

固体酸塩基触媒の調製と機能

Preparation and Function of Solid Acid and Base Catalysts

山口 力

Tsutomu Yamaguchi

Abstract: By dispersing metal salts on high surface area metal oxides, a new type of solid acid and solid base catalysts can be obtained. Anions derived from metal salts are the origin of the acidity and basicity generation. A new solid base catalyst derived from Group 1 metal carbonate and nitrate on alumina and a new solid acid derived from tungstate anion are introduced. Reactions of organosilanes as a hydrocarbon homolog are also introduced.

Key words: solid acid, solid base, organosilane

1. 緒言

触媒は化学工業の死命を制する物質である。現代では化学工業のみならず、発電所・製鉄所等のボイラーなど固定排出源から排出される大気汚染物質の無害化（清浄化）、自動車等の移動排出源から排出される大気汚染物質の無害化（清浄化）、水質保全、燃料電池、水の完全光分解、悪臭物質除去などに深い関係を持つ。新しいプロセスの創出には新しい触媒の開発が必要であるが、既存プロセスに用いられる触媒の一層の高機能化も重要な課題である。

触媒反応には大別して不均一反応系と均一反応系がある。不均一反応系においては触媒体として金属、金属酸化物、金属塩などの固体物質が反応を媒介する。一方、均一反応系は水溶液あるいは有機溶媒（反応物質そのものも含む）中でプロトン、水酸イオンあるいは金属錯体等が反応を媒介する。新しい反応の開発には新しい触媒が必要である。触媒調製および合成の重要性がここにある。調製・合成は既存知識のインテグレーションと新規合成法への工夫を必要とする。所望の反応を新規触媒により実現することは重要なことであり、また反応機構の解明および作用機構の解明は触媒作用の一般化につながる。触媒作用機構の解明には固体および表面構造の解析ならびに表面吸着種に関する検討が重要である。

本稿では筆者が卒業研究以来携わってきた固体酸塩基触媒に関する成果の一部を、愛媛大学着任以降の研究に絞って紹介する。

平成18年10月23日 受付，平成19年1月31日 受理

2. 本論

不均一触媒反応に用いられる固体触媒は反応基質が接する場を多くするため、より高表面積な物質が多用される。典型的な例が有効成分の高表面積化を図る担持触媒である。担体に担持された有効成分の前駆体（金属塩、金属錯体等）は大気中で熱分解され金属酸化物に、還元雰囲気下で分解され金属や低酸化状態の金属酸化物に、あるいは真空下または不活性気体中で直接分解され活性成分に転換される。担持金属塩のアニオンに由来する酸性発現の例は硫酸イオン化された金属酸化物^[1]やタンゲステンポリアニオンを分散した金属酸化物^[2]に見られる。

2.1 新しい固体塩基の調製と機能^{[3]-[6]}

固体表面が塩基性質を有する固体塩基の存在は筆者らの研究で世界に先駆け実証され^[7]、その後2族金属酸化物あるいは水酸化物を真空下で加熱処理することにより強力な塩基性が発生することが知られるようになった。Table 1 に代表例を示す。2族金属酸化物の塩基性は表面格子不整に伴う酸素イオンの過剰電荷によると説明されている。一方、単独の1族金属酸化物が強力な塩基性を発現する例は無く、1族及び2族金属酸化物の酸素イオンの部分電荷（Table 2）を考えると奇妙に思える。

Table 1 Strong solid bases

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

Table 2 Physico-chemical properties of metal cations and Kp of M_mCO₃ ⇌ M_mO + CO₂

M	c _i ^{*1}	partial charge of oxygen*2	Kp at 1,000 K	m.p. of oxide / °C	M	c _i ^{*1}	partial charge of oxygen*2	Kp at 1,000 K
Li	3.0	-0.80	1.91 x 10 ⁻⁴	1,570	Mg	6.0	-0.50	4420
Na	2.7	-0.81	3.88 x 10 ⁻¹⁰	1,132	Ca	5.0	-0.57	6.64 x 10 ⁻²
K	2.4	-0.85	1.75 x 10 ⁻¹³	>763	Sr	5.0	-0.59	2.82 x 10 ⁻⁴
Cs	2.1	-0.87	1.27 x 10 ⁻¹³	490	Ba	4.5	-0.61	2.20 x 10 ⁻⁶

*1 c_i = (1 + 2i) c ; i = charge, c = Pauling's electronegativity (K. Tanaka and A. Ozaki, J. Catal., 8, 1 (1967)).

*2 R.T.Sanderson, "Chemical Periodicity", Reinhold, 1960

筆者らはその原因を試料調製過程の簡単な化学から以下のように考えた。従来、2族金属酸化物のような固体塩基は対応する塩（炭酸塩、水酸化物等）を真空下等の不活性雰囲気下、高温で分解することにより作成された。これは、上述の塩の分解には高温を要すること、及び大気下での分解では分解後生成した金属酸化物の塩基性が大気中の酸性気体である炭酸ガスや水の吸着により迅速に失われる（失活する）ことを防止するために必要な操作である。Table 1 に 1,000 K における炭酸塩の分解平衡定数および1族金属酸化物の融点を掲げた。また Fig. 1 には1族及び2族金属炭酸塩の分解平衡定数の温度依存性を示した。これらから明らかなように、1族金属炭酸塩は酸化物への分解温度が高いこと及び酸化物の融点が高いことがわかる。すなわち、1族金属酸化物にあっては酸素部分電荷から期待される塩基性は酸性物質の吸着により容易に消失することおよび塩の分解温度が高く、酸化物の融点（ならびに Tammann 温度）が低いため、酸化物形成温度領域ではシンタリングのため低表面積化しやすく強い塩基性の発現が認識されづらいものと考えられた。従って、これらの難点を調製過程の工夫により解決できれば1族金属塩由来の強力な固体塩基を得ることが出来ると推察した^[4]。

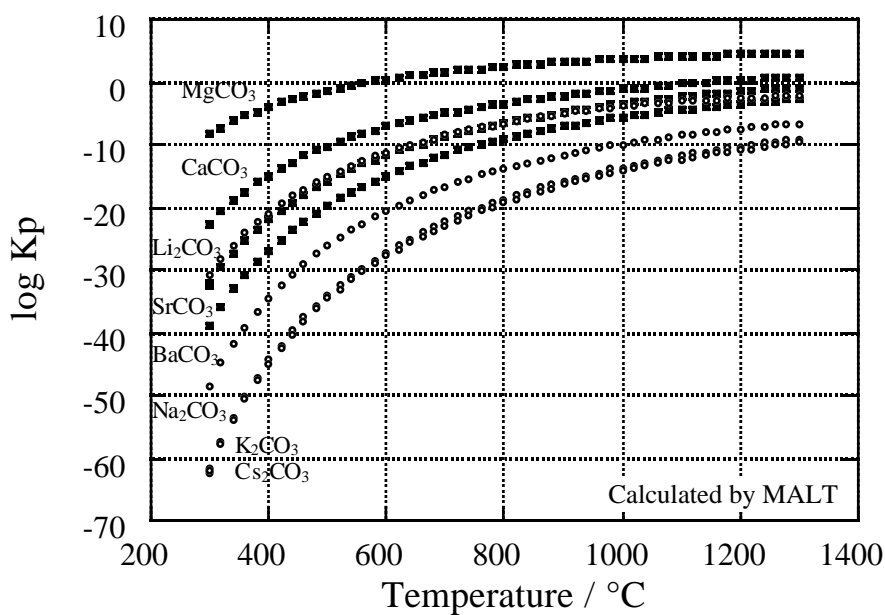
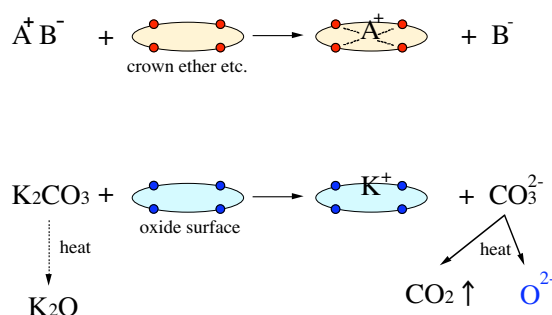


Fig. 1 Calculated K_p of $M_mCO_3 \rightleftharpoons M_mO + CO_2$

均一液相中では強力な塩基を発生させるために O 塩基、N 塩基を極力溶媒和させずフリーに保つため嵩高い置換基を結合させる。またカチオンを捕捉するためクラウンエーテル等の非プロトン系溶媒を用いることが行われている。

金属酸化物表面では、酸素アニオンを塩基点とするなら、カチオンとの相互作用の小さい過剰酸素アニオンを発生させればよい。Scheme 1 に例示するように、固体表面ではカチオンの電気陰性度が小さく、かつ分解により O^{2-} アニオンを発生するアルカリ金属塩を担体と組み合わせることにより、

固体表面上に(超)強塩基を発生させることが可能と思われる。



Scheme 1

担体と1族金属塩との組み合わせを種々検討した結果、担体はアルミナが最適であること、Na、K、Csの硝酸塩、炭酸塩をアルミナに担持後適切な温度で分解すれば強力な塩基性が発生することが明らかとなった。n-ブテンの異性化（二重結合異性化、回転異性化）反応は固体触媒の酸塩基性を調べるために簡潔な方法である。反応速度により酸塩基活性を評価でき、二重結合異性化反応速度>>回転異性化反応速度であるかその逆であるかによって触媒が酸性触媒であるか塩基性触媒であるかを定めることが出来る。前者であれば塩基触媒である。本研究で検討された触媒はいずれも二重結合異性化反応速度>>回転異性化反応速度であったので、塩基性質が発現していることが明らかであった。また異性化速度は極めて早く、最大 5.82 mol g⁻¹ h⁻¹ に達する。塩基強度は指示薬法によって調べることが出来る。K塩由来の試料では塩基強度の尺度である H_L による表現では H_L > 28 に達することが明らかとなった。

Table 1 に示した従来の固体塩基は塩基性を発現させるにあたっては、特殊な処理（高温）や煩雑な調製ステップが必要であるが、本研究で調製された新規固体塩基は調製法が簡便、かつ多様な固体塩基を作り出せる特徴を有する。

以下、塩の分解様式、最適担持量（表面密度）、最適活性化温度につき検証した結果を述べる。

2.1.1 塩の分解様式

試料の熱分解プロセスを昇温分解法（TPD）により検討した結果を炭酸カリウム／アルミナ（KCA）を例にとり Fig.2 に示す。高担持量（高表面密度）では 400℃付近および 800℃付近に二つの CO₂ 生成ピークが存在するのに対し、低担持量では高温領域には分解ピークは存在せず、400℃付近のピークのみとなる。高温領域の分解は炭酸カリウム自身の分解温度に近接しているのでバルク炭酸カリウムの分解に由来するものと推定できる。一方低温領域の分解は高分散状態あるいは解離状態の炭酸イオンの分解に由来するものと推定される。赤外吸収スペクトルによる検討の結果、解離状態の炭酸イオンが同定された。単独では分解温度の高い炭酸塩でも、担持する事により低温で分解させることが出来ることがわかる。これは Scheme 1 に示す、炭酸イオンの単独分解プロセスが実現していると推定される。このような解離アニオンとバルク金属塩に由来する二段階の分解プロセスの存在は硝酸塩においても同様であった。

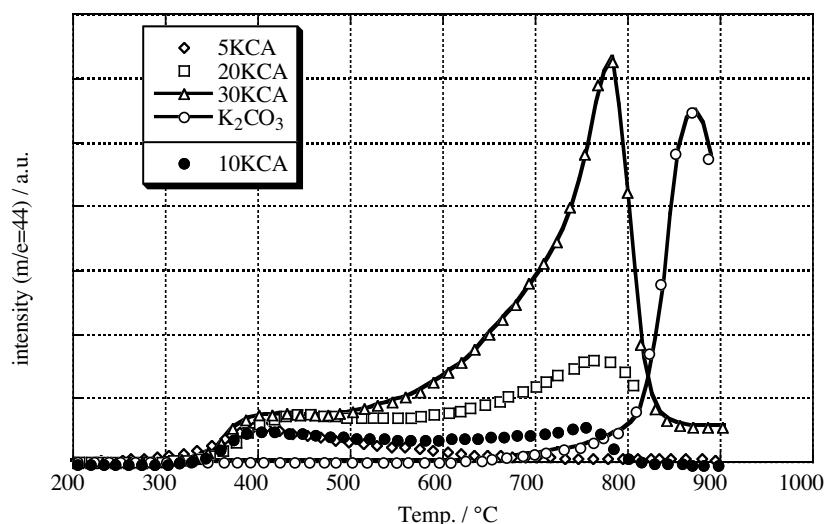


Fig. 2 TPD profiles of 5-, 10-, 20-, 30-KCA and K_2CO_3

2.1.2 最適担持量（表面密度）および最適活性化温度

触媒重量あたりの *cis*-2-ブテンの異性化反応速度は表面密度 $4\sim 8 \text{ ions nm}^{-2}$ の領域で最大となった。また最適活性化温度は $400\sim 600^\circ\text{C}$ であった。最適表面密度は担持された金属塩が解離状態からバルク状態に移行する表面密度領域に相当し、また最適活性化温度は解離状態のアニオンが分解する温度領域にほぼ相当する。従って、金属塩の担持により発生する塩基性質は、解離状態にあるアニオンが分解する過程で生じると推察される。

2.1.3 担持1族及び2族金属塩触媒の活性比較

2族金属炭酸塩の水への溶解度は低く、低表面密度においても担持に伴い容易にバルク化しやすいので、硝酸塩を用いて1族及び2族金属硝酸塩の担持・分解に伴う塩基性発現につき、ブテン異性化反応をモデルとして比較した。担持された金属塩が全て金属酸化物になったと仮定し、その金属酸化物 1 g あたりの反応初速度を「単位触媒重量あたりの活性」とし、Fig. 3 に示す。活性は1族 $>$ 2族の傾向があり、また同族では周期律表のより下段に属する元素の塩でより高い活性が発現する傾向が見受けられる。反応速度が塩基強度に比例するなら、アルミナに硝酸セシウムを担持した CsNA で最も強力な塩基強度が得られたことになる。

前述の通り、担持金属塩のうち塩の解離アニオン種が活性種（塩基性点）形成の役割を担うと考えられるので、活性評価を単位触媒重量あたりで行うことは問題があると考えられる。そこで、解離アニオン種の割合を Fig.4 のように TPD profile に基づきピーク分離を行って求め、この割合と担持量（表面密度）から解離アニオン種の量を算出した。Fig.5 に見られるように、2族金属硝酸塩では表面密度に対し、解離アニオン種の量はほぼ 8 ions nm^{-2} で極大となる傾向が認められる。解離アニオン種の量が元素によって異なるのは各様イオンのイオン半径の違いによると思われる。すなわち、金属塩が分散できる面積には限界があるので、大きなカチオンの存在により金属塩からのアニオンとカチオンへの解離はより妨げられ、解離アニオン種の形成量はイオン半径が大きくなるほど少なくなる。

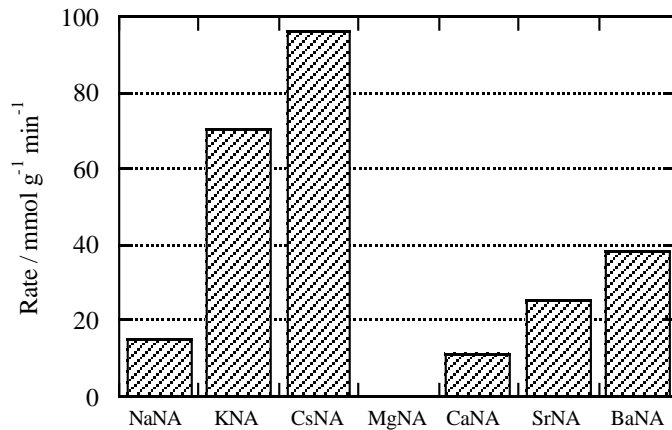


Fig. 3 Comparison of reaction rate (based on the unit amount of imaginary metal oxide)

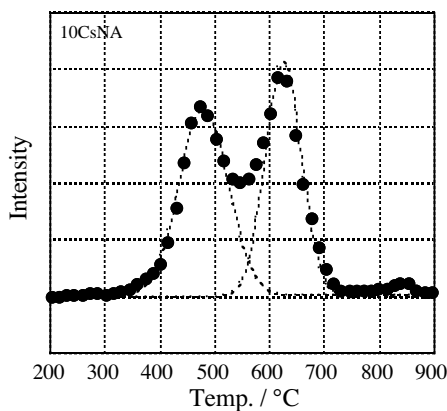


Fig. 4 TPD profile and deconvolution of 10CsNA

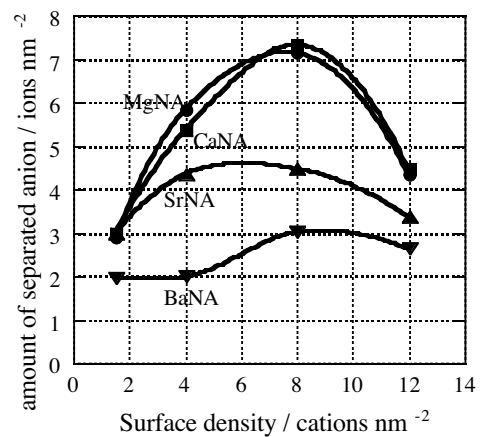


Fig. 5 Change of amount of separated anion against surface density

算出された解離アニオン種量に基づき、解離アニオン種一個あたりの反応速度（活性）を見積もると Fig.6 が得られる。全体的な傾向は Fig.3 と同様に活性は1族>2族であり、また同族では周期律表のより下段に属する元素の塩でより高い活性が発現するというカチオン種依存性が認められる。

もし、金属塩からアニオンがカチオンとは全く独立に表面に存在し、そのアニオンからのみ塩基点が形成されるなら Fig.6 のようなカチオン種依存性は現れないはずである。1族及び2族金属炭酸塩及び硝酸塩を担体上に分散・担持・分解することにより新たな塩基性点が発生することは間違いないが、その発生プロセスはさらに検討する必要がある。

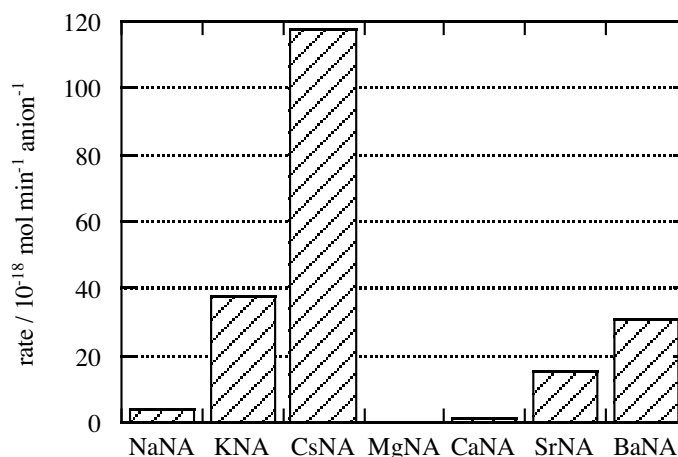


Fig. 6 Comparison of reaction rate (based on the unit amount of separated anions)

2.1.4 新規固体塩基の反応への応用

新たに作り出された固体塩基は以下の二重結合異性化に極めて高活性であった。

- (1) 2-methyl-1-butene \rightleftharpoons 2-methyl-2-butene
- (2) allene \rightleftharpoons methylacetylene
- (3) α -pinene \rightleftharpoons β -pinene
- (4) limonene \rightarrow terpinolene, p-cymene + H₂
- (5) 1,3-cyclohexadiene \rightarrow benzene + H₂, 1,4-cyclohexadiene

2.2 酸化タングステンの分散による高機能化

2.2.1 分散酸化タングステンの酸触媒特性と状態分析

酸化タングステン単独では各種反応に対し低活性であるが、担体上に担持すると例えばオレフィンの異性化、ホモロゲーション等の酸触媒反応に対し著しい活性向上が得られる^{[8]-[12]}。パラタングステン酸アンモニウムを担体上に担持し、熱分解することによりタングテートアニオンは酸化タングステンへと変化する。担体上の酸化タングステンの分散状態は酸触媒活性を支配すると考えられるので、種々担体上に異なる表面密度を有する担持酸化タングステンを調製し、分散状態と酸触媒活性の関係を検討し、次いでより高活性な触媒調製法について検討を加えた。

Fig. 7には各種酸触媒型反応の表面密度依存性を示した。いずれの反応も表面密度 2~4 w atoms nm⁻² で反応活性の極大が見られる。低表面密度では活性の発現は小さく、高表面密度では活性は低下傾向にある点は全ての反応に共通し、酸性発現には最適値が存在することがわかる。XRD による解析では WO₃ 結晶子は表面密度 3~4 w atoms nm⁻² から形成されその後急速に成長する。結晶子の形成と酸性発現には相関性があることがわかる。

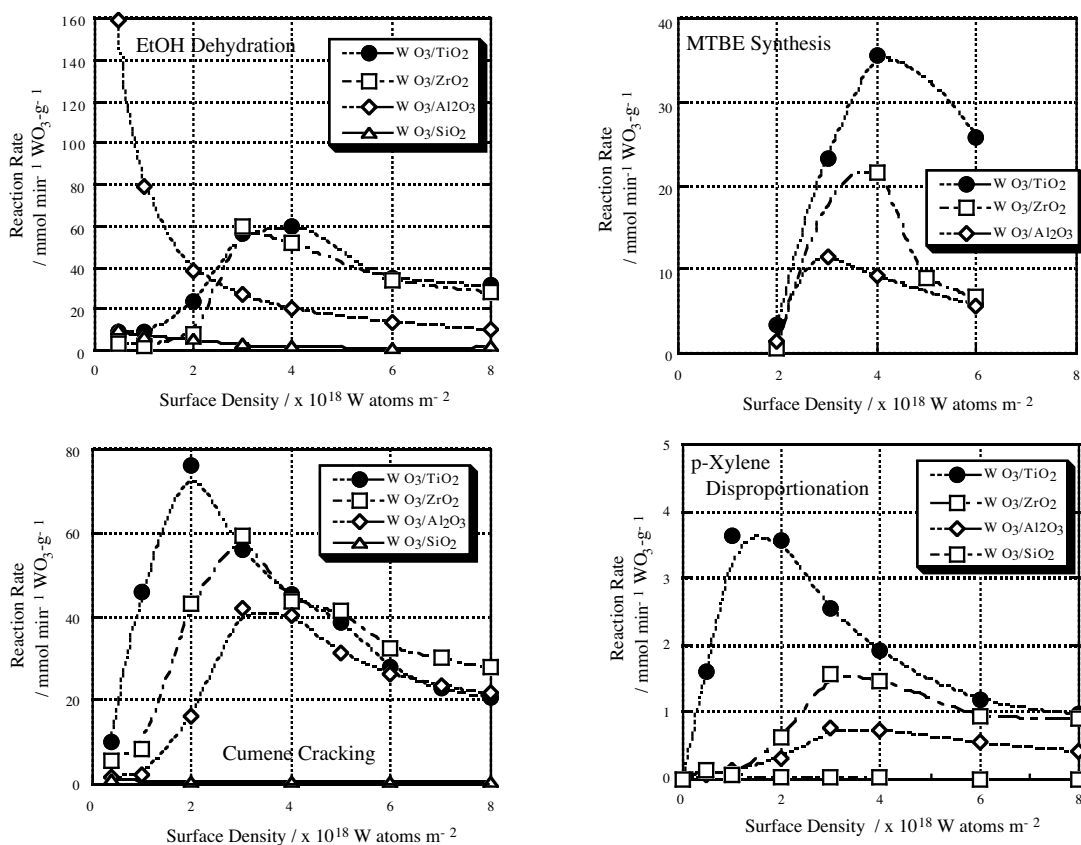


Fig. 7 Surface density dependency of dispersed WO₃

表面 W 種の状態をさらに詳しく検討するため Raman 分光法による検討を試みた結果を Fig.8 に示す。各図の右の数字 (0.5~8) は表面密度を示す。987 cm⁻¹ 付近のややブロードなシグナルは tetrahedral W species (W_T) に帰属され、また 807、715、268 cm⁻¹ のシグナルは octahedral W species (W_O) に帰属される。シリカ担持では W_T の形成は認められず、W_O のみが低表面密度から形成されていることがわかる。いずれの担体上でも、W_T は XRD では非晶質状態の時から出現していることがわかる。担持量の増大とともに W_O に由来するピーク強度が増大し、シリカ担持では 1 W atoms nm⁻² から、また他の三種では 4 W atoms nm⁻² から W_O に由来するピークが観測される。XRD の結果とあわせるとこの species は結晶性の酸化タングステン種に関係すると結論される。W_O が成長しても W_T は消失しない。

反応、XRD、Ramanの結果を総合すると、W_T の成長に伴い酸触媒活性が増大し、W_O の成長とともに単位酸化タングステンあたりの活性が低下すると理解できる。結晶粒径の成長とともに表面 W_T の存在割合は相対的に少なくなり、固体酸性を認識しづらくなると考えられる。

非担持の WO₃ やシリカ担持 WO₃ で酸触媒活性が低活性であるのは、結晶粒径が大きく有効表面積が極めて小さく、W_T が相対的にほとんど存在しないためと推察される。

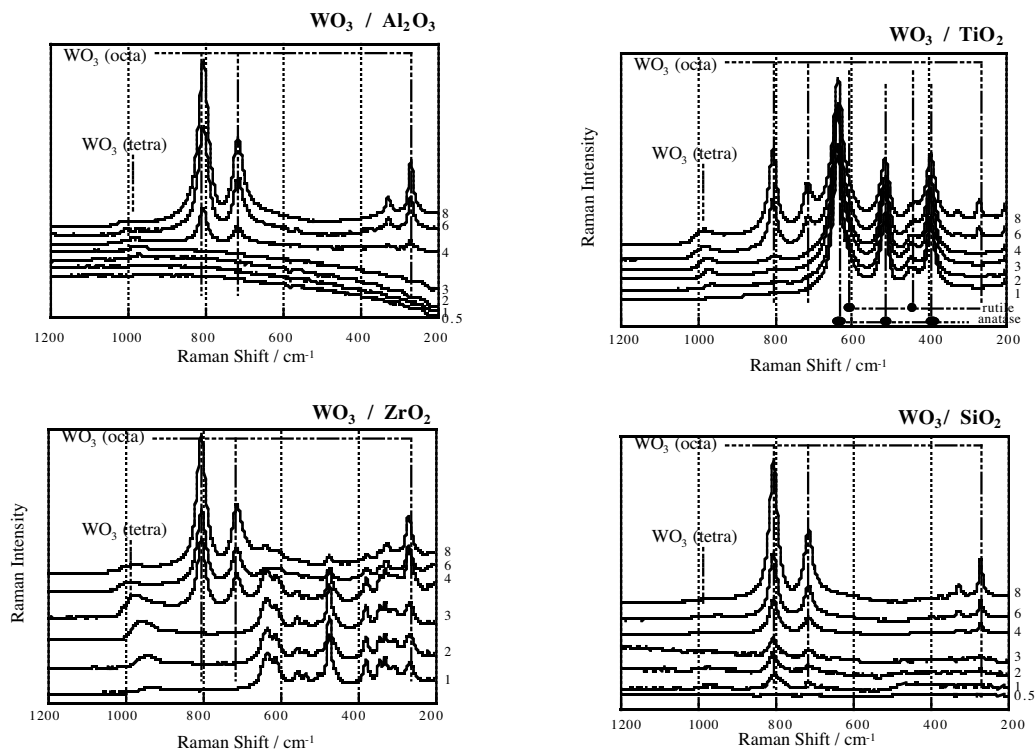


Fig. 8 FT-Raman spectra of dispersed tungsten oxide

2.2.2 各種チタニア担持酸化タングステンによるオクタジエン合成

2,5-dimethyl-2,4-hexadiene (OCD) はピレスロイド系殺虫剤の中間原料として重要であり、イソプテンとイソブチルアルデヒドから合成することが出来る。この合成はニオブ酸やチタニア担持酸化タングステンで良好な収率が得られることが知られている^[12]ので、当該反応のより高収率化を目指しより高活性な触媒の開発を試みた。予備的な実験から WO_3 単独では極めて低活性であるがチタニア担持触媒とすることにより良好な活性が得られること、OCDへの選択性は担持、非担持でほぼ同一であることがわかった。前述の結果と合わせると、担持酸化タングステン触媒で高活性を得るためには触媒重量当たりの W_T の量を大きくすれば良いことがわかる。言い換えれば高表面積担体により多くの高分散化した酸化タングステンを担持させれば良い。チタニア担持酸化タングステンの一層の高機能化を目指してアルコキシド共沈型試料 ($\text{WO}_3\text{-TiO}_2$) とアルコキシド法により調製した表面積 $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に担持した試料 ($\text{WO}_3/\text{TiO}_2(190)$) の二種類の試料を調製した。

Fig. 9 に示すように共沈法による試料 ($\text{WO}_3\text{-TiO}_2$) では 20 mol% 試料でも W_O の形成が認められない一方 W_T がいずれの試料でも存在することがわかる。担持型試料 ($\text{WO}_3/\text{TiO}_2(190)$) では 16.8 mol% ($8 \text{ W atoms nm}^{-2}$) 試料では W_T も存在するが W_O の形成が著しい点が特徴的である。Fig. 10 に見られるように、従来法の担持型試料 (WO_3/TiO_2) では TiO_2 担体の表面積が小さいため低担持量領域で反応活性の極大に到達し、担持量を増大することによる活性上昇は期待できないことがわかる。一方高表面積 TiO_2 を担体とする $\text{WO}_3/\text{TiO}_2(190)$ の活性が最も高く、従来法の約 2 倍の OCD 合成

活性が得られた。アルコキッド共沈法を用いた試料でも高い活性が得られた。担体を高表面積化することにより、触媒1g に含まれる高分散 WO_3 の量を増やすことが出来、OCD合成活性の向上につながったことがわかる。

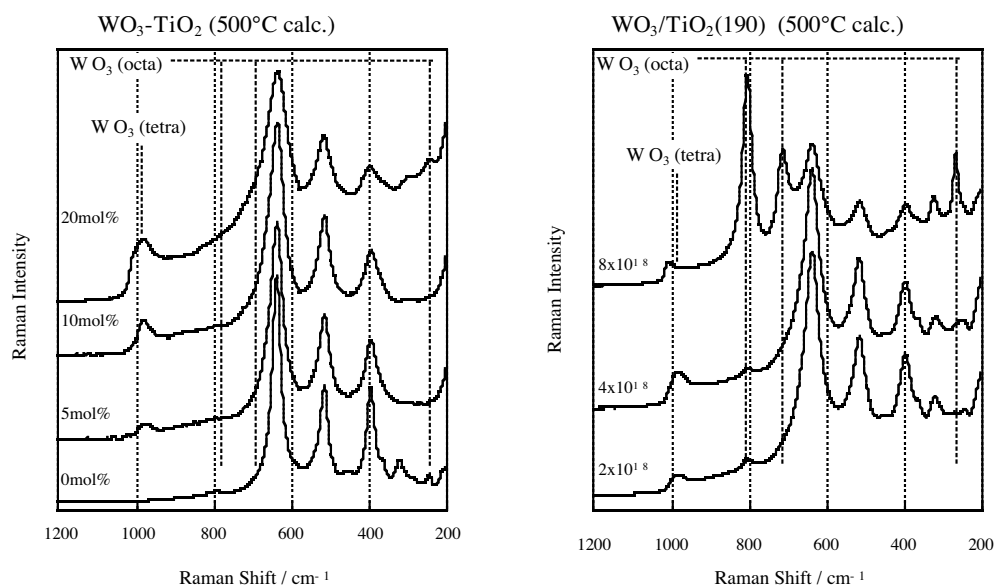


Fig. 9 FT-Raman spectra of coprecipitated and well dispersed W species

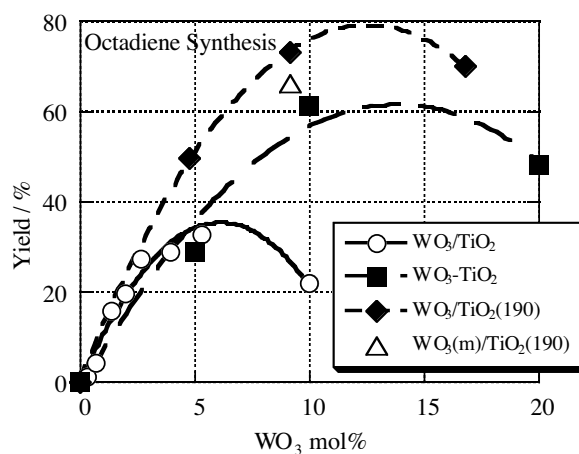


Fig. 10 Application of well-dispersed catalyst for OCD synthesis

2.3 アルキルシランの活性化過程とオレフィンのヒドロシリル化

炭素系化合物に関する触媒反応は均一系・不均一系を問わず歴史も古く、多くの研究例がある。SbF₅-FSO₃H 等の超強酸性溶媒においてはプロトンは C-C 結合あるいは C-H 結合に割り込み、3 中心-2 電子結合を形成した後、C-C 結合または C-H 結合切断によりメタンや水素を発生することは良く知られている。固体超強酸触媒における炭化水素の転換反応においても、反応の初期過程は類似の過程で進行すると推定されるものの、C-H 結合の安定性のため、反応の初期過程、例えば水素発生の有無、の検証は困難である。一方、Si-H 結合は C-H 結合にくらべより反応性に富むため、結合の活性化過程を穏和な反応条件下で検討することが可能と推定される。

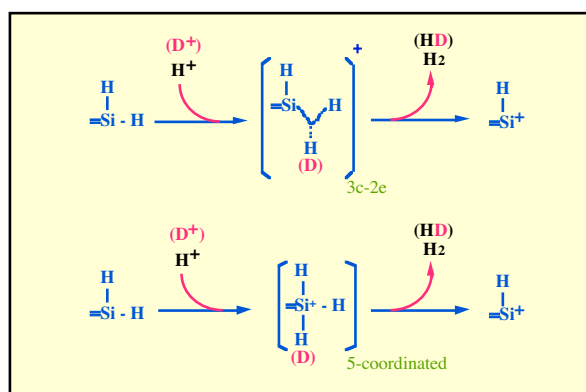
ケイ素化合物の反応においては均一系反応に限られ、不均一触媒系を利用した例は稀である。工業的にも重要な有機ケイ素化合物の変換反応の不均一触媒系への展開はきわめて興味ある課題である。有機ケイ素の触媒的転換反応より得られる結果は、固体超強酸による炭化水素の水素引き抜き・付加の初期過程の解明に対し大きく寄与するものと期待できる。

2.3.1 アルキルシランの活性化過程

X-H 結合にプロトンが付加すると Scheme 2 に見られるように 3 中心-2 電子結合型 (3c-2e) 中間体と 5 配位型中間体 (5-coordinated) が形成される。表面のプロトンを重水素 (D) 化し、例えばヒドロシランを吸着すると 3c-2e 型中間体からは HD のみが、5 配位型中間体からは H₂ と HD が発生すると期待される。HD のみの発生であれば 3c-2e 型中間体であり、H₂ の生成が認められれば 5 配位型中間体が形成されていることになる。ただし、3c-2e 型中間体から 5 配位型中間体への変換経路が存在し、かつその変換速度がスイソ発生速度より十分速いときは 5 配位型中間体のみが存在するように見える。

ヒドロシランとしてジエチルシラン (E2) を用い、プロトン源を有すると思われる固体酸として H-Y、H-ZSM-5、SiO₂-Al₂O₃、および硫酸処理ジルコニア (SO₃/ZrO₂) を用いてこれら固体酸のプロトンが Si-H 結合の活性化に関与できるか、関与できるとすればどのような中間体を形成できるか、検討を試みた^[13]。

Activation of Si-H Bond



Scheme 2 Si-H activation

Catalyst	H ₂	HD
H-Y	1 (3.3)	1.5 (5)
H-ZSM-5	1 (2)	1 (2)
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1 (3.3)	1 (3.3)
SO ₃ / ZrO ₂	1 (0.8)	3 (2)

表面を十分重水素化した試料に液体窒素温度で E2 を吸着させ、徐々に昇温させるとスイソが発生し、室温までにはほぼスイソの発生は完結する。生成スイソ量と H₂ に対する HD の比を求めると Table 3 が得られた。発生スイソの定量精度から確定的な結論を導き出すには難があるが、いずれの試料においても H₂ が HD の発生量に対し無視できない量であることから 5 配位型中間体の形成が示唆される。3c-2e 型中間体を経由するか否かの判断はつかないが直接 5 配位型中間体を形成する可能性は小さいので、3c-2e 型中間体から 5 配位型中間体への変換速度が迅速であると推察している。

2.3.2 オレフィンのヒドロシリル化

アルキルシランを炭化水素ホモログと考えた場合、固体酸上でアルキル交換反応が起きてよい。実際、アルミナ、シリカ・アルミナ、SO₃/ZrO₂ を用いると、E2、トリエチルシラン (E3)、ジエチルジメチルシラン (E2M2) の不均化反応 (アルキル交換反応) が容易に進行する^{[14],[15]}。

固体酸が触媒する炭化水素の典型反応の一つに、ベンゼンにオレフィンを付加させるアルキル化反応が知られているのでアルキルシランのオレフィンによるアルキル化反応を試みた。シリカ・アルミナを触媒とし、E2 をプロペンでアルキル化すると容易にアルキル化体を得られた。生成物の解析の結果、プロペンの末端炭素がケイ素原子に結合した *n*-アルキル化体であることがわかり、この反応が固体酸触媒で典型的に見られるアルキル化反応というより、均一系白金触媒で見られるヒドロシリル化タイプであることが明らかとなった。

Table 4 にシリカ・アルミナ触媒による他のオレフィンのヒドロシリル化反応結果を示す^[16]。

Table 4 Alkylation of E2 and E2M1 by olefinic hydrocarbons on SA

olefin	with E2 : yield / mol %		with E2M1 : yield / mol %	
	form	yield	form	yield
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
			disilyl	19.1
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, reaction time = 3 h

表から

- (1) ジヒドロシラン (E2)、モノヒドロシラン (ジエチルメチルシラン、E2M1) のいずれも種々オレフィンのヒドロシリル化反応が可能である
- (2) 主生成物は *n*-アルキル化体で、副生物として少量の *i*-アルキル化体が生成する
- (3) ジエンではアルキルシランが 2 分子結合したジシリル体も生成する
- (4) 内部オレフィン (e.g., *cis*-2-butene) は二重結合異性化により末端に二重結合が移動した後ヒドロシリル化を受ける

ことがわかる。

C=C 結合と同様に C=O 結合にもヒドロシリル化を行うことが出来る。固体酸を触媒とし、E2 またはフェニルシラン (PhSiH₃) を用いてジエチルケトンにヒドロシリル化するとアルコキシ体が得られる。シリル化剤の反応性は PhSiH₃ ≫ E2 であり、トリヒドロ体である PhSiH₃ ではジアルコキシ体が生成するが、ジヒドロ体である E2 ではジアルコキシ体の生成は無視しうる程度であった。モノヒドロ体であるトリエチルシランは不活性である。固体酸触媒を用いたヒドロシリル化反応では強酸性の物質ほど高活性となる傾向がある。

固体酸を用いたヒドロシリル化反応は本研究で初めて見いだされた。

4. 謝辞

本研究は科学研究費 (重点領域研究 (2)、一般研究 (B)、一般研究 (C)、基盤研究 (B)、および基盤研究 (C)) で行われた。

本研究を遂行するにあたり、良き研究協力者であった大川政志助手 (愛媛大学応用化学科) ならびに学生・院生諸君に感謝する。

5. 引用文献

- [1] T. Yamaguchi, T. Jin, and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **90**, (1986), 3148-3152; T. Jin, T. Yamaguchi, and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 4794-4796.
- [2] J. Bernholk, J. A. Horseley, L.L. Murrell, L. G. Sherman, S. Soled, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 1526-1530; J. A. Horseley, I. E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, F. D. Hardcastle, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 4014-4020.
- [3] T. Yamaguchi, J.-H. Zhu, Y. Wang, M. Komatsu, M. Ookawa, *Chem. Lett.*, **1997**, 989-990
- [4] T. Yamaguchi, Y. Wang, M. Komatsu, and M. Ookawa, *Catal. Surveys from Japan*, **5**, 81-89 (2002)
- [5] T. Yamaguchi, Y. Wang, M. Komatsu, A. Suzuki and M. Ookawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 211-214 (2003)
- [6] T. Yamaguchi and M. Ookawa, *Catal. Today*, **116** (2006) 191-195
- [7] 田部浩三、山口 力、*触媒*, **5**, 268-271 (1963)

- [8] T. Yamaguchi, Y. Tanaka and K. Tanabe, *J. Catal.*, **65**, 442 (1980)
- [9] T. Yamaguchi, S. Nakamura and K. Tanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 621, (1982)
- [10] T. Yamaguchi, S. Nakamura and H. Nagumo, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.*, West Berlin, 1984, 579
- [11] T. Nakamura, M. Yamada and T. Yamaguchi, *Appl. Catal. A: General*, **87**, 69 (1992)
- [12] T. Yamaguchi and C. Nishimichi, *Catal. Today*, **16**, 555-562 (1993)
- [13] T. Yamaguchi and N. Kasuya, *Proc. Intern. Congr. Catal.*, Granada, 2000, CD R072
- [14] H. Fujisawa, and T. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, 1993, 593-596.
- [15] F. Bouchet, H. Fujisawa, M. Kato, and T. Yamaguchi, *Stud. Surf. Sc. Catal.*, **84**, 2029-2036 (1994)
- [16] T. Yamaguchi, T. Yamada, M. Shibata, T. Tsuneki, and M. Ookawa, *Stud. Surf. Sc. Catal.*, **108**, 617-624 (1997)