

# 村上 泰

目的別テーマ：ナノ構造を制御した機能性金属酸化物の合成と応用

## 15年度研究テーマ

15-1-8：新しい触媒概念に基づく新規有機・無機繊維材料の創出

### ABSTRACT

*Allyl alcohol derivatives (C=C-C-OH),  $\alpha$ -hydroxy carbonyl derivatives (O=C-C-OH) and  $\alpha$ -hydroxy cyano derivatives (N≡C-C-OH) possess catalytic activity for hydrolysis of tetramethoxyorthosilicate (Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) in the sol-gel process at neutral pH without any salt. The catalyst alcohols catalyzed hydrolysis: they provide a proton to the methoxy group in Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> to form methanol and simultaneously withdraw a proton from H<sub>2</sub>O to form the hydroxyl group.*

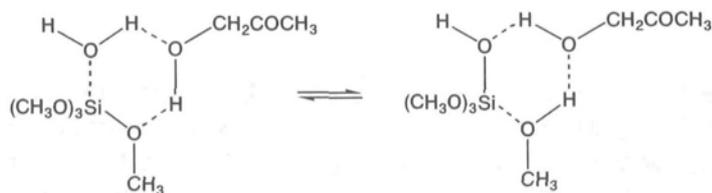
### 研究目的

・中性で塩が存在しない条件下で、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の加水分解と重縮合を促進する新しい触媒を探索し、その触媒の反応機構を推定する。

### 一年間の研究内容と成果

Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>のゾルーゲル反応に各種アルコールを添加してゲル化の時間を調査した。アリルアルコール誘導体(C=C-C-OH)の一部と $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル誘導体(O=C-C-OH)、 $\alpha$ -ヒドロキシシアノ誘導体(N≡C-C-OH)を加えたときに、ゲル化時間が短くなる触媒作用を示すことを見出した。

この中からヒドロキシアセトンを追加した場合について反応機構の推定を行った。ヒドロキシアセトンを追加した場合について前駆体溶液の生成物を<sup>29</sup>Si-NMRにより同定した。3つの加水分解種と二量体の生成が観察された。一方、ヒドロキシアセトンを添加しない場合には同条件では加水分解種がわずかに生成するだけであった。ヒドロキシアセトンにより加水分解が促進されて二量体が生成しやすくなったと考えられる。Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、ヒドロキシアセトン、CD<sub>3</sub>OD、D<sub>2</sub>Oを反応させて得られた前駆体溶液の生成物を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。ヒドロキシアセトンはSiに配位していなかった。ヒドロキシアセトンをを用いた反応は中性で塩が存在しない条件下の反応で提案されている機構と同様な結合交換機構で進行すると考えられる。ヒドロキシアセトンのOH基がSiに配位したOCH<sub>3</sub>基にHを与えてメタノールとし、同時にSiに配位したH<sub>2</sub>OのHを引き抜いてOH基とする反応機構(Scheme 1)である。



Scheme 1. Mechanism of hydrolysis of Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> with hydroxyacetone.

### 展望

ヒドロキシアセトンなどのアルコールが、中性かつイオンが存在しない条件で、ゾルーゲル法の加水分解、重縮合を促進する触媒であることを見出し、その促進機構についても推定した。これまでの酸性、塩基性などのイオンが存在する条件で行われるゾルーゲル法とは異なる新しいゾルーゲル法の新分野を開拓することができる。

特殊なアルコールが触媒として働くという本研究における発見は、有機化学、触媒化学など他の学問分野の発展にも大きな影響を及ぼすことが期待できる。