液し、背圧弁にて圧力を上昇させた。また、この反応で調整した触媒を以後 C-HTaWO<sub>6</sub> と表記する。

反応温度:	300°C
反応圧力:	10 MPa
触媒:	LiTaWO <sub>6</sub>
触媒充填量:	0.2 g
反応時間:	1 h, 3 h, 6 h, 12 h,

### 6.1.3 結果と考察

#### 1) 回分式反応装置

回分式反応器でプロトン交換を行った場合の触媒の XRD データを Fig 6.1 に示す。B(Batch)-LiTaWO<sub>6</sub> は 1 h と 10 h 連続して反応を行った。XRD を全体的に見ると、高温高圧水中での安定性評価時の結果と同様、ほとんど結晶構造やピーク位置に変化は見られない。

より詳しく、プロトン交換効果を見るために、同じ XRD データの低角側にフォーカスしたものを Fig 6.2 に示す。焼成後の LiTaWO<sub>6</sub> は 9.6° 付近に層の存在を示す(002)ピークが存在する。プロトン交

換反応が起こると、この(002)ピークは低角側に移動することが知られている[23]。回分式反応器に1h入れた結果、層の存在を示す(002)ピークが $0.2^\circ$ ほど移動しており、このことから、わずかではあるがプロトン交換が進んでいることが示唆された。次に、10h反応させた、B-LiTaWO<sub>6</sub>\_10hのデータを見てみると、 $9.6^\circ$ 付近にピークが戻ってしまっていることを確認した。回分式反応器は10cm<sup>3</sup>の小さい反応容器内に同じ溶液がずっとあり続ける。1h時点でプロトン交換をして出てきたLiイオンが、反応管内でイオン交換平衡に達してしまったことにより可逆的に層内と反応溶液中を行き来していることが示唆された。通常のプロトン交換は2Mの非常に濃い硝酸溶液に触媒をいれることで起こしており、この方法では、圧倒的にH<sup>+</sup>濃度が高いためほぼ平衡に達することは無い。

そこで、これ以後は、連続的に新たなプロトン源となる水を流し続けるために流通式反応器で実験を行い、プロトン交換が進むかどうか検討することとした。

## 2) 流通式反応装置

先ほども述べたとおり、新しいプロトン源を耐えず供給し続けるために流通式反応器を用いて、プロトン交換の検討を行った。反応後の触媒のXRDデータをFig 6.3に示す。ここから、先ほど同様、層を示す、(002)ピークの大きな移動はほぼ見られず、またその他のピークからも高温高圧水にさらすことによる変化はみられないことがわかった。次に層を示す(002)ピーク付近にフォーカスしたXRDデータをFig 6.4に示す。C-LiTaWO<sub>6</sub>\_1h, 10hともに、焼成後のLiTaWO<sub>6</sub>のピークと比較すると $0.1^\circ$ 程度の低角側へのシフトが見られたが、やはり常温常圧条件でのプロトン交換結果と比較すると大きな差があることがわかる。しかし、回分式で実験をしたときに見られたような低角側から高角側へのシフトは見られなかった。このことから、連続供給したときは新たなプロトン源が多く入ってくるので平衡に達することは無いと考えられる。

## 3) 回分式・流通式および硝酸を用いた場合の結果比較

まとめとしてこれまでの回分式と流通式装置を用いたプロトン交換結果と焼成後、硝酸を用いたプロトン交換後のXRDピークをFig 6.5に示す。回分式、流通式装置を用いた結果に関する考察

を述べた。上にも述べたとおり、高温高压水をそのまま流すだけでは XRD のピーク位置で言うところの  $0.2^\circ$  程度のシフトしか起こらない。

2 mol/L の硝酸を用いてプロトン交換を行った場合、硝酸は 100% 解離するので 1L 中に  $12.04 \times 10^{23}$  個の  $H^+$  が存在していることになる。300°C、25 MPa の高温高压水は、 $K_w$  が  $1.0 \times 10^{-11} (\text{mol/l})^2$  であり、 $H^+$  濃度としては  $1.90 \times 10^{18}$  個/L となり、単純にプロトンの多さを比較しても 63 万倍の違いがある。この差を上回るためには高温高压水の中に硝酸などのプロトン源を添加することが必要になると考えられる。新たに装置の腐食などの問題も生じてくると考えられるが、このような検討も今後していく必要がある。

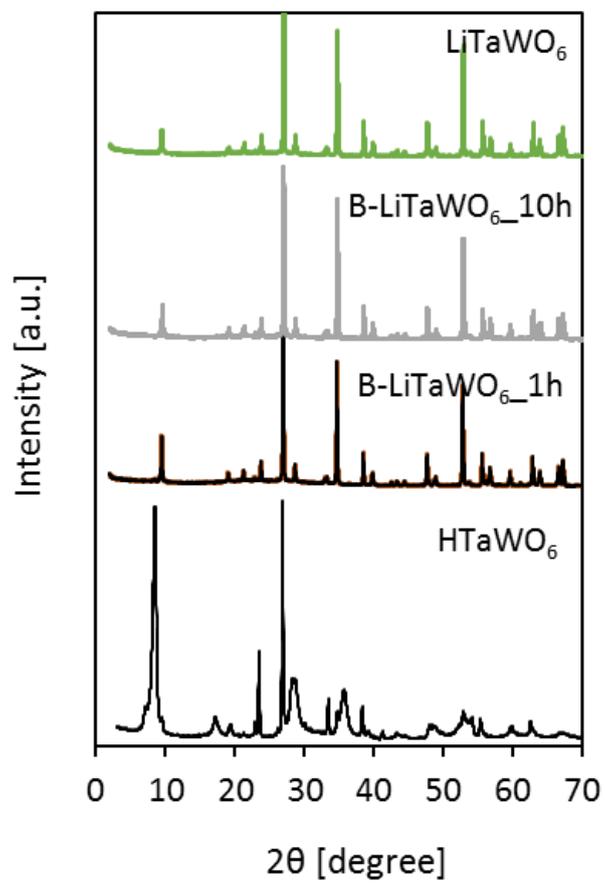


Fig 6.1 回分式反応器を用いた高温高压水による  
プロトン交換効果のXRDデータ

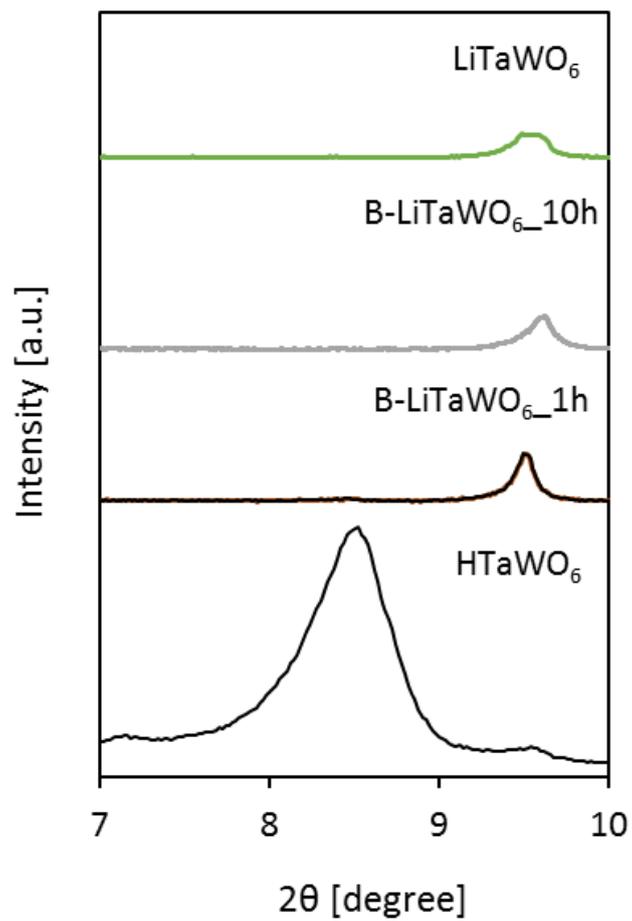


Fig 6.2 回分式反応器を用いた高温高压水によるプロトン交換効果のXRDデータ(低角側フォーカス)

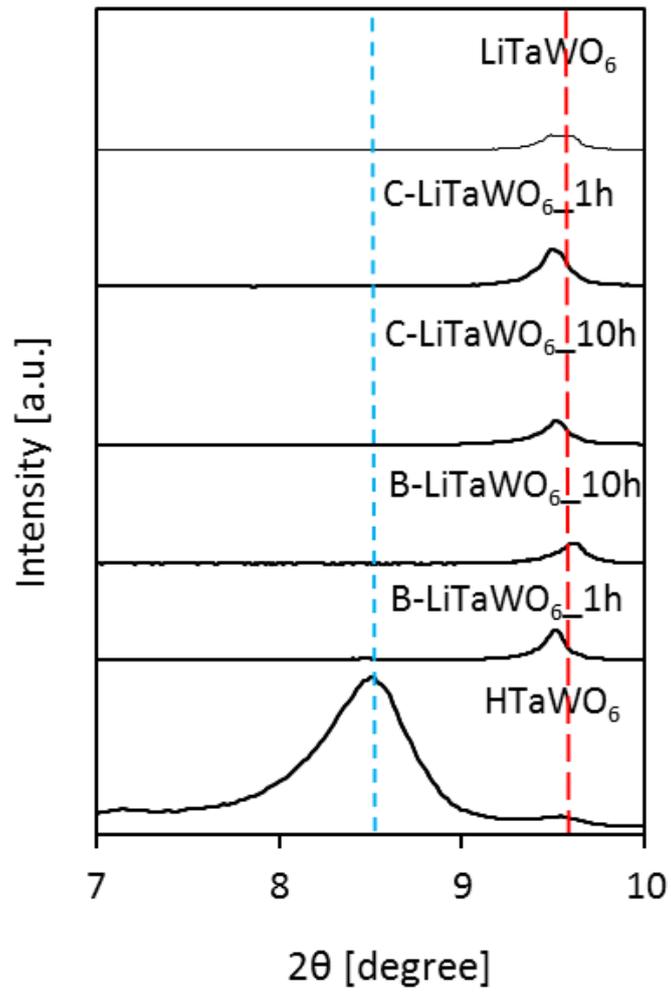


Fig 6.3 条件によるプロトン交換効果についての XRD データ

## 6.2 高温高圧水を利用した層状固体酸触媒からのナノシート調製法の提案

### 6.2.1 緒言

既往研究で、層状固体酸触媒は非常に比表面積が小さいため層を剥離したナノシート状で利用する例が多数報告されている[23]。剥離過程には TBA を用いた工程が必要で要する期間は 2 週間と非常に長い。

TBA を用いて層剥離を行った場合の比表面積の変化を Table 6.2.1 に示す[23]。層剥離をするとおよそ 25 倍に比表面積が増加する。

近年層状化合物の層剥離のために、超臨界流体を用いる試みがなされ始めている。例として、炭素原子が蜂の巣格子状にネットワークを持つ単原子層のグラフェンが挙げられる。グラフェンは 1947 年に Wallace により活性化エネルギーゼロの半導体として理論的に予想され[1]、研究されてきたが平面グラファイトは存在しないと考えられてきた。しかし、2004 年にスコッチテープをグラファイトに押し付けてはがすという方法によりグラフェンを単離できることを報告した[9]。

グラフェンを作製する技術は基板上に一層ずつ積層させていくボトムアップ型と、グラファイトを原料として剥離していくトップダウン型の 2 種類に分けられる。化学気相成長法や熱分解法などのボトムアップ型手法はグラフェンを大面積で生成できるため、薄膜としてグラフェンを利用するエレクトロニクス分野において多く利用されている。

酸化状態を経由しない、高品質グラフェンの量産化手法として超臨界流体剥離方法が近年提案されている (Fig 6.2.1)。この方法はエタノールなどを溶媒として利用できるため、化学的剥離法で問題となるヒドラジンのような有害化学物質の使用を必要としないことも重要な特徴といえる。

そこで、本章ではグラフェンと同じく層状構造を持つ、 $\text{HTaWO}_6$  の前駆体である  $\text{LiTaWO}_6$  を用いて超臨界エタノールを用いた層剥離を行い、BET 比表面積の測定から剥離の確認を行った。

また、超音波をかけることにより層剥離が進むという報告もあったため、加えて超音波を  $\text{HTaWO}_6$  に当てた実験も行った。

## 6.2.2 実験方法

反応溶媒には水ではなく、メタノールを用いた。本章の実験は、回分式実験装置を用いて実験を行った。実験装置には水・反応基質・触媒を封入して反応起こした。また、既定の反応時間になり次第、冷却水で急速冷却し反応を終了させた。既往の文献で検討されている条件と同じ条件で反応を行った。

反応温度:	300°C
反応圧力:	8.1 MPa
反応時間:	1 h

## 6.2.3 結果と考察

超臨界エタノール処理を行った後の BET 比表面積の比較を Fig 6.2.2 に示す。系としては、超音波に 1h 当てた  $\text{LiTaWO}_6$ 、超臨界エタノールで 1h 反応させた  $\text{LiTaWO}_6$ 、超音波を 1h 当てた  $\text{LiTaWO}_6$ 、超臨界エタノールにさらしたものと、Flesh の  $\text{LiTaWO}_6$  ももとの  $\text{HTaWO}_6$  の比表面積は  $0.8\text{m}^2/\text{g}$  である。超音波を当てた系と、超音波を当てた後に超臨界エタノールに当てたものに関しては 1.75 倍ほど比表面積が増加したが、TBA を用いた系においては比表面積が 21 倍程度増加していることから、TBA ほどの効果を出すことはできなかった。また、多少比表面積が挙げられた理由としては、もともと  $\text{HTaWO}_6$  をはじめとする層状金属化合物は層の端が閉じている場合が多いため、超音波により、閉じていた層が若干動いたことにより比表面積が増加したのではないかと考えられる。

なぜ、グラファイトは超臨界エタノールによる剥離ができて、 $\text{HTaWO}_6$  はできないのかという点について考察する。グラファイトは  $\text{HTaWO}_6$  と同じく大きなくくりとしては層状化合物くられるが、この 2 つには大きな違いがある。それは、電荷である。グラファイトは層状化合物のなかでも珍しく、電荷を持たず、ファンデルワールス力によりその層構造を保っている。 $\text{HTaWO}_6$  は前述のとおり、それ固有の電荷を持っており、そう結びつきは静電引力と比較すると大変強い。よって、 $\text{HTaWO}_6$  の

層をはがしたい場合はやはり電気化学的な引き合いが強い物質と一緒にすることで、1層、1層が電子的に中和となるため層剥離が起こり易くなると考えられる。

## 6.3 まとめ

本章では、高温高压流体を用いた層状化合物調製の簡略化・短縮化について検討した。

まず、プロトン交換への高温高压水の適応について述べる。ここでは回分式、流通式の反応器を用いてプロトン交換を試みた。XRD データからわずかではあるがプロトンが交換されていることがわかったがやはり 2M の硝酸を用いたプロトン交換と比較すると非常に遅いといえる。高温高压水もイオン積が高いとはいわれているが、硝酸と比較すると与えられるプロトンの数も非常に少ないため反応が進みにくいことがわかった。今後もこの系をやるとすれば、硝酸などのプロトン源を高温高压水にプラスすることで比較的薄い硝酸濃度でも反応が進むのではないかと考えられる。

続いて、超臨界エタノールを用いた層状化合物の層剥離について検討した。同じ層状化合物であるグラファイトでは剥離された例が報告されていたが、グラファイトは電荷を持たず、あまり強くないファンデルワールス力で層を保っており、比較的剥離が起こりやすいものだったと考えられる。HTaWO<sub>6</sub>などのアニオン性の層状化合物は電荷の強い引き合いによって層を保っているため、層を剥離したい場合は、HTaWO<sub>6</sub>であれば、層を構成しているのは TaWO<sub>6</sub>というマイナス電荷を持ったものであるのでプラス電荷を持つ化合物を混ぜるなどの工夫により剥離の可能性が高まると考えられる。

Table 6.2.1 TBA を用いた層剥離とその BET 比表面積

物質	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$
Layered HTaWO <sub>6</sub>	2
HTaWO <sub>6</sub> nanosheets	47

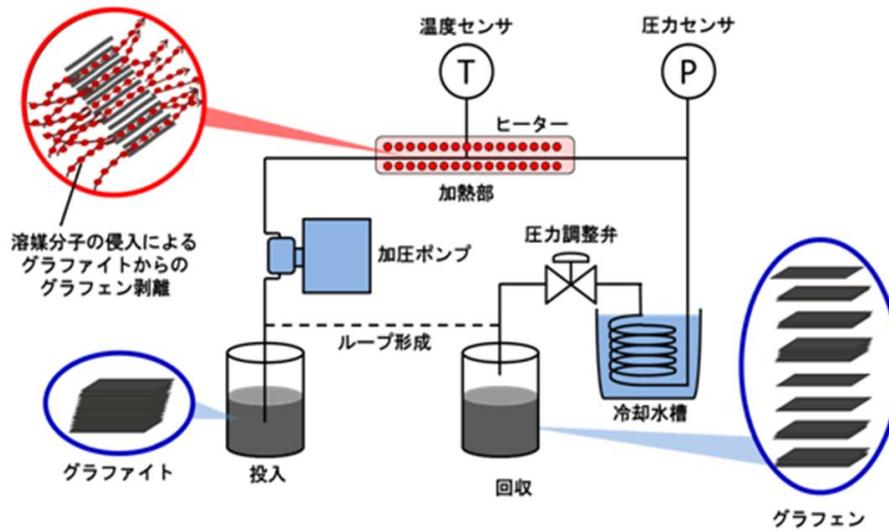


Fig. 6.2.1 超臨界エタノールを用いたグラファイトの剥離工程[9]

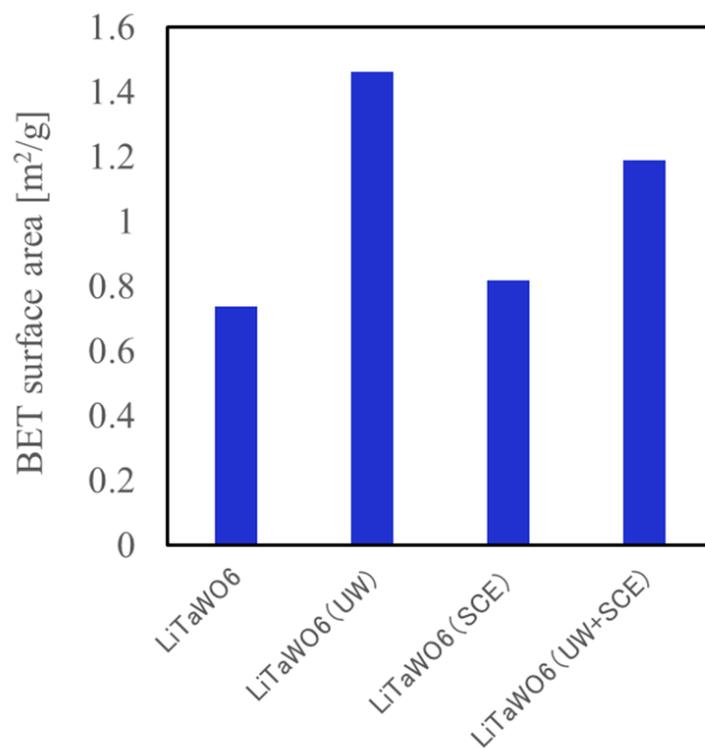


Fig 6.2.2. 超臨界エタノール処理後の BET 比表面積

## 第 7 章 まとめと今後の展望

### 7.1 まとめ

本研究では、高温高压水中の層状固体酸触媒反応による有機合成に向け、基礎的な知見を集めることを目的とした。得られた結果を以下にまとめる。

- ・高温高压水において  $\text{HNbMoO}_6$  は溶解度の高いモリブデンイオンの溶出が見られた。またこの現象により結晶構造及び層構造が壊れてしまうことが XRD ピークからわかった。

- ・これまで、層間へのインターカレートの難しさから層状態を保ったままの利用がされてこなかった  $\text{HTaWO}_6$  触媒であるが、高温高压水中においても構造変化せず安定であることを明らかにした。

- ・ $\text{HTaWO}_6$  は、アミドの加水分解の反応系において酸触媒効果を発現することがわかった。

また、反応物によって触媒効果の有無は変わり、それは高温高压水中での電荷の偏りや、立体障害の影響を受けることが示唆された。

- ・高温高压流体の層状固体酸触媒調整過程への応用を期待し、検討を行ったがプロトン交換においては、現行法に匹敵するほどの効果は得られなかった。また、剥離への利用においても  $\text{HTaWO}_6$  自体が電気的な強い結合で構造を保っているため、その電気的な偏りを壊す、たとえば TBA のような物質をいれ、反応させるのが望ましいと考えられる。

### ・7.2 今後の展望

本節では、本研究の今後の展望を述べる。本研究では  $\text{HTaWO}_6$  の高温高压水中における安定性及び  $\text{HTaWO}_6$  のアミド系に対する触媒効果を明らかにした。しかし高温高压水中で利用するに当たり問題となりそうな部分も多く見られた。まず、高温高压水のみが存在する場合であれば  $\text{HTaWO}_6$  の結晶構造への影響は見られないのに対し、反応物に有機物や陽イオン性のものが入っていた場合、それ自体が電気化学的に結合してしまうため層の安定性は著しく低下してしまうこ

とや、それにより連続的な使用が困難であること可能性も同時に示唆された。このことから 非常に高いポテンシャルを持つ触媒ではあるものの、そのような細かな部分が反応を促進するかしないか、構造を保つかどうかを決めてしまうことがわかった。この点による更なる検討が必要であると考えられる。

本研究においては反応からおおまかに反応の進み方を考えるというようなスタンスで進めてきた。しかし、そもそも層の中で何が起きているのか、層に本当にインターカレートしているのか、層のエッジに触れることで反応が進んでいるのかなど詳細な検討も大変重要である。これは、多くの層状化合物の既往研究において明らかにされてきていないことでもあり、大変興味を持たれる。

私の研究成果から解釈すると、反応物あるいは生成物の存在が触媒自体と結合を起し触媒の結晶構造を変えてしまったことなど細かい部分の検証がさらに必要である。また、層状の構造が反応によりなくなってしまうことがこの触媒をつかって系では必ず出てくると考えられるので、層構造にこだわらず、反応物と層状化合物の反応によって生まれてしまう新たな金属酸化物が触媒として働きうるのかどうかについても非常に興味をもたれる部分であると考え。

## 参考文献

- [1] EPA HP URL: <http://www2.epa.gov/green-chemistry>
- [2] 安保 正一, 水野 一彦, 環境にやさしい 21 世紀の化学～新版グリーンケミストリー入門, エヌ・ディー・エス, (2005).
- [3] 化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門, 丸善株式会社(2008)
- [4] 佐古 猛ら, 超臨界流体-環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開, アグネ承風社 (2001)
- [5] R. T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry, Theory and Practice, *Oxford University Press* (1998).
- [6] R. A. Sheldon, Organic synthesis, past, present and future, *Chem. Ind.*, (1992)903-906.
- [7] W. Wagner, A. Pruss, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**(2002)387-535.
- [8] 化学便覧 基礎編, 日本化学会(2004)
- [9] 碓屋隆雄 監修, 超臨界流体反応法の基礎と応用, シーエムシー出版(2004)
- [10] T. Sato et al., Non-catalytic and selective alkylation of phenol with propan-2-ol in supercritical water, *Chem. Commun.*, **1566**(2001)
- [11] K. Chandler et al., Alkylation reactions in near-critical water in the absence of acid catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5175 (1997).
- [12] T. Sato et al., Regioselectivity of phenol alkylation in supercritical water, *Green Chemistry*, **4**, 449 (2002)
- [13] T. Sato et al., Alkylation of phenol with carbonyl compounds in supercritical water. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **36**, 339(2003).
- [14] T. Sato et al., Ortho-Selectivity of phenol with 2-propanol without catalyst in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3064(2002)

- [15]C. M. Comisar and P. E. Savage, Kinetics of crossed aldol condensations in high-temperature water. *Green Chem.* **6**, 227 (2004).
- [16]M. B. Korzenski and J. W. Kolis, Diels-Alder reactions using supercritical water as an aqueous solvent medium. *Tetrahedron Letters* **38**, 5611 (1997).
- [17]K. Tomita and Y. Oshima, Enhancement of the catalytic activity by an ion product of sub-and supercritical water in the catalytic hydration of propylene with metal oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2345(2004)
- [18]寺川 史一, 亜臨界・超臨界水中の固体触媒を用いた酸・塩基触媒反応の反応工学的解析, *東京大学修士論文*(2005).
- [19]秋月 信, 高温高压水中における固体酸触媒反応の反応工学的解析, *東京大学修士論文* (2009).
- [20]高木 克彦ら, 化学の要点シリーズ 11 層状化合物, *共立出版* (2014).
- [21] A. Takagaki et al., Exfoliated Nanosheets as a New Strong Solid Acid Catalyst, *J. AM. CHEM. SOC.*, **125**,5479 (2003).
- [22]高垣 敦, 遷移金属酸化物ナノシート固体酸触媒の最近の展開, *触媒*, **53**(2011)328-333
- [23]A. Takagaki et al., Characterization of HNbWO<sub>6</sub> and HTaWO<sub>6</sub> Metal Oxide Nanosheet Aggregates As Solid Acid Catalysts, *J. Phys. Chem.*, **113**(2009)7831-7837.
- [24]A, Takagaki et al., Evaluation of strong acid properties of layered HNbMoO<sub>6</sub> and catalytic activity for Friedel-Crafts alkylation, *Catal, Today.*, **142**(2009)267-271.
- [25]岩本 正和ら, 触媒調整ハンドブック, *NTS Inc.* (2011)
- [26]R. L. Smith et al., H<sub>2</sub>O properties ver 5. 1 (Microsoft Excel file)
- [27]埼玉工業大学実験テキスト  
(URL:<http://www.sit.ac.jp/user/appchem/aritani/pub/senmon-jikken1/1-A.pdf>)

- [28] C. Tagusagawa et al., Evaluation of strong acid properties of layered HNbMoO<sub>6</sub> and catalytic activity for Friedel-Crafts alkylation, *Catal, Today.*, **142**(2009)267-271.
- [29] Hu, Qu, Bizhou Lin, Liwen He, Xiaorong Fan, Yi Zhou, Yilin Chen, Bifen Gao, Electrochemical and photoelectrocatalytic properties of TaWO<sub>6</sub> nanosheet film, *Electrochimica acta.*, **87**(2013)724-729.
- [30] 佐野 恵司、高温高圧水の固体酸触媒反応における触媒活性変化の評価、*東京大学修士論文*(2012)
- [31] Z.Y. Ding et al., Catalytic oxidation in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**,3257(1996).
- [32] Karen Chandler, Fenghua Deng, Angela K. Dillow, Charles L. Liotta and Charles A. Eckert, Alkylation Reactions in near-Critical Water in the Absence of Acid Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(1997)5175-5179.
- [33] N. Kinomura, N. Kumada, Intercalation of weak Lewis bases into HTaWO<sub>6</sub>•nH<sub>2</sub>O, *Solid State Ionics.*, **51**(1992)1-5.
- [34] Robin A. Cox. Benzamide hydrolysis in strong acids The last word, *Can. J. Chem.* **86**(2008)290-297.
- [35] Dong Soo Lee, Earnest F. Cloyna, Hydrolysis and oxidation of acetamide in supercritical water, *Environ Soc. Technol.*, **26**(1992)1587-1593.
- [36] C. O'Connor, Acidic and Basic Amide Hydrolysis.
- [37] Dirk Zahn, On the Role of Water in Amide Hydrolysis, *Eur.J. Org. Chem.*(2004)4020-4023.

## 謝辞

本修士論文は東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 大島研究室において、2013年4月から2014年2月までの2年間に行った研究成果をまとめたものです。本修士論文研究の遂行に当たっては、数多くの方にお世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

主査の大島義人先生には、ゼミ・ディスカッションにおいて丁寧に指導して下さいました。また、研究以外の面でもたくさん助言を頂きました。深く感謝致します。副査の戸野倉賢一先生には、面談を通して貴重なご意見をいただきました。先生に指摘していただいたことから研究の展開も生まれました。心から御礼申し上げます。大友順一郎先生には合同ゼミを通して非常に鋭いご指摘をいただきました。物性のキャラクタリゼーションに関しては指摘していただいたことが非常に参考になりました。また研究へ向き合う姿勢多くのことを学ばせていただきました。環境安全センターの布浦鉄兵先生には ICP-MS、GC-MS をお借りするにあたり、非常にお世話になりました。東京大学工学系研究科化学システム学専攻 Oyama・菊池研究室の高垣敦先生には層状固体酸触媒の作り方から、触媒自体の性質など多くのことを教えていただきました。非常に丁寧に教えていただき非常に勉強になりました。物性研究所の浜根大輔先生には SEM-EDX、矢島健先生には XRD の利用の際にとってもお世話になりました。ありがとうございました。大島・大友研究室の諸先輩方・スタッフの方々にも大変お世話になりました。秘書の荻田佳代さん、阿南貴子さんには研究室生活のあらゆる面においてサポートしていただきました。心より感謝申し上げます。大島研究室、助教の秋月信さんには、研究テーマの選定から機器の使い方、実験の進め方など、この2年間ほとんどすべての場面において様々なアドバイスをいただき、大変お世話になりました。ご迷惑ばかりおかけしてしまいました。ありがとうございました。特任研究員の根津由紀子さんは、日々の研究生活でたくさん声をかけてくださいました。また、研究テーマで悩んだ時も真摯にアドバイスをしていただき、非常に感謝しております。D3の松本祐太さんには、機器の使い方をたびたび教えていただきました。ありがとうございました。D1の横哲さん、下田絵里子さんには、研究へ真剣に向き合う姿からいろいろなことを学ばせていただきました。D3の小淵喜一さんには隣の席でいつも雑談や相談に付き合ってくださいました。ありがとうございました。

大島・大友研究室のメンバーのみなさまには日々の生活の中で大変お世話になりました。日々楽しい2年間を過ごせたのはみなさまのおかげです。また、慌ただしい二年間の中で、生活の様々な場面で支えとなってくれた友人たちにも、深く御礼を申し上げます。最後に、これまでの長い学生生活を支えてくれた両親に心からの感謝と敬意を表します。

2015年2月26日

名越 詩織