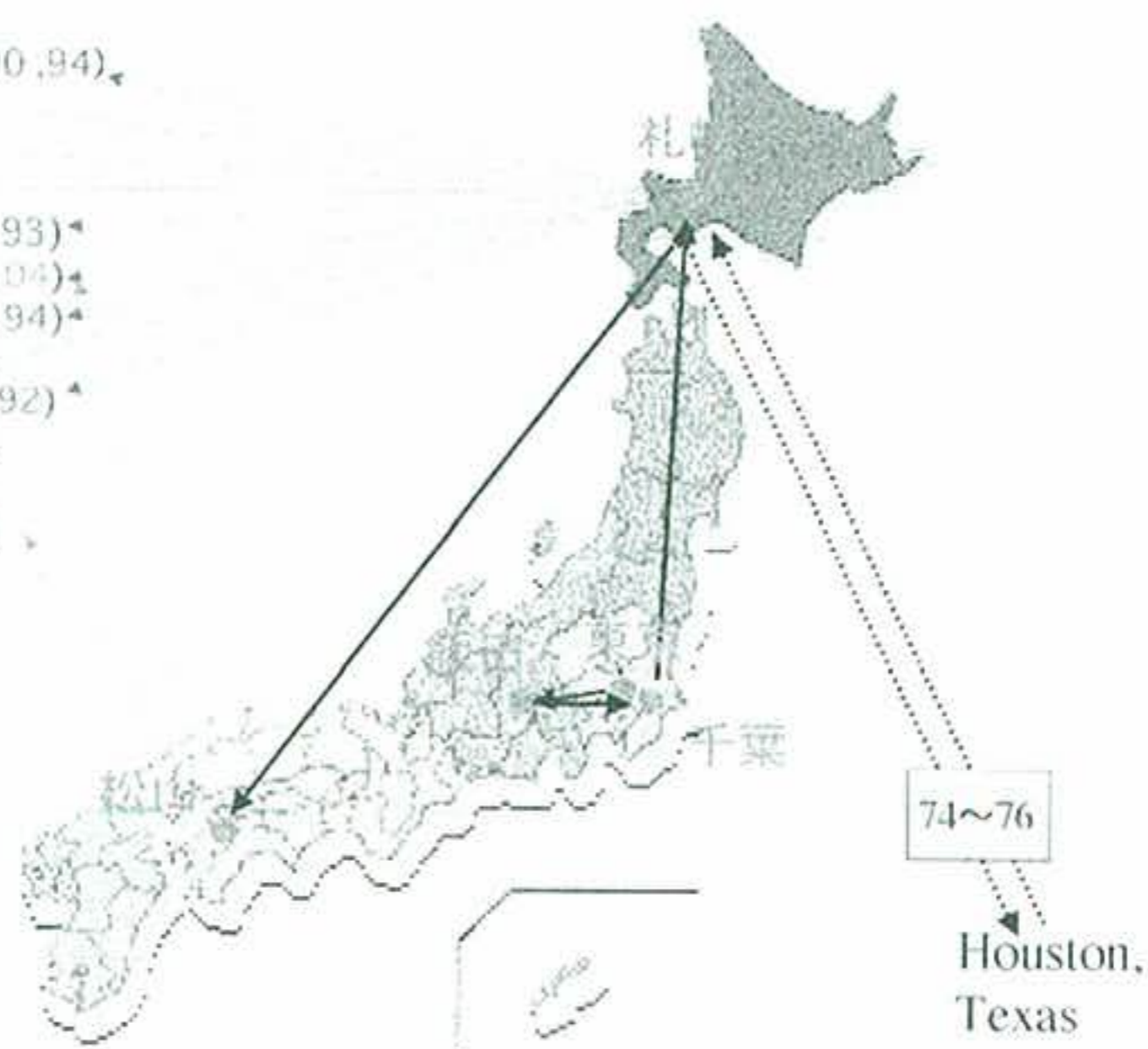


# 札幌、そして松山

## —固体酸塩基の研究とともに—

ドイツ (81, 84, 90, 94) \*  
台湾 (83) \*  
ソ連 (83) \*  
韓国 (90, 95) \*  
中国 (87, 89, 90, 93) \*  
フランス (81, 94, 04) \*  
イギリス (81, 91, 94) \*  
ベルギー (90) \*  
アメリカ (74-76, 92) \*  
スイス (98) \*  
オランダ (97) \*  
スペイン (84, 00) \*

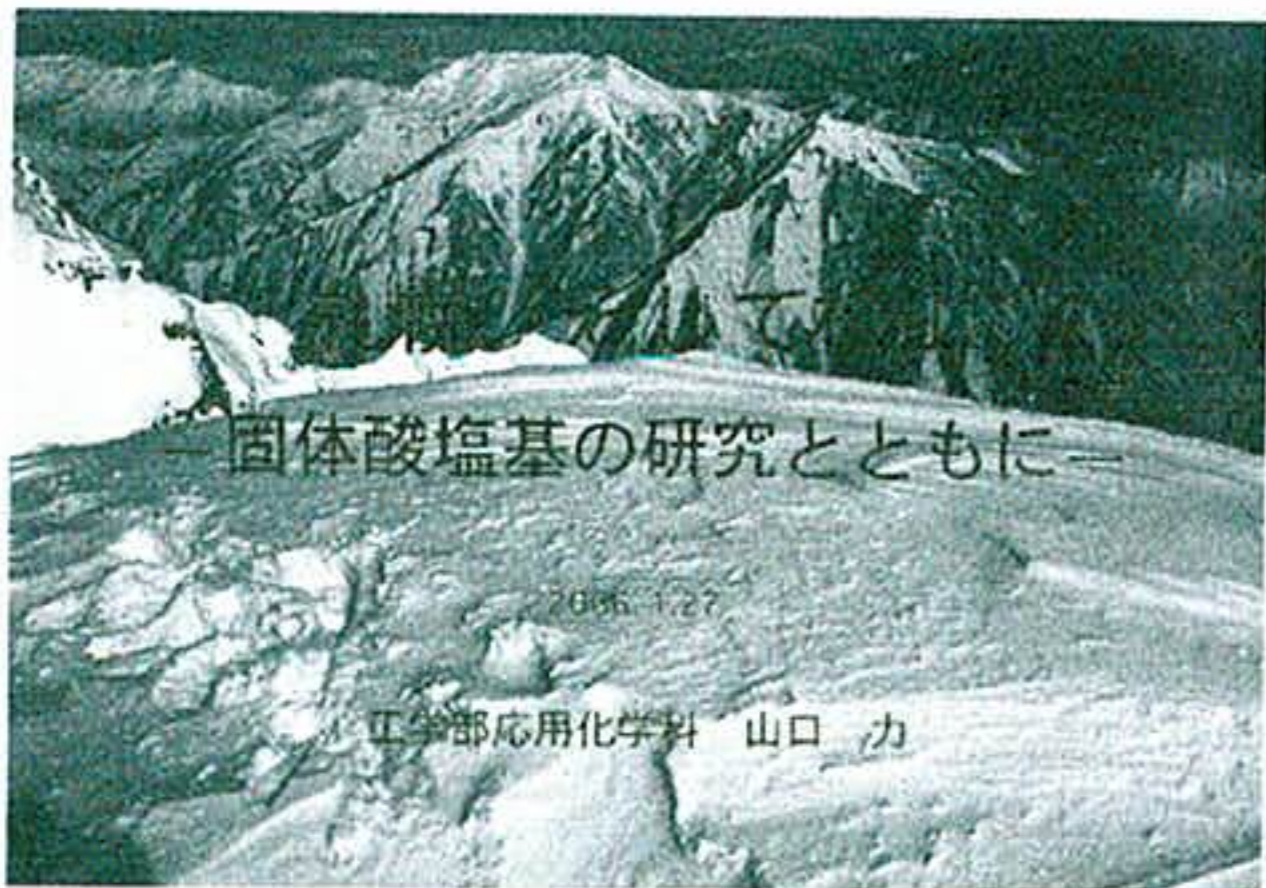


愛媛大学工学部応用化学科

山口 力

2006年1月27日





固体酸塩基の研究とともに

工学部応用化学科 山口 力

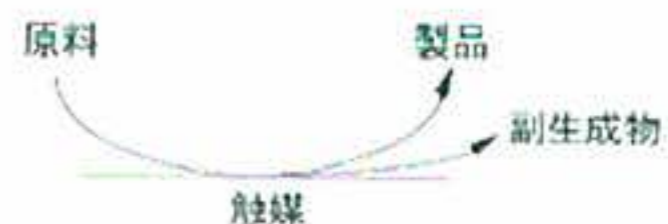
触媒の役割

反応速度の増大  
平衡は変えない



触媒の応用

★化学工業（製造、生産）  
新規プロセスの開発



均一系反応と不均一系反応

均一系反応 : 分子衝突による活性化

不均一系反応 : 吸着による濃縮と活性化

界面 : 気~固、液~固、気~液

固体表面による反応分子の活性化

固体の切り口としての表面

固体構造、表面構造

吸着分子の構造と結合の組み替え

合成・調製

無機化学  
分析化学

熱、光

触媒

表面科学  
結晶化学  
量子化学

表面  
構造  
バルク

物理化学  
分析化学

環境  
エネルギー  
新素材

反応  
開発  
機構

有機化学  
物理化学

固体の表面にも酸や塩基が存在する

固体 液体 気体

液体酸塩基 : 硫酸、苛性ソーダ水溶液など

気体酸塩基 : フッ化水素、アンモニアなど

固体酸塩基 : ???

固体酸塩基は液体酸塩基に代わって触媒として使われる

何故固体酸、固体塩基が必要か  
回収、腐食、廃液、資源の有効利用

新反応プロセス

飽和炭化水素の活性化・官能基化

選択的酸素酸化

塩化アルミニウム、硫酸、フッ化水素に替わる固体

酸触媒の開発・酸触媒プロセス化

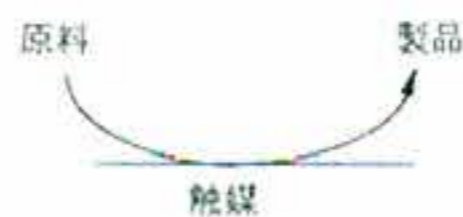
固体塩基による触媒プロセス化



★環境問題への対策・解決

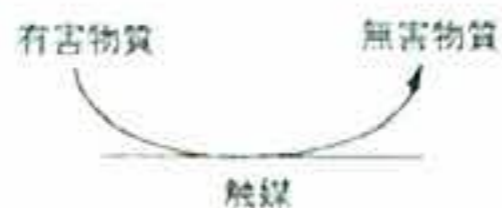
ゼロエミッション

反応ルートの簡略化  
無溶媒系  
液体酸・塩基の不使用



無害化

NOx, CO  
フロン  
VOC, 臭気物質



リサイクルできない総硫酸量 = 1500万トン/Y

硫酸法ベックマン転位反応の気相触媒反応化

住友化学

シクロヘキサノンオキシム

↓ 硫酸法 → 硫酸 (680万トン/年)

ε-カプロラクタム (360万トン/年)

↓

ナイロン6 → 衣料, 自動車, フィルム

わかること と つくること

What

固体酸、固体塩基とはどのようなものか  
如何にして酸性・塩基性を認識するか  
酸性・塩基性は如何にして発生するか  
酸性・塩基性の強さはどのようなものか  
酸点・塩基点の数は?  
種類: プレンステッド酸? ルイス酸?

Why

固体酸、固体塩基はどのように機能するか  
反応の機構は?  
反応中間体の構造と特徴は?

How

固体酸、固体塩基をどのようにしてつくるか

均一反応プロセス

↓

不均一触媒反応プロセス

強酸性媒体  
強塩基性媒体  
↓  
強酸性固体触媒  
強塩基性固体触媒  
  
正しいか?  
溶媒和  
カウンターイオン

本日のお品書き



二次元分散固体酸塩基触媒に関する研究  
sulfated metal oxide の強酸性発現機構  
担持酸化タングステンに関する研究  
新しい固体強塩基触媒に関する研究

オルガノシランの活性化に関する研究  
固体酸を用いたヒドロシリル化反応  
アルカン活性化初期過程と Si-H結合の活性化

ABCS, Puerto Vallarta, Mexico, 2005

1. Sulfated Metal Oxide  
Acidity Generation

A consideration on  
the generation of  
acidic or basic  
properties from  
anionic species

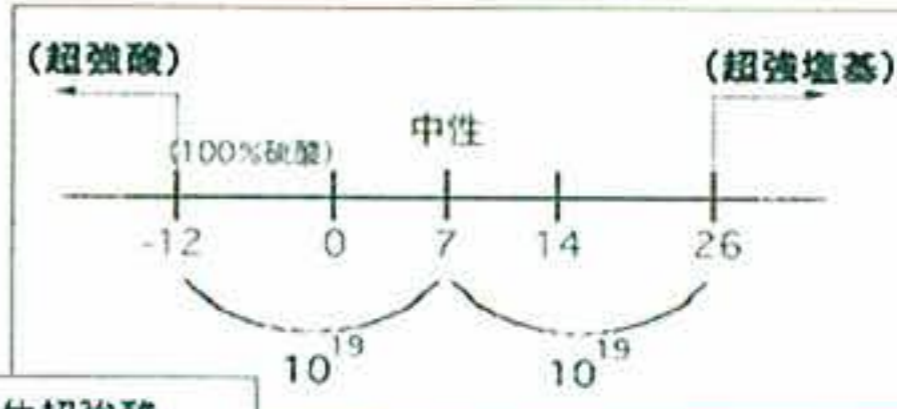
2. Supported Tungsten Oxide  
Acidity Generation

3. Supported Metal Carbonate and Nitrate  
Basicity Generation

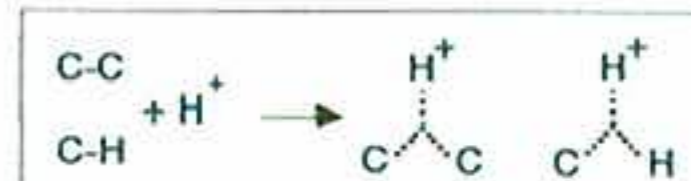
cation — anion



超強酸、超強塩基  
固体超強酸、固体超強塩基



液体超強酸  
酸強度  
FSO<sub>3</sub>H -15.07  
HF-SbF<sub>5</sub> -20.3





## Sulfated Metal Oxide



### Preparation

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment  
SO<sub>x</sub> or H<sub>2</sub>S treatment

### Properties

acidic : indicator, reaction  
oxidative

### Chemistry

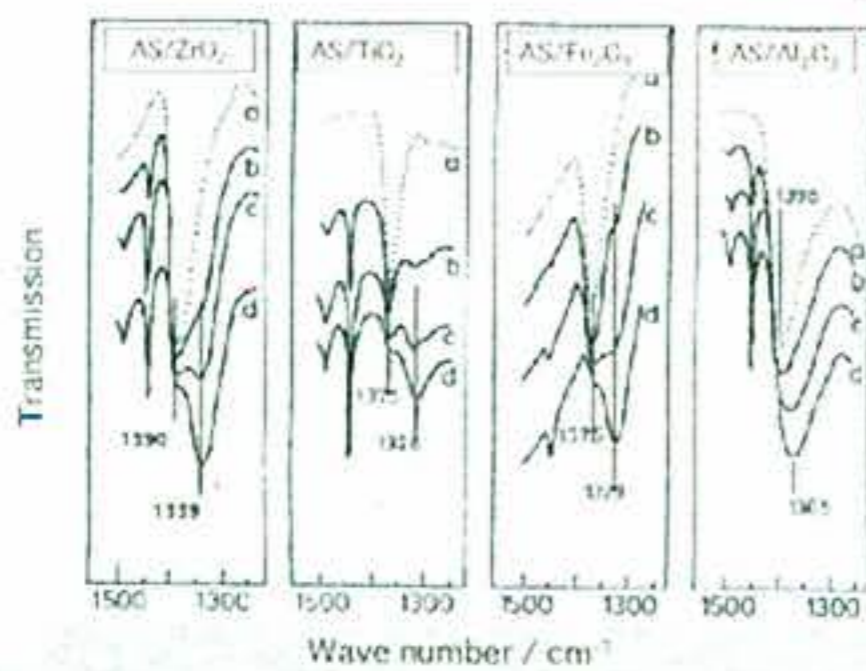
structure  
origin of acidity

Unusually high S-O stretching frequency

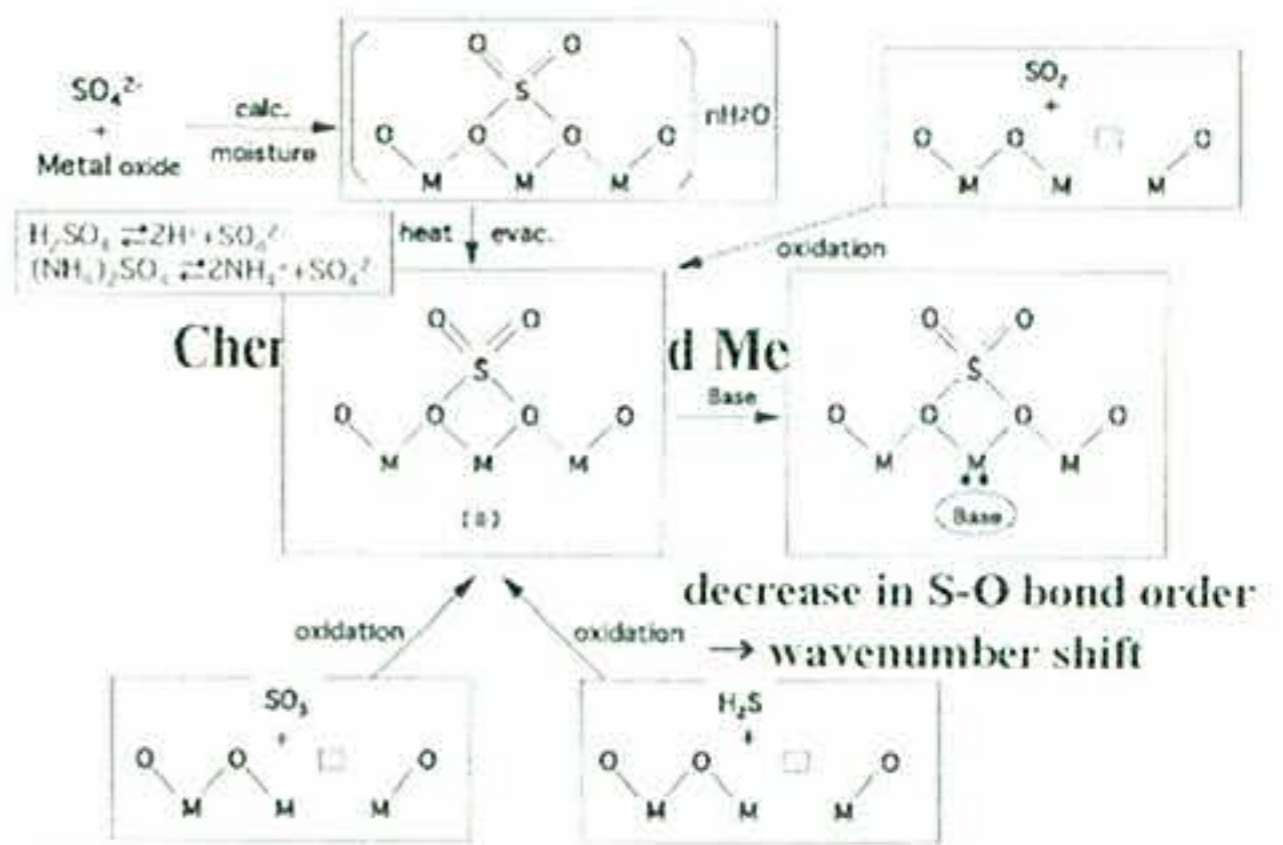
## SO<sub>x</sub> Species and S-O Stretching Frequency

compound	structure	symmetry	wavenumber / cm <sup>-1</sup>	
			ν <sub>2</sub>	ν <sub>1</sub>
SO <sub>2</sub> bound to a metal through an oxygen		C <sub>s</sub>	902 862	989
SO <sub>2</sub> bound to a metal through a sulfite		C <sub>2v</sub>	1050-1120	940-985
organic sulfites		C <sub>2v</sub>	1180-1250	1030-1050
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		T <sub>d</sub>	1105	
unidentate SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		C <sub>2v</sub>	1117-1147 1032-1044	970
bridged bidentate SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		C <sub>2v</sub>	1160-1195 1105-1110 1030-1035	960-990
chelating bidentate SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		C <sub>2v</sub>	1230-1240 1090-1125 995-1035	940-960
organic sulfates		C <sub>2v</sub>	1350-1460 1150-1230 975-1000	910

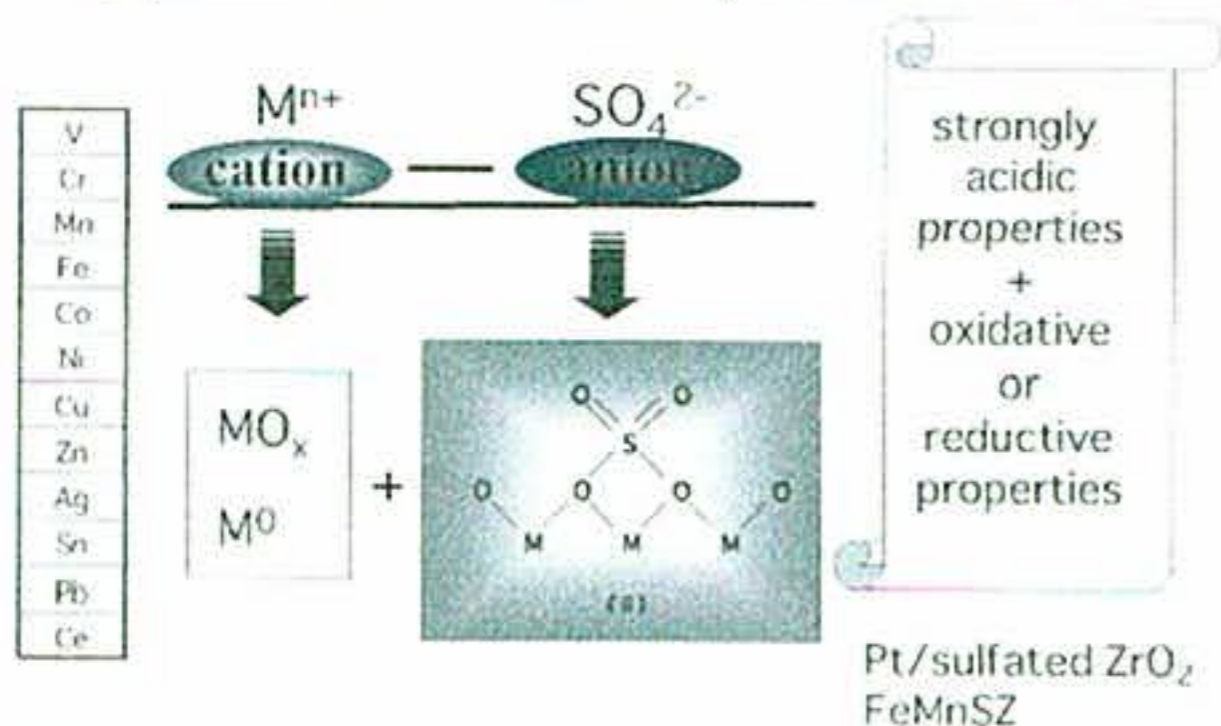
## S-O Band Shift by Pyridine Adsorption



Δν = ~50 cm<sup>-1</sup> : decrease in S-O bond order



## Application : M<sup>n+</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / metal oxide



## 硫酸イオン添加金属酸化物の強酸性発現

北海道大学 :

加養篤志 (現三菱化学) : 発現機構

金 拓 (D論 : 在カナダ) : 発現機構

味藤昭美、秋山佳代

: アシル化反応への応用

石田寿男 (現富士写真) : 単位構造

加藤勝博 (現コスモ石油) : 単位構造

愛媛大学 :

永川 潤、北谷朋子、篠原 亮





1. Sulfated Metal Oxide  
Acidity Generation
2. Supported Tungsten Oxide  
Acidity Generation
3. Supported Metal Carbonate and Nitrate  
Basicity Generation

### Supported WO<sub>3</sub>



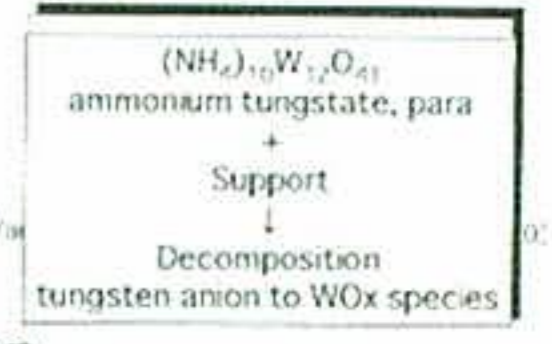
Acidic Property  
olefin isomerization

cracking  
skeletal isomerization

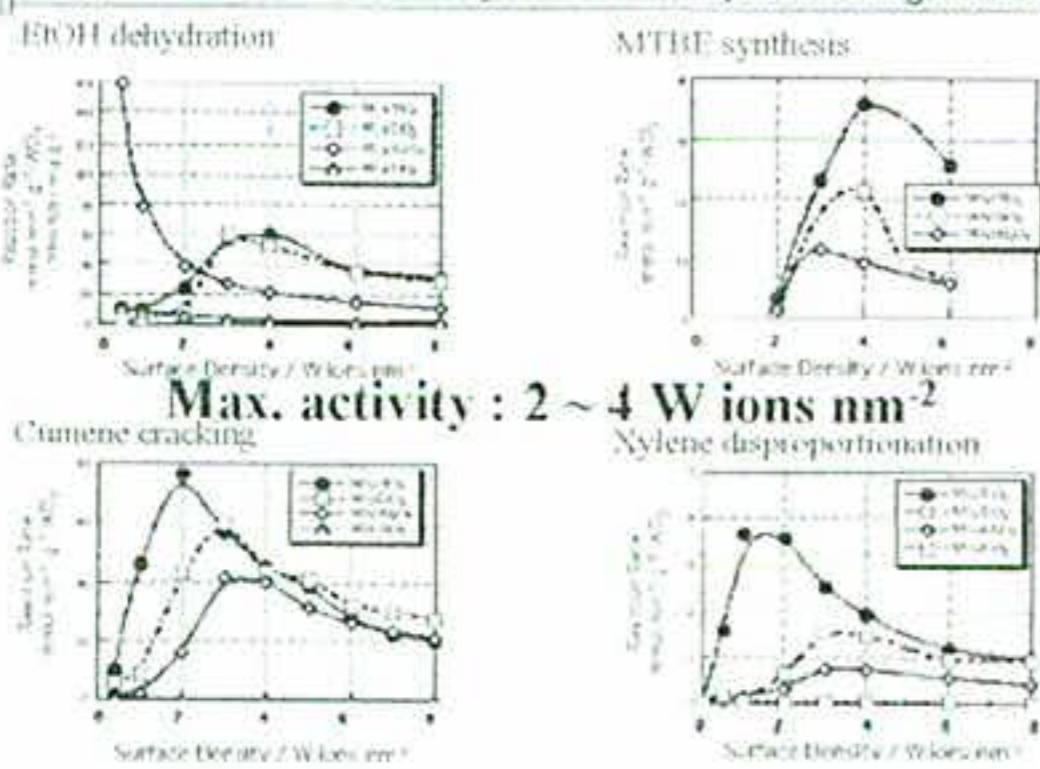
Metathetic Property

C<sub>3</sub> to C<sub>2</sub> + C<sub>4</sub> (metathesis)  
C<sub>2</sub> to C<sub>3</sub> (dimerization/metathesis)

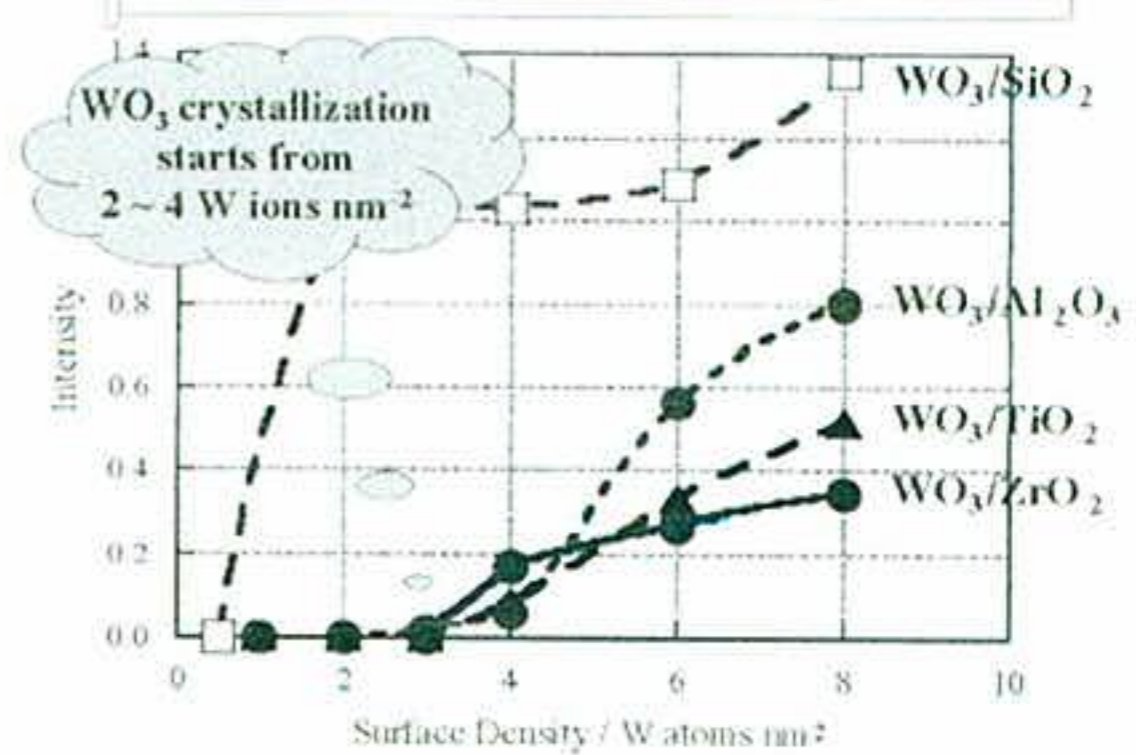
T. Yamaguchi et al., *J. Catal.*, **65**, 442-446 (1980)  
T. Yamaguchi et al., *J.C.S. Chem. Comm.*, **1982**, 671-672



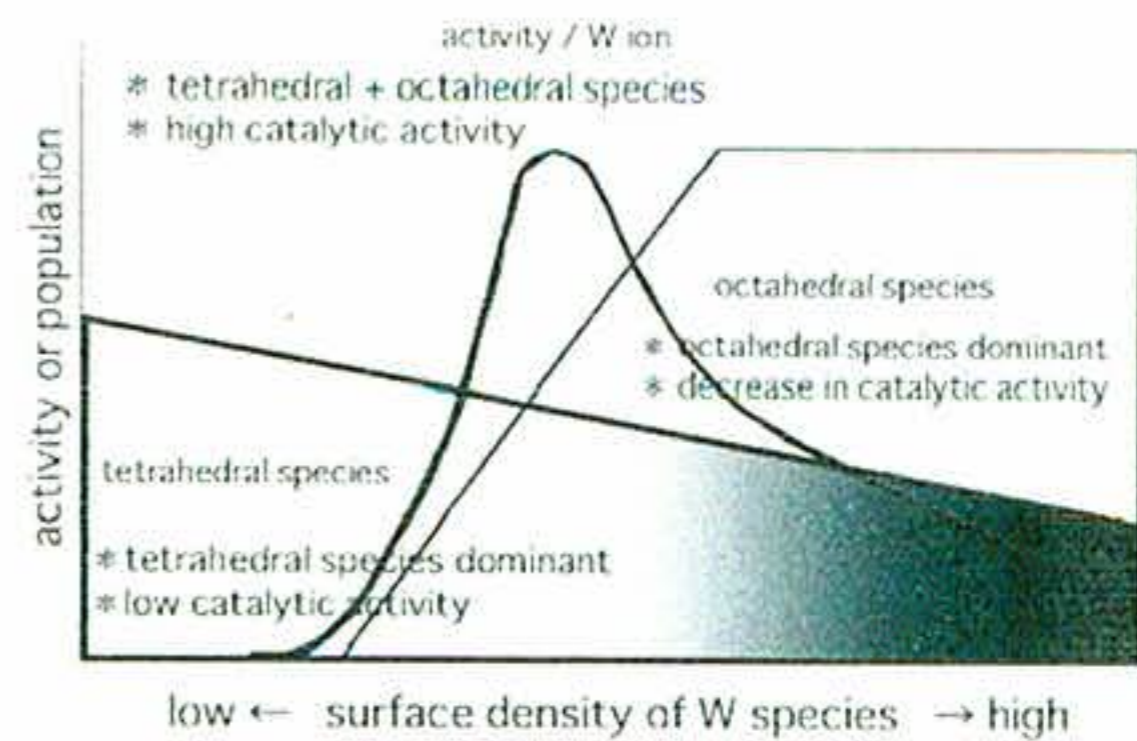
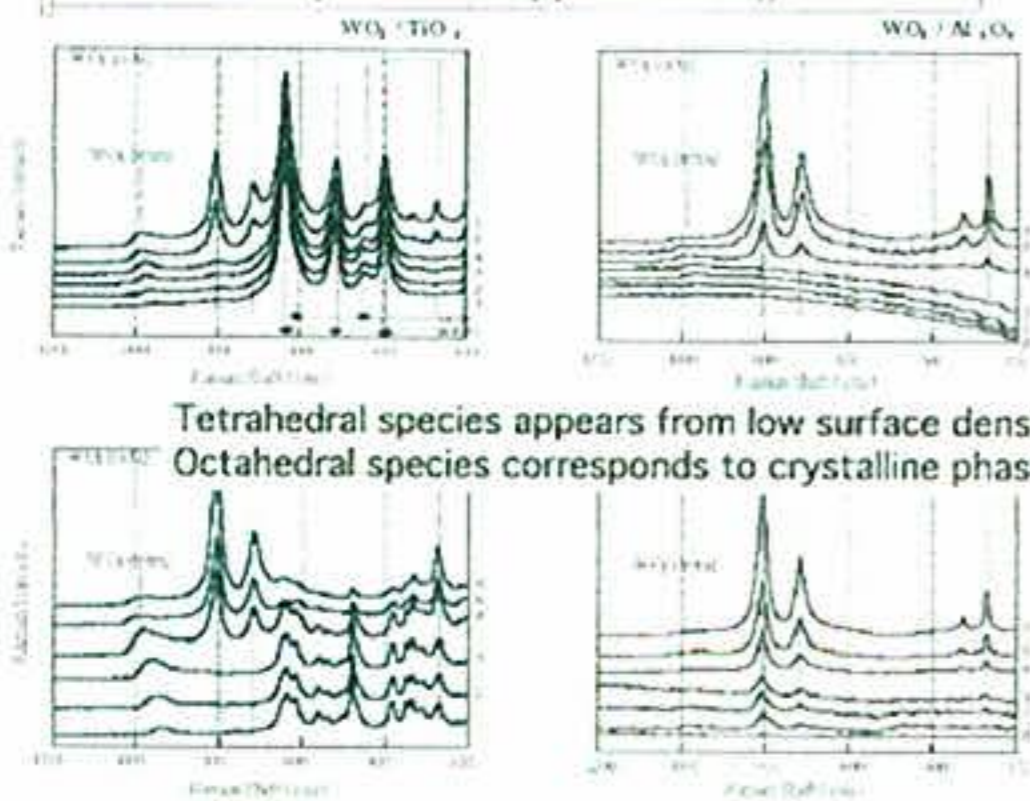
#### Support and surface density effects in dispersed tungsten oxide



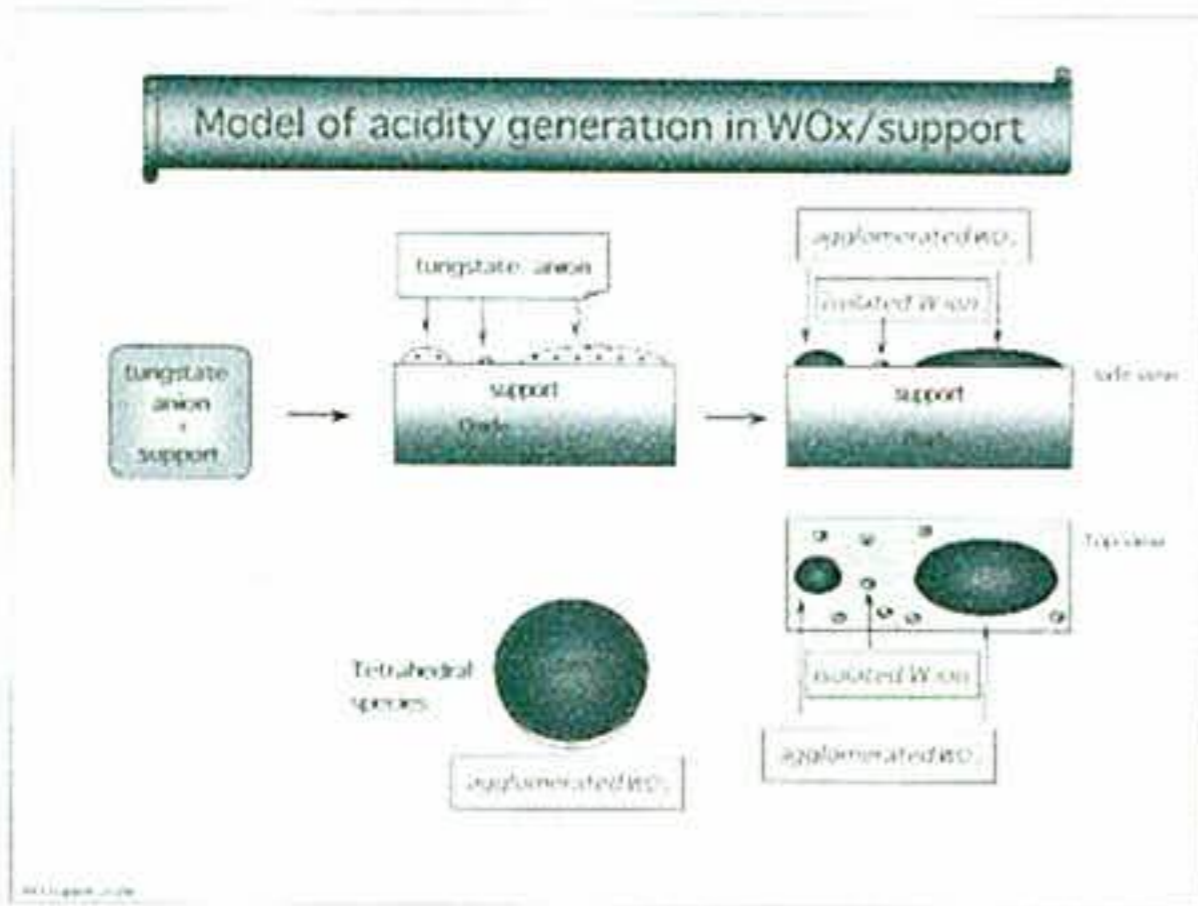
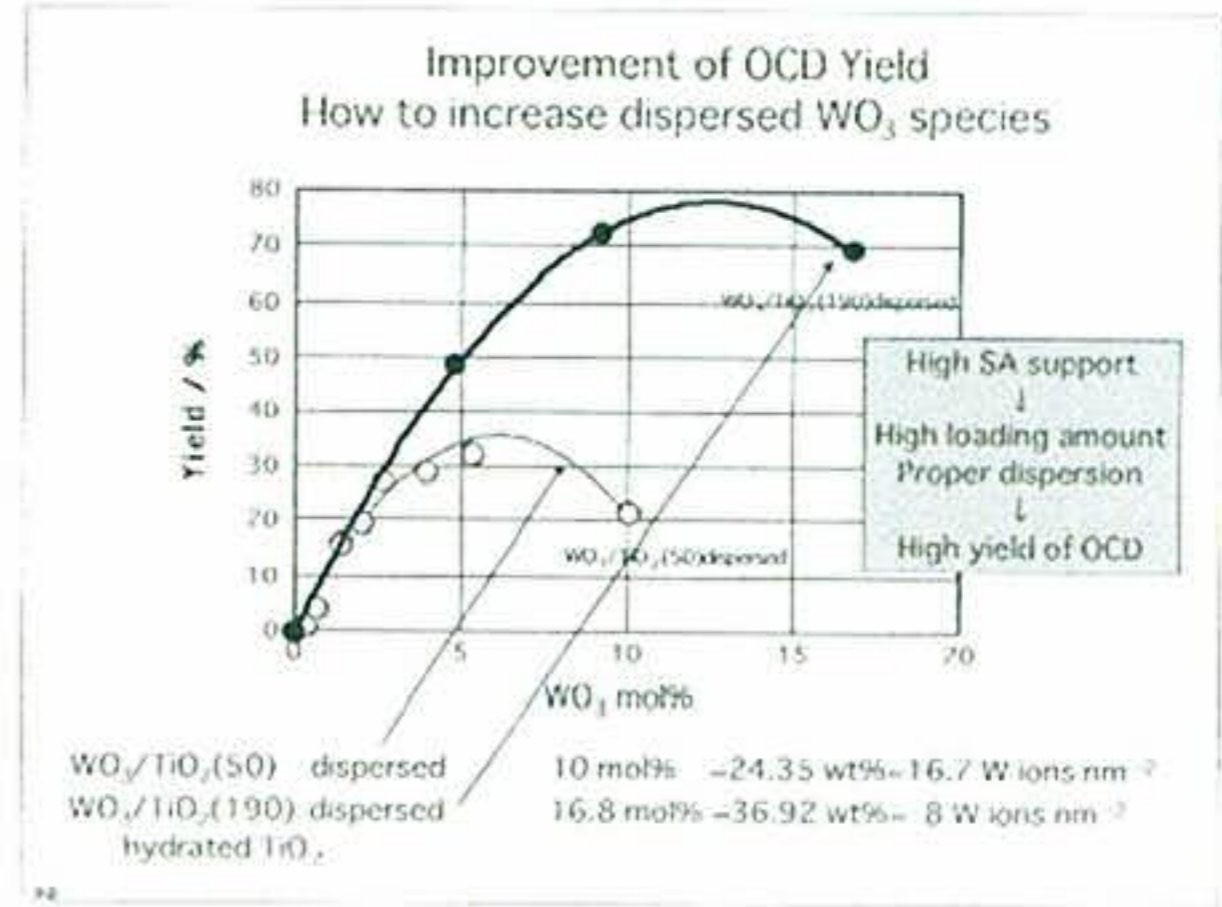
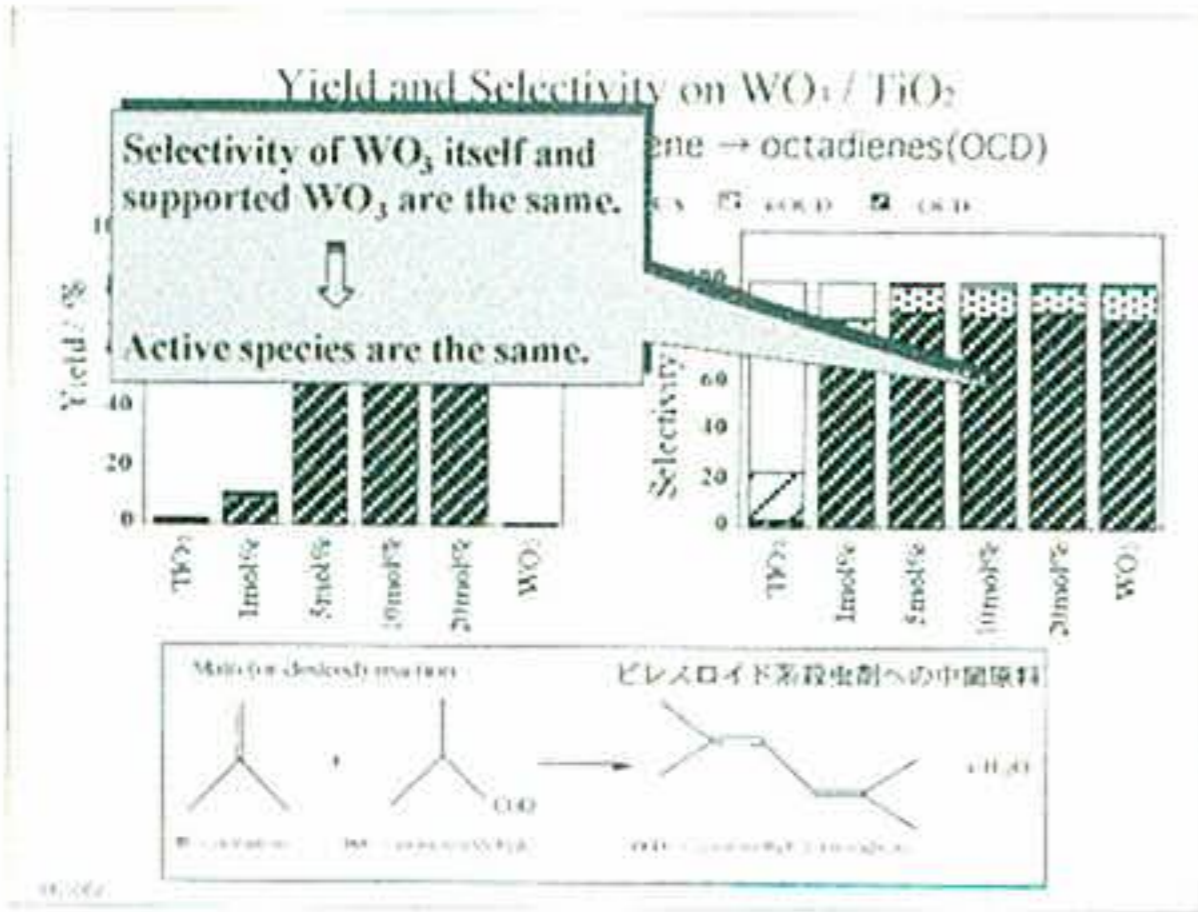
#### Crystallization of supported tungsten oxide



#### FT-Raman Spectra of Supported Tungsten Oxide







### 担持酸化タングステンの酸性発現と機能解明

北海道大学:

田中(能登) 祐子  
山田(鈴木) 真紀子  
西道 力  
末永 保範

愛媛大学:

加藤 慎也  
内山 昌彦  
薬師寺 慎治

1. Sulfated Metal Oxide  
Acidity Generation
2. Supported Tungsten Oxide  
Acidity Generation
3. Supported Metal Carbonate and Nitrate  
Basicity Generation

### Strong solid bases

	starting material and preparation method	pretreat. temp./ K	H-
CaO	CaCO <sub>3</sub>	1173	26.5
SrO	Sr(OH) <sub>2</sub>	1123	26.5
NaOH / MgO	(NaOH impreg.)	823	26.5
Na / MgO	(Na vaporized)	923	35
Na / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Na vaporized)	823	35
Na / NaOH / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NaOH, Na impreg.)	773	37
KNH <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(KNH <sub>2</sub> impregnated)		?
K(NH <sub>2</sub> ) / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(ammoniacal K impreg.)		?
	??		



新しい、強力な固体塩基を作る

アルミナ  
+  
1 族または 2 族の金属炭酸塩、硝酸塩



不活性雰囲気 (真空, N<sub>2</sub>, He, Ar) 下で  
活性化。

2 族の金属酸化物は固体強塩基として振る舞うのに、1 族 (アルカリ金属) 酸化物は塩基強度の強い固体塩基として用いられたことはない。

何故だろう？

K<sub>p</sub> of M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ⇌ M<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> at 1000°C

M	K <sub>p</sub>	M	K <sub>p</sub>
Li	1.91 x 10 <sup>-4</sup>	Mg	4420
Na	3.88 x 10 <sup>-10</sup>	Ca	6.64 x 10 <sup>-2</sup>
K	1.75 x 10 <sup>-13</sup>	Sr	2.82 x 10 <sup>-4</sup>
Cs	1.27 x 10 <sup>-13</sup>	Ba	2.20 x 10 <sup>-6</sup>

	m.p. / °C	χ of element (A & R)
Li <sub>2</sub> O	1570	0.97
Na <sub>2</sub> O	1132	1.01
K <sub>2</sub> O	>763	0.91
Rb <sub>2</sub> O	400 (decomposes)	0.89
Cs <sub>2</sub> O	490	0.86

Annotations: decrease in m.p. (between Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O), increase in partial charge of oxygen (between Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O), higher basicity, higher CO<sub>2</sub> affinity (between K<sub>2</sub>O and Rb<sub>2</sub>O).

Data from <http://www.wolfram.com/>

Why Group 1 metal oxides have not been recognized as a strong solid base ?

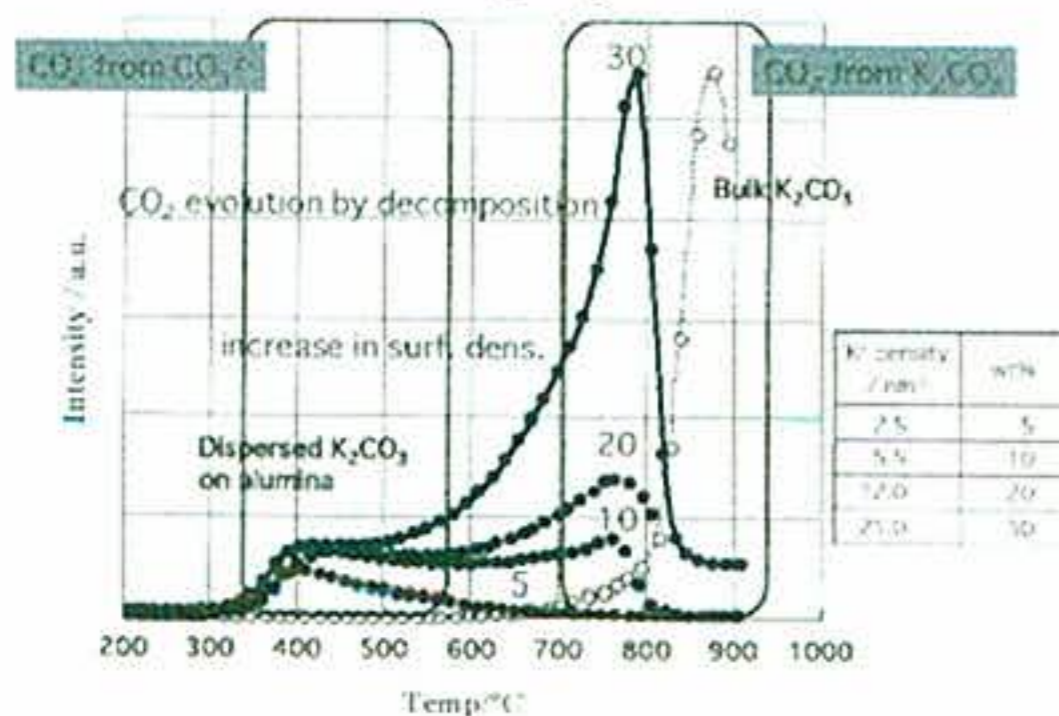
High decomposition temperatures of their carbonates

Low melting point of oxide

Small surface area

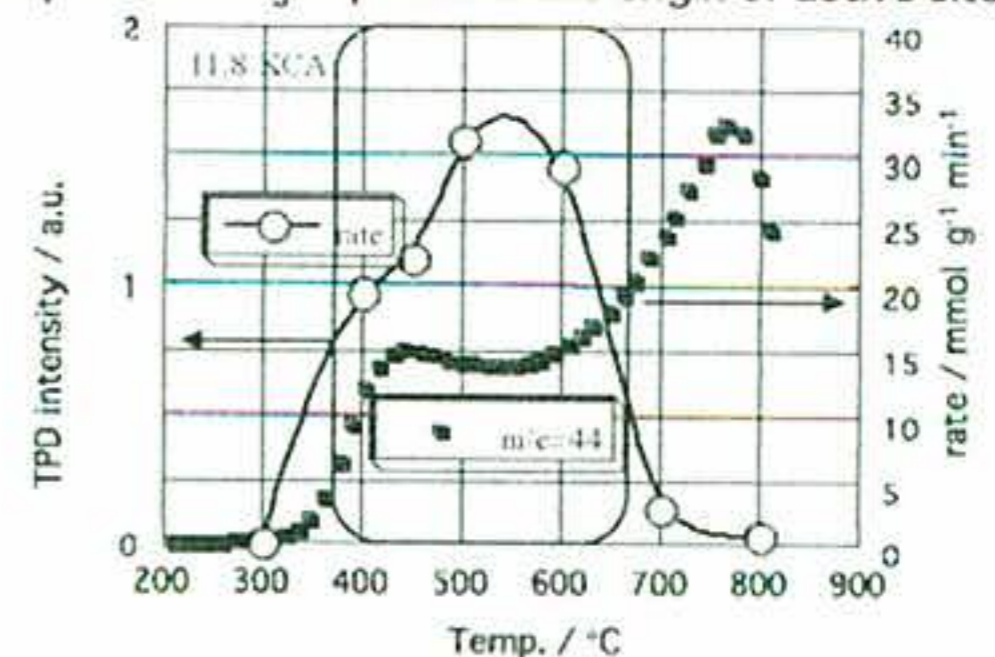
What happens in dispersed K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ?

TPD of dispersed K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on alumina



TPD and Reaction Rate of *cis*-2-Butene Isomerization on 11.8KCA

Ion-separated CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> species is the origin of active sites





1 族、2 族の金属炭酸塩および硝酸塩を担体上に分散担持することにより、

1. 二段階で分解する
2. 低温分解成分は解離アニオン種、高温で分解する成分はバルク種
3. 解離アニオン種が活性点の前駆体
4. 活性点は強い塩基点として振る舞う
5. 溶解度の低い炭酸塩はバルク分解のみ

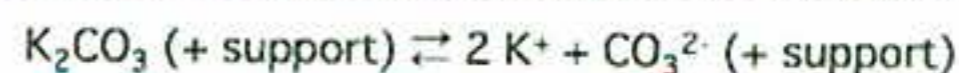
**Effect of support**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	effective	activity loss at high temp. activ.
ZrO <sub>2</sub>	effective	activity loss at high temp. activ.
TiO <sub>2</sub>	ineffective	
SiO <sub>2</sub>	ineffective	(bulk oxide formation)

(identity loss of oxygen anion?)

**固体表面における解離イオン種の保存**

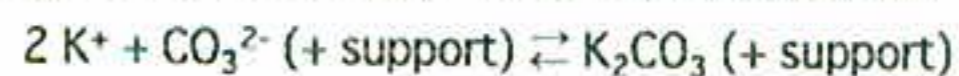
In aqueous soln. (with support), dissociation proceeds



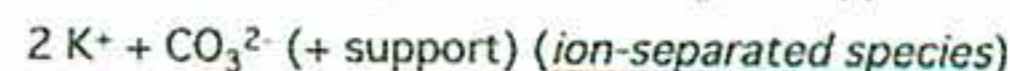
After dry up

Precursor of K<sub>2</sub>O

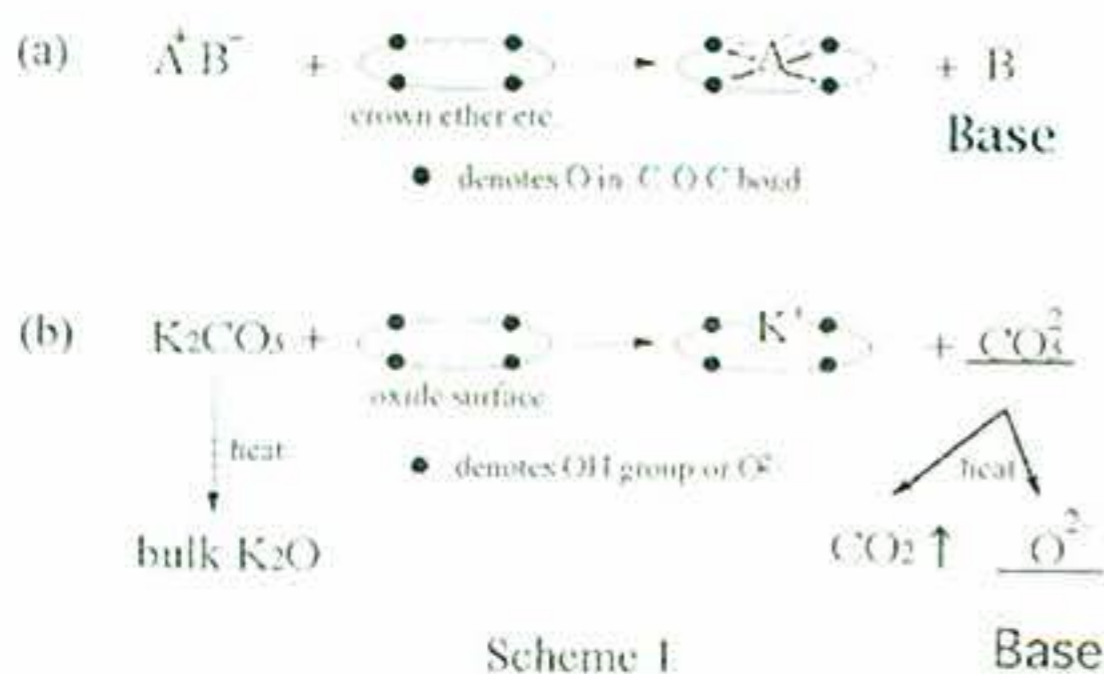
at high surface coverage : bulk K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formation



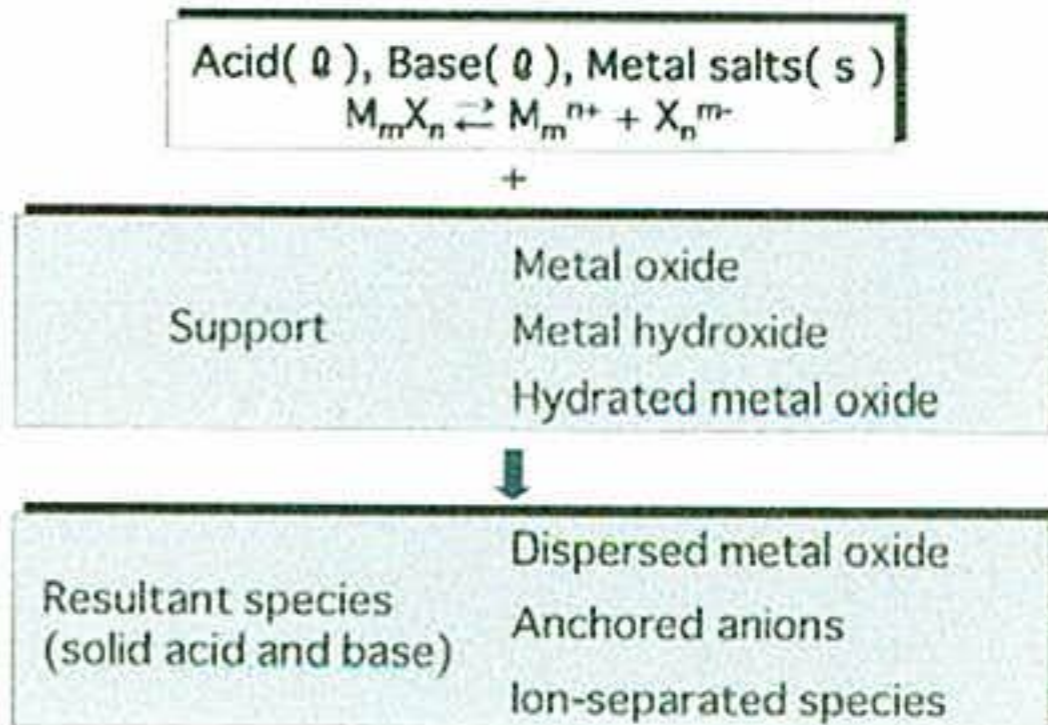
at low surface coverage : 2 K<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + support



**Model of Basicity Generation**



**Summary**



**1 族および 2 族金属塩担持による強塩基性の発現**

北海道大学: 加藤勝博

愛媛大学:

王 英 (D 論: 現南京大学)

小松正明

真野雅明、山形直哉、河本涉、長瀬一郎、

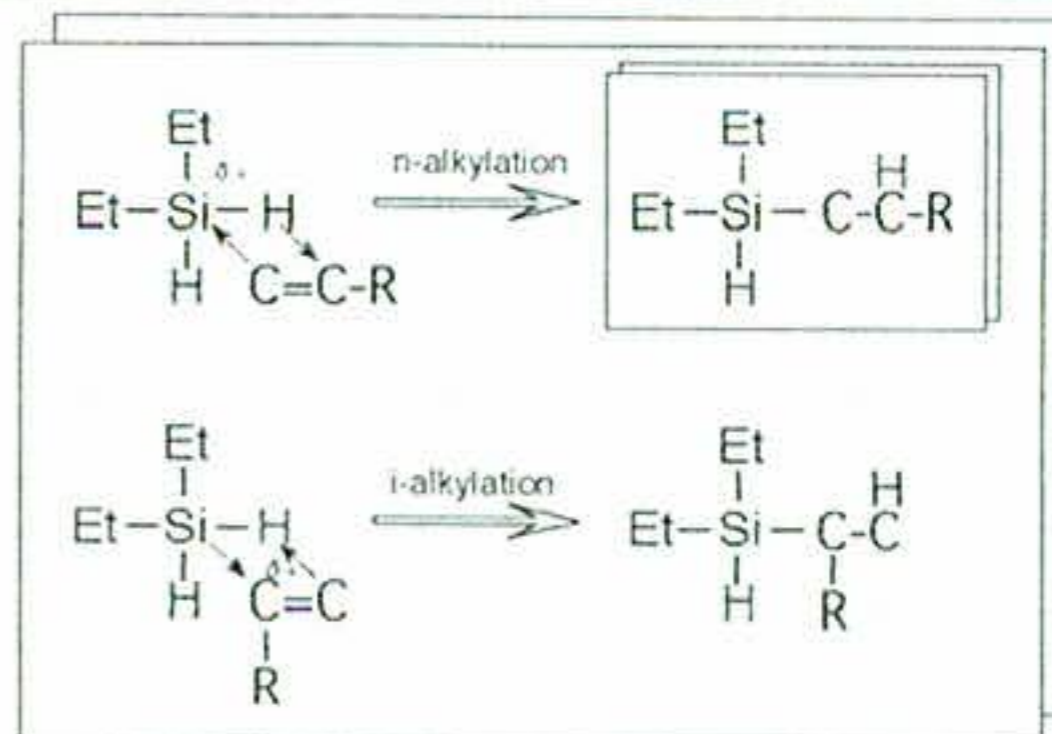
越智(赤瀬)ひろみ、平岡圭、森貞宏治、

山根浩二、松井良竜

鈴木敦也

長澤未佳

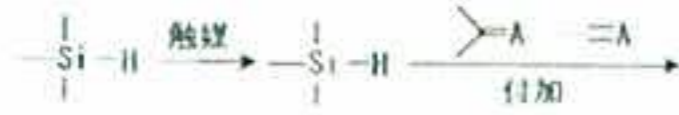
**Addition of unsaturated aliphatic hydrocarbons to E2**





## ヒドロシリル化反応

炭素 - ヘテロ元素の多重結合に ヒドロシラン  $H_nSiR_{4-n}$  の Si-H 結合を付加させる反応



- 有機ケイ素化合物を得る実用的な手段
- 白金化合物を触媒に用いる例が多い
- 無触媒では全く進行しない

LTU146

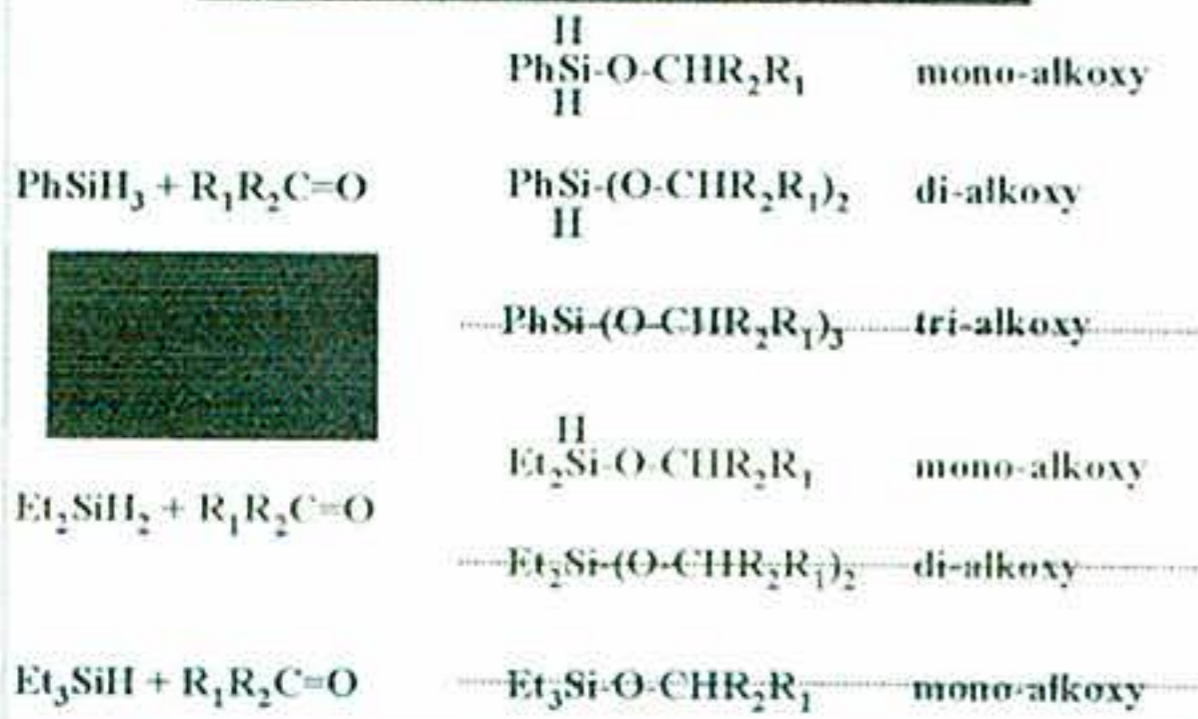
## Alkylation of E2 and E2M1 by olefinic hydrocarbons on SA

olefin	with E2 : yield / mol %	with E2M1 : yield / mol %
1-butene	<i>n</i> -form 81.7	<i>n</i> -form 44.7
<i>cis</i> -2-butene	<i>n</i> -form 50.2	<i>n</i> -form 12.0
	<i>iso</i> -form 7.0	<i>iso</i> -form 6.3
isobutene	<i>n</i> -form 77.5	<i>n</i> -form 76.7
	<i>iso</i> -form 7.3	<i>iso</i> -form 6.4
1,3-butadiene	<i>n</i> -form 34.4	<i>n</i> -form 55.3
	disilyl 18.5	internal = 6.2
methylacetylene	<i>n</i> -form 37.4	<i>n</i> -form 50.2
	<i>iso</i> -form 11.9	<i>iso</i> -form 33.0
ethylacetylene	<i>n</i> -form 36.8	<i>n</i> -form 72.8
	<i>iso</i> -form 16.0	<i>iso</i> -form 10.4

reaction temp. = 423 K, cat. wt. = 0.5 g, organosilane = 60 Torr, hydrocarbon = 120 Torr  
3 h reaction

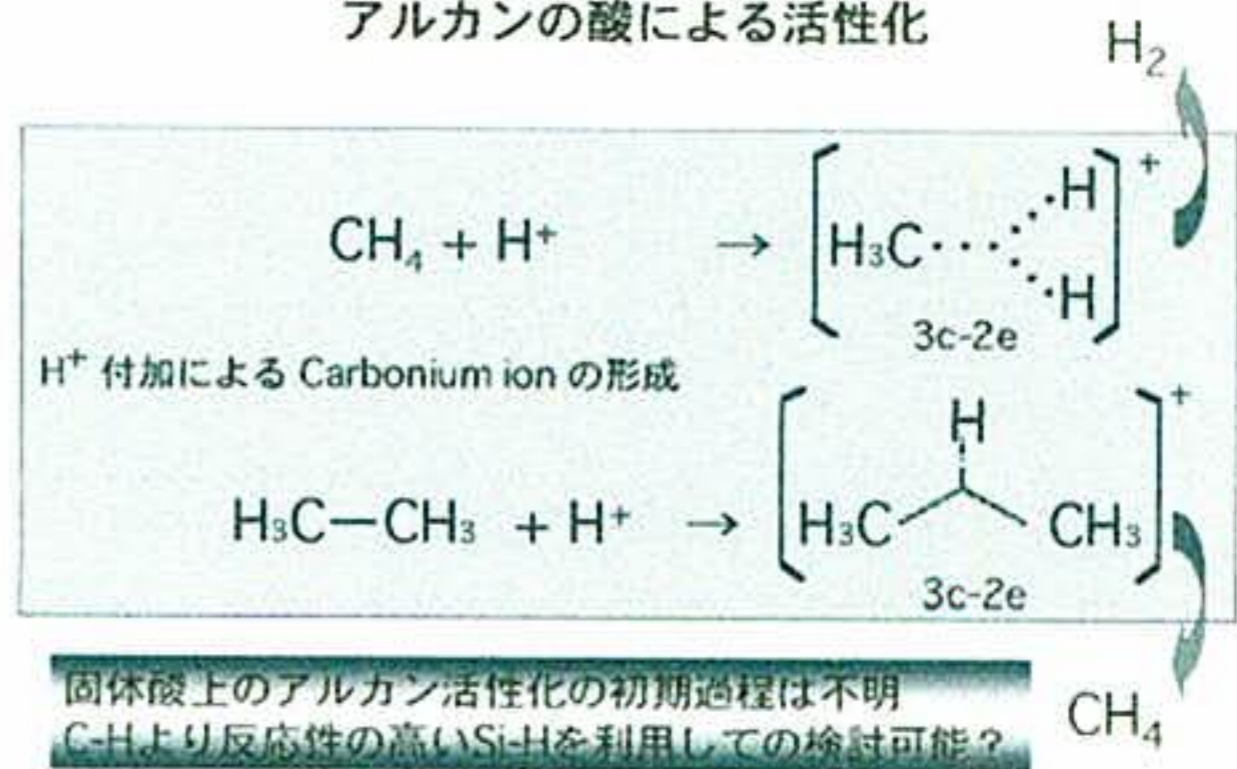
LTU146

## カルボニル化合物へのヒドロシリル化



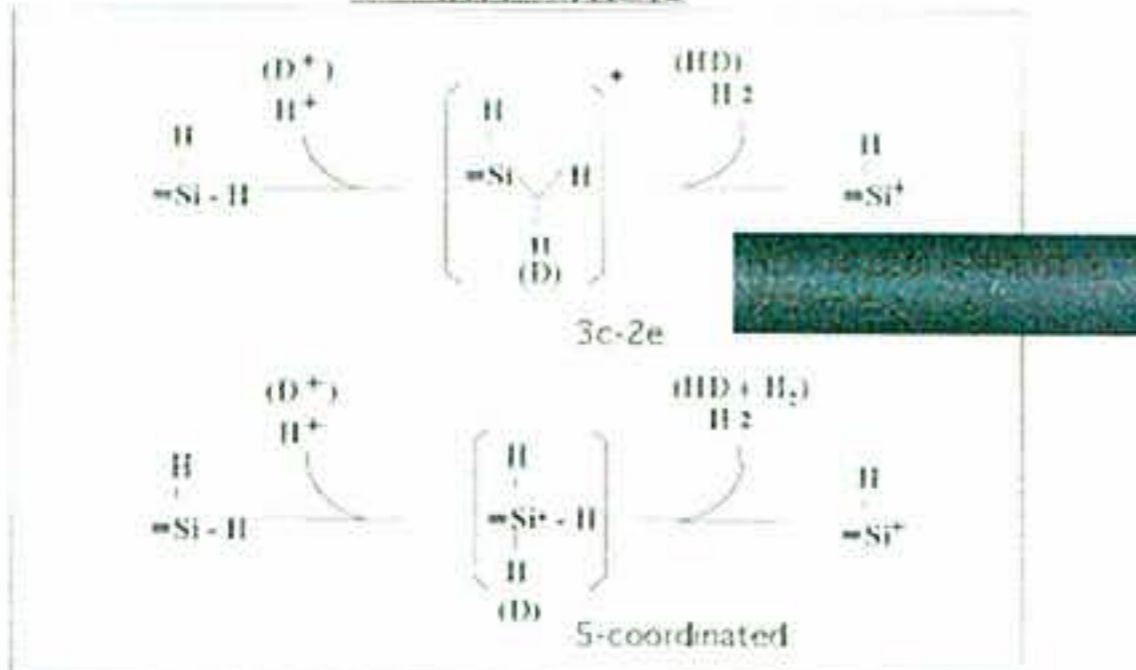
LTU146

## アルカンの酸による活性化



LTU146

## Si-H結合の活性化



Scheme 1 Activation of Si-H Bond

## The ratio of H<sub>2</sub> to HD from D-catalyst

( $\mu\text{mol/g}$ )  $D_2O : 0.6 \text{ mmol g}^{-1}$

Catalyst	E2		E3	
	H <sub>2</sub>	HD	H <sub>2</sub>	HD
H-Y	1 (3.3)	1.5 (5.0)	1 (2.3)	0.7 (1.6)
ZSM-5	1 (2.0)	1 (2.0)	-	-
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 (3.3)	1 (3.3)	1 (2.9)	0.5 (1.5)
SO <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>	1 (0.8)	3 (2.0)	1 (1.2)	1.3 (1.6)

- (H)<sub>2</sub> = (H)<sub>2</sub>
- 1.2M<sup>2</sup> (without S-10) → no hydrogen evolution
- propane → no hydrogen evolution

LTU146

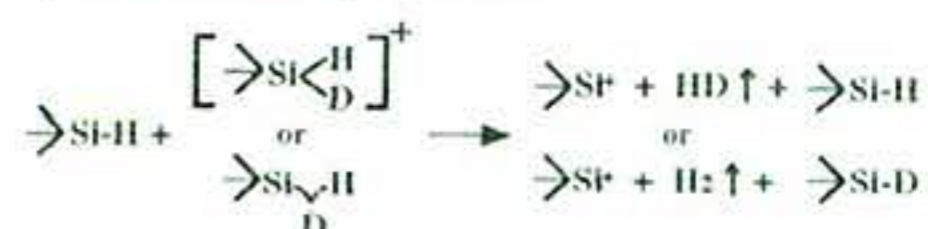


### 要約 1

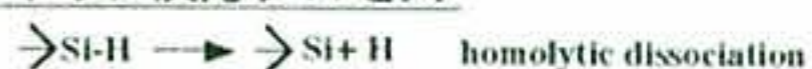
1. 表面プロトンは Si-H の活性化に関与
  - (1) alkylated silanes + solid acid  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>
  - (2) D<sup>+</sup>- solid acid + Si-H  $\rightarrow$  HD evolution
2. 活性化表面プロトンの数 : 数  $\mu$ moles/g-cat
3. 非イオン性の水素生成も否定できない

### 要約 2

#### イオン反応プロセス



#### 非イオン反応プロセス



*not only ionic process,  
but non-ionic process can not be neglected*

### 固体酸による有機ケイ素の転換反応の研究

北海道大学:

藤沢英夫 (現三菱化学)

F. Bouchet (PostDoc. 在フランス)

愛媛大学:

柴田瑞世、恒枝直人、榎 大介、山口 環、  
糟谷 (佃屋) 尚美、園部 (谷口) 純子、安  
藤多臨、姫野有紀、大西美和子、岡 聡美、  
川上千晶

### アルデヒドの縮合反応の研究

北海道大学: 西道 力: アルデヒド + オレフィン

$\rightarrow$  共役ジエン

愛媛大学:

薬師寺慎治: アルデヒド + オレフィン  $\rightarrow$  共役ジエン

新井浩史: 2 x アルデヒド  $\rightarrow$  不飽和アルデヒド

孫 晶 (在中国): 2 x アルデヒド  $\rightarrow$  不飽和アルデヒド

福島秀三: 2 x アルデヒド  $\rightarrow$  不飽和アルデヒド

広瀬陽一: アルデヒド + カルボン酸  $\rightarrow$  不飽和カルボン酸

### 金属塩の分散に関する研究

北海道大学: 加藤勝博

愛媛大学:

上土井 (石光) 博子: ZrO<sub>2</sub> の高表面積化

横田富弘: ZrO<sub>2</sub> の高表面積化、TPDe

宇郷奉昭: ZrO<sub>2</sub> の高表面積化

山根浩二: TPDe

栗村素子: TPDe

佐藤潤一、高本善生: TPDe

### 酸塩基両機能性物質に関する研究

北海道大学: 中野康子 (D 論)

徐柏慶 (D 論; 現清華大学)

愛媛大学: 横田富弘、田中達也

### 金属リン酸塩に関する研究

愛媛大学: 孫 晶、青木陽一、篠原 亮

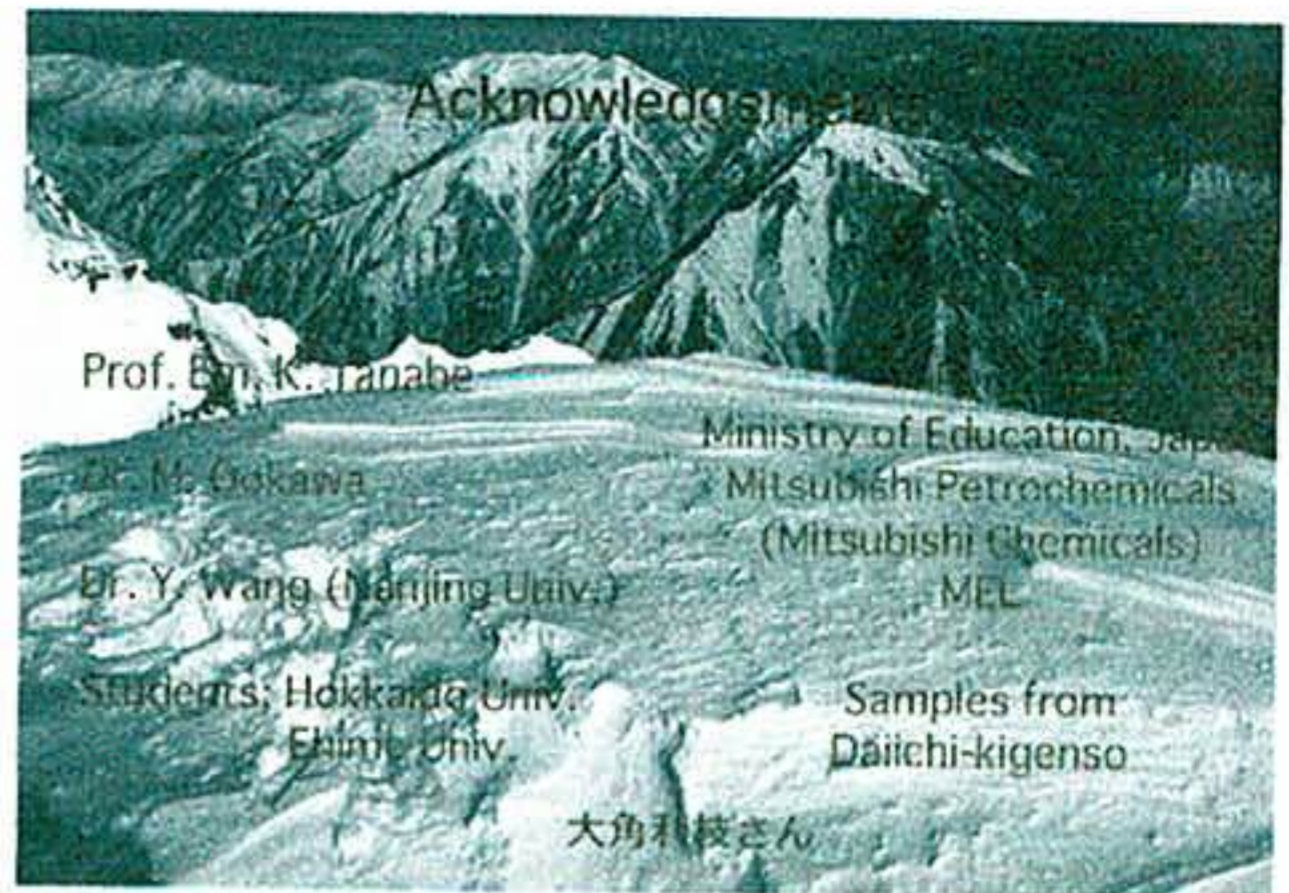


メソポーラスグループ

三宮康寛、多賀美和子、相田紘司、出来田和志、西村和洋、塩田充宏、吉岡紀男、余頃百合子、松川大樹、大西陽子、福川慎一、夏井由貴、松本啓一、榎木伸光、松本泰誠、渡部雅子、井上佳彦、谷本雅英、高田裕、平尾好宏、弓立勇紀

メタングループ

長迫真一、道谷一夫、水上寛子、大内伸保、北牧(新井)千枝、賀谷洋介、大下史夫、大森正樹、森田大輔、竹野肇、兵頭太一、小松裕実子、寺内麻衣子、大須賀由里佳、矢野将宏、横山周作



ローザルクセンブルク  
の手紙

カーンおよびブレイザー・カフスキー宛  
(1896年-1918年)  
レイザー・カフスキー編  
原註 高橋孝子訳



1401  
岩波文庫



Boys, be ambitious! Be ambitious not for money or for selfish aggrandizement, not for that evanescent thing which men call fame. Be ambitious for the attainment of all that a man ought to be.

青年よ大志をもて。  
それは金銭や我欲のためにではなく、また人呼んで名声という空しいもののためであってはならない。  
人間として当然そなえていなければならぬあらゆることを成しとげるために大志をもて

「天声人語」昭和39.3.16、朝日新聞