

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年8月16日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/108472 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01J 21/06 (2006.01) C07C 33/30 (2006.01)  
B01J 27/18 (2006.01) C07D 307/50 (2006.01)  
C07C 29/40 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052875
- (22) 国際出願日: 2012年2月8日(08.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-025471 2011年2月8日(08.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 財団法人神奈川科学技術アカデミー(KANAGAWA ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒2130012 神奈川県川崎市高津区坂戸三丁目2番1号 Kanagawa (JP). 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中島 清隆 (NAKAJIMA, Kiyotaka) [JP/JP]; 〒2130012 神奈川県川崎市高津区坂戸三丁目2番1号 財団法人神

奈川科学技術アカデミー内 Kanagawa (JP). 原 亨和(HARA, Michikazu) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

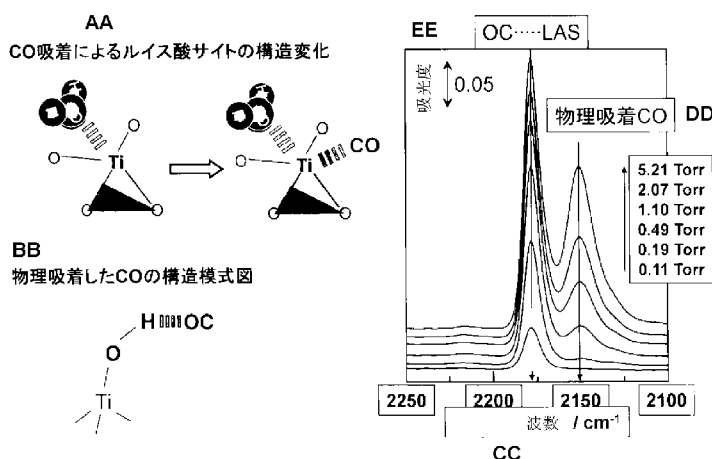
- (74) 代理人: 谷川 英次郎(TANIGAWA, Hidejiro); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋4丁目5番12号 SK飯田橋ビル6階 谷川国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: AMORPHOUS HYDROUS TITANIUM OXIDE AND SOLID LEWIS ACID CATALYST CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: アモルファス含水チタン酸化物及びそれを含む固体ルイス酸触媒

[図2]



- AA Structural change of Lewis acid site by CO adsorption
- BB Structural schematic of physically adsorbed CO
- CC Wavenumber / cm<sup>-1</sup>
- DD Physically adsorbed CO
- EE Absorbance

(57) Abstract: Disclosed are: a novel substance which functions as a solid Lewis acid catalyst in the presence of water; a process for producing the same; use thereof as a solid Lewis acid catalyst; and a method for conducting a chemical reaction in an aqueous solution using the solid Lewis acid catalyst. Amorphous hydrous titanium oxide, which functions as a Lewis acid, can be obtained by subjecting an organotitanium compound which can be hydrolyzed in an aqueous solution to form an oxide to reaction with both water and an acid or base catalyst. This Lewis acid catalyst exhibits excellent effect in various reactions including a reaction of forming hydroxymethylfurfural from glucose.

(57) 要約: 水存在下で固体ルイス酸触媒として機能する新規物質、その製造方法、その固体ルイス酸触媒としての用途及び該固体ルイス酸触媒を用いた水溶液中での化学反応方法が開示されている。アモルファス含水チタン酸化物は、水溶液中で加水分解して酸化物を形成する有機チタン化合物を、水と、酸触媒又は塩基触媒と共に反応させることにより得ることができ、ルイス酸として機能する。このルイス酸触媒は、グルコースからヒ

ドロキシメチルフルフラールを生成する反応等の種々の反応において優れた効果を発揮する。

WO 2012/108472 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## 明 細 書

発明の名称：

アモルファス含水チタン酸化物及びそれを含む固体ルイス酸触媒

### 技術分野

[0001] 本発明は、アモルファス含水チタン酸化物、その製造方法及びその固体ルイス酸触媒としての用途に関する。本発明の固体ルイス酸触媒は、水分子によって失活しないので、水溶液中での化学反応の酸触媒として利用可能である。

### 背景技術

[0002] 塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) や塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ ) は電子対受容サイトを有するルイス酸触媒であり、石油化学製品の合成を中心とした多様な化成品合成に利用されている。ミクロ細孔構造を有する代表的なアルミノケイ酸塩であるゼオライトも固体ルイス酸触媒として機能し、細孔サイズに対応した石油由来の芳香族炭化水素のアルキル化反応やアシル化反応などに対して応用されている。

[0003] 塩化アルミニウムなどのルイス酸触媒は工業的に幅広く利用されているルイス酸触媒であるが、反応効率を向上させるために反応物と等量程度の触媒量を必要とする。また、ルイス酸反応では非効率な分離回収工程が必要となるため一般的には中和処理によって触媒を無機塩として沈殿させて分離する方法が汎用的に適用されている。しかし、本手法では触媒として機能しない多量の酸廃棄物が生成するため、その大きな環境負荷が問題となっている。よって、安定で分離が容易で繰り返し使用可能な固体のルイス酸触媒の開発は環境低付加型化学プロセスを構築する上で重要なテーマとなっている。

[0004] 一般的に固体酸化物表面には酸性水酸基と電子対受容サイトとなるカチオンサイトが存在しており、それぞれブレンステッド酸およびルイス酸サイトとして機能する。固体表面のルイス酸サイトは水分子の酸素上に存在する非共有電子対と安定な配位結合を形成して失活するため、水存在下では触媒活

性サイトとして機能しない。よって、従来の概念に基づくこれまでの検討では水存在下で機能するルイス酸サイトを有する固体触媒は見出されていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-215172

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ryo Akiyama and Shu Kobayashi, "Microencapsulated and Related Catalysts for Organic Chemistry and Organic Synthesis", Chem. Rev., 2009, 109, pp 594-642.

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、水存在下で固体ルイス酸触媒として機能する新規物質、その製造方法、その固体ルイス酸触媒としての用途及び該固体ルイス酸触媒を用いた水溶液中での化学反応方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本願発明者らは、鋭意研究の結果、特定の方法により得ることができるアモルファス含水チタン酸化物が、水分子の存在下で固体ルイス酸触媒として機能することを見出し、本発明を完成した。本願発明者らは、さらに、このアモルファス含水チタン酸化物をリン酸で処理することにより、表面にリン酸残基が共有結合しているリン酸化チタン酸化物が得られ、このリン酸化チタン酸化物がさらに優れた固体ルイス酸触媒能を発揮することを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、以下のものを提供する。

(1) 水溶液中で加水分解して酸化物を形成する有機チタン化合物を、水と、酸触媒又は塩基触媒と共に反応させることにより得ることができる、ルイス酸として機能するアモルファス含水チタン酸化物。

(2) 前記有機チタン化合物が、チタンアルコキシド、チタン塩化物又はチタ

ンのシュウ酸塩である(1)記載の含水チタン酸化物。

(3) 前記酸触媒が塩酸であり、前記塩基触媒がアンモニアである(1)又は(2)記載の含水チタン酸化物。

(4) (1)～(3)のいずれかに記載の含水チタン酸化物の表面にリン酸残基が共有結合しているリン酸化チタン酸化物。

(5) 水溶液中で加水分解して酸化物を形成する有機チタン化合物を、水と、酸触媒又は塩基触媒と共に反応させることを含む、(1)記載の含水チタン化合物の製造方法。

(6) 前記有機チタン化合物が、チタンアルコキシド、チタン塩化物又はチタンのシュウ酸塩である(5)記載の方法。

(7) 前記酸触媒が塩酸であり、前記塩基触媒がアンモニア水である(5)又は(6)記載の方法。

(8) (5)～(7)のいずれかに記載の方法により得られた含水チタン化合物を、リン酸で処理することをさらに含む(4)記載のリン酸化チタン酸化物の製造方法。

(9) (1)～(4)のいずれか1項に記載のチタン酸化物を含む固体ルイス酸触媒。

(10) 水溶液中での化学反応を触媒するために用いられる(9)記載の固体ルイス酸触媒。

(11) 前記化学反応が、糖類の骨格異性化とその後の脱水反応である(10)記載の固体ルイス酸触媒。

(12) 前記化学反応が、グルコースからヒドロキシメチルフルフラールを生成する反応である(9)記載の固体ルイス酸触媒。

(13) 前記化学反応が、アルデヒドのアリル化反応である(9)記載の固体ルイス酸触媒。

(14) 前記化学反応が、キシロースからフルフラールを生成する反応である(9)記載の固体ルイス酸触媒。

(15) 前記化学反応が、1,3-ジヒドロキシアセトンから乳酸を生成する反応

である(9)記載の固体ルイス酸触媒。

(16) グルコース水溶液を、(9)記載の固体ルイス酸触媒の存在下で加熱することを含む、ヒドロキシメチルフルフラールの製造方法。

(17) アルデヒドとアリルチタンとを、(9)記載の固体ルイス酸触媒の存在下で反応させることを含む、アルデヒドのアリル化方法。

(18) 前記アルデヒドがベンズアルデヒドであり、アリルチタンがテトラアリル錫である(17)記載の方法。

(19) キシロース水溶液を、(9)記載の固体ルイス酸触媒の存在下で加熱することを含む、ヒドロキシメチルフルフラールの製造方法。

(20) 1,3-ジヒドロキシアセトン水溶液を、(9)記載の固体ルイス酸触媒の存在下で加熱することを含む、乳酸の製造方法。

### 発明の効果

[0010] 本発明により、水分子の存在下でルイス酸触媒として機能する新規な化合物及びその固体酸触媒としての用途が初めて提供された。本発明の固体ルイス酸触媒は、水分子により失活しないので、水溶液中での化学反応のための固体酸触媒として利用可能であり、水溶液中での脱水反応やアリル化反応など、種々の化学反応のための酸触媒として利用可能である。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例において合成した本発明のアモルファス含水チタン酸化物のX線回折図である。

[図2]実施例において合成した本発明のアモルファス含水チタン酸化物を90～100Kに冷却して一酸化酸素(CO)を接触させて測定した際のルイス酸サイトの構造変化を示す図とIRスペクトルである。

[図3]下記実施例で製造した、アモルファス含水チタン酸化物と、これをリン酸処理したもののXRDパターン(A)とN<sub>2</sub>吸着等温線(B)を示す。

[図4]下記実施例で製造した、アモルファス含水チタン酸化物と、これをリン酸処理したもののFT-IRスペクトルを示す。

[図5]実施例で製造した、アモルファス含水チタン酸化物と、これをリン酸処

理したものによる、試料のピリジン吸着スペクトルを示す。

[図6]実施例で製造した、アモルファス含水チタン酸化物と、これをリン酸処理したものによる、各種状態で測定した、試料のピリジン吸着スペクトルを示す。

### 発明を実施するための形態

- [0012] 上記の通り、本発明のアモルファス含水チタン酸化物は、水溶液中で加水分解して酸化物を形成する有機チタン化合物を、水と、酸触媒又は塩基触媒と共に加熱することにより得ることができる。ここで、水溶液中で加水分解して酸化物を形成する有機チタン化合物の好ましい例としては、チタンアルコキシド、チタン塩化物、チタンシュウ酸塩等を挙げることができる。
- [0013] 有機チタン化合物としてチタンアルコキシドを用いる場合、チタンアルコキシド中の各アルコキシル基中の炭素数は、特に限定されないが、1～6が好ましく、2～4がさらに好ましい。アルコキシル基は、直鎖状でも分枝状でもよい。また、アルコキシル基の数は、1個以上、チタンの価数以下であり、安定な状態のチタンの価数と同数であることが最も好ましい。アルコキシル基の数は、4個であることが最も好ましい。
- [0014] 酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等を用いることができ、塩酸が好ましい。塩基触媒としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができ、アンモニアが好ましい。
- [0015] 有機チタン化合物と、酸触媒又は塩基触媒との混合比率は、特に限定されないが、通常、モル比で1:0.1～1:10程度、好ましくは1:1～1:5程度である。また、この反応は、水中で行うことができ、水を含めた全反応混合物中、チタンアルコキシド又はチタン塩化物の初期濃度は、通常、1重量%～50重量%程度、好ましくは10重量%～20重量%程度である。
- [0016] 反応温度は、通常、10℃～100℃程度、好ましくは20℃～30℃程度である。反応時間は、所望のアモルファス含水チタン酸化物が生成する時間であり、反応温度等の条件に応じて適宜選択されるが、通常、0.5時間～48時間程度、好ましくは10時間～24時間程度である。

[0017] 酸化物が、水分子を含むか否かは、赤外分光光度計による表面測定や、真空下での加熱脱水処理による重量減少等により確認することができる。また、アモルファスか否かは、X線回折により調べることができる。なお、本発明でいう「アモルファス」は、X線回折により確認できるアモルファス部分を含むことを意味し、チタン酸化物の全体がアモルファスであるもののみならず、一部がアモルファスであるものも包含する。なお、X線回折により確認されるアモルファスのパターンは、具体的には明確な結晶回折パターンが存在せず、ブロードな波浪パターンを指す。

[0018] 下記実施例に具体的に示されるように、上記本発明のチタン酸化物は、ルイス酸としての活性を有しているため、固体ルイス酸触媒として用いることができる。本発明の固体ルイス酸触媒は、公知の固体ルイス酸触媒とは異なり、水分子の存在下において失活しないという優れた特徴を有しており、水溶液中での各種化学反応を触媒するための固体酸触媒として有利に用いることができる。これらの化学反応の例としては、各種脱水反応、各種アリル化反応、アルドール縮合反応、マイケル付加反応、アルキル化反応、異性化反応、加水分解、脱水反応等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。好ましい例として、糖類の骨格異性化とその後の脱水反応やアルデヒドのアリル化反応等を挙げることができる。具体例としては、グルコースからヒドロキシメチルフルフラールを生成する反応や、アルデヒドとアリル金属、より具体的にはベンズアルデヒドとテトラアリル錫との反応等を挙げることができる。なお、ルイス酸として機能することは、下記実施例に具体的に記載するように、チタン酸化物に対して $-190^{\circ}\text{C}$ において一酸化炭素( $\text{CO}$ )分子を導入して、IRを測定すると、ルイス酸サイトに吸着したことを示すシグナル ( $2200\sim 2165\text{ cm}^{-1}$ の領域のピーク)が見られることにより確認することができる。

[0019] ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)は、各種プラスチックの合成中間体として利用されており、グルコースは、バイオマスから得ることができるので、石油化学資源の代替資源としてのバイオマスを利用した各種プラスチック



合成において重要である。本発明の固体ルイス酸触媒を用いて、HMFを有利に製造することができる（下記実施例参照）。すなわち、グルコース水溶液を、本発明の固体ルイス酸触媒の存在下で加熱することによりHMFを製造することができる。ここで、グルコース水溶液中のグルコースの濃度は、通常、0.01~10wt%程度、好ましくは0.5~2wt%程度であり、ルイス酸触媒の濃度は、通常、0.05~50wt%程度、好ましくは1~20wt%程度である。反応温度は、通常、80°C~180°C程度、好ましくは110°C~130°C程度である。反応時間は、HMFが所望量生成する時間であり、反応温度等の条件に応じて適宜選択されるが、通常、10分~24時間程度、好ましくは2時間~6時間程度である。

[0020] アルデヒドとアリル金属の反応も本発明の固体ルイス酸触媒を用いて好ましく行うことができる。すなわち、アルデヒドとアリル金属を水中で攪拌することにより、アルデヒドをアリル化することができる（下記実施例参照）。ベンズアルデヒドとテトラアリル錫との反応を例に詳細に説明する。ベンズアルデヒドとテトラアリル錫の混合比率は、通常、1:0.1~1:1程度、好ましくは1:0.4~1:0.6程度である。ベンズアルデヒドの初期濃度は、反応水溶液全体に対して通常、0.1~20重量%程度、好ましくは1~2重量%程度である。固体ルイス酸触媒の濃度は、反応水溶液全体に対して通常、0.5~20重量%程度、好ましくは1~5重量%程度である。反応は、5°C~90°C程度の温度下で可能であるが、室温で有利に行うことができる。反応時間は、ベンズアルデヒドのアリル化物が所望量生成する時間であり、通常、10分~24時間程度、好ましくは3時間~10時間程度である。

[0021] 本願発明者らはさらに、上記した本願発明のアモルファス含水チタン酸化物を、リン酸で処理することにより、含水チタン酸化物の表面にリン酸残基が共有結合したリン酸化チタン酸化物が得られ、このリン酸化チタン酸化物が、固体ルイス酸触媒としてより優れた性能を発揮し得ることを見出した。リン酸処理は、好ましくは、アモルファス含水チタン酸化物をリン酸水溶液に浸漬し、攪拌することにより行うことができる。この際の温度は、通常、10°C~100°C程度、好ましくは20°C~30°C程度であり、室温下で行

うことができるので、室温下で行うことが最も簡便、安価で好ましい。反応時間は、所望のリン酸化チタン酸化物が生成する時間であり、反応温度等の条件に応じて適宜選択されるが、通常、1時間～96時間程度、好ましくは24時間～72時間程度である。

[0022] リン酸化チタン酸化物は、下記実施例において具体的に記載するとおり、FT-IRスペクトルにおいて、P-O結合の伸縮振動に由来するシグナル（ピーク）が $1000\text{cm}^{-1}$ 近傍に現れており（リン酸処理しない同チタン酸化物では、 $1000\text{cm}^{-1}$ 近傍にピークは全く存在しない）、チタン酸化物の骨格表面の水酸基（Ti-OH）にリン酸が共有結合により結合していること、すなわち、Ti-O-PO(OH)<sub>2</sub>の化学構造が形成されている。従って、表面にリン酸が共有結合により結合しているか否かは、FT-IRスペクトルにおいて、 $1000\text{cm}^{-1}$ 近傍にピークが存在するか否かにより確認することができる。

[0023] このリン酸化チタン酸化物は、固体ルイス酸触媒として、上記した本発明のアモルファス含水チタン酸化物と同様に用いることができる。この場合、下記実施例から明らかな通り、固体ルイス酸触媒としての性能が、上記本発明のアモルファス含水チタン酸化物よりも高く、例えば、グルコースからHMFを合成する反応では、HMFの収率が約2倍になった。

[0024] また、このリン酸化チタン酸化物は、キシロースからフルフラールの合成や、トリオースである1,3-ジヒドロキシアセトンからの乳酸合成等においても優れたルイス酸触媒能を発揮する。

[0025] フルフラールは、フラン樹脂やアジピン酸、合成ゴム等の原料や溶剤として工業的に用いられており、キシロースはバイオマスから得ることができるので、キシロースからフルフラールの合成は、バイオマスからのフルフラールの合成を可能とするもので工業的に有用である。本発明のリン酸化チタン酸化物を用いて、キシロースからフルフラールを有利に製造することができる（下記実施例参照）。すなわち、キシロース水溶液を、本発明のリン酸化チタン酸化物の存在下で加熱することによりフルフラールを製造することができる。ここで、キシロース水溶液中のキシロースの濃度は、通常、5mM～10

0mM程度、好ましくは10mM～50mM程度であり、リン酸化チタン酸化物の添加量は、通常、0.05～50 wt%程度、好ましくは1～10wt%程度である。反応温度は、通常、60℃～160℃程度、好ましくは100℃～130℃程度である。反応時間は、フルフラールが所望量生成する時間であり、反応温度等の条件に応じて適宜選択されるが、通常、10分～24時間程度、好ましくは3時間～6時間程度である。

[0026] 乳酸は、代表的な生分解性プラスチックであるポリ乳酸の原料であり、医薬担体等としても広く用いられている。トリオースである1,3-ジヒドロキシアセトン(1,3-DHA)は、バイオディーゼル合成で副生するグリセロールを酸化して得られる3炭糖(トリオース)であり、1,3-DHAからの乳酸合成は発酵法を利用しない合成法として注目されている。本発明のリン酸化チタン酸化物を用いて、1,3-DHAから乳酸を有利に製造することができる(下記実施例参照)。すなわち、1,3-DHA水溶液を、本発明のリン酸化チタン酸化物の存在下で加熱することにより乳酸を製造することができる。ここで、1,3-DHA水溶液中の1,3-DHAの濃度は、通常、10mM～500mM程度、好ましくは50mM～200mM程度であり、リン酸化チタン酸化物の濃度は、通常、0.05～50wt%程度、好ましくは1～10wt%程度である。反応温度は、通常、60℃～160℃程度、好ましくは100℃～130℃程度である。反応時間は、乳酸が所望量生成する時間であり、反応温度等の条件に応じて適宜選択されるが、通常、10分～24時間程度、好ましくは1時間～5時間程度である。

[0027] なお、リン酸処理したものよりも性能は低くなるが、上記したリン酸処理していない本発明のアモルファス含水チタン酸化物をキシロースからのフルフラール合成や1,3-DHAからの乳酸の合成に用いることも可能である。

[0028] 以下、本発明を実施例に基づきより具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 実施例

[0029] 実施例1 アモルファス含水チタン酸化物の製造

20 mLのチタン源 ( $\text{Ti}(\text{i-pro})_4$ : チタニウム テトライソプロポキシド) を10

0mLの蒸留水に加え、室温で攪拌した。3～5時間の攪拌した水溶液を濾過して得られる白色沈殿を200mLの1.0 M塩酸水溶液に分散させ、1時間攪拌して酸化骨格の縮合を促進させた。この処理を3回繰り返した沈殿物を、次に大量の蒸留水で洗浄し、洗浄液のpHが中性になるまで継続して洗浄した。洗浄後の試料を80°Cのオーブンで乾燥させ、目的の含水チタン酸化物を得た。

[0030] 図1には含水酸化チタンのXRDパターンを示す。アモルファスに由来する波浪パターンに酸化チタンのアナターゼ相に帰属される弱い回折パターンが現れており、合成した含水酸化チタンの骨格構造は微結晶を含むアモルファス酸化物である。アナターゼ相の結晶子径は約4.7 nmであり、市販品の酸化チタン (ST-01, P25) よりも結晶化度が低い。また、窒素ガス吸着により試料の表面積は約250m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>と見積もられた。

[0031] また、上記方法により得られた含水チタン酸化物を室温で20時間の真空排気処理をした試料を90～100 Kに冷却してCOを接触させてIRスペクトルを測定した。試料の水分含有量は、真空排気後の試料を加熱処理して吸着水が確認できない領域まで脱水したあとの試料の重量減少から見積もった。図2には含水チタン酸のCO吸着スペクトルを示す。約1.1層の吸着水が存在した試料において2178 cm<sup>-1</sup>にルイス酸に吸着したCO分子の伸縮振動のシグナルが確認された。よって、得られた含水チタン酸化物は、水中で機能する固体ルイス酸であると期待された。含水チタン酸化物の水中で機能するルイス酸量は0.43 mmol · g<sup>-1</sup>と見積もられた。

[0032] 実施例2、比較例1 水中でのアリル化反応

実施例1で製造した固体ルイス酸触媒の水溶液中における酸触媒特性をアルデヒド類のアリル化反応で評価した(下記反応式参照)。ベンズアルデヒド4 mmol、テトラアリル錫2 mmol、ルイス酸触媒0.1 gおよび蒸留水5 mLを混合し、室温で3時間攪拌した。反応後の溶液に酢酸エチル10 mLを添加して生成物を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより定性・定量した。

[0033]



## 酸触媒によるグルコースからのHMF合成反応

[0038] 上記反応式は酸触媒によるグルコースからのHMF合成の反応式である。グルコースは酸触媒により骨格異性化してフルクトースとなり、さらに酸触媒による逐次的な脱水反応によりHMFへ変換される。水溶液内に生成したHMFは酸触媒によって速やかに水和され2種類の有機酸へと変換されるため、酸触媒による水溶液内でのHMF合成は困難とされていた。

[0039] D-グルコース0.02gを水2mL中に含むグルコース水溶液に触媒0.2gを加え、温度20°Cで3時間反応させた。

[0040] 表2には硫酸（比較例2）と含水チタン酸化物（実施例3）の反応活性を示す。液体ブレンステッド酸触媒である硫酸はグルコース転化率が低く、主な生成物はHMFの水和生成物である有機酸となった。よって、ブレンステッド酸触媒は(1)グルコースからフルクトースへの骨格異性化反応に活性が低く、(2)生成したHMFを有機酸へと水和するため、グルコースからHMFを合成するための酸触媒としては有効ではない。一方、含水チタン酸化物は高いグルコース転化率とHMF選択率を示した。グルコースからフルクトースへの骨格異性化反応に対してはルイス酸触媒が有効であり、これらの固体酸触媒の高い触媒活性はルイス酸サイトによって異性化反応とフルクトースの脱水反応が効率よく進行したことを示している。一方、ルイス酸はHMFの水和反応に対して活性が低いため水溶液内でも選択的にHMFを合成可能となる。以上より、水溶媒中でもグルコースからHMFを合成できる固体酸触媒であること、また反応は水中でも機能するルイス酸サイトであることが明らかになった。

[0041] [表2]

	転化率 (%)	生成物選択性 (%)				
		Fructose	HMF	蟻酸	レブリン酸	unknown
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	38.2	0.0	2.0	36.6	49.7	50.3
TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	76	0.3	23.2	9.5	0.0	67.0

【反応条件】

D-グルコース:0.02g, H<sub>2</sub>O:2 mL, 触媒:0.2g, 反応温度:393 K, 反応時間:3 h

## [0042] 実施例4 リン酸化チタン酸化物の製造

実施例1で得られたアモルファス含水チタン酸化物をリン酸水溶液(0.1M)に加えて室温で48時間攪拌した。回収した白色粉末を濾液が中性になるまで蒸留水で繰り返し洗浄し、目的のリン酸化チタン酸化物(以下、「 $H_3PO_4/TiO_2$ 」と呼ぶことがある)を得た。

[0043] 図3には $TiO_2$ と $H_3PO_4/TiO_2$ のXRDパターンと $N_2$ 吸着等温線を示す。どちらの試料もアナターゼ相に由来する回折パターンを有している。 $N_2$ 吸着等温線からは粒子間隙に由来するメソ孔が確認されており、高い表面積とメソ孔容積( $TiO_2$ :  $252m^2g^{-1}$ ,  $0.31mLg^{-1}$ ,  $H_3PO_4/TiO_2$ :  $266m^2g^{-1}$ ,  $0.25mLg^{-1}$ )を有している。図4にはリン酸処理前後の酸化チタンのFT-IRスペクトルを示す。2つのスペクトルを比較すると、リン酸処理した試料ではP-O結合の伸縮振動に由来するシグナルが約 $1000cm^{-1}$ に現れており、骨格表面の水酸基(Ti-OH)にリン酸が固定化されていることが確認された。

[0044] さらに、室温で3時間の真空排気処理をした試料および真空排気下で $150^\circ C$  1時間の加熱脱水した試料をそれぞれ水和した試料、脱水した資料と定義して酸性質を評価した。前者には表面に物理吸着水が共存する状態であるが、後者の試料では吸着水が完全に除去された状態である。水和した試料の水含有量は、測定試料を加熱処理して吸着水が確認できない領域まで脱水した後の重量減少から見積もった。測定した試料表面は約0.3~0.4層の吸着水によって被覆されていた。図5には試料のピリジン吸着スペクトルを示す。どちらの試料にもルイス酸に吸着したピリジン分子のシグナル( $1445cm^{-1}$ )が確認され、ブレンステッド酸の存在を示すピリジニウムイオンに由来するシグナル( $1540cm^{-1}$ )は見られなかった。よって本試料は水存在下でも機能するルイス酸サイト( $0.22mmol \cdot g^{-1}$ )を有しており、水中で機能する固体ルイス酸であると期待された。また、本試料には含水ニオブ酸化物に見られるようなブレンステッド酸サイトは有していなかった。

[0045] 水の飽和蒸気圧下における $TiO_2 \cdot nH_2O$ および $H_3PO_4/TiO_2$ のルイス酸性質を評価した。水蒸気吸着等温線より、試料表面には多量の物理吸着水が存在してお

り、吸着水の厚さは約4.2層と見積もられている。図6には試料のピリジン吸着スペクトルを示す。飽和水蒸気圧下で測定した $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のFT-IRスペクトル (a) では、物理吸着水に由来する水分子の変角振動が確認された。飽和水蒸気圧存在下の $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ にピリジン蒸気 (1.4 kPa) を導入して測定したFT-IRスペクトル (b) では、吸着水の変角振動と合わせてルイス酸に配位したピリジン ( $1445 \text{ cm}^{-1}$ ) と物理吸着したピリジン ( $1440 \text{ cm}^{-1}$ ) のシグナルが確認された。この試料を室温で1時間真空排気した後にFT-IRを測定すると (スペクトル (c) )、物理吸着ピリジンのシグナルは消失するが、ルイス酸に配位したピリジン種は明確に見られた。よって、 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は水存在下でも機能するルイス酸サイトを有することがより明確になった。同様の操作 (飽和水蒸気圧下におけるピリジン吸着および室温での1時間排気処理) を経た $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ のFT-IRスペクトル (d) もルイス酸に配位したピリジン種のシグナルが見られており、リン酸基導入後も水存在下で機能するルイス酸は消失しないことが確認された。

[0046] 実施例5、6、比較例3～8

表3に示す公知の各種酸触媒 (比較例3～8) 又は実施例1で得られた $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (実施例5) 若しくは実施例4で得られた $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  (実施例6) を酸触媒として用い、実施例3と同様にしてグルコースからのHMFの合成を行った。すなわち、蒸留水0.2mLとテトラヒドロフラン(THF)1.8mL中にD-グルコース0.02g(0.11mmol)を含むグルコース溶液に各酸触媒を0.05g加え、20℃で2時間反応させた。得られた各種生成物の収率(%)及びグルコースの転化率を表3に示す。なお、表3中、BASはブレンステッド酸サイト、LASはルイス酸サイト、cは耐水性酸サイト、dは反応開始2時間後のグルコース転化率、Fruはフラクトース、FAはギ酸、LAはレブリン酸、Unknownは未同定生成物を示す。

[0047]



[表3]

	触媒	酸密度 <sup>[b]</sup> /mmol g <sup>-1</sup>		転化率 <sup>[d]</sup> (%)		生成物収率 <sup>[e]</sup> (%)					
		BAS	LAS			Fru	HMF	FA	LA	Unknown	
比較例 3	HCl	9.9	0.0	56.2	0.0	29.4	0.0	0.0	0.0	26.9	
比較例 4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10.2	-	9.2	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	8.0	
比較例 5	Amberlyst-15	4.8	-	69.9	2.0	12.0	0.0	0.0	24.9	31.0	
比較例 6	Nafion NR50	0.9	-	28.7	0.0	3.1	0.0	0.0	0.0	25.6	
比較例 7	Sc(OTf) <sub>3</sub>	-	2.0	>99.9	1.5	13.9	0.0	0.0	0.0	84.6	
比較例 8	Yb(OTf) <sub>3</sub>	-	1.9	89.4	0.0	10.6	0.0	0.0	0.0	78.8	
実施例 5	TiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	-	0.24 <sup>[c]</sup>	76	0.3	23.2	9.5	0.0	0.0	67.0	
実施例 6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	-	0.22 <sup>[c]</sup>	98	0.0	81.2	10.5	0.0	0.0	8.3	

[0048] 表3に示す通り、多くのブレンステッド酸触媒のグルコース転化率は高いが主な生成物は糖類の重合物などの未同定生成物であり、いずれの触媒もHMF収率は低い。水中で機能するルイス酸触媒 (Sc(OTf)<sub>3</sub>, Yb(OTf)<sub>3</sub>) も同様の傾向となり、HMF収率は低い。一方、酸化チタンのHMF収率は低い、リン酸処

理することによりHMF収率（81.2%）が大幅に向上した。リン酸自体は本反応に対して有効ではないため、 $H_3PO_4/TiO_2$ のルイス酸サイトが活性サイトとして機能している。 $H_3PO_4/TiO_2$ の高い触媒活性はリン酸基導入により水中で機能するルイス酸性質を変化させたためであると考えられる。

[0049] 実施例7、8、比較例9～14 キシロースからのフルフラール合成

キシロースは酸触媒の脱水反応によりフルフラールへ変換される。表4に示す公知の各種酸触媒（比較例9～14）又は実施例1で得られた $TiO_2 \cdot nH_2O$ （実施例7）若しくは実施例4で得られた $H_3PO_4/TiO_2$ （実施例8）を酸触媒として用い、キシロースからフルフラールを合成した。すなわち、水2mL中にキシロース0.05mmolを含むキシロース溶液に各酸触媒を0.1g加え、110°Cで2時間反応させた。HPLCにより生成物の同定及び定量を行った。結果を表4に示す。なお、表4中、BASはブレンステッド酸サイト、LASはルイス酸サイト、cは耐水性酸サイトを示す。

[0050]

[表4]

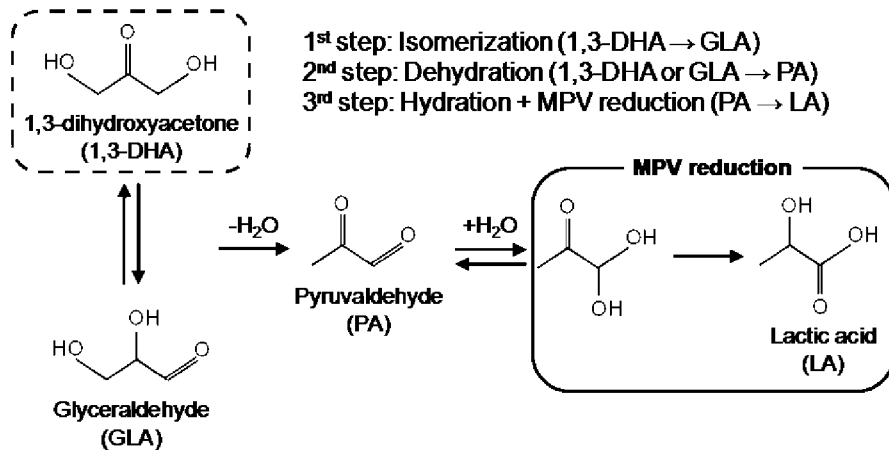
	触媒	酸密度 <sup>[b]</sup> /mmol g <sup>-1</sup>		転化率 (%)	収率 (%)	選択性 (%)
		BAS	LAS			
比較例 9	HCl	9.9	0.0	48	27	57
比較例 10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10.2	-	6	4	75
比較例 11	Amberlyst-15	4.8	-	0.0	0.0	0.0
比較例 12	Nafion NR50	0.9	-	0.0	0.0	0.0
比較例 13	Sc(OTf) <sub>3</sub>	-	2.0	98	19	20
比較例 14	Yb(OTf) <sub>3</sub>	-	1.9	62	10	17
実施例 7	TiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	-	0.24 <sup>[c]</sup>	88	21	24
実施例 8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	-	0.22 <sup>[c]</sup>	72	44	62

[0051] 表4に示すように、多くのブレンステッド酸触媒、ルイス酸触媒のグルコース転化率は高いが主な生成物は糖類の重合物などの未同定生成物であり、

いずれの触媒もフルフラール収率は低い。一方、酸化チタンのフルフラール収率は低いが、リン酸処理することによりHMF収率（44%）および選択率（62%）が大幅に向上した。リン酸自体は本反応に対して有効ではないため、 $H_3PO_4/TiO_2$ のルイス酸サイトが活性サイトとして有効に機能している。

[0052] 実施例 9、10、比較例 15～19 1,3-DHAからの乳酸の合成

[0053] [化3]



[0054] 上記反応式は、酸触媒による1,3-ジヒドロキシアセトン（1,3-DHA）からの乳酸合成の反応式である。1,3-DHAは酸触媒により脱水されピルビン酸アルデヒド(PA)となり、さらに酸触媒による逐次的なヒドリド移動により乳酸へと変換される。1,3-DHAはバイオディーゼル合成で副生するグリセロールを酸化して得られる3炭糖であり、1,3-DHAからの乳酸合成は発酵法を利用しない合成法として注目されている。

[0055] 1,3-DHA水溶液(0.10M)2mLに表5に示す公知の各種酸触媒0.1g（比較例15～19）又は実施例1で得られた $TiO_2 \cdot nH_2O$ （実施例9）若しくは実施例4で得られた $H_3PO_4/TiO_2$ （実施例10）を加え、110℃で3時間反応させた。生成物をHPLCにより分析した。結果を表5に示す。なお、表5中、BASはブレンステッド酸サイト、LASはルイス酸サイトを示す。

[0056]

[表5]

触媒	酸密度 <sup>[b]</sup> /mmol g <sup>-1</sup>		転化率 (%)	収率 (%)			
	BAS	LAS		LA	PA	Unknown	
実施例 9	TiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	0.0	0.24	>99	20.7	0.0	79.3
実施例 10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	0.0	0.22	>99	78.5	7.9	13.6
比較例 15	Sc(OTf) <sub>3</sub>	-	2.0	>99	65.5	17.7	34.5
比較例 16	Yb(OTf) <sub>3</sub>	-	1.6	>99	30.3	0.0	52.0
比較例 17	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.4	-	>99	32.6	58.8	8.6
比較例 18	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	26.0	-	>99	2.5	81.9	15.6
比較例 19	Nafion NR50	0.90	-	82.0	2.6	51.9	27.6

[0057] 表5に示されるように、ブレンステッド酸触媒は1,3-DHAをピルビン酸アルデヒドへ脱水する能力は高いが、ピルビン酸アルデヒドのヒドリド移動に対

して活性が低い。一方、ルイス酸は高効率で乳酸を生成することができており、1,3-DHAの脱水およびピルビン酸アルデヒドのヒドリド移動の両反応に対して有効であることが確認された。特に $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ は約80%程度の高い乳酸収率を示しており、これらの酸触媒の中で本反応に対して最も有効な固体触媒であることが分かった。

### 産業上の利用可能性

[0058] 本発明のアモルファス含水チタン酸化物及びそのリン酸化物は、水分子の存在下でルイス酸触媒として機能する新規な化合物であり、各種ルイス酸触媒反応、特に糖類の変換反応に対して有効である。これら上記の反応は汎用的な酸触媒の活性が低いため、本発明は、新しいバイオマス変換システムを構築するためのキーテクノロジーになるものと期待される。

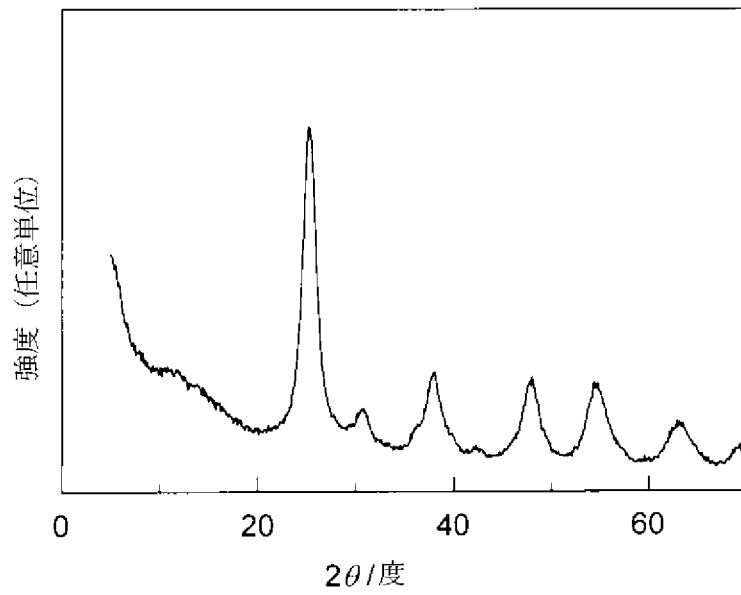
## 請求の範囲

- [請求項1] 水溶液中で加水分解して酸化物を形成する有機チタン化合物を、水と、酸触媒又は塩基触媒と共に反応させることにより得ることができる、ルイス酸として機能するアモルファス含水チタン酸化物。
- [請求項2] 前記有機チタン化合物が、チタンアルコキシド、チタン塩化物又はチタンのシュウ酸塩である請求項1記載の含水チタン酸化物。
- [請求項3] 前記酸触媒が塩酸であり、前記塩基触媒がアンモニアである請求項1又は2記載の含水チタン酸化物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の含水チタン酸化物の表面にリン酸残基が共有結合しているリン酸化チタン酸化物。
- [請求項5] 水溶液中で加水分解して酸化物を形成する有機チタン化合物を、水と、酸触媒又は塩基触媒と共に反応させることを含む、請求項1記載の含水チタン化合物の製造方法。
- [請求項6] 前記有機チタン化合物が、チタンアルコキシド、チタン塩化物又はチタンのシュウ酸塩である請求項5記載の方法。
- [請求項7] 前記酸触媒が塩酸であり、前記塩基触媒がアンモニア水である請求項5又は6記載の方法。
- [請求項8] 請求項5～7のいずれか1項に記載の方法により得られた含水チタン化合物を、リン酸で処理することをさらに含む請求項4記載のリン酸化チタン酸化物の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれか1項に記載のチタン酸化物を含む固体ルイス酸触媒。
- [請求項10] 水溶液中での化学反応を触媒するために用いられる請求項9記載の固体ルイス酸触媒。
- [請求項11] 前記化学反応が、糖類の骨格異性化とその後の脱水反応である請求項10記載の固体ルイス酸触媒。
- [請求項12] 前記化学反応が、グルコースからヒドロキシメチルフルフラールを生成する反応である請求項9記載の固体ルイス酸触媒。

- [請求項13] 前記化学反応が、アルデヒドのアリル化反応である請求項9記載の固体ルイス酸触媒。
- [請求項14] 前記化学反応が、キシロースからフルフラールを生成する反応である請求項9記載の固体ルイス酸触媒。
- [請求項15] 前記化学反応が、1,3-ジヒドロキシアセトンから乳酸を生成する反応である請求項9記載の固体ルイス酸触媒。
- [請求項16] グルコース水溶液を、請求項9記載の固体ルイス酸触媒の存在下で加熱することを含む、ヒドロキシメチルフルフラールの製造方法。
- [請求項17] アルデヒドとアリルチタンとを、請求項9記載の固体ルイス酸触媒の存在下で反応させることを含む、アルデヒドのアリル化方法。
- [請求項18] 前記アルデヒドがベンズアルデヒドであり、アリルチタンがテトラアリル錫である請求項17記載の方法。
- [請求項19] キシロース水溶液を、請求項9記載の固体ルイス酸触媒の存在下で加熱することを含む、ヒドロキシメチルフルフラールの製造方法。
- [請求項20] 1,3-ジヒドロキシアセトン水溶液を、請求項9記載の固体ルイス酸触媒の存在下で加熱することを含む、乳酸の製造方法。

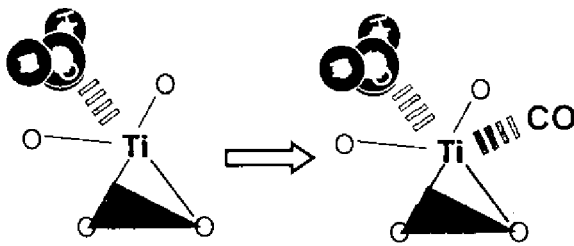


[図1]

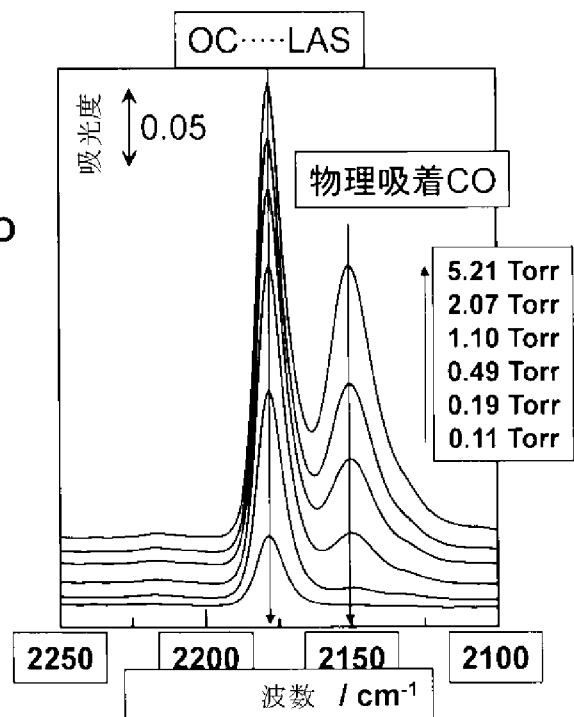
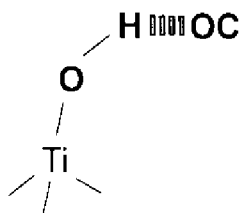


[図2]

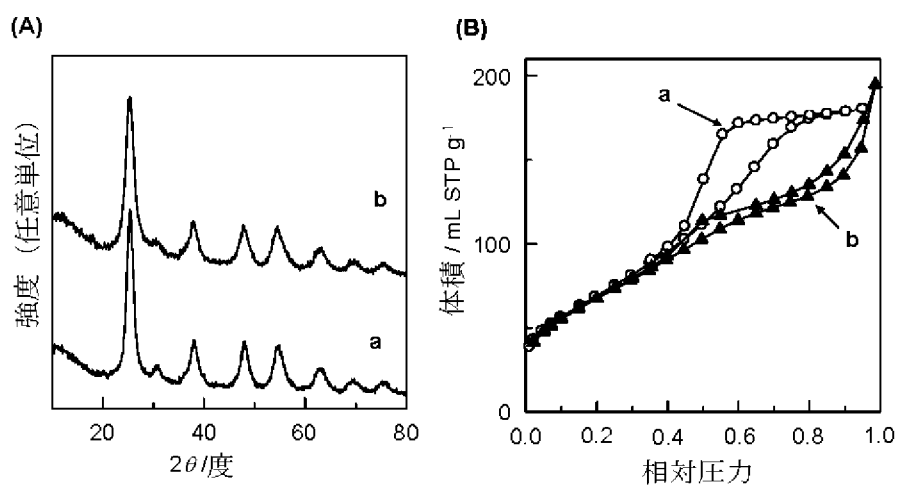
CO吸着によるルイス酸サイトの構造変化



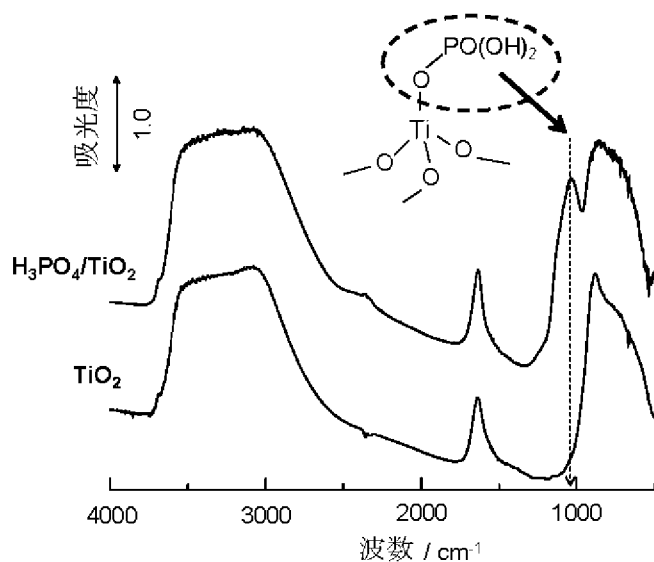
物理吸着したCOの構造模式図



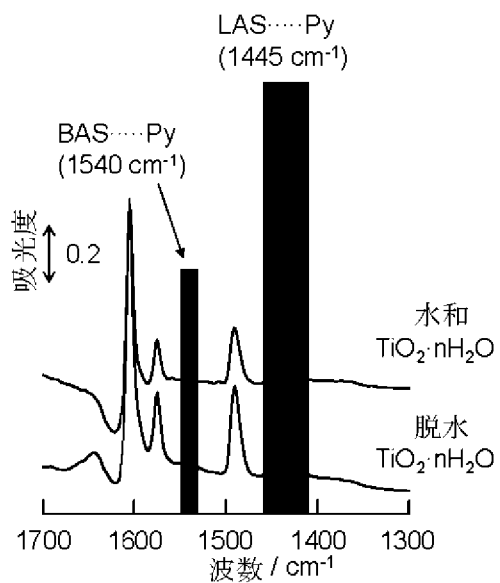
[图3]



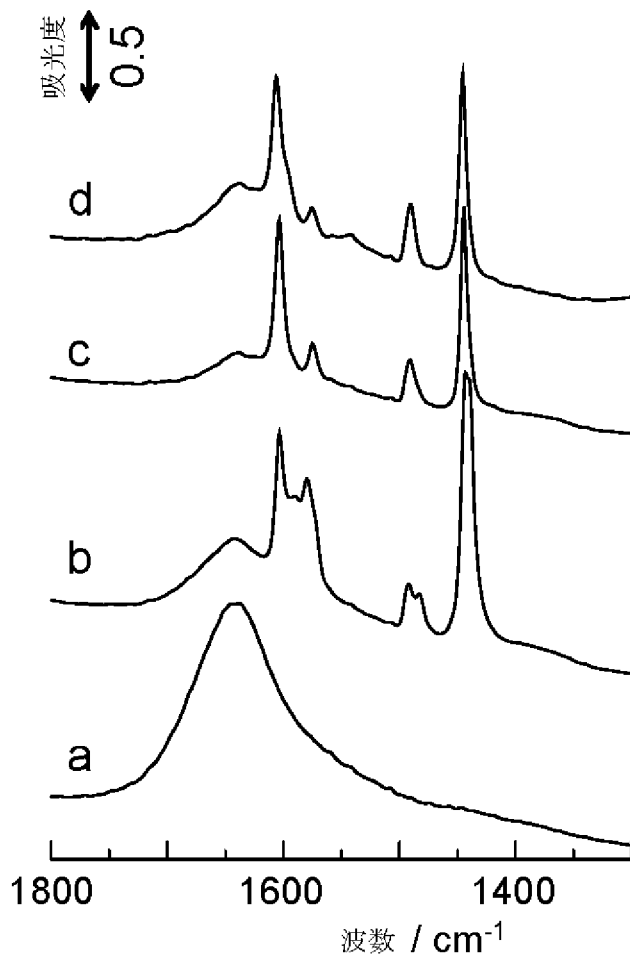
[图4]



[图5]



[图6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052875

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21/06(2006.01)i, B01J27/18(2006.01)i, C07C29/40(2006.01)i, C07C33/30(2006.01)i, C07D307/50(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/06, B01J27/18, C07C29/40, C07C33/30, C07D307/50, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-354422 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 December 2001 (25.12.2001), example 1 & US 2002/0012628 A1 & US 2004/0037772 A1 & EP 1138634 A1 & DE 60107991 D & DE 60107991 T & CA 2342566 A & AU 781370 B & KR 10-2001-0095089 A & CN 1319562 A & CA 2342566 A1	1-3, 5-7 4, 8-20
A	JP 10-081517 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 31 March 1998 (31.03.1998), the entire specification (Family: none)	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 April, 2012 (02.04.12)

Date of mailing of the international search report  
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052875

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shangwei HU et al., An investigation on the catalytic properties of titania-silica materials, Journal of Catalysis, 2003, Volume 220, Issue 1, pp. 240-248	1-20
P,X	Ryohei NOMA et al., "Kotai Lewis-san ni yoru Suiyoekichu deno Allyl-ka Hanno", Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 13 September 2011 (13.09.2011), vol.108th, page 333	1-3,5-7,9, 10,13,17,18
P,X	Ryohei NOMA et al., "Suichu deno Gansui Titanium Sankabutsu no Lewis-san Shokubaino", Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 18 March 2011 (18.03.2011), vol.107th, page 141	1-3,5-7,9, 10,13,17,18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J21/06(2006.01)i, B01J27/18(2006.01)i, C07C29/40(2006.01)i, C07C33/30(2006.01)i, C07D307/50(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J21/06, B01J27/18, C07C29/40, C07C33/30, C07D307/50, C07B61/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2001-354422 A (住友化学工業株式会社) 2001. 12. 25, 実施例 1 & US 2002/0012628 A1 & US 2004/0037772 A1 & EP 1138634 A1 & DE 60107991 D & DE 60107991 T & CA 2342566 A & AU 781370 B & KR 10-2001-0095089 A & CN 1319562 A & CA 2342566 A1	1-3, 5-7 4, 8-20
A	JP 10-081517 A (石原産業株式会社) 1998. 03. 31, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
02. 04. 2012	17. 04. 2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岡田 隆介	4G 3442
	電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Shangwei HU et al., An investigation on the catalytic properties of titania-silica materials, Journal of Catalysis, 2003, Volume 220, Issue 1, pp. 240-248	1-20
P, X	野間遼平 他, 固体ルイス酸による水溶液中でのアリル化反応, 触媒討論会討論会 A 予稿集, 2011.09.13, Vol. 108th, 第 333 頁	1-3, 5-7, 9, 10, 13, 17, 18
P, X	野間遼平 他, 水中での含水チタン酸化物のルイス酸触媒能, 触媒討論会討論会 A 予稿集, 2011.03.18, Vol. 107th, 第 141 頁	1-3, 5-7, 9, 10, 13, 17, 18