

# ゼオライトおよびメソポーラスシリカ担持貴金属触媒による水素化脱硫反応

(室蘭工大) ○神田康晴\*・小林隆夫・上道芳夫・杉岡正敏

## 1. 緒言

近年、環境問題が大きく取り上げられており、燃料中の硫黄分のさらなる低減が求められている。現在、石油精製における水素化脱硫(HDS)プロセスには CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒が広く用いられているが、さらに高活性な新規の HDS 触媒の開発が望まれている。

我々は新規の高活性 HDS 触媒として貴金属(NM)系触媒に着目し、ゼオライトおよびその関連物質を担体に用いると高い活性が発現することを明らかにした<sup>1-3)</sup>。そこで本研究では、ゼオライトおよびメソポーラスシリカを担体とした担持 NM 触媒の高活性発現機構について検討した。

## 2. 実験

ゼオライトには ZSM-5(Si/Al = 11)を用いた。ZSM-5 および MCM-41 への NM の担持は貴金属塩化物を用いた含浸法で行った。なお、NM の担持量は 5wt% である。また、MCM-41 への Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 修飾は硝酸アルミニウム(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O)を用い含浸法で行った。チオフェンの HDS 反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて、W/F = 37.9 g・h/mol, H<sub>2</sub>/TP = 30 の条件で行った。

## 3. 実験結果と考察

NM/NaZSM-5 触媒の HDS 活性を Fig. 1 に示す。NM/NaZSM-5 触媒の HDS 活性の序列は Pt > Rh > Pd >> Ru となったが、いずれの触媒も CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性を上回ることはなかった。

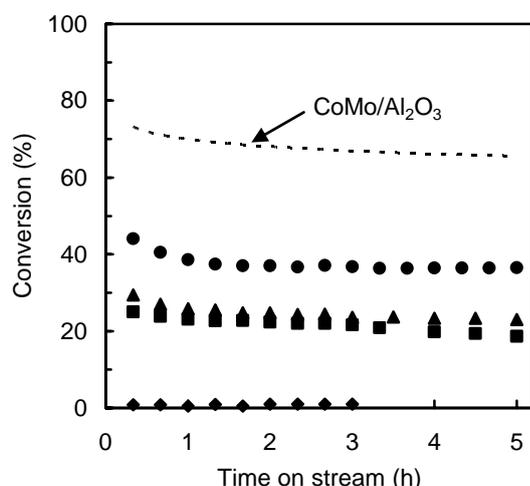


Fig. 1 HDS of thiophene over NM/NaZSM-5 catalysts at 400 °C. ●: Pt, ■: Rh, ▲: Pd, ◆: Ru.

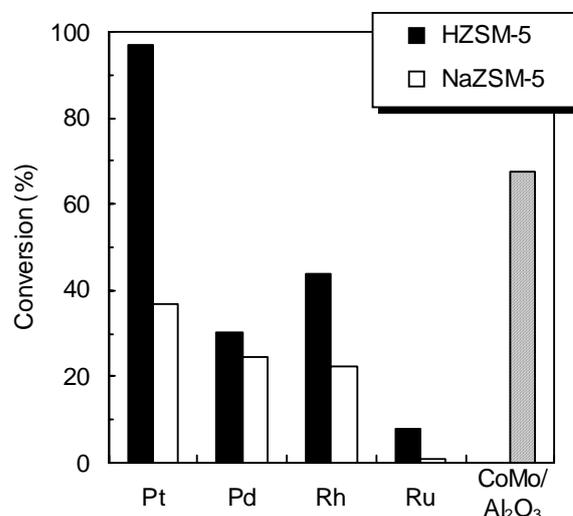


Fig. 2 Catalytic activities of NM/HZSM-5 and NM/NaZSM-5 for HDS of thiophene at 400 °C.

次に ZSM-5 の Brønsted 酸性が担持 NM 触媒の HDS 活性に与える影響について検討した。Fig. 2 に NM/HZSM-5 触媒の HDS 活性を示す。Na<sup>+</sup>を H<sup>+</sup>にイオン交換することで HDS 活性は著しく向上し、とくに Pt/HZSM-5 触媒の活性は CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性を著しく上回った。また、Pt/HZSM-5 触媒によるチオフェンの HDS 反応では、主生成物として C<sub>4</sub> 炭化水素が選択率 50% で得られた。一方、C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> 炭化水素のようなクラッキング生成物も多く(選択率 10% および 40%) 得られた。したがって、Pt/HZSM-5 触媒は高いクラッキング活性を有していることがわかった。また、ZSM-5 の Si/Al が担持 Pt 触媒の HDS 活性に与える影響についても検討を行った。その結果、Pt/NaZSM-5 触媒では Si/Al による影響はみられなかったが、Pt/HZSM-5 触媒では Si/Al が小さいと HDS 活性が高くなることが明らかとなった。さらに、HZSM-5 にチオフェンを吸着した FT-IR スペクトルより、酸性水酸基とチオフェンの間には相互作用があることがわかった。これらの結果から、Pt/HZSM-5 触媒が高い HDS 活性を示すためには Brønsted 酸性が重要な役割を果たしていると考えられる。

Pt/NaZSM-5 触媒の HDS 活性は低かったが、Brønsted 酸性を有する Pt/HZSM-5 触媒は非常に高い活性を示した。しかしながら、Pt/HZSM-5 触媒上では HDS 反応と同時にクラッキング反応が進行するた

め、燃料用の水素化精製触媒としてはデメリットが大きい。そこで、ゼオライトよりも酸性質が弱く、クラッキング活性の低いメソポーラスシリカ MCM-41 を用いた高活性 HDS 触媒の開発について検討した。Fig. 3 にメソポーラスシリカ MCM-41 に NM を担持した触媒の HDS 活性を示す。これらの触媒の HDS 活性の序列は NM の種類によって異なり、Pt > Pd > Rh >> Ru となった。また、Pt/MCM-41 触媒は CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を上回る活性を示した。さらに、Pt/MCM-41 触媒による HDS 反応の主生成物は n-ブタンであり、クラッキング生成物は確認されなかった。

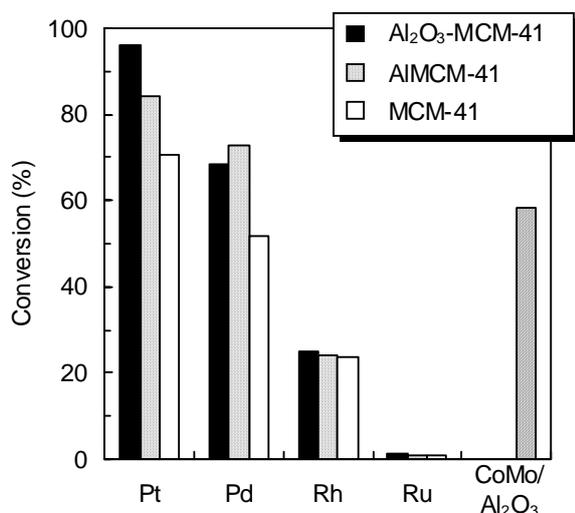


Fig. 3 Catalytic activities of NM/MCM-41 and NM/Al-modified MCM-41 for thiophene HDS at 350 °C.

しかしながら、MCM-41 の酸性質は非常に低いため、酸性質を高めることでさらに HDS 活性が向上する可能性が考えられる。そこで、MCM-41 合成時に Al 原子を骨格内に組み込んだ AIMCM-41 (Si/Al = 15) に NM を担持した触媒の HDS 活性を検討した。この結果も Fig. 3 に示す。Al を MCM-41 の骨格内に組み込むことで担持 NM 触媒の HDS 活性は向上した。さらに、Al 修飾法が HDS 活性に与える影響についても検討を行った。Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O を用いた含浸法により MCM-41 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 修飾した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 (4wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si/Al = 20) を表記する。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 触媒は著しく高い HDS 活性を示し、この活性は Pt/AIMCM-41 および Pt/MCM-41 の活性を上回ることがわかった。

MCM-41 および Al 修飾 MCM-41 の酸性質について検討した結果、Al 修飾 MCM-41 は Brønsted 酸性を有しており、酸性質の序列は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 > AIMCM-41 > MCM-41 となった。さらに Pt/quartz とこれらの担体を物理混合した触媒の HDS 活性につい

て検討した。これらの担体(0.1g)は HDS 活性を示さないが、Pt/quartz 触媒(0.1g)は HDS 活性を示した。この結果より、Pt/quartz に MCM-41 または Al 修飾 MCM-41 を物理混合した触媒(0.1 + 0.1g)は Pt/quartz 触媒と同等の活性を示すと推測される。しかし、Pt/quartz に種々の MCM-41 を物理混合することにより HDS 活性は向上し、MCM-41 の種類による活性の序列は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MCM-41 > AIMCM-41 > MCM-41 となった (Fig. 4)。この序列は MCM-41 の酸性質の序列と一致するため、担持 Pt 触媒上での HDS 反応は Pt および担体の Brønsted 酸点による二元機能的な反応機構により進行すると考えられる。

以上のことから、ゼオライトおよびメソポーラスシリカ担持 NM 触媒が高い HDS 活性を発現するためには、担体の Brønsted 酸性が非常に重要であることが明らかとなった。

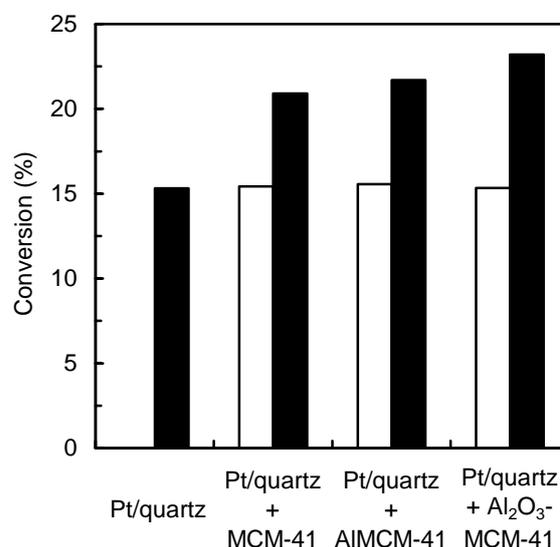


Fig. 4 HDS activities of mechanically mixed Pt/quartz and various MCM-41 catalysts. (□) mechanically mixed catalysts obtained by calculation, (■) mechanically mixed catalysts obtained by experiment (0.1 + 0.1 g).

- 1) M. Sugioka, F. Sado, T. Kurosaka, X. Wang, *Catal. Today*, **45** (1998) 327.
- 2) Y. Kanda, T. Kobayashi, Y. Uemichi, S. Namba, M. Sugioka, *Appl. Catal. A*, **308** (2006) 111.
- 3) Y. Kanda, T. Aizawa, T. Kobayashi, Y. Uemichi, S. Namba, M. Sugioka, *Appl. Catal. B*, **77** (2007) 117.

\*神田康晴, Fax: 0143-46-5750, E-mail: kanda@mmm.muroran-it.ac.jp, かんたやすはる・こばやしたかお・うえみちよしお・すぎおかまさとし

# シクロヘキサンの過酸化水素酸化活性に対する Ti-MFI の外表面の影響

(早大理工 A・早大理工研 B) 松方正彦\*<sup>A,B</sup>・中嶋敬明<sup>A</sup>  
舟子俊幹<sup>A</sup>・関根 泰<sup>A,B</sup>・菊地英一<sup>A,B</sup>

## 1. 緒言

ナイロン6やナイロン6,6の重要な中間原料であるシクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンはシクロヘキサンの液相自動酸化により合成されている。しかしこの合成法は高温高压下、均一系触媒を用いており、より穏和な条件のもと不均一系触媒を用いた合成方法が求められる。TS-1は過酸化水素酸化に高活性を示すが、5.5程度のマイクロ細孔はシクロヘキサンの分子径に対して小さいため、本研究ではシクロヘキサンの過酸化水素酸化活性に対する Ti-MFI の外表面の影響を検討した。

## 2. 実験

Ludox AS-40 にホウ酸水溶液、TPABr 水溶液、および NaOH 水溶液を氷浴中にて記述の順に加えた後、1h 攪拌し、165 の自己圧下 20 rpm の攪拌条件下で 2 日間結晶化させ as-made B-MFI を得た。合成ゲルの組成は  $\text{SiO}_2 : 0.4 \text{H}_3\text{BO}_3 : 0.60 \text{NaOH} : 0.60 \text{TPABr} : x \text{H}_2\text{O}$  ( $x = 73, 91, 110, 146$ ) とし、合成ゲル中の  $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  比を変えることで粒子径の異なる B-MFI を合成した。合成した as-made B-MFI を空気流通下、500 にて 2 h 焼成し B-MFI を得た。

B-MFI 1 g に対し、0.1N 塩酸 100 ml を用い、85、1 h の処理を 3 回繰り返し脱ホウ素した。TiCl<sub>4</sub> を用いて 400 で CVD 処理を行い、Ti-MFI を得た。

反応条件は既往の文献<sup>1)</sup>を参考にし、アセトン 30 ml、シクロヘキサン 37 mmol および過酸化水素水 40 mmol、Ti-MFI 0.2 g を入れ、100 の自己圧下 20 rpm の攪拌条件下で反応を行った。

キャラクタリゼーションには、XRD、ICP、窒素吸着、SEM、UV-vis、および透過法 FT-IR を用いた。

## 3. 結果と考察

$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  比の異なる合成ゲルから B-MFI を合成したところ、 $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  比が 73、91、110、146 の順に粒子径は 1、3、5、10  $\mu\text{m}$  程度であり、外表面積は 29.4、17.6、11.4、1.2  $\text{m}^2/\text{g}$  であった。 $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  比が 73 の合成ゲルから得られた B-MFI は SEM 観察および窒素吸着等温線から、0.1~0.2  $\mu\text{m}$  程度の粒子が凝集していると考えた。Fig. 1 に小粒子径 B-MFI および Ti-MFI の FT-IR 測定結果を示す。塩酸処理後ではどの粒子径の B-MFI も Si/B 比は 600 より大きく、Fig. 1 からネストシラノールの生成が確認できた。CVD 処理後のサンプルではネストシラノールの減少が確認でき、UV-vis 測定では 4 配位 Ti 種が確認できたことから、Ti 原子がネストシラノールに導入されたことが示唆された。また、UV-vis 測定から粒子径が大きくなるほど 6 配位 Ti が多くなることがわかった。

外表面積が活性に与える影響を精査するために粒子径の異なる Ti-MFI を用いて活性試験を行った。Fig. 2 に活性試験の結果を示す。外表面積の大きい Ti-MFI のほうがシクロヘキサン酸化の活性が高いことがわかった。外表面積の大きい方が 6 配位 Ti の割合が小さく外表面積近傍の活性点の数が多かったためだと考えられる。

最も高活性であった小粒子径 Ti-MFI について CVD 時間を変えることで Si/Ti 比の異なるサンプルを調製した。Ti 導入量は CVD 時間 15 分程で飽和に達し、Ti 導入量が多いほど活性が高く、既往の報告<sup>1)</sup>の TS-1 よりも高活性であった。塩酸処理後のサンプルに NaOH aq. を用いたアルカリ処理<sup>2)</sup>を行ったところアルカリ処理後のサンプルは窒素吸着等温線のマクロ孔領域にヒステリシスが現れた。アルカリ処理 Ti-MFI は処理前の Ti-MFI に比べ高い活性を示した。

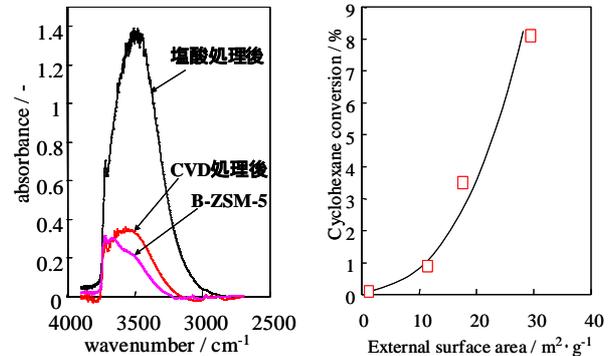


Fig. 1 FT-IR 測定結果.

Fig. 2 外表面積依存

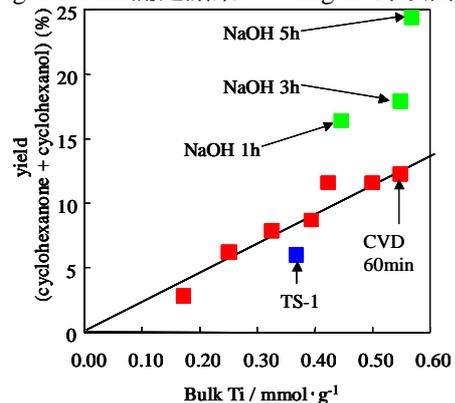


Fig. 3 活性試験結果

謝辞

本研究は一部、文部科学省グローバル COE プログラム「実践的の化学知教育研究拠点」にて行われた。

- 1) E. V. Spinace, H. O. Pastore, U. Schuchardt, J. Catal. 157 (1995) 631
- 2) M. Matsukata, T. Itou, Y. Sekine, E. Kikuchi, 第 100 回触媒討論会

\*松方正彦, FAX: 03-5286-3850, [mmatsu@waseda.jp](mailto:mmatsu@waseda.jp)

まつかたまさひこ・なかしまたかあき・ふなことしき・せきねやすし・きくちえいいち

# Y型ゼオライト骨格構造へのチタン導入とその触媒性能

(大院工)○真鍋拓也・近江靖則・佐野庸治\*

## 1. 緒言

ゼオライトの物理的・化学的特性制御の観点から、種々の金属を骨格構造中へ導入することが活発に研究されている。特に Ti を導入したゼオライトは、炭化水素のエポキシ化や水酸化に対して優れた触媒能を持つことが知られている。筆者らは酸性条件下での post-synthesis 法によるゼオライト骨格構造への各種金属導入を検討しており、ベータおよび Y 型ゼオライト構造中への Ga 導入および Al の再挿入が可能であることを見出した[1,2]。そこで本研究では、酸化触媒への応用を目指し、大きな細孔径を有し、工業的にも有用な Y 型ゼオライト骨格構造中への Ti 導入を post-synthesis 法により試みたので報告する。

## 2. 実験

Y型ゼオライトへのTiの導入は、ゼオライト 1.0gを、pH を 1 に調整したチタン溶液(0.001~0.01 Mアンモニウムヘキサフルオロチタネート)100 mlに懸濁させ、室温で 24 時間攪拌することにより行った。その後、温水で洗浄ろ過し、500 °Cで 10 時間焼成することによりサンプル(Ti-Y)を得た。なお、Si/Al<sub>2</sub>比の大きなY型ゼオライト(USY)は、市販のY型ゼオライト(Si/Al<sub>2</sub>=5,日揮触媒化成製)を 25 wt% の硫酸を用い、75°Cで所定時間脱Al処理することで調製した。得られた生成物のキャラクタリゼーションは、XRD, FT-IR, UV-vis, XRF, XAFS, <sup>29</sup>Si MAS NMR, <sup>27</sup>Al MAS NMRおよび TEMにより行った。また、シクロアルケンのエポキシ化反応は、触媒 50 mg,シクロアルケン 10 mmol, 溶媒 10 ml, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.2 ml, 反応温度 50 °C, 反応時間 5 時間の条件で行い、生成物の分析はGCにより行った。

## 3. 結果と考察

ゼオライト骨格構造中へのTi導入には、ヒドロキシルネストの形成が必要であり、まず硫酸を用いて脱Al処理を行った。脱Al処理後のゼオライトの結晶化度は低下せず、骨格構造を保持していた。また、<sup>27</sup>Al MAS NMRおよび FT-IR測定から、4 配位アルミニウムの減少および末端シラノール基/ヒドロキシルネストの増加が確認された。そこで次に、酸性条件下でのヒドロキシルネストへのTi導入を試みた。Ti溶液濃度が 0.002 Mまでは骨格構造を保持したが、それ以上ではBET比表面積と細孔容積の大幅な低下が観察された。骨格構造を保持し、最もTiが導入された Ti-YのSi/Ti比は 59、Si/Al<sub>2</sub>比は 393 であった。そこで、ゼオライト中のTiの存在状態を確かめるためUV-vis, FT-IR, XANESおよび<sup>47</sup>Ti MAS NMR測定を行った。Fig.1 に UV-visスペクトルを示す。なお、比較のためTi導入前の USYのスペクトルも併せて示す。Ti-YのUV-visスペクトルには、220nm付近に 4 配位Tiに基づくピークのみが観察された。さらに、FT-IRスペクトルには 4 配位Ti種に基づくピ

ークが 960 cm<sup>-1</sup>付近に、XANESスペクトルには 4967 eVに骨格構造内 4 配位チタンのプレエッジピークが観察されたことから、導入されたTiのほとんどは 4 配位であることが示唆された。なお、TEM像観察からもチタニア粒子の存在は確認されなかった。さらに、Ti導入前後の水酸基領域のFT-IRスペクトルにおいて、ヒドロキシルネストの減少が観察されたことから、骨格構造中のヒドロキシルネストにTiが導入されたことが明らかとなった。

次に、シクロアルケンのエポキシ化反応を行い、Ti-Y の触媒性能を評価した (Table 1)。また比較のために TS-1 (触媒学会参照触媒)の結果を併せて示す。シクロアルケン転化率は、いずれの場合も TS-1 に比べ Ti-Y の方が高かった。しかし、分子サイズの増大とともにその転化率は低下し、シクロオクテン(分子サイズ:約 5.4 Å)では TS-1(細孔径:約 5.5 Å)と Ti-Y(約 7.4Å)の間に大きな違いが観察された。このことは反応が細孔内で進行していることを示しており、TS-1 の細孔径より大きなシクロドデセンではほとんど反応が進行しなかったこととも一致する。

以上の結果から、Y 型ゼオライト骨格構造への Ti 導入に成功し、得られた Ti-Y はシクロアルケンのエポキシ化反応において、高い活性を示すことがわかった。

Table 1 Epoxidation of cycloalkene over Ti-Y and TS-1.

| Catalyst | Si/Al <sub>2</sub> | Si/Ti | Substrate     | Conv. /% | Sel. /% Epoxide |
|----------|--------------------|-------|---------------|----------|-----------------|
| Ti-Y     | 393                | 59    | cyclohexene   | 21.8     | 69.8            |
| Ti-Y     | 393                | 59    | cyclooctene   | 17.2     | 95.7            |
| Ti-Y     | 393                | 59    | cyclododecene | 3.7      | 82.5            |
| TS-1     | —                  | 35    | cyclohexene   | 9.7      | 33.6            |
| TS-1     | —                  | 35    | cyclooctene   | 1.1      | 72.0            |
| TS-1     | —                  | 35    | cyclododecene | 0.8      | 26.1            |

Reaction conditions: Cycloalkene, 10 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.2ml; Catalyst, 50 mg; Solvent, 10 ml; Temp., 50 °C; Time, 5 h.

- 1)Y. Oumi et al., Micropor.Mesopor.Mater., 66 (2003) 109.
- 2)Y. Oumi et al., J. Porous Mater., 14 (2007) 19.

\*佐野庸治 Fax:082-424-7606,

E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

まなべたくや・おうみやすのり・さのつねじ

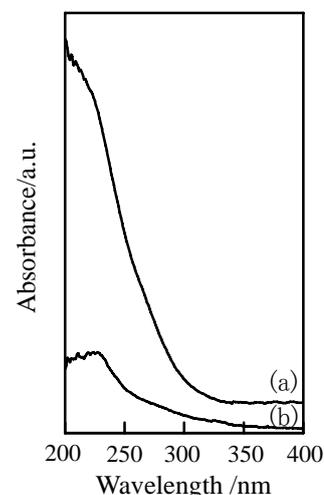


Fig.1 UV-vis diffuse reflectance spectra of (a) Ti-Y and (b) USY (Si/Al<sub>2</sub>=50).

# エマルジョン法による TS-1 の微粒子化

(東工大資源研)○渡邊涼子・横井俊之・辰巳敬\*

## 1. 緒言

TS-1 は酸化剤として過酸化水素を用いた酸化反応の触媒として、広く使われているゼオライトである。TS-1 ナノ粒子は反応物質の拡散には制約が小さくなるため、触媒として高い活性を示すと期待されている。ゼオライトナノ粒子の合成法のひとつとしてエマルジョン法がある。この方法は、水/界面活性剤/有機溶媒系中で水熱合成を行うことによって、ゼオライトナノ粒子を得る方法である<sup>1)</sup>。我々は、エマルジョン法により TS-1 を調製することで、粒子径が 50 nm 程度の TS-1 ナノ粒子を得ることに成功している。この TS-1 ナノ粒子は、従来の方法によって調製した TS-1 ではほとんど活性を示さないシクロヘキサンのエポキシ化に活性を示すことを見出した<sup>2)</sup>。今回は、界面活性剤(x)、有機溶媒(y)の量を変化させて TS-1 ナノ粒子の調製を行い、酸化触媒特性を検討した。

## 2. 実験

ケイ素源(Si(OEt)<sub>4</sub>; TEOS)、チタン源(Ti(OBu)<sub>4</sub>; TBOT)、SDA((Pr)<sub>4</sub>NOH; TPAOH)、過酸化水素、水を混合し、TS-1 の原料ゲルを調製した。この原料ゲルを、界面活性剤を含む有機溶媒中に滴下し、50 で 1 時間攪拌した後、100 で 7 日間結晶化を行った。界面活性剤としてポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル(O-15)、有機溶媒としてシクロヘキサンをを用いた。水熱合成後の試料を焼成、酸処理後、キャラクタリゼーションを行った。用いた原料の物質比は以下の通りである。

TEOS : TBOT : TPAOH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O : O-15 : cyclohexane  
= 1.0 : 0.02 : 0.33 : 0.6 : 35 : x : y

また比較のため界面活性剤、有機溶媒を用いずに TS-1 を調製した。得られた試料のキャラクタリゼーションとして、XRD、SEM、UV-Vis、ICP を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 有機溶媒量(y)の検討

x = 3.5 と一定にし y = 33 - 63 と変化させ TS-1 の調製を行ったところ、y = 63 では約 120 nm の粒子が得られた。y = 33 まで減らすと、粒子径は 50 nm 程度まで小さくなった。ICP 測定から求めた Si/Ti 比は、y = 63 のとき Si/Ti = 196、y = 33 のとき Si/Ti = 95 となった。

### 3.2. 界面活性剤量(x)の検討

y = 33 と一定にし x = 1.7 - 3.5 と変化させた。生成物の XRD パターンから、用いた界面活性剤量 x にかかわらず MFI 型ゼオライトが得られたことがわかった。界面活性剤、有機溶媒を用いずに調製した試料では、粒子径が約 200 nm となった(Fig. 1(a))。x = 1.7 および x = 3.5 として調製した試料では、50 nm 程度の小さな粒子が凝集した形状が見られた(Fig. 1(b), (c))。

焼成、酸処理を行った試料の Si/Ti 比は、x を 1.7 から 3.5 に増加させると、120 から 95 に減少した。また、UV-Vis スペクトル測定を行ったところ、x = 1.7 の試料ではピークが 220 nm にのみ見られ、試料内の Ti 種は骨格内のみ存在していることがわかった。しかし、x = 3.5 の試料では 260 nm、320 nm 付近にもピークが見られ、骨格外にも Ti 種が存在していることが示された。

以上のように、TS-1 調製時の有機溶媒量は TS-1 の粒子径に影響を与える。一方、界面活性剤量は粒子の形状には大きな影響を与えないが、Ti 種の骨格内への導入は界面活性剤量が少ないほうが起こりやすいことがわかった。

当日は、調製した TS-1 の酸化触媒特性についても報告する。

1) T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, *Chem. Lett.*, **33**, 1040 (2004)

2) 第 102 回触媒討論会 4E04 (2008)

\*辰巳敬, FAX: 045-924-5282

e-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

わたなべりょうこ・よこいとしゆき・たつみたかし

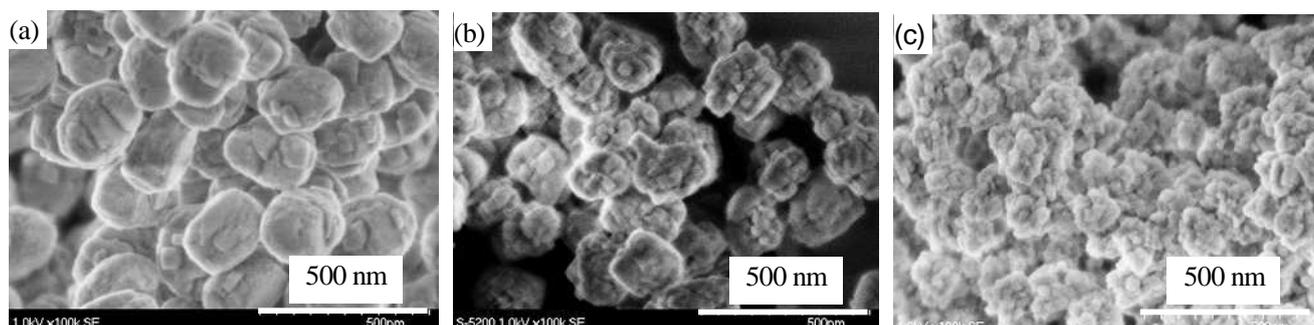


Fig. 1 SEM images of the products (a) x = 0, y = 0, (b) x = 1.7, y = 33 and (c) x = 3.5, y = 33.

# Ti-MCM-68 の酸化活性に及ぼす疎水化処理の影響

(横浜国大院工) 山田拓・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. 緒言

MCM-68 は 12 員環(0.67 nm)ストレートチャンネルと曲がりくねった2つの10員環(0.50-0.55 nm)チャンネルが交わる三次元細孔構造(Framework Type Code: MSE)だけであり, その Si/Al 比は 9~12 程度に限定される<sup>1)</sup>. 我々は既に, Al が多く含まれていることを利用し, Al-MCM-68 の Al を Ti で置換することにより, Ti を骨格に含む Ti-MCM-68 の合成に成功している<sup>2)</sup>. そして脱 Al, Ti 挿入後の焼成が触媒性能の向上に有効であることが判明している. そこで本研究では, Ti 挿入後の焼成について詳しく検討することを主目的とした. 触媒性能評価のプロープとしてはフェノールの酸化反応を用いた.

## 2. 実験

コロイダルシリカ,  $R^{2+}(I)_2$ ,  $Al(OH)_3$ , KOH,  $H_2O$  をモル比  $SiO_2 \cdot 0.1R^{2+}(I)_2 \cdot 0.375NaOH \cdot 0.1Al(OH)_3 \cdot 30H_2O$  で混合し, 生じたゲルを室温で 4 時間攪拌後, オートクレーブ中  $160^\circ C$  で 16 日間静置した. その後, 空気雰囲気下,  $650^\circ C$  で 10 時間焼成し, 次いで 6.0 M もしくは 13.4 M 硝酸で脱 Al 処理を行った. この脱 Al サンプルに  $TiCl_4$  を含んだ Ar ガスを  $600^\circ C$  で 20 分間もしくは 60 分間流通させ, Ti-MCM-68 を得た. さらに Ti-MCM-68 を 400, 500 または  $600^\circ C$  の 空気流通下で焼成した. 粉末 XRD, TG-DTA, UV-Vis,  $N_2$  吸脱着測定, 水蒸気吸着測定, ICP 分析によりキャラクターゼーションを行った.

反応は, フェノールに酸化剤として過酸化水素水 (31 wt%), 各種チタノシリケートを触媒として加え,  $100^\circ C$  で 10~40 分間攪拌することにより行った. 生成物をアセチル化し, その後 GC で分析した. 未反応の過酸化水素はヨウ素滴定により定量した. また, 比較の触媒としては TS-1, Ti-Beta を用いた.

## 3. 結果と考察

XRD パターン(Fig. 1)から酸処理, Ti 挿入後も MSE 構造が保たれていることがわかった. UV-vis スペクトル測定により, Ti 導入温度は  $600^\circ C$  が最適であるという結論が得られた.  $600^\circ C$  で Ti 挿入したサンプルの一部を  $t^\circ C$  ( $t=400, 500, 600$ )で焼成し, Ti-MCM-68-cal- $t$  を得た. これらの熱重量分析(TGA)の結果を Table 1 に示した.

以上のようにして得られた Ti-MCM-68 型触媒は, フェノール酸化反応に有効であった(Table 2). 興味深いことに, Ti 挿入後に焼成した Ti-MCM-68-cal- $t$

は焼成前より活性, パラ選択性とも大きく向上することがわかった.

各種キャラクターゼーションの結果, Ti-MCM-68 は焼成前後で Ti 種の配位状態, 比表面積, ミクロ容積には大きな変化が見られなかった. しかし, TGA における吸着水の重量減少(Table 1)や水蒸気吸着測定より, 焼成温度が高くなるにつれて Ti-MCM-68 の疎水性が高くなることがわかった. したがって, Ti-MCM-68 の疎水化が酸化触媒性能を向上させる要因の一つと考えられる.

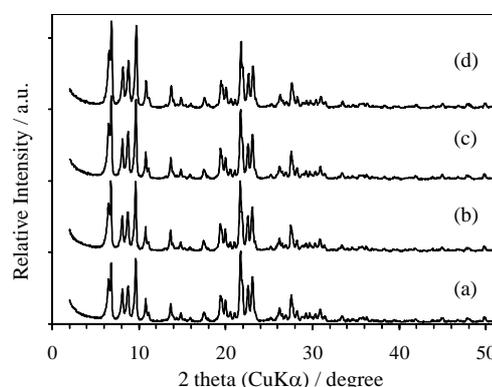


Fig. 1 XRD patterns of (a)Ti-MCM-68, (b)Ti-MCM-68-cal-400, (c)Ti-MCM-68-cal-500, and (d)Ti-MCM-68-cal-600. Ti was introduced at  $600^\circ C$ .

Table 1 Effect of calcination on hydrophobicity after T-insertion.

| Catalyst          | Calcination temp. ( $^\circ C$ ) | Weight loss due to adsorbed water (%) <sup>a</sup> |
|-------------------|----------------------------------|--|
| Ti-MCM-68         | —                                | 2.7  |
| Ti-MCM-68-cal-400 | 400                              | 1.5  |
| Ti-MCM-68-cal-500 | 500                              | 0.8  |
| Ti-MCM-68-cal-600 | 600                              | 0.6  |

a. Determined by TGA ( $<150^\circ C$ ).

Table 2 The oxidation of phenol with  $H_2O_2$  over various titanosilicates<sup>a</sup>

| Catalyst          | Si/Ti | TON | Yield (%) <sup>b</sup> | p/o <sup>c</sup> | $H_2O_2$ eff. (%) <sup>d</sup> |
|-------------------|-------|-----|------------------------|------------------|--------------------------------|
| Ti-MCM-68         | 70    | 235 | 51.9                   | 2.1              | 58.0                           |
| Ti-MCM-68-cal-400 | 73    | 271 | 58.4                   | 3.5              | 62.0                           |
| Ti-MCM-68-cal-500 | 74    | 294 | 62.6                   | 3.8              | 66.6                           |
| Ti-MCM-68-cal-600 | 73    | 316 | 68.0                   | 3.8              | 71.5                           |
| TS-1              | 51    | 150 | 54.2                   | 1.2              | 66.6                           |
| Ti-Beta           | 32    | 6   | 2.9                    | 22.7             | 4.0                            |

a. Reaction conditions: phenol, 21.25 mmol;  $H_2O_2$ , 4.25 mmol; catalyst, 40 mg; temperature,  $100^\circ C$ ; reaction time, 10 min.

b. Yields of hydroquinone and catechol based on  $H_2O_2$ .

c. Para/ortho ratio.

d.  $100 \times [\text{moles of products}]/[\text{mole of converted } H_2O_2]$

1) D. L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045-2050 (2006).

2) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 2008, DOI: 10.1039/b814286f.

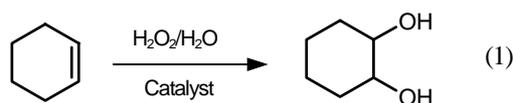
\*窪田 好浩 Fax: 045-339-3926, E-mail: kubota@ynu.ac.jp  
やまだ たく, いながき さとし, くぼた よしひろ,

# スルホ基固定化メソポーラスシリカを触媒とするシクロヘキセンの酸化反応

(横国大院工) 受川智子・小野敦史・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. 緒言

過酸化水素は、有機の過酸などに比べて、理論的な副生成物が水のみという点でグリーンケミストリーの観点から好ましい酸化剤である。過酸化水素を酸化剤としたオレフィンのジヒドロキシル化に対して、有機ポリマー（樹脂系）担体にスルホ基が固定化された固体酸触媒が高い活性を示すことが、最近佐藤らによって報告されている<sup>1</sup>。しかし、有機ポリマー担体は無機担体と比較して耐熱性・耐久性などが低く、環境負荷も大きい。これらの欠点を克服できる可能性をもつものとしてシリカ系担体が考えられる。そこで本研究ではメソポーラスシリカをスルホ基で修飾した固体酸触媒を合成し、それを用いてシクロヘキセンのヒドロキシル化反応の検討を行った。



## 2. 実験

**触媒調製**：*Ia-3d* cubic 構造のメソポーラスシリカは、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$  および  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  (=MPTS)をシリカ源として  $1.0\text{Si}(\text{OEt})_4\text{-}0.089\text{MPTS}\text{-}0.018\text{P}123\text{-}2.0\text{HCl}\text{-}148\text{H}_2\text{O}$  という組成のゲルから合成した。これを MCA (mesoporous silica with a cubic *Ia-3d* mesostructure synthesized under an acidic conditions)と呼ぶ<sup>2</sup>。ついで、合成時に導入したメルカプトプロピル(MP)基を骨格内に保持したまま界面活性剤を抽出除去した(MCAex)。その後、31%過酸化水素水で酸化することによりスルホプロピル(SP)基固定化サンプル(MCAox)を調製した。さらに MCAex と MCAox に MP 基を追加導入し、それぞれ MP-MCAex と MP-MCAox とした。これらを  $\text{H}_2\text{O}_2$  で再酸化することにより、SP 基を増やしたサンプル SP-MCAex, SP-MCAox を合成した。スルホ基を樹脂系固体酸 Amberlyst<sup>®</sup> 15, Nafion<sup>®</sup> NR50, Nafion<sup>®</sup> SAC-13 を比較として用いた。

**触媒反応**：ガラス製耐圧反応試験管に触媒 100 mg, 31% $\text{H}_2\text{O}_2$  1.13 g (10 mmol)を加えて 10 min 攪拌し、その後シクロヘキセン(5 mmol)加えて 70°C で 20 h 攪拌した。反応後、よく氷冷して内部標準物質(シクロヘプタノン)を加えた後、 $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 mL)で希釈して、反応液と触媒を遠心分離した。上澄み液を少量とり、ディスク濾過した後、ろ液を GC で分析した。

## 3. 結果と考察

XRD パターンから抽出、酸化、ポスト処理後も *Ia-3d* cubic 構造が保たれていることがわかった。 $\text{N}_2$ 吸着では型等温線が得られ、MCAex, MCAox, SP-MCAex, SP-MCAox の BET 表面積はそれぞれ 645, 657, 569, 532  $\text{m}^2/\text{g}$  と大きいことがわかった。また固定化を行うと細孔径は 6.2 nm (MCAex) から 4.2 nm (SP-MCAox)まで減少した。

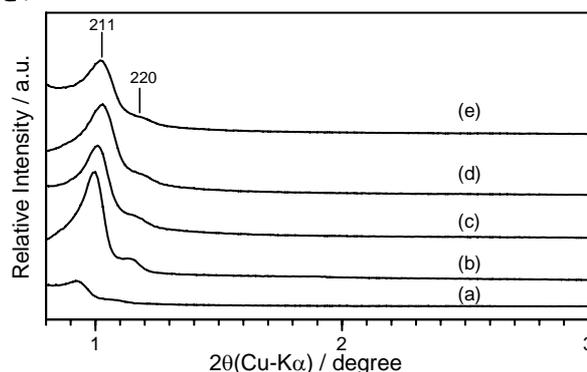


Fig. 1 Powder XRD patterns of (a) MCAAs, (b) MCAex, (c) MCAox, (d) SP-MCAex, (e) SP-MCAox

これらの触媒を用いた反応結果を Table 1 に示す。SP-MCAox が 91%と最も高い収率で目的生成物を与え、TOF も高かった。MCA 系の触媒と比較して、樹脂系の固体酸触媒の TOF は明らかに低かった。

Table 1  
Dihydroxylation of cyclohexene with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over various solid catalysts<sup>a</sup>

| Catalyst      | SP content <sup>b</sup><br>/mmol (g-cat) <sup>-1</sup> | Yield <sup>c</sup> (%) | TOF <sup>d</sup> /h <sup>-1</sup> |
|---------------|--|------------------------|-----------------------------------|
| SP-MCAox      | 1.0  | 91                     | 4.7                               |
| SP-MCAex      | 0.7  | 78                     | 4.2                               |
| MCAox         | 0.6  | 72                     | 3.5                               |
| Amberlyst 15  | 4.8  | 81                     | 0.6                               |
| Nafion NR50   | 0.8  | 22                     | 0.7                               |
| Nafion SAC-13 | 0.8  | 25                     | 0.8                               |

<sup>a</sup> Reaction conditions: cyclohexene, 5 mmol; 31% $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10 mmol; catalyst, 100 mg; temperature, 70°C; time, 20 h.

<sup>b</sup> Determined by titration, <sup>c</sup> Determined by GC.

<sup>d</sup> Moles of products per moles of acid per hour.

## 参考文献

- 1 Y. Usui, K. Sato, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5623 (2003).
- 2 Y. Kubota, C. Jin, T. Tatsumi, *Catal. Today*, **132**, 75 (2008).

\* 窪田好浩 Fax 045-339-3941, e-mail: kubota@ynu.ac.jp

うげかわ ともこ, おの あつし, いながき さとし, くぼた よしひろ

# 層状化合物から合成した Nb 系メソ多孔体の液相酸化触媒活性

(秋田大工資源) ○天本優作・齊藤健太郎・堀内宏佑・  
小笠原正剛\*・加藤純雄・中田真一

## 1. 緒言

酸化反応プロセスは、石油化学品や医薬品の製造過程で広く用いられ、全化学プロセスの 30% を占める工業的に重要な反応である。このプロセスにおいて、酸化剤として過酸化水素がグリーンケミストリーの観点から注目を集めている。しかしながら、過酸化水素は酸化力が弱いメチタン含有ゼオライト<sup>1)</sup> やニオブ含有メソ多孔体<sup>2)</sup> などの触媒を用いて活性化する必要がある。

我々はこれまでに、層状ペロブスカイト型化合物  $K_2NbO_3F$  を出発原料として、Nb 含有メソ多孔体の合成を行っている<sup>3)</sup>。本研究では、組成の異なる Nb 含有メソ多孔体を幾つか合成し、その機能評価としてシクロヘキセンの液相酸化反応活性について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 Nb 系メソ多孔体の合成

$K_2NbO_3F$  : テトラエトキシシラン (TEOS) :  $C_{16}TMACl : H_2O = x : 7.2 : 1 : 1750$  ( $x = 0.25, 0.5, 1$ ) のモル比となるように秤量した出発原料を  $50^\circ C$ , 3 h 攪拌し得られた沈殿物をろ過、乾燥後  $500^\circ C$  で 3 h 焼成した。このとき得られた生成物を Si-Nb-x ( $x = 0.25, 0.5, 1$ ) とする。得られた試料は XRD, 窒素吸着法によりキャラクタリゼーションを行った。

### 2.2 シクロヘキセンの液相酸化反応による触媒活性評価

スクリー管にアセトニトリル (溶媒) 47.5 mmol, シクロヘキセン (反応基質) 2.5 mmol, シクロヘプタノン (内部標準) 0.3 mmol, 過酸化水素 (酸化剤) 2.5 mmol および、減圧下、 $150^\circ C$  で 1 時間乾燥したメソ多孔体 0.01~0.10 g を加え密閉し  $50^\circ C$  で攪拌した。その後、0.5, 3, 6 h でそれぞれ  $0.15\text{ cm}^3$  ずつ採取し、遠心分離により触媒を分離した後、上澄み溶液をガスクロマトグラフィーにより分析した。

反応試験 6 時間後の溶液を遠心分離後、上澄み溶液 0.1 g をヨウ化カリウム水溶液 (14.2%)  $5\text{ cm}^3$  と  $1\text{ mol/dm}^3$  塩酸水溶液  $3\text{ cm}^3$  の混合溶液に加え、 $1\text{ mol/dm}^3$  のチオ硫酸ナトリウム水溶液により滴定し、過酸化水素の消費量を求めた。

## 3. 結果と考察

Si-Nb-x ( $x = 0.25, 0.5, 1$ ) の XRD パターンより、それぞれ  $d = 4.9, 4.8, 4.8\text{ nm}$  にピークが見られ、いずれもメソ構造を有することがわかった。Table 1 に Si-Nb-x ( $x = 0.25, 0.5, 1$ ) の代表細孔径, BET 比表面積およびシクロヘキセンの転化率と過酸化水素の消費量を示す。いずれも構造規定剤により形成された 2~3 nm 程度の細孔を確認できた。

次に、Si-Nb-1 を触媒として用いシクロヘキセンの酸化反応を行った。Si-Nb-1 の触媒量を 0.01, 0.05, 0.10 g と変えたときのシクロヘキセンの転化率は、反応時間 6 h でそれぞれ 10, 32, 26% となり、触媒を 0.05 g 用いたとき最も高い転化率を示した。一方で、このときの過酸化水素の消費量は 11, 46, 69% であった。このことから、触媒量増加に伴いシクロヘキセンと過酸化水素の反応とは別に、過酸化水素が消費されていることが明らかになった。

Table 1 に、Si-Nb-x ( $x = 0.25, 0.5, 1$ ) を各 0.05 g 用いたときの酸化反応試験結果を示す。シクロヘキセンの転化率を比較すると、Si-Nb-0.25 を触媒として用いたとき、最も高い転化率を示すことがわかった。また、Si-Nb-0.25, 0.5 ではシクロヘキセンの転化率と過酸化水素の消費量に大きな差は認められなかった。過酸化水素は化学的に不安定で分解しやすいことが知られている。即ち、x の増加により過酸化水素を分解する因子が増加したと示唆される。以上より触媒の添加量や、多孔体合成時の  $K_2NbO_3F$  量には適正值があることが明らかになった。さらなる触媒活性の向上については現在検討中である。

Table 1 Si-Nb-x ( $x = 0.25, 0.5, 1$ ) の比表面積, 代表細孔径および酸化反応結果

| Si-Nb-x  | $S_{BET}$<br>( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) | PD<br>(nm) | Cyclohexene<br>Conversion<br>(%) | $H_2O_2$<br>Consumption<br>(%) |
|----------|--|------------|----------------------------------|--------------------------------|
| x = 1    | 515  | 2.7        | 32                               | 46                             |
| x = 0.5  | 626  | 2.7        | 47                               | 45                             |
| x = 0.25 | 548  | 2.3        | 51                               | 55                             |

## 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金若手研究 (B) (19760539) の助成を受けたものである。

## 文献

- 1) M. Sasidharan, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.*, **205**, 332 (2002).
- 2) M. Ziolek, I. Sobczak, I. Nowak, P. Decyk, A. Lewandowska, J. Kujawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 195 (2000).
- 3) M. Ogasawara, S. Kato, H. Tsukidate, T. Akaogi, Y. Moriya, S. Nakata, *Chem. Lett.*, **34**, 208 (2005).

\*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

あまもとゆうさく, さいとうけんたろう,  
ほりうちひろゆう, おがさわらまさたか,  
かとうすみお, なかたしんいち

# パラキシレン選択的合成のためのシリカ蒸着 ZSM-5 触媒 ：調製条件の影響

(鳥取大院工)

○富永健之介・高橋慶・後藤雅弘・丸岡悟史・片田直伸・丹羽 幹\*

**【緒言】** パラキシレンはポリエステル繊維の原料として需要の高い化合物である。このパラキシレン合成に優れた触媒として、シリカの化学蒸着(CVD)を施した ZSM-5 触媒が知られる<sup>1)</sup>。しかし選択的にパラキシレンを得るための触媒調製条件が明確でない。

よって本研究は、はじめに ZSM-5 触媒に in-situ・ex-situ 条件で CVD を施し、高いパラ選択性を持つシリカ蒸着 ZSM-5 触媒の調製条件を検討する。また、蒸着したアルコキシドの加水分解を促進すると、シリカ層が生成しやすくなることが予想される。そこで、シリカ蒸着と水蒸気処理を繰り返し行う調製法の研究を目的とした。

**【実験】** 水熱合成法(合成温度 140°C・170°C・200°C)により Na 型 ZSM-5 の合成を行い、それぞれのサンプルを①・②・③、また触媒学会参照触媒の Na 型 ZSM-5 (JRC-Z5-90H(1))を④とした。NH<sub>4</sub> 型にした後、in-situ 条件(H 型のサンプルを大気にさらさず CVD を行う方法)と、ex-situ 条件(H 型のサンプルを一度大気にさらし CVD)でシリカ蒸着 ZSM-5 触媒を調製した。水蒸気処理はシリカ蒸着の途中、水を 5Torr・15min 導入し行った。このシリカ蒸着と水蒸気処理を、目的の蒸着量が得られるまで繰り返し行った。キャラクターゼーションとして、SEM・benzene-filled pore 窒素吸着法による外表面積測定・1,3,5-トリイソプロピルベンゼン分解反応(外表面積の評価)・オルトキシレン吸着実験(細孔入口径制御の評価)を行った。トルエンのアルキル化反応(トルエン：メタノール=2：1)は、サンプル 10 または 100mg を用いて 400°C で行い、生成物を FID ガスクロマトグラフにて分析した。

## 【結果と考察】 1. in-situ・ex-situ 調製の影響

シリカ蒸着前のキャラクターゼーション結果より、ex-situ 調製は in-situ 調製と比較して、(i)外表面積が大きい、(ii)外表面積の活性が低い、(iii)オルトキシレン吸着速度が遅いことがわかった。このような違いが生じた理由は、ex-situ 調製を行うことで酸点が大气中の水蒸気の影響を受け脱アルミ化が起り、主に結晶の外表面積構造が変化する(乱れる)ためだと考えられる<sup>2)</sup>。

次に、シリカ蒸着後の結果について考察する。Fig. 1(a)より、in-situ 調製のサンプルでは、シリカ蒸着密度に対してパラ選択性が直線的に向上していくことが分かった。一方 Fig. 1(b)より、ex-situ 調製ではパラ選択性向上の様子が、サンプルによって

異なることがわかった。また、調製条件を変えると結晶外表の構造に変化が起こることがわかっている。よって、外表の状態が形成するシリカ層の微細構造に影響を与えるため、このような調製条件による影響がでると考えられる。

## 2. 水蒸気処理の影響

Fig. 1 より、シリカ蒸着と水蒸気処理を繰り返したサンプルは、従来のシリカ蒸着法により調製したサンプルと比較して、より選択性向上の効果が高いことがわかった。この結果は、シリカ蒸着後のキャラクターゼーションより、従来のシリカ蒸着法と比較して(i) 細孔入口径制御、(ii) 外表面積不活性化、これら 2 つの効果が高いことが原因と考えられる。

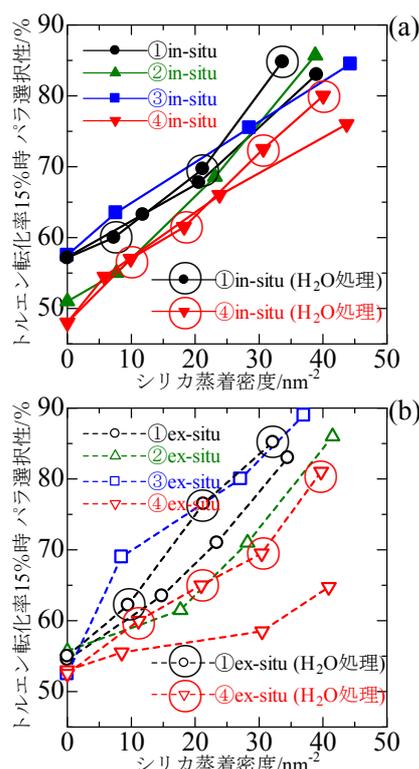


Fig.1 シリカ蒸着密度に対するパラ選択性向上の様子  
(a) in-situ 調製 (b) ex-situ 調製

1) M.Niwa, S.Kato, T.Hattori, Y.Murakami, J. Phys. Chem. 90 (1986) 6233-6237

2) N.Katada, Y.Kageyama, M.Niwa, J. Phys. Chem. 104 (2000) 7561-7564

\*丹羽幹 E-mail: [mikiniwa@chem.tottori-u.ac.jp](mailto:mikiniwa@chem.tottori-u.ac.jp)

Tel&Fax: 0857-31-5256

○とみながけんのすけ・たかはしけい・ごとうまさひろ・まるおかさとし・かただなおのぶ・にわみき

# Silicalite-1 のアルカリ処理による気相ベックマン転位反応に対する活性の発現

(早大理工<sup>A</sup>・早大理工研<sup>B</sup>)松方正彦<sup>\*A,B</sup>・伊藤貴廣<sup>A</sup>・上田浩太郎<sup>A</sup>・高田光子<sup>A</sup>・関根 泰<sup>A,B</sup>・菊地英一<sup>A,B</sup>

## 1. 緒言

シクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位に対しては、ネストシラノールを多く含む Silicalite-1 が高活性を示すことが知られている<sup>1)</sup>。そこで本研究は、Silicalite-1 をアルカリ処理によって脱ケイ素させてネストシラノールおよびメソ孔を生成させ、活性の高い気相ベックマン転位触媒を調製することを目的とした。はじめに、処理に用いるアルカリ種、処理時間および濃度を変えて実験を行い、脱ケイ素量および格子欠陥の生成との関係を検討した。次いでアルカリ処理を施した Silicalite-1 を触媒として気相ベックマン転位活性試験を行い、アルカリ処理が触媒性能に与える影響を検討した。

## 2. 実験

Silicalite-1 は、原料組成 TEOS: TPABr: H<sub>2</sub>O: NaOH = 1.00: 1.00: 200: 0.500 のヒドロゲルを室温で1日間攪拌し、200°C に設定した Microwave オープンで10分間、静置条件下で結晶化を行い調製した。その後流通式焼成炉にて520°C で3h焼成した。TMAOH, NH<sub>3</sub> または NaOH をアルカリ源とし、pH=12.7 に調整したアルカリ水溶液 200 cm<sup>3</sup> と焼成後の Silicalite-1 2.00 g をポリプロピレン製のボトル(TMAOH *aq.*, NaOH *aq.*) またはオートクレーブ(NH<sub>3</sub> *aq.*) に密閉し60 で1h, 3h または5h攪拌した。得られたサンプルを0.1Mの塩酸で処理し、気相ベックマン転位反応に供した。反応条件は、触媒量=0.375 g、WHSV = 8 h<sup>-1</sup>、反応温度380、メタノール/オキシム重量比 = 1.8 とし、シクロヘキサノンオキシムは4.2 L h<sup>-1</sup>の窒素をキャリアガスとして供給した。

キャラクタリゼーションには、XRD、ICP、窒素吸着、SEM、TEM および透過法 FT-IR を用いた。

## 3. 結果と考察

XRD を用いてアルカリ処理前後のサンプルを測定したところいずれも MFI 型構造が確認された。また、FE-SEM による表面観察ではアルカリ源が異なると Si 溶出の様子が異なることがわかり、TMAOH *aq.* で処理したサンプルでは形状の変化が見られなかったが、他のアルカリ溶液で処理したサンプルでは細孔の生成が観察された。NaOH *aq.* にて処理を行ったサンプルの TEM 像を Fig. 1 に示す。NH<sub>3</sub> *aq.* を用いて処理を行ったサンプルでは結晶の一部に孔が空いているような像が観察されたが、NaOH *aq.* にて処理を行ったサンプルでは凝集体のような像が確認された。

アルカリ処理を行ったサンプルを用いて気相ベックマン転位反応を行った。Table 1 に反応開始0.125 h 後の一次反応速度定数を示す。NaOH *aq.* で処理したサンプルは著しく高い活性を示し、どの処理サンプルも95%以上と高い選択性を示した。

高活性を示した NaOH *aq.* 処理を行ったサンプルとアルカリ未処理のサンプルの窒素吸着等温線を Fig. 2 に示す。NaOH *aq.* で処理したサンプルには  $p/p_0 = 0.5 \sim 0.9$  の範囲に大きなヒステリシスが現れたことからメソ孔が生成したと考えられる。また NH<sub>3</sub> *aq.* で処理した場合もメソ孔の生成は観察された。

次いで透過法 FT-IR によりネストシラノールの生成を検討した。各サンプルにおいてネストシラノールの吸収が確認されたが、最も高活性を示した NaOH *aq.* で処理をした場合に吸収が特に大きいわけではなかった。

これらの結果活性試験の結果と併せて考えると、アルカリ処理によって、反応物の拡散路となるメソ孔が NaOH *aq.* で処理をしたサンプルには多く生成し、活性点と考えられるネストシラノールが外表面近傍に露出したために触媒としての活性が発現したと推察した。

Table 1 アルカリ処理が silicalite-1 触媒の気相ベックマン転位活性に及ぼす影響

|                                 | HCl-treated | NH <sub>3</sub> | NaOH   | TMAOH  |
|---------------------------------|-------------|-----------------|--------|--------|
| Rate constant / s <sup>-1</sup> | 0.0036      | 0.0076          | 0.0087 | 0.0057 |

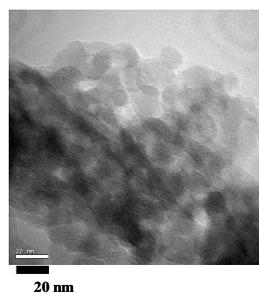


Fig.1 NaOH処理5h TEM像

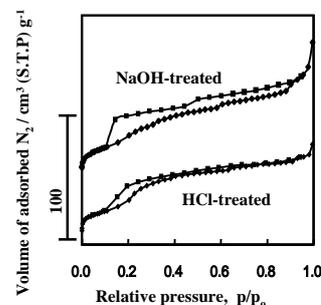


Fig.2 窒素吸着等温線

## 謝辞

本研究の一部は、文部科学省グローバル COE プログラム「実践的化学知教育研究拠点」の支援によって行われた。

- 1) H. Ichihashi, M. Ishida, A. Shiga, M. Kitamura, T. Suzuki, K. Suenobu and K. Sugita, *Catalysis Surveys from Asia*, 7 (2003) 261

\*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, [mmatsu@waseda.jp](mailto:mmatsu@waseda.jp)

まつかたまさひこ・いとうたかひろ・うえだこうたろう・たかだみつこ・せきねやすし・きくちえいいち

# ゼオライト結晶構造の酸強度への影響

(鳥取大院工) ○片田直伸\*・鈴木克生・野田敬之・丹羽 幹

1. 緒言 ゼオライトの酸強度は酸点周囲の微細構造で決まると考えられる。密度汎関数理論(DFT)によってゼオライトの構造を切り取ったクラスターのアンモニア吸着エネルギー $E_{\text{ads}}$ を計算したところ、結晶構造および酸点の位置によって $E_{\text{ads}}$ が変化し、アンモニアIRMS-TPDによる実測値と一致した<sup>1)</sup>。そこで仮定されたクラスターの構造因子と $E_{\text{ads}}$ の関係を解析し、ゼオライトの酸強度がどのように結晶構造によって制御されるかを明らかにしようと試みた。

2. 方法  $\text{Si}_{50}\text{O}_{100}$ 程度のクラスターを仮定してAlとH (Brønsted酸点)を配置し、Hの周囲の原子(8つのT原子が含まれる範囲)を既報<sup>1)</sup>の方法で構造最適化した。この範囲の外側の原子の位置が結晶構造の影響を表すと考え、固定した。H型と $\text{NH}_4$ 型について計算し、 $E_{\text{ads}} = E_{\text{H-Z}}(\text{H型のエネルギー}) + E_{\text{NH}_3}(\text{気体アンモニアのエネルギー}) - E_{\text{NH}_4\text{-Z}}(\text{NH}_4\text{型のエネルギー})$ を求めた。仮定したサイトはFAUやFERでは実在が実験的にほぼ確かめられているが、他の場合には議論の余地があることを断っておく。

3. 結果と考察 まず、酸点Hや隣接するO [以下、O(a)と記す]付近の局所構造因子、すなわちAlO(a)距離(図1のa)とSiO(a)Al角度( $\theta$ )の $E_{\text{ads}}$ への影響を調べた。 $\theta$ が大きいほど、aが小さいほどOHの結合は弱くなり、酸強度が強くなるはずである<sup>2)</sup>が、aの影響が支配的であればSiO(a)Alが図の左右から押されるとaは小さく、酸強度は強くなるのに対し、 $\theta$ の影響が支配的であれば押されると $\theta$ が小さく、酸強度は弱くなるはずなので、現実にはどちらが支配的かは重要と思われる。

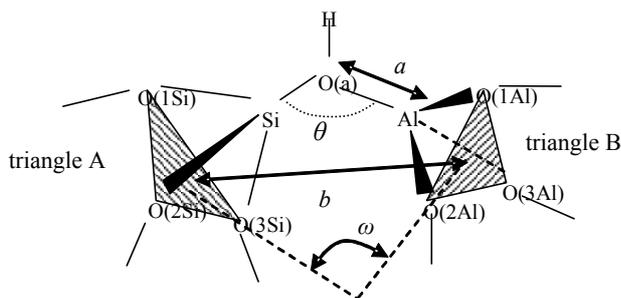


図 1: 用いたモデル.

図2(A)に示すように $E_{\text{ads}}$ をaに対してプロットすると、相関がないように見える。これらの計算における $\text{NH}_4$ 型の構造は、 $\text{NH}_4^+$ が3配位と2配位、すなわち狭い空間に挟まれる場合(tridentate)と表面から立ち上がったように見える場合(bidentate)の2種類に区分できる。これらを区別して議論すると、bidentate(黒塗り)では図の上方の2点を例外として $E_{\text{ads}}$ とaの間に負の相関性が認められる。この相関を示す線より図で上・右に外れた数点(破線で囲んだ)では、 $\text{NH}_4^+$ と壁との特別な相互作用によって $E_{\text{ads}}$ が高められ、下・左に外れた点(一点鎖線で囲んだ)では立体障害によ

る吸着の障害が示唆される。これらの例外を除いて、aが小さいほど $E_{\text{ads}}$ が大きいと言える。一方(B)に示すように、 $E_{\text{ads}}$ と $\theta$ の間には相関は見られなかった。他の構造因子の影響も調べたが、顕著な影響は見られなかった。以上から、AlO(a)距離aが短いと酸強度が強いと言える。

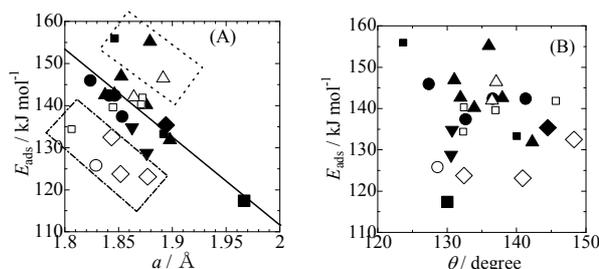


図 2: MFI (●, ○), FER (◆, ◇), FAU (■, □), MOR (▲, △), BEA (▼, ▽), MWW (■, □)における(A) a, (B)  $\theta$ と $E_{\text{ads}}$ の関係. 黒塗りはbidentate, 白抜きはtridentate.

この段階ではaが結晶構造によって制御されているのか、他の因子の影響を受けているのかはわからない。一方、SiO(a)Alの外側に結合した三角形(図1のtriangle AとB)の位置関係は結晶構造とサイトの位置によってほぼ決まっていると考えられる。そこでaとこれら2三角形の中心間の距離b, 2三角形間の平面角 $\omega$ の関係を解析したところ、 $a$ は $b, \omega$ と正の相関( $a [\text{Å}] = 0.29b [\text{Å}] + 0.0035\omega [\text{degree}] + 0.59$ )を示したことから、aは結晶構造によって幾何学的に制御されていると考えられる。2三角形が図の左右から押されるとbも $\omega$ も小さくなることから、SiO(a)Alが両端から押されるほどaが小さいと言える。 $E_{\text{ads}}$ とb,  $\omega$ の相関をまとめると図3のようになり、b,  $\omega$ が小さいほど、すなわちSiO(a)Alが両側から押されるほど酸強度が強いと考えられる。

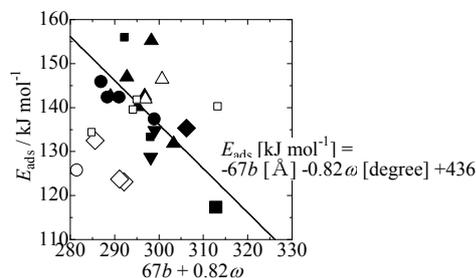


図 3: b,  $\omega$ と $E_{\text{ads}}$ の関係. 記号は図2と同じ.

1. K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada and M. Niwa, *Chem. Lett.*, **36**, 1034 (2007).
  2. 例えば, H. Kawakami, S. Yoshida and T. Yonezawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, **80**, 205 (1984).
- \*: katada@chem.tottori-u.ac.jp, ○かただなおのぶ, すずきかつき, のだたかゆき, にわみき

# アルカリ金属含有無機-有機複合体の合成とその固体塩基特性

(秋田大工資源) ○小笠原正剛\*・佐々木一樹・  
天本優作・加藤純雄・中田真一

## 1. 緒言

アルカリ金属含有化合物<sup>1)</sup>や構造規定剤(SDA)を含む状態のメソ構造体<sup>2)</sup>は、塩基性を示すことが報告されている。我々はこれまでに、層状化合物を出発原料としたアルカリ金属含有メソ構造体の合成を行っており<sup>3)</sup>、このとき得られる無機-有機複合体は固体塩基触媒となること明らかとなっている<sup>4)</sup>。本研究では、さらにその知見を深めるために層状ペロブスカイト型化合物  $K_2NbO_3F$  と、アルカリ金属塩化物 MCl および界面活性剤  $C_{16}TMACl$  からメソ構造体を合成し、Knoevenagel 反応をテストリアクションとして塩基触媒活性の評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1 Nb-M 系メソ構造体の合成

$K_2NbO_3F$  0.3 g に対し、 $C_{16}TMACl$  と MCl (M = Na, K, Cs) をモル比で  $K_2NbO_3F : C_{16}TMACl : MCl = 1 : 1 : x$  ( $x = 0 \sim 15$ ) となるように秤量し、蒸留水 92.6  $cm^3$  に加え 50 °C で 3 h 攪拌した。得られた沈殿物を 60 °C で乾燥後、XRD により相同定を行った。以後、得られた試料を Nb-M-x とする。

### 2.2 Knoevenagel 反応による塩基特性評価

スクリー管にシアノ酢酸エチルおよびベンズアルデヒドをそれぞれ 1 mmol と、溶媒としてのジメチルスルホキシド 3  $cm^3$ 、触媒 0.01 g を加え密閉し、85 °C もしくは 30 °C で攪拌した。得られた生成物は高速液体クロマトグラフィーにより分析した。反応試験後メソ構造体を濾過により回収し、再使用試験を行った。再使用試験では初期の触媒量を 0.1 g とし、2 回目以降は触媒の回収量にあわせて反応基質と溶媒量を初期と等しい量比となるように調整した。

## 3. 結果と考察

XRD 測定から Nb-Cs-0 はラメラ構造、Nb-Cs-10 は 2d-六方構造を有することが確認できた。Fig. 1 に各触媒を用い、Knoevenagel 反応を行ったときのシアノケイ皮酸エチルの収率を示す。Nb-Cs-x はいずれの反応時間においても  $K_2NbO_3F$  および  $C_{16}TMACl$  より高い収率を示し、無機-有機複合体とすることで塩基触媒活性が向上することがわかった。一方で、CsCl の添加量すなわち x の増加に伴い活性が向上することが期待されたが、Cs を全く含まない Nb-Cs-0 を用いたときに最も収率が高くなった。これは、Cs は他のメソ構造体構成元素と比べて重いいため、質量あたりの活性点を減少させてしまったためではないかと推察された。

次に、Nb-Cs-0,10 について再使用試験を行った結果を Fig. 2 に示す。Nb-Cs-0 では、反応時間 20 分での収

率が 75, 51, 32% と回数を重ねる毎に著しく減少したのに対し、Nb-Cs-10 ではいずれの反応時間においても 1 回目と 2 回目使用時の収率がほぼ等しくなった。これは、Nb-Cs-10 は 2d-六方構造を有することから構造が安定なことによると考えられる。すなわち CsCl の添加は、触媒活性の向上には働かなかったものの構造の安定性に寄与したことがわかった。

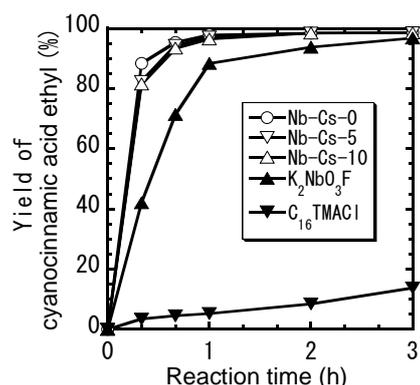


Fig. 1 各触媒を用い Knoevenagel 反応を行ったときのシアノケイ皮酸エチルの収率 (反応温度 85 °C)

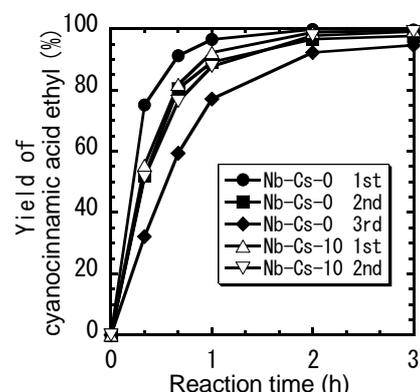


Fig. 2 Nb-Cs-0,10 の Knoevenagel 反応における塩基触媒としての再使用試験結果 (反応温度 30 °C)

## 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金若手研究(B) (19760539) の助成を受けたものである。

## 参考文献

- 1) H. Hattori, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (2004) 67.
- 2) Y. Kubota, et al., *Chem. Lett.*, **29**, (2000) 998.
- 3) M. Ogasawara, et al., *Chem. Lett.*, **33**, (2004) 1138.
- 4) 小笠原ら, 第 23 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A32 (2007).

\*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか, ささきかずき,  
あまもとゆうさく, かとうすみお, なかたしんいち

# 含水ニオブ酸メソ多孔体の合成と酸触媒特性

(東工大応セラ研<sup>A</sup>・東工大資源研<sup>B</sup>・KAST<sup>C</sup>)

○福井剛史<sup>A</sup>・中島清隆<sup>A</sup>・加藤英樹<sup>A</sup>・野村淳子<sup>B</sup>・原亨和<sup>A,C\*</sup>

## 1. 緒言

近年、両親媒性ブロック共重合体を鋳型に用いてメソポーラス遷移金属酸化物の調製が可能となっており、<sup>1)</sup>この鋳型合成に基づき、我らはスーパーミクロ孔を有する含水ニオブ酸多孔体を合成している。<sup>2)</sup>この多孔体は気相でのエステル化や脱水反応において高い活性を示すが、細孔径が小さいために液相でのエステル化にはほとんど活性を示さない。<sup>3)</sup>本研究では、より大きな細孔径を持つメソポーラス含水ニオブ酸を調製し、アルキル化、エステル化、エーテル化など種々の液相酸反応によってその触媒特性を評価した。

## 2. 実験

1 g のトリブロック共重合体( $EO_mPO_nEO_m$ )を 10 g の脱水プロパノールに溶解し、この溶液に 7 mmol の  $NbCl_5$  と塩化ナトリウム水溶液(0.05 M, 1 ml)を加え 1 時間攪拌した。その後、ゾル溶液を恒温槽で熟成(313 K, 5 日間, 373 K, 2 日間)し、界面活性剤を含むゲル前駆体を得た。この前駆体をエタノール・塩酸溶液および塩酸水溶液に導入し、界面活性剤を除去した後、オープン(353 K)で乾燥させてメソポーラス含水ニオブ酸を得た。

触媒活性はトルエンと塩化ベンジルによる Friedel-Crafts アルキル化反応(触媒 0.2 g, トルエン 100 mmol, 塩化ベンジル 20 mmol, 373 K, 2 時間), 酢酸とエタノールによるエステル化反応(触媒 0.2 g, 酢酸 0.1 mol, エタノール 1 mol, 343 K, 6 h), ターシャリープタノール(TBA)とエタノールによるエーテル化反応(触媒 0.2 g, TBA 0.1 mol, エタノール 0.1 mol, 343 K, 2 h)によって評価した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの重合度の異なるブロック共重合体を用いて合成されるメソポーラス含水ニオブ酸の XRD パターンおよび窒素吸着等温線を示す。XRD パターンでは(100)面に由来するブロードなシグナルが確認されており、この材料は 2 次元ヘキサゴナル細孔構造をもつことが確認された。また窒素吸着等温線より、いずれの試料においても M 型の等温線が見られ、メソ孔を有することがわかる。また重合度の異なるトリブロック共重合体を用いることで細孔直径が 1.8 nm 程度のスーパーミクロ孔から 10 nm 程度のメソ孔までの大きさの孔を有する含水ニオブ酸多孔体を調製できることがわかった。

Fig. 2 にはトルエンアルキル化の反応開始後 15

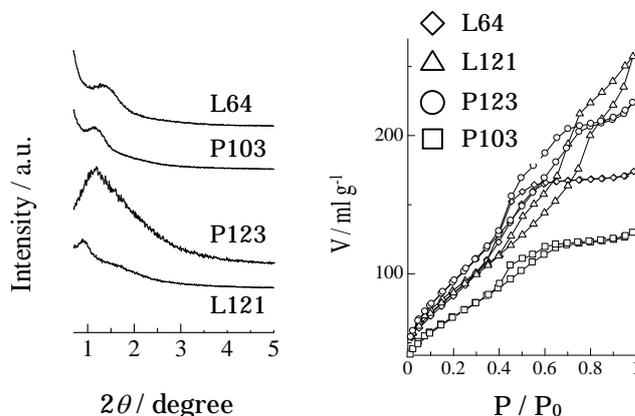


Fig. 1 メソポーラス含水ニオブ酸の XRD パターンおよび窒素吸着等温線窒素吸着等温線

分における収率と細孔径との関係を示す。生成物収率は 2 nm 以下で 25% 程度, 3 nm 以上では 80% を超える結果となった。これより含水ニオブ酸は 3 nm 以上の多孔体とすることで反応基質の拡散が容易となりトルエンのアルキル化において高活性化できることが示唆された。

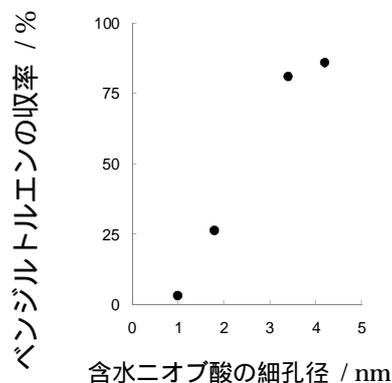


Fig. 2 トルエンのアルキル化における反応活性と細孔径の相関

[ 謝辞 ] この研究は、新エネルギー・産業技術総合開発(NEDO, 04A32502D), 日本学術振興会(JSPS, 18206081)の支援, および文部科学省受託研究費: 革新的環境・エネルギー触媒の開発プロジェクトの一環によって行われた。

## [ 参考文献 ]

- 1) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999)
- 2) B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Lett.*, 1058 (2002)
- 3) M. Hiyoshi, B. Lee, D. Lu, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Cat. Lett.*, **98**, 181 (2004)

原亨和 FAX: 045-924-5381

E-Mail: mhara@msl.titech.ac.jp

ふくい つよし, なかじま きよたか, かとう ひでき, のむら じゅんこ, はら みちかず

# SBA-15 担持硫酸化ジルコニアの調製と トルエンのベンジル化に対する触媒特性

(早大理工<sup>A</sup>・早大理工研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>\*,A,B</sup>・○茅沼雄介<sup>A</sup>・森 飛洋<sup>A</sup>・  
関根 泰<sup>A,B</sup>・菊地英一<sup>A,B</sup>

## 1. 緒言

Friedel-Crafts 反応は石油化学、ファインケミカルズ合成において非常に重要な反応であり、一般には  $\text{AlCl}_3$  や  $\text{BF}_3$  等のハロゲン化物が触媒に用いられている。グリーンケミストリーの観点からはこの反応にハロゲンを含まない固体酸触媒を用いることは非常に有効である。一方、シリカメソ多孔体は、高比表面積を有し、均一で精緻な化学修飾が可能のため、触媒担体として注目されている。

本研究では、トルエンとベンジルアルコール (BzOH) を原料に用いた Friedel-Crafts ベンジル化をとりあげ、高比表面積化をはかることで活性の向上を期待してシリカメソ多孔体である SBA-15 に、固体超強酸触媒として知られる硫酸化ジルコニアを担持し、触媒活性を検討した。

## 2. 実験方法

まず SBA-15<sup>1)</sup> を調製し、Zr 源に  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を用い、含浸法にて SBA-15 に  $\text{ZrO}_2$  を担持し、その後硫酸処理<sup>2)</sup>をして硫酸化ジルコニア SBA15 I ( S/ xZr SBA-15 I ) を調製した。また、SBA-15 のシリカ骨格形成時に  $\text{ZrO}_2$  を直接組み込む直接合成法<sup>3)</sup>も検討した。こちらは、Si 源の TEOS と Zr 源の Zr 源に  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を混合し、乾燥、焼成を行い、その後硫酸処理<sup>2)</sup>をして硫酸化ジルコニア SBA-15 D ( S/ xZr SBA-15 D ) を調製した。ただし、 $x = n_{\text{Zr}} / (n_{\text{Si}} + n_{\text{Zr}}) = 0.03, 0.06, 0.09$  とし、 $n_{\text{Zr}}, n_{\text{Si}}$  はそれぞれのモル数を表す。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、窒素吸着測定、ICP 測定、IR 測定により行った。

トルエンのベンジル化は、110°C で、4 h 行った。なお、触媒の前処理は 300°C、3 h 焼成し、グローブボックス内で秤量した。生成物の分析は HPLC (東ソー製； ODS カラム) により行った。

## 3. 結果と考察

XRD 測定の結果から、S / xZr SBA-15 I、S / xZr SBA-15 D はそれぞれシリカメソ多孔体のもつ、規則的なメソ構造を保持していることが示された。また、窒素吸着測定の結果から、硫酸処理後もナノ細孔が閉塞したときに起こる細孔径や細孔容積の急激な減少は観察されず、550~800  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  程度と比表面積も大きいままであった。特に、直接合成法で調製した触媒は、含浸法で調製した触媒よりも比表面積が大きく、 $\text{ZrO}_2$  が理想的にシリカ骨格中に担持できた場合の表面積 (図中点線) に、より近い値を示した。

Table 1 に反応結果を示す。含浸法、直接合成法いずれの場合も、 $n_{\text{Zr}} / (n_{\text{Si}} + n_{\text{Zr}})$  比の増加に伴い、BzOH 転化率が向上した。特に、S / xZr SBA-15 D は市販の硫酸化ジルコニア (MEL Chem.製) よりも高い転化率を示

し、ベンジルトルエン選択性も高かった。また、反応は全て一次反応として整理できたので、それぞれの触媒中の単位  $\text{ZrO}_2$  重量当たりの反応速度定数を算出したところ、調製した触媒は市販の触媒の値よりも大きかった。これらのことから、特に直接合成法では、シリカ骨格中にジルコニアが高分散し、活性が向上したと推察した。

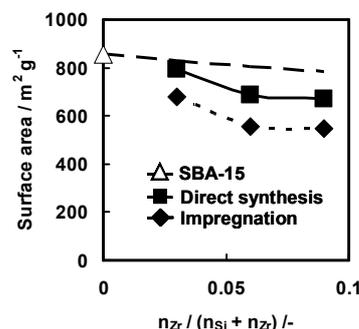


Fig. 1 Specific surface areas of catalysts.

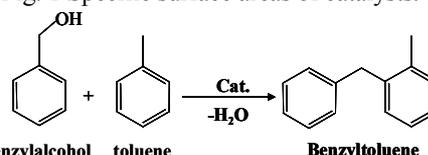


Table 1 Catalytic results of Friedel-Crafts benzylation.

| Catalysts      | x    | BT <sup>a)</sup>    |                 | Rate constant / $\text{h}^{-1} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|----------------|------|---------------------|-----------------|--|
|                |      | BzOH Conversion / % | Selectivity / % |  |
| S / xZr-SBA15D | 0.09 | 100                 | 65              | 32   |
|                | 0.06 | 94                  | 46              | 45   |
|                | 0.03 | 82                  | 35              | 43   |
| S / xZr-SBA15I | 0.09 | 58                  | 29              | 9.4  |
|                | 0.06 | 45                  | 18              | 10   |
|                | 0.03 | 42                  | 13              | 40   |
| S / Zr (Mel)   | -    | 85                  | 42              | 2.5  |

All reactions were performed using BzOH (9.2 mmol) and toluene (192 mmol) in the presence of catalysts (10 mg).

### a) Benzyltoluene

### 謝辞

本研究の一部は、文部科学省グローバル COE プログラム「実践的 chemistry 知教育研究拠点」の支援によって行われた。

\*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, [mmatsu@waseda.jp](mailto:mmatsu@waseda.jp)  
まつかた まさひこ・かやぬま ゆうすけ・もり たかひろ・せきね やすし・きくち えいいち

### 引用文献

- 1) D.Zhao, J.Feng. Science, 23 (1998) 279.
- 2) S.Y.Hen, L.Y.Jang, S.Cheng. Chem. Mater., 16(2004) 4175.
- 3) L.Fuxiang et al., M. Mater., 101(2007) 251.

# ゼオライトとナノ酸化物複合体の触媒作用

## (1)接触分解における複合効果

(北九大国環工) 西村勲・芳野真実・早川由起・坂下幸司・浅岡佐知夫\*

### 1. 緒言

ゼオライトとナノ酸化物複合体の触媒作用の研究の一環として、複合効果の接触分解 (FCC) への適用を試みた。原油価格高騰、品質の低い重質油へのシフトによって、重質油に対応できる分解触媒への改良が求められている。重質油には、触媒の被毒物質である Ni や V などの重金属、さらにコーク余剰生成に繋がる残炭分を多く含んでいる。ゼオライトとナノ酸化物の複合効果が、接触分解触媒の耐高温スチーム性、耐コーク性および耐金属性に反映できると考えた。

### 2. 実験

脱アルミ安定化 Y ゼオライト (USY) とナノ酸化物を複合化した触媒を、固定床流通装置に用いた。細孔径で表される粒子サイズ 5nm 前後のナノ酸化物および 9~40 nm の触媒マトリックスに関して、1. 耐高温スチーム性、2. 耐コーク性効果、3. 耐金属性効果の検討を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 耐高温スチーム性

5nm前後のSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスを比較すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方に分解能向上効果があり、再生条件下高温スチームで処理してもその分解能向上効果が維持され、脱Al耐性が存在した。

#### 3.2 耐コーク性効果

##### (1)触媒活性とコークによる劣化速度の相関

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスの細孔径で表される粒子サイズを変化させたとき、触媒活性が高いとコークによる劣化速度が緩やかであるとの相関を示した (Fig.1)。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックス部分でのコーク生成によって活性の主たる部分のゼオライトが保護されるためと考えられた。

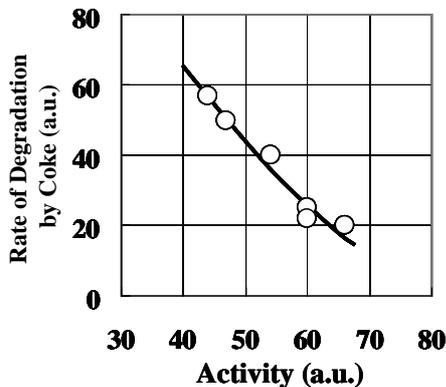


Fig.1 触媒活性とコークによる劣化速度の相関

##### (2)バイモダルなマトリックスにおける活性と劣化速度

ミクロ(10nm)とマクロ(40nm)のナノ細孔を持つAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスをゾル混合したバイモダルなマトリックス触媒でもユニモダルと同様に、活性が向上し、コークによる劣化が緩やかになるとともに機械的強度が増大した。

### 3.3 耐金属性効果

#### (1)耐 Ni 沈積効果

Niの沈積部位をナノ構造のなかでそれぞれ変化させた触媒で検討した結果、マクロのマトリックスに沈積した場合、最も触媒の機能の低下が少なかった (Fig.2)。ナノAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスには耐Ni沈積効果が期待できる。

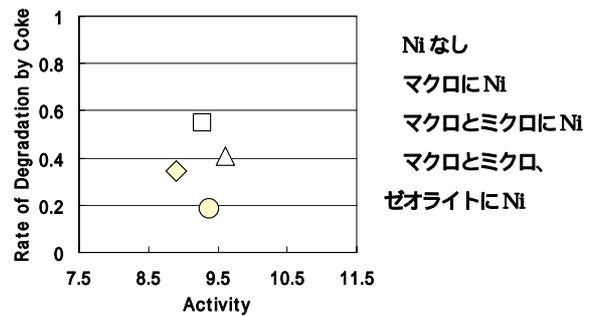


Fig.2 Ni 担持した触媒の活性と劣化速度

#### (2)V トラップ効果

V沈積・再生時拡散によるゼオライト破壊に対する防止効果を検討した。V沈積後の活性はSiO<sub>2</sub>よりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスの方が高く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスは沈積Vを強くトラップしてゼオライト破壊を抑える能力を示した。

### 4. 結論

5nm前後のナノ酸化物マトリックスとしてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、複合効果による分解能向上効果を示し、耐高温スチーム性を有した。9~40 nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>マトリックスは特定のナノサイズで分解能向上とコーク劣化抑制効果を発揮した。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との複合化により、ゼオライトの耐コーク性、耐金属性に向上効果があることから、ナノAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は重質油向きのFCC触媒マトリックスとして使用できることが明らかになった。

謝辞：(独)科学技術振興機構 (JST)CREST「環境ナノ触媒」として関連研究の支援に感謝します。

\*FAX:093-695-3382

E-mail:asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

にしむらいさお・よしのまみ・はやかわゆき・さかしたこうじ・あさおかさちお

# ゼオライトとナノ酸化物複合体の触媒作用

## (2) 水素化分解、異性化における複合効果

(北九大国環工)○芳野真実・西村勲・早川由起・坂下幸司・浅岡佐知夫\*

### 1. 緒言

ゼオライトとナノ酸化物複合体の触媒作用の研究の一環として、複合効果のパラフィンの水素化分解、異性化への適用を試みた。

燃料油に対する環境調和の観点から、高オクタン価を維持しつつ芳香族の低減が要望されている。本研究では、減圧軽油などに多く含まれる長鎖パラフィンから、主に脱水素環化反応を伴わない、高オクタン価のイソパラフィン合成を目的とした。用いた触媒は、異なるナノ細孔を有する酸化物、ゼオライトおよび金属担持触媒を複合化したもので、これらは協奏効果のある触媒作用が発現する。この効果が、軽質および重質ノルマルパラフィンの水素化分解、異性化によるイソパラフィンへの転換に適用できると考えた。

### 2. 実験

反応原料に標準パラフィンとしてセタン(C<sub>16</sub>の飽和炭化水素)、軽質のオクタン(C<sub>8</sub>の飽和炭化水素)、重質のVGO相当成分であるスクアラン(C<sub>30</sub>の飽和炭化水素)を用いた。(1)複合触媒の協奏効果、(2)複合触媒におけるゼオライトの効果、(3)軽質パラフィン、重質パラフィンへの適用について検討を行った。反応実験は固定床流通式、常圧、反応温度200~350で行った。

### 3. 結果及び考察

#### (1) 複合触媒の協奏効果

原料がセタンの場合、金属触媒のみおよび二元複合触媒(ゼオライトとナノ細孔を有する酸化物)、さらに二元複合触媒に金属触媒を複合化した三元複合触媒で、それぞれ活性と生成物の選択性が異なった(Fig.1)。

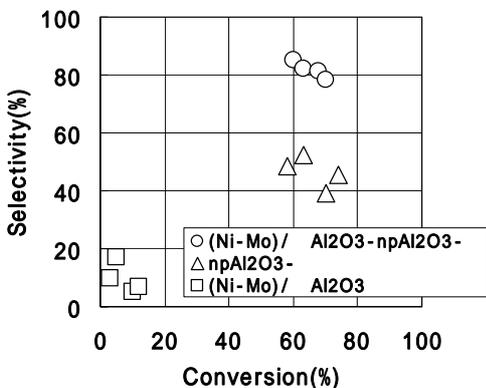


Fig.1 それぞれの触媒における転化率と選択性  
(選択性: C<sub>5</sub>~C<sub>9</sub>におけるイソ体の選択性)

#### (2) 複合触媒におけるゼオライトの効果

ゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびゼオライトの酸処理により、活性、選択性に差異が見られたことから、ゼオライト自身の性質を用いた異性化反応が起こっていると考えられる。

また、分解反応が起こりやすいノルマルヘプタンの骨格異性化において見出されたゼオライトのナノ酸化物との複合による新たな分解能が確認された。

#### (3) 軽質パラフィン、重質パラフィンへの適用

原料にオクタンを用いた場合、複合触媒に用いるゼオライトにより活性および選択性が異なった。ZSM-5を用いると主にノルマル体への分解反応が起こり、イソ体の選択性は低かったのに対し、USYおよびゼオライトを用いると、異性化反応が起こり主な生成物はイソ体であった(Fig.2)。また、スクアランを用いた場合、分解・異性化反応が起きC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>が主な生成物として得られた。

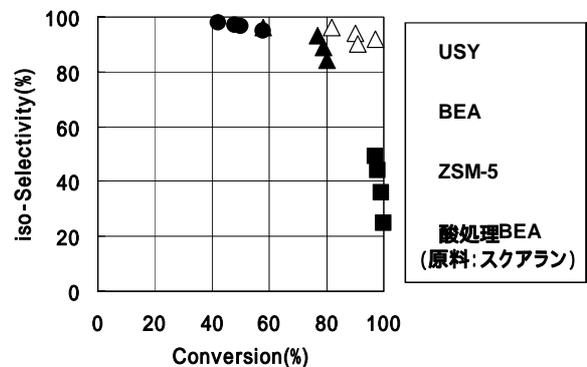


Fig.2 転化率および選択性 (原料: C<sub>8</sub>, C<sub>30</sub>)

### 4. 結論

三元複合化触媒において、ゼオライト自身の性質により得られる効果が異なった。また、ゼオライトとナノ酸化物複合の協奏効果は、軽質なオクタンの場合、主に水素化異性化反応、セタンやスクアランのように重質なパラフィンの場合、水素化分解・異性化反応を起こし、ゼオライトにBEAを用いると、活性、選択性共に高くすることができた。

\*FAX:093-695-3382

E-mail:asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

よしのみみ・にしむらいさお・はやかわゆき・さかしたこうじ・あさおかさちお

# ゼオライトとナノ酸化物複合体の触媒作用

## (3) 脱水素・環化における複合効果

(北九大環工) 早川由起・芳野真実・西村勲・坂下幸司・浅岡佐知夫\*

### 1. 緒言

ゼオライトとナノ酸化物の複合体の触媒作用の研究の一環として、脱水素・環化への適用を試みた。現在、芳香族炭化水素は重質ナフサを原料としているが、需要が増加しているため、安価なプロパンを原料とするプロセスが望まれている。プロパンの脱水素・環化において、ゼオライトとナノ酸化物の複合効果が芳香族化の向上に反映できると考えた。

### 2. 実験

H-GaAlMFIとナノ酸化物の複合触媒の、(1)ゼオライト骨格Si/(Ga+Al)比、(2)ゼオライト骨格Ga/(Ga+Al)比、(3)マトリックス、(4)マトリックスとの複合化およびプロトン化の順序、(5)ゼオライト結晶子サイズに関して検討した。成型触媒で固定床流通式反応器を用いてGHSV=1500h<sup>-1</sup>、プロパン分圧 1/3atm、538の条件で行った。

### 3. 結果及び考察

#### (1) Si/(Ga+Al)比の影響：

ゼオライト骨格が Si/(Ga+Al)=15 のとき、転化率、芳香族収率が最大になった。Si/(Ga+Al)比が大きくなると酸量が減るが酸強度が強くなる。また、Ga量が減るので脱水素化能が低下する。Si/(Ga+Al)=15 のとき、酸量・酸強度および脱水素化能のバランスがとれて芳香族化能が向上すると考えられた。

#### (2) Ga/(Ga+Al)比の影響：

Ga/(Ga+Al)=0.3 のとき転化率、芳香族収率が最大になった。Gaが多くなると酸強度が弱くなるので、Ga/(Ga+Al)=0.3 のとき、酸強度およびGa起因の脱水素能のバランスがとれたためと考えられた。

#### (3) マトリックスの影響：

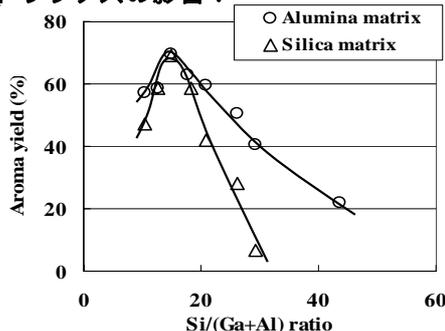


Fig. 1 芳香族収率のゼオライト Si/(Ga+Al)比依存性

アルミナマトリックスを用いた場合、シリカマトリックスを用いた場合と比較して、転化率および芳香族収率が向上した。アルミナマトリックスは、反応の第1段階であるプロパンからプロピレンへの脱水素を促進する機能を有する。この機能が転化率および芳香族収率を向上させると考えられた。

#### (4) マトリックスと複合化、H化の順序による影響：

H化してからマトリックスと複合化すると、ゼオライトのHとマトリックスのOHが脱水されて界面に酸点が発現する。

#### (5) 結晶子サイズの影響：

結晶子サイズが小さいほど芳香族化能が高くなる。相対結晶子表面積を横軸に相対活性を縦軸にとると正に切片を持つ直線の式が得られた。このことから触媒の表面および内部で反応が進むことが分かる。アルミナマトリックスを用いた場合、結晶が大きい部分でマトリックスの機能により活性が向上する。

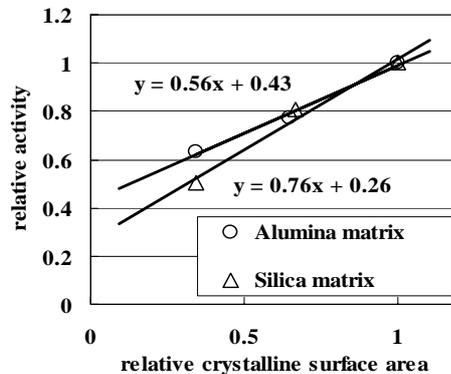


Fig.2 相対結晶子表面積と相対活性の関係

### 4. 結論

プロパンから芳香族への転換に対して、特定のゼオライト骨格、結晶子サイズを有する H-GaAl MFI ゼオライト・アルミナマトリックス触媒が有効であり、ゼオライトのプロトン化はアルミナマトリックスと複合化した後に行うのが好ましいことが明らかとなった。

\*FAX:093-695-3382

E-mail:asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

はやかわゆき・よしのみみ・にしむらいさお・さかしたこうじ・あさおかさちお

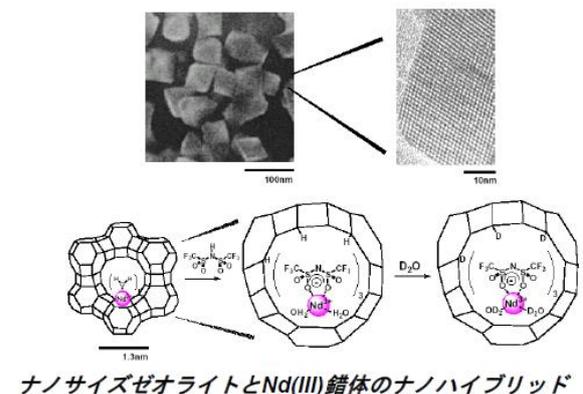
# 光エネルギーを操るゼオライトホスト — 細孔内希土類イオンの発光と光増感

(東工大院理工<sup>A</sup>・阪大院工<sup>B</sup>・東大院工<sup>C</sup>) ○和田雄二<sup>AB\*</sup>・望月大<sup>A</sup>・塚原保徳<sup>B</sup>・大久保達也<sup>C</sup>

【はじめに】分子のみあるいはナノ物質のみでは発現不可能な物性・機能が、それらを化学的手法により組み合わせたナノハイブリッド系により実現できる。本発表では、1) ゼオライト細孔内に有機分子とともに組み込むことによりNd(III)からの近赤外フォトルミネッセンスが可能となった系、2) 希土類と光増感分子をゼオライト細孔内に組み込むことによりRGB同時発光を可能とする系、を例として“光を操る”ナノハイブリッドの特徴を論じる。さらに薄膜系として、3) ナノ酸化チタン多孔質膜上に吸着した水溶性ポルフィリンの集合状態が周囲のpHに依存して変化し、その光吸収ならびに発光挙動がpHの変化とともに可逆的に変化する系を創製した。これは、ゼオライト系とはまた異なる新しい“光を操るナノハイブリッド系”である。

【有機媒体中におけるNd(III)の近赤外フォトルミネッセンス】Nd(III)は、流体中では発光しない。Nd(III)の励起状態は、C-H結合、あるいはO-H結合の振動への励起エネルギー移動と濃度消光により容易に失活するためである。振動励起エネルギー移動の確率は、発光中心の発光準位と最高基底準位のエネルギー差と、媒体の振動エネルギーの倍音吸収の重なりに依存する。Nd(III)は $5500\text{ cm}^{-1}$ という小さい励起エネルギーを持つため、有機物を構成するO-HやC-H結合などの振動励起によって消光を受ける。一方、濃度消光の主要因は、励起エネルギーが基底状態にあるイオンの中間準位を経由して分割されることで起こる交差緩和であ

る。交差緩和の確率は距離の6乗に反比例し、イオン間距離が小さいほど大きくなる。紫外-可視域での高い光透過性を有するゼオライト結晶は、振動緩和抑制に適した低振動エネルギーの骨格から構成され、交差緩和抑制に十分な距離で隔てられた細孔内にNd(III)を孤立させるため、近赤外発光ホストとして最適である。Tetramethylammonium ion (TMA<sup>+</sup>)をカウンターカチオンとするゼオライトナノ結晶をホスト材料として選択、そのスーパーケイジ内のNd(III)の配位水を低振動エネルギー結合から成る配位子 bis-(perfluoromethylsulfonyl)amide (PMS)で置換することで、有機媒体分散可能型Nd(III)強発光体の創製に成功した (Scheme 参照)<sup>1)</sup>。TMA-nano-FAUではPMS処理によってのみNd(III)の発光が誘起された。これはNd(III)の配位水がPMSによって効果的に置換されたためである。これらの発光挙動には、Nd(III)の交換サイト選択性が重要であることを明らかにした<sup>2,3)</sup>。動的な光散乱測定よりPMS処理されたNd(III)交換TMA-nano-FAUはDMSO-d<sub>6</sub>中において安定に分散可能であり、

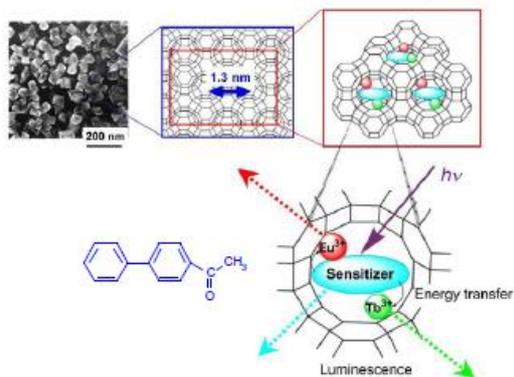
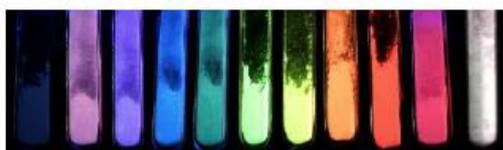


ナノサイズゼオライトとNd(III)錯体のナノハイブリッド

非常に強い近赤外域発光を示した。その発光量子収率は有機媒体中の Nd(III) では最高の 9.5 % であった<sup>1)</sup>。

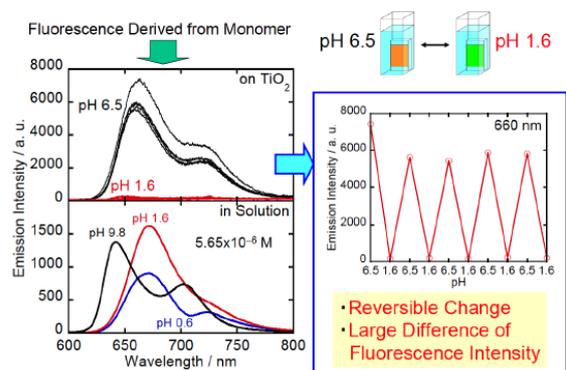
**【虹色発光ゼオライトナノハイブリッド系の創出と解析】**<sup>4)</sup> フォーサイト型ゼオライトのスーパーケージ中に R 発光中心として Eu(III)、G 発光中心として Tb(III)、さらに増感分子ならびに B 発光中心として 4-アセチルビフェニルを包埋したナノハイブリッド系は、それぞれの成分比を変化させることにより可視光領域で発光色が大きな範囲で制御できる。さらに、温度と励起波長によっても発光色は変化し、これは分子あるいはナノ粒子単独では創出不可能な機能である。

温度と励起波長による発光色変化は、4-アセチルビフェニルからのエネルギー移動が、Eu(III)ならびに Tb(III)に起こるだけでなく、Tb(III)から Eu(III)へのエネルギー移動も並行して進行するためであることがわかった。このナノハイブリッド系では、スーパーケージ内ならびに近傍のケージ内の発光中心間でエネルギー移動ネットワークが組み立てられており、温度と励起波長による発光色変化はネットワーク中におけるエネルギー分配が原因である。



3色同時発光レインボーゼオライト

**【ナノ酸化チタン多孔質膜上における水溶性ポルフィリンの会合形成と励起エネルギー制御】**<sup>5-8)</sup> 透明なナノ酸化チタン多孔質膜上に tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS) ならびに tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) を吸着させ、pH 制御された水中における吸収と発光挙動を調べた。これらの分子は膜表面上の吸着状態においてアイランドを作り、周囲水の pH に対応して、モノマーと J 会合体間の可逆的動的変化をする。また、そのとき、フォトルミネッセンスから、porphyrin 分子に与えられた光エネルギーは、モノマーでは単独分子の発光となり、会合体では、J 会合体中の分子間エネルギー移動による消光が観測される。結果として、この系において吸収と発光における pH をトリガーとするスイッチングが観測されることがわかった。



再配向にともなう発光の変化—ケイ光スペクトル

**【参考文献】**(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8583. (2) *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1748. (3) *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 11302. (4) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1925. (5) *Chem. Commun.*, **2005**, 3065. (6) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79* (4) 561. (7) *Chem. Lett.*, **2005**, *34* (12) 1646. (8) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79* (3) (2006) 413.

\* 和田 雄二 FAX:03-5734-2879  
[yuji-w@apc.titech.ac.jp](mailto:yuji-w@apc.titech.ac.jp)  
 わだゆうじ、もちづきだい、つかはらやすのり、おおくぼたつや

# フッ素含有アルコキシドを用いた疎水的ゼオライトの創製と酸化チタン光触媒担体への応用

(阪大院工) 桑原泰隆・其田穰次・亀川 孝・森 浩亮・ 山下弘巳\*

## 1. 緒言

メソポーラス材料の吸着濃縮作用と酸化チタンの光触媒能を組み合わせたハイブリッド光触媒は、有害有機物を効率的に分解することのできる環境調和型材料として注目を集めている。しかしゼオライトやメソポーラスシリカといった担体表面は親水性が高いため、水分子の存在により有機物の吸着および分解が阻害され、結果として分解効率の低下を招く。近年、有機シリル化剤で表面を修飾し、疎水性を向上させたシリカ担体の開発が活発であるが、構造保持性・耐熱性に欠けるという難点があり、TiO<sub>2</sub> 光触媒の担体としては適さない。本研究では無機官能基を有するフッ素含有アルコキシドを用いて表面修飾したゼオライトを調製した。また疎水化したゼオライトを酸化チタン光触媒の担体として利用し、疎水性が有機物の分解に与える影響を調査した。

## 2. 実験

2-プロパノール溶媒中で Y 型ゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, 40, 200)とトリエトキシフルオロシラン(TEFS)を攪拌し加水分解させた後、773 K で焼成することにより 表面修飾したゼオライト FSm-Y(m = 1, 2, 4; それぞれ 10, 20, 40 TEFS mol %)を調製した。XRD, N<sub>2</sub>吸脱着測定, XPS, FT-IR によりキャラクタリゼーションを、水吸着量測定により疎水性の確認を行った。また疎水化したゼオライトに含浸法により酸化チタンを担持し、紫外光照射下での水中の 2-プロパノール(2.61 mmol·L<sup>-1</sup>)分解および空気中のアセトアルデヒド(1000 ppm)分解によりその光触媒活性を評価した。ゼオライトに担持された酸化チタン種の解析は Ti-K 殻 XAFS 測定により行った。

## 3. 結果と考察

Table 1 に表面修飾したゼオライトの BET 表面積、細孔容積、表面積当たりの水吸着量を示す。表面修飾後も高表面積および細孔構造は維持されることが確認された。TEFS 修飾量が多いほど水吸着量が大幅に減少しており、ゼオライト表面が疎水化されたことが分かる。XPS, FT-IR 測定からは TEFS の≡Si-F 結合由来のピークが観測されると共に、ゼオライト表面のヒドロキシル基(≡Si-OH)由来のピークの減少が確認された。このことは TEFS がヒドロキシル基と結合していることを示しており、水吸着量が減少し

た要因はヒドロキシル基の減少に起因するものと考えられる。更に Ti-K 殻 XAFS による分析の結果、未修飾のゼオライトに担持したチタン種は孤立分散した四配位構造をとる一方で、疎水化したゼオライト上では凝集種を示唆する六配位構造が確認された。疎水化時の表面ヒドロキシル基の減少が、チタン種の結晶化にも大きく寄与することが明らかとなった。水中での 2-プロパノールおよび空気中のアセトアルデヒド分解における TiO<sub>2</sub>/FS-Y(200)の光触媒活性を Fig. 1 に示す。疎水化したゼオライトを酸化チタン光触媒の担体として利用した場合、液相・気相の両方において未修飾の担体に比べ高い光触媒活性を示した。ゼオライト表面を疎水的に修飾することで有機物をより優先的に吸着し、有機物分解に高い活性を示す光触媒系を構築することができた。

Table 1 TEFS により表面修飾したゼオライトの各物性値

| Sample     | TEFS content (mol %) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore volume <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Water adsorption <sup>b</sup> (μmol·m <sup>-2</sup> ) |
|------------|----------------------|---|--|---|
| HY(200)    | 0                    | 727   | 0.28   | 6.6   |
| FS1-Y(200) | 10                   | 696   | 0.25   | 3.3   |
| FS2-Y(200) | 20                   | 619   | 0.20   | 3.0   |
| FS4-Y(200) | 40                   | 551   | 0.17   | 2.8   |

<sup>a</sup> Determined by BJH adsorption. <sup>b</sup> Calculated by dividing water adsorption capacity at P/P<sub>0</sub>=0.75 by S<sub>BET</sub>.

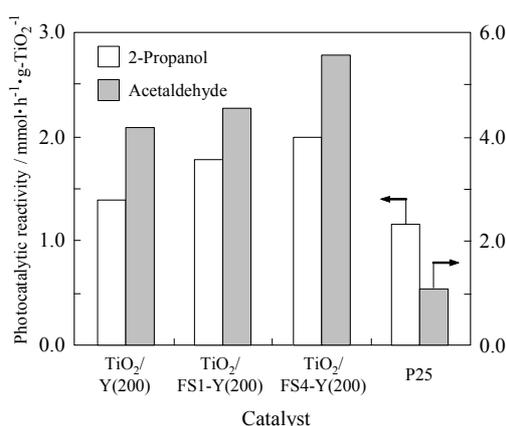


Fig. 1 水中の 2-プロパノールおよび空気中のアセトアルデヒド分解における TiO<sub>2</sub>/FS-Y(200)の光触媒活性

\*山下弘巳 Fax&Tel: 06-6879-7457 E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

くわはら やすたか、そのだ じょうじ、かめがわ たかし、もり こうすけ、やました ひろみ

# 結晶質の隔壁を有するメソポーラスチタニアの合成と光触媒活性

(早大理工) ○本郷照久、山崎淳司\*

## 1. 緒言

酸化チタンはその光触媒機能による有機汚染物質の光分解、色素増感太陽電池の電極材料などをはじめ、さまざまな応用が可能な環境材料として注目を集めている。環境材料として高効率に機能するためには、比表面積をできる限り大きくすることが不可欠である。一方、界面活性剤が形成する分子集合体を鋳型として調製されるメソポーラス材料は、概して均一サイズの細孔径および高い比表面積を有することが知られており、触媒、吸着材料、光学デバイス、分離膜などへの応用が期待されている。これまでにメソポーラスチタニアの調製と細孔構造の評価に関しては数多く報告されているが<sup>1), 2)</sup>、その細孔壁の結晶化や環境材料としての機能性評価に関する報告は少ない。そこで本研究では、結晶化した隔壁を有するメソポーラスチタニアの調製を行い、そのキャラクターゼーションと光触媒活性の評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1 メソポーラスチタニアの調製

非イオン性界面活性剤であるトリブロック共重合体(Pluronic P123)を構造規定剤として用い、溶媒揮発法によりサンプル調製を行った。所定濃度のチタンエトキシド、塩酸、1-ブタノール、Pluronic P123を混合攪拌し前駆溶液とした。この前駆溶液をシャーレにキャストし、3日間乾燥させ厚膜前駆体を得た。その後、この前駆体を300-400℃で焼成して構造規定剤を除去し最終生成物を得た。

### 2.2 光触媒活性評価

得られた試料と参照触媒(Degussa P-25)のそれぞれ50mgと所定濃度の酢酸水溶液を反応容器に入れ、キセノンランプの光(波長300nm以上)を室温で1時間照射した。酢酸の酸化分解反応により発生した二酸化炭素の生成量をガスクロマトグラフ測定により求めた。

## 3. 結果と考察

図1に溶媒揮発法により得られた前駆体の小角XRDパターンを示す。 $d = 9.9$  nmに、メソ構造

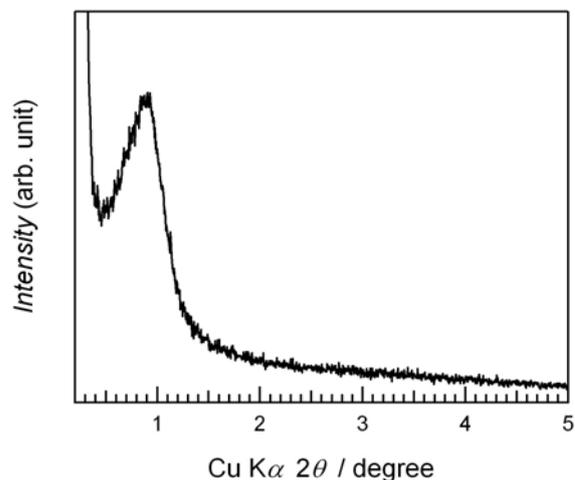


図1. 前駆体の小角 XRD パターン

を示唆するブロードな反射を示す回折パターンが得られた。焼成したサンプルの広角 XRD 測定と TEM 観察の結果、300℃と350℃で焼成したサンプルは、結晶化(TiO<sub>2</sub>(B)型または anatase 型)した隔壁を持ち、均一な口径のメソ細孔が不規則に並んでいる構造(wormhole-like 構造)を有することがわかった。一方、400℃で焼成したサンプルは、メソポーラス構造が破壊されて、結晶化(anatase 型)したチタニアのナノサイズ粒子集合体になっていることがわかった。また、比表面積・細孔分布測定により、焼成温度が高くなるとともに細孔径が大きくなり、比表面積は減少することが確認された。

本研究により得られた試料は、参照触媒に比べて1.5~2.5倍の二酸化炭素生成が確認され、高い光触媒活性を有していることがわかった。

## 参考文献

- 1) K. Liu, M. Zhang, K. Shi, H. Fu, Mater. Lett., **59**, 3308 (2005).
- 2) K. Liu, H. Fu, K. Shi, F. Xiao, L. Jing, B. Xin, J. Phys. Chem B, **109**, 18719 (2005).

\*山崎淳司 Fax: 03-3200-1245

e-mail: ya81349@waseda.jp

ほんごう てるひさ、やまぎき あつし

# チタニア薄膜へのマクロ孔の導入と光触媒特性

(産総研<sup>A</sup>・福工大<sup>B</sup>) 木村辰雄<sup>A\*</sup>・宮元展義<sup>B</sup>・孟祥拳<sup>A</sup>・大司達樹<sup>A</sup>・加藤一実<sup>A</sup>

## 1. 緒言

遷移金属酸化物のメソポーラス化に関する研究が数多く報告されている。メソポーラス酸化チタン薄膜は色素増感太陽電池の電極材料としての応用展開が主に期待されているが、光触媒機能や自己浄化作用を付与する製造プロセスとしても重要である。光触媒機能の発現には酸化チタン骨格の結晶化が必要不可欠であると同時に、多孔性も反応速度に大きく影響することが想定される。既にメソポーラス酸化チタンの骨格のアナターゼ化は幾つかの研究グループから報告がされており、これらの薄膜は各種ブロック共重合体を構造決定剤として塩酸酸性条件下でエタノールを主たる溶媒として合成されている。

我々は水溶液系での合成に着目して研究を進めた結果、水溶性の高い Pluronic F127 (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>) を用いて立方 (*Im-3m*) 構造の酸化チタン薄膜が得られることを確認した。特に 1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPBz) を添加した合成では、薄膜中にエマルジョン由来のマクロ孔が導入すると焼成過程で骨格が結晶化した後もメソ構造が保持されることを見出した。<sup>1)</sup> 色素標識した DNA 分子の吸着実験を行った結果、マクロ孔の存在による吸着量の増大が確認された。<sup>1, 2)</sup> しかし、エマルジョン由来のマクロ孔はサイズや導入量の制御が容易ではない。本研究ではポリスチレン (PS) ビーズを添加してメソポーラス酸化チタン薄膜中への均一なマクロ孔の導入を導出し検討し、得られた薄膜の光触媒特性を評価することでマクロ孔を導入した効果についても評価したので報告する。

## 2. 実験

Pluronic F127 を用いて水溶液系で立方 (*Im-3m*) 構造の酸化チタン薄膜を合成する際に得られる透明前駆溶液<sup>1)</sup> に、5 mass % の PS ビーズ (直径 100 nm) を含む白色の懸濁液を添加した。得られた溶液を石英基板上にスピンコートし、冷所で保管 (-20 °C) した後乾燥 (50 °C) することでメソ構造体薄膜を得た。焼成 (400 °C、昇温速度 1 °C min<sup>-1</sup>) 過程で酸化チタン骨格を結晶化して光触媒特性を評価した。メチレンブルー (MB) 水溶液に石英基板を浸漬し、湯浴中 (30 °C) で紫外線照射することで MB の分解反応を行い、UV-Vis 測定により経時変化を観察した。

## 3. 結果と考察

Pluronic F127 添加して合成した場合に薄膜中に均一に PS ビーズを導入することが可能であった。SEM 及び TEM 観察より、メソ構造体薄膜中で PS ビーズが薄膜中に均一に分散している様子が観察された。焼成後も PS ビーズ由来のマクロ孔 (約 85 nm) が大量に薄膜中に存在していることが確認され、XRD 測定からアナターゼ相に帰属可能な回折ピークが明瞭に観察された。

マクロ孔導入量の異なる (PS ビーズの添加量を変えて合成した) アナターゼ薄膜を用いて MB の分解反応を行った。一例を図 1 に示すが、PS ビーズを添加せずに合成したアナターゼ薄膜と比較して、マクロ孔を導入することにより MB の分解が効率的に進行していた。MB の拡散が効率的に進行するためであると解釈するのが妥当である。ただし、マクロ孔の導入量を多くすると薄膜の透明性が徐々に低下するので、紫外線の散乱の程度が増加するようになる。そのため、薄膜の表面積や量を考慮して光分解特性を比較しても、マクロ孔の導入量に対して分解反応速度には極大値が存在していることがわかった。

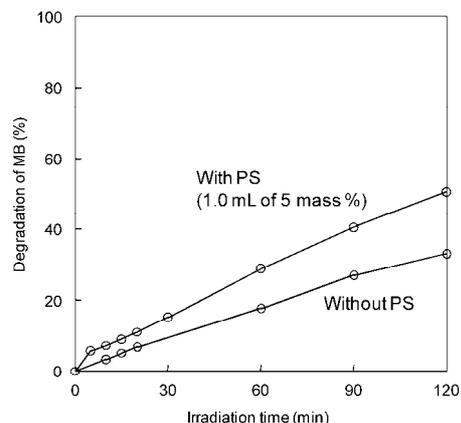


図 1. 多孔質アナターゼ薄膜を用いた MB の分解反応

- 1) X. Meng, T. Kimura, T. Ohji, K. Kato, submitted.
- 2) X. Meng, T. Kimura, T. Ohji, K. Kato, *Key Eng. Mater.*, **2009**, 388, 145.

\* 木村辰雄 Fax: 052-736-7234

E-mail: t-kimura@aist.go.jp

きむらたつお・みやもとのぶよし・めんしあんじゅ・  
おうじたつき・かとうかずみ

# メソポーラス有機シリカの光捕集アンテナ機能

(豊田中研<sup>1</sup>、CREST/JST<sup>2</sup>、豊田理研<sup>3</sup>) 大谷 修<sup>1</sup>、竹田浩之<sup>1,2</sup>、  
後藤康友<sup>1,2</sup>、岡本健太郎<sup>1</sup>、猪飼正道<sup>1,2</sup>、大橋雅卓<sup>1,2</sup>、山中健一<sup>1,2</sup>、  
谷 孝夫<sup>1,2</sup>、岡田 正<sup>3</sup>、○稲垣伸二\*<sup>1,2</sup>

## 1. 緒言

メソポーラス有機シリカ (PMO) は、有機基をシリカ中に高密度に組み込んだ共有結合から成る安定な骨格を有する<sup>1,2</sup>。有機基の種類に応じた多様な機能を骨格に付与可能であり、様々な応用が検討されている<sup>3</sup>。我々は、これまでに、フェニル<sup>4</sup>、ビフェニル<sup>4</sup>、ナフタレン<sup>4,5</sup>、アントラセン<sup>4,6</sup>、オリゴフェニレンビニレン<sup>7</sup>を含むPMOの合成とそれらの紫外～可視光の吸収及び発光特性を報告してきた。一方、光捕集アンテナ物質は、光合成だけでなく、発光素子、太陽電池、光触媒などの実用材料においても重要な役割を果たしており、安定で高効率な光捕集材料の開発が求められている。ここでは、ビフェニル基 (Bp) を骨格内に有するPMO (Bp-PMO) が紫外光を効率的に吸収し、その励起エネルギーを細孔内の色素にほぼ100%の効率で移動する優れた光捕集機能を示すことを報告する (図1)。

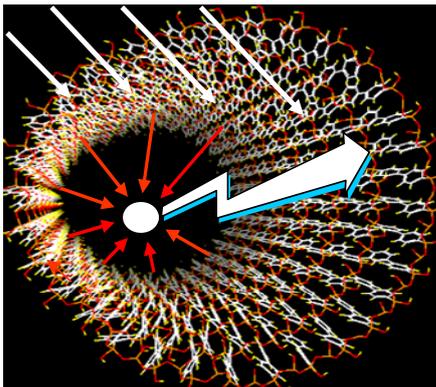


図1. PMOの光捕集アンテナ機能

## 2. 実験

Bp-PMO粉末<sup>8</sup>へのクマリン1色素の吸着は、水溶液中での界面活性剤 (カクテ<sup>®</sup>ソルトリメチルアモウムクロリド) との共吸着により行った (Coumarin/Bp-PMO) (図2a)。ドーピング量 (0-2.27mol%) は、水溶液中のクマリン濃度により調整した。Coumarin/Bp-PMO薄膜は、クマリンを添

加したゾル溶液を石英基板にスピンコートすることにより調製した。これらのCoumarin/Bp-PMOの蛍光スペクトル及び蛍光量子収率 (浜松ホトニクス、C9920-02) を測定した。

## 3. 結果と考察

Coumarin/Bp-PMO (1.2mol%) の吸収スペクトルは、Bp基に基づく強い吸収 ( $\lambda_{\max}=264\text{nm}$ , 吸収係数:  $\alpha=73,000\text{ cm}^{-1}$ ) と低濃度のクマリンによる弱い吸収 ( $\lambda_{\max}=374\text{ nm}$ , 吸収係数:  $\alpha=1,600\text{ cm}^{-1}$ ) を示した (図2b)。Bp-PMO中のクマリンの吸収波長は極性溶媒中のそれに近いことから、クマリン分子は界面活性剤の親水基付近に存在していると考えられる (図2a)。Bp-PMOを270nmで励起すると380nmに強い蛍光を示した ( $\Phi_F=0.42$ )。このBp基の蛍光は、少量のクマリンドープにより大幅に減少し、代わりにクマリンからの強い蛍光が現れた (図2c)。Bp基の蛍光は、クマリンが0.77mol%と非常に低い濃度でほぼ完全に消光した。Coumarin/Bp-PMOの蛍光量子収率を図2dに示した。270nmでBp骨格を励起した時の量子収率は、ドーピング量とともに増加し、0.77mol%で最大 ( $\Phi_F=0.8$ ) に達した。このことは、励起エネルギーがBp基からクマリンに発光過程を経ずに直接移動していること、そしてエネルギー移動過程におけるロスが極めて小さいことを示す。380nmでクマリンを直接励起した時の蛍光量子収率は $\Phi_F=0.93$ と高い値を示したが、クマリン濃度が0.77mol%を超えると、濃度消光により減少する傾向を示した。図2eには、Bp蛍光の消光度 ( $\eta_{\text{ET}}=1-\Phi_F(c)/\Phi_F(0)$ ) から見積もったエネルギー移動効率を示した。エネルギー移動効率はクマリン濃度とともに増加し、クマリンが0.77mol%付近でほぼ100%に達した。つまり、130個のBp基に対し1分子のクマリンの割合で、励起エネルギーが100%の効率で移動したことになり、極めて効率の高

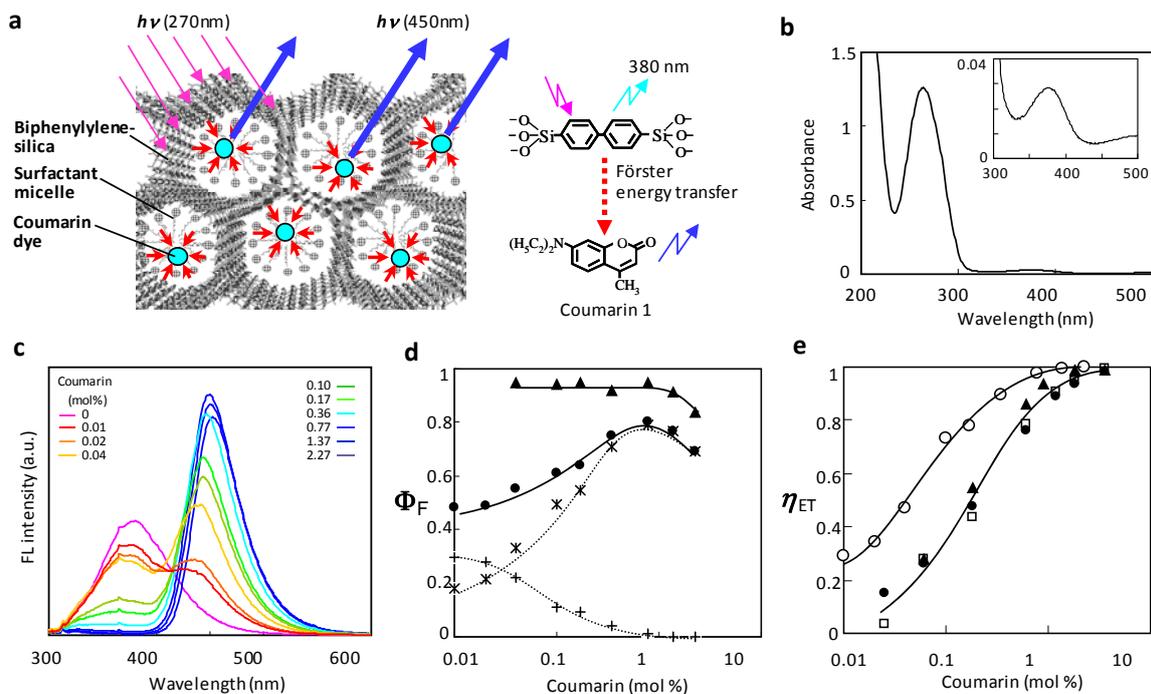


図2. (a) クマリンをドーピングしたBp-PMOの模式図とエネルギー移動機構、(b) Coumarin/Bp-PMO(1.2 mol%)薄膜のUV-visスペクトル、(c) Coumarin/Bp-PMO(0-2.27 mol%)粉末の蛍光スペクトル(ex.270nm)、(d) Coumarin/Bp-PMOの蛍光量子収率:(●)270nm励起,(▲)380nm励起,(+)(●)のビフェニル発光成分,(\*)●のクマリン発光成分、(e) エネルギー移動効率:(○) Bp-PMO粉末、(▲),(●),(□)Bp-PMO薄膜

いエネルギー移動特性を示している。また、エネルギー移動効率はBp-PMO薄膜よりBp-PMO粉末の方が高い結果が得られており、これは細孔壁中でのエネルギー拡散がエネルギー移動を促進しており、その拡散速度がアモルファス壁(薄膜)より結晶壁(粉末)の方が早いことを示唆している。 $\eta_{ET}=50\%$ の時のBp-クマリン間の距離を示すフェルスター半径を計算したところ、 $R_0=3.3\text{nm}$ となった。一方、図2eから $\eta_{ET}=50\%$ の時のBp-クマリン間の平均距離を実験的に求めたところ、粉末が $R_{av}=6.5\text{nm}$ で薄膜が $R_{av}=4.2\text{nm}$ となった。実験値の距離はフェルスター半径よりも明らかに長いことから、細孔壁中でのエネルギー拡散がエネルギー移動を促進している可能性が高いことが分かった。

Bp基を励起した時のクマリンの蛍光強度は、クマリンを直接励起した時よりも40倍以上も強く、Bp-PMOに優れた光捕集アンテナ効果があることを示す。我々は、Bp-PMOの細孔内に $\text{CO}_2$ 光還元触媒作用を有する $\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{L}$ 錯体を固定し、Bp骨格からのエネルギー移動による触媒活性の向上を確認した。光捕集機能を有するPMOは、種々の光機能物質を細孔内

に導入することで、光触媒だけでなく発光素子やセンサーなど、多様な用途に応用可能と考える。

#### 4. 参考文献

- 1) S. Inagaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9611(1999).
- 2) S. Inagaki et al., *Nature* **416**, 304(2002).
- 3) S. Fujita et al., *Chem. Mater.* **20**, 891(2008).
- 4) Y. Goto et al., *Chem. Mater.* **20**, 4495(2008).
- 5) Y. Goto et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, in press.
- 6) N. Mizoshiata et al., *Adv. Funct. Mater.* in press.
- 7) N. Mizoshita et al., *Chem. Eur. J.* in press.
- 8) M. P. Kapoor et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 15176(2002).

\*稲垣伸二, Fax:0561-63-6507,

E-mail:inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

おたにおさむ、たけだひろゆき、ごとうやすひろ、おかもとけんたろう、いかいまさみち、おおはしまさたか、やまなかけんいち、たにたかお、おかだただし、いながきしんじ

# シリカナノ空間に導入したカルボニル基を有する有機分子の光物性

(東工大院工<sup>A</sup>・阪大院工<sup>B</sup>) 望月大<sup>A\*</sup>・塚原保徳<sup>B</sup>・山内智央<sup>B</sup>・  
和田雄二<sup>A,B\*</sup>

## 1. 緒言

ホスト-ゲスト相互作用を用いたナノハイブリッド材料は、吸着材、触媒、化学・生体センサー、光学材料や発光材料などへの応用に向けて多くの興味を集めている。ホストゲスト相互作用を利用した発光材料における、ホスト材料として高分子やロタキサンなど様々な物質が提案され、そのホストの構造の特長を活かした応用が可能となっている。

ホスト材料としてゼオライトなどのシリカ材料は、熱的・化学的に安定であり、240nm以上の光に対して高い透過性を有し、かつナノ細孔構造が、分子やイオンを規則的に導入することが可能なことから、光機能を精緻に制御したナノハイブリッド系を構築することができる。シリカナノ構造中への発光分子・イオンの導入は、レーザー発光モジュールやディスプレイ材料などの光機能材料への応用に向けて、これまでも多くの研究が行われてきた。私たちは、ゼオライト細孔内に有機分子とともに組み込むことによりNd(III)からの近赤外フォトルミネッセンスが可能となった系<sup>1)</sup>や希土類と光増感分子をゼオライト細孔内に組み込むことによりRGB同時発光を可能とする系<sup>2)</sup>を報告している。特に、ゼオライト細孔内において4-Acetylbiphenyl (以下ACBP)が特異的にBlue発光することが示され、シリカナノ空間への閉じ込めによる効果であると考えている。

本研究では、シリカナノ空間として3次元制限空間を有するゼオライトや2次元制限空間を有する層状ケイ酸塩を用いて、ACBPの発光挙動とケイ酸構造との関係について検討した。

## 2. 実験

プロトン交換したY型ゼオライトもしくはプロトン交換した層状ケイ酸塩(オクトシリケート、マガディアイト)をACBPエタノール溶液中に浸漬した後、溶媒留去することによりナノ空間へのACBP分子を導入した試料を調製した。

## 3. 結果

ACBPとの反応後、ゼオライトおよび層状ケイ酸塩の拡散反射紫外・可視光吸収スペクトルにおいてACBPに由来する吸収が観測されたことから、ナノ空間への導入が確認された。また、層状ケイ

酸塩へACBPを導入した試料の層間隔は、出発物質に比べ増加したことから、ACBPのインターカレーションが示された(Fig. 1)。その層間隔の増加量(~2Å)より、層間でACBPはシリケート層に水平に配列していると推測した。

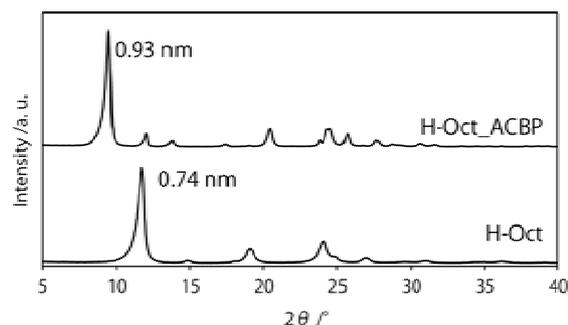


Fig. 1 出発物質(H-Oct)とACBP反応生成物のXRDパターン

さらに層状ケイ酸塩において、オクトシリケートに導入した試料は、470 nmに青色発光ピークを示したのに対し、マガディアイトに導入した試料は、短波長の440 nmに発光ピークを与えた(Fig. 2)。この発光スペクトルの違いは、導入した層状ケイ酸塩のシリケート骨格構造が影響していると考えられる。

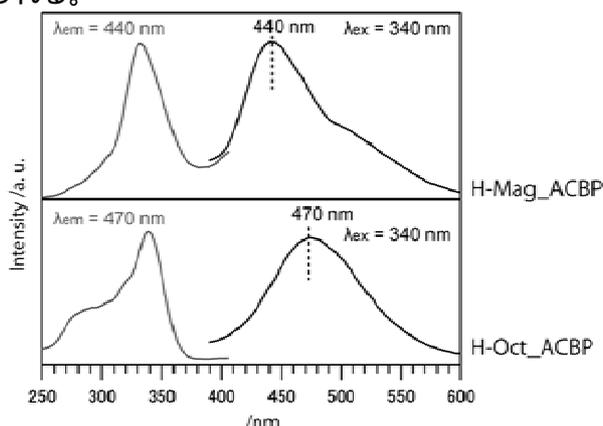


Fig. 2 ACBP反応生成物の発光スペクトル

## References.

- 1) Y. Wada, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8583.
- 2) Y. Wada, et al., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1925.

\* 望月大 FAX: 03-5734-2879 E-mail: yuji-w@apc.titech.ac.jp

もちづきだい つかはらやすのり やまうちともひさ わだゆうじ\*

# ゼオライト巨大結晶への導電性ポリマーの複合化

たじま まさひろ しおむら たかのぶ  
(島根県産業技術センター) ○田島 政弘\*・塩村 隆信

## 1. 緒言

MFIゼオライトは、a軸方向にジグザクの細孔を、b軸方向にストレートな細孔を有する結晶である。我々は、0.5mm以上のMFI型ゼオライト巨大結晶の合成方法を確立している<sup>1)</sup>。この巨大結晶の応用として、細孔内部へ種々の化合物を複合化して、新規材料の創製を試みている。その一つとして、ゼオライト細孔内への導電性ポリマーの複合化について検討を行った。導電性ポリマーは、電磁気特性を有し、さらにゼオライト細孔に入る大きさのモノマーを重合して直鎖構造を作ることができる。つまり、ゼオライト細孔内で、導電性ポリマーを合成することが可能である。本研究では、ポリアニリンをMFI巨大結晶に複合化することにより、ESRスペクトルの異方性を確認したので報告する。

## 2. 実験

MFI巨大結晶の合成は、既報<sup>1)</sup>により行った。MFI結晶中のテトラプロピルアンモニウム水酸化物(SDA)の除去は、空气中350°Cで72時間処理して熱分解後、さらに700°Cで白色になるまで加熱処理した。ポリアニリンのMFI結晶への複合化は、まず、60°Cに保温したデシケータ中に結晶とアニリン溶液を入れ、数日間大気圧下でモノマーであるアニリンの吸着を行い、その後、結晶をアルゴンガス中に封入し、電子線処理(10MeV, 90kGy)により行った。

ESR測定は、BRUKER製ESP300E型を使用し、Xバンド10mW、室温の条件で行った。また、巨大結晶は、結晶回転棒に取り付け、ゴニオメータを使用して45°間隔で回転させて角度依存性を測定した。

## 3. 結果と考察

Fig.1はポリアニリン-MFI巨大結晶複合体をc軸(a)、およびa軸またはb軸(b)を回転軸として0°、45°、90°回転させたときのESRスペクトル変化である。a軸およびb軸の区別が困難であるため、ここでは、aおよびb軸として表した。

自由電子と同じ位置であるg値=2.002付近に、大きなピークが認められた。このピークは、ポリアニリンに空気中の酸素がドーピングされて生成したポーラロンと考えられる。また、メインピークの両側に、微細構造が確認された。この微細構造は、結晶を回転させることにより変化した。Fig.1 a)では、0°と90°が同一のスペクトルであった。しかし、Fig.1 b)では、0°はFig.1a)の0°と似たスペクトル形状だったが、90°は明らかに異なる形状であった。ここで、MFIゼオライトは、a軸方向にジグザク形状の細孔、b軸方向にストレート形状の細孔を有

し、c軸方向には細孔がない構造である。したがって、a)の0°、90°およびb)の0°のスペクトルは、a軸またはb軸方向の細孔内のポリアニリン直鎖構造と関係があると推測される。しかし、b)の90°のスペクトルは、他のスペクトルと形状が異なるため、ポリアニリン直鎖構造との関係は不明である。

また、a)、b)ともに45°は、0°および90°と異なるスペクトル形状であった。b)では、0°と90°のスペクトルの中間の形状をしていたが、a)では、まったく異なる形状をしており、興味深い。

以上の結果から、a軸またはb軸方向およびc軸方向を回転軸として測定することにより、微細構造が異なるスペクトルが得られ、ポリアニリン-MFI巨大結晶複合体の異方性が確認できた。

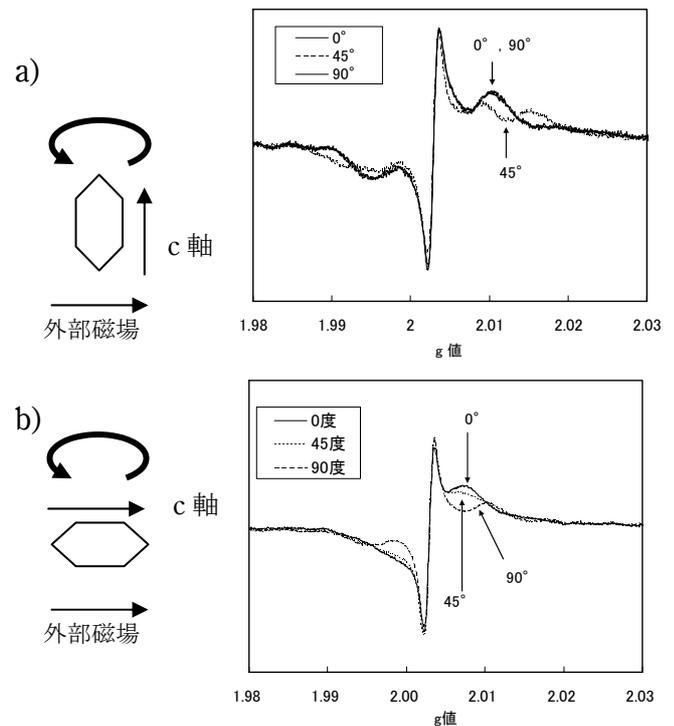


Fig.1 ポリアニリン-MFI巨大結晶複合体のESRスペクトル

a) c軸を回転軸として測定

b) aまたはb軸を回転軸として測定

1)Tajima, M. et al. Micropor. Mesopor. Mat. 115 (2008) p.454-460.

\*田島 政弘 FAX : 0852-60-5135

E-Mail : tajima-masahiro@pref.shimane.lg.jp

たじままさひろ, しおむらたかのぶ

# メソポーラスシリカ細孔内のイオン移動現象の研究

(東大) 巽直也・高橋飛鳥・大宮司啓文\*  
(産総研) 城野克広・片岡祥・遠藤明

## 1. 緒言

自己集積した界面活性剤をテンプレートとするメソポーラスシリカは、均一な細孔径、配向性、表面修飾の容易さ等から様々なデバイスへの応用が考えられている。直径数 nm の細孔内に水、イオン、分子等を通す場合、その移動現象は一般に連続体で表記することができない。細孔内の移動現象を理解するためには細孔の表面構造や、表面分子との相互作用を考慮し、分子論的描像を得ることが必要である。そして、細孔内における移動現象の特徴が明らかになれば、メソポーラスシリカを用いたケミカルセンサ等の応用へと繋がると考えられる。本研究では、分子シミュレーションを用いて直径 2 nm のオーダーメソポーラスシリカ内の物質移動、特にイオンの移動現象について解析を行った。

## 2. 計算方法

$\alpha$ -quartz 結晶の直方体のブロックに[001]方向に中心軸 ( $z$  軸) を持つ直径 2 nm のポアを空け、シリカナノポアのモデルとして用いた。ポア表面は、SiOH 基と SiCH<sub>3</sub> 基とで修飾された領域が  $z$  軸方向に明確に区別されており、SiCH<sub>3</sub> 基で修飾された領域の  $z$  軸方向の長さ(=  $L_{z0}$ )を 0, 2, 4 nm とした 3 つのポアモデルを準備した。これらのシリカポア内部に K<sup>+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンを 4 個ずつ配置し、温度 300K、水蒸気圧 1000Pa の下 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 計算を平衡に至るまで行い、細孔内に水分子を配置した。図 1 にその計算結果を示す。また、このようにして得られた平衡状態の  $L_{z0} = 0, 2, 4$  nm のそれぞれのポアを初期状態として、外部電場  $E_{ex} = 0 \sim 1.5$  V/nm を  $z$  軸方向に適用した Non-Equilibrium Molecular Dynamics (NEMD) 計算を行った。

## 3. 計算結果と考察

外部電場を用いても Cl<sup>-</sup>イオンは SiOH 分子付近に安定的に存在しほとんど移動しないため、今回は K<sup>+</sup>イオンの  $z$  軸方向への移動のみを調べた。

$L_{z0} = 0, 2, 4$  nm それぞれに対する、外部電場  $E_{ex}$  と K<sup>+</sup>イオンの  $z$  軸方向への平均速度  $v_{K^+}$  の関係を図 2 に示す。SiCH<sub>3</sub> 領域がある  $L_{z0} = 2, 4$  nm では、外部電場  $E_{ex}$  が 0.75 V/nm (=  $E_0$ ) 以下になると  $v_{K^+}$  がほぼ 0 になるような外部電場の閾値  $E_0$  が存在する。

今回の表面分子モデルである SiOH 基と SiCH<sub>3</sub> 基はトータルの電荷が 0 であるにも関わらず、SiCH<sub>3</sub> 基が K<sup>+</sup>イオンに対してポテンシャルバリアを形成している。これは SiOH 基と SiCH<sub>3</sub> 基との双極子モーメントの違いに起因しており、直径 2 nm のナノポア内におけるイオン移動現象を捉える際には、この表面分子の双極子モーメントの違いが重要になる。

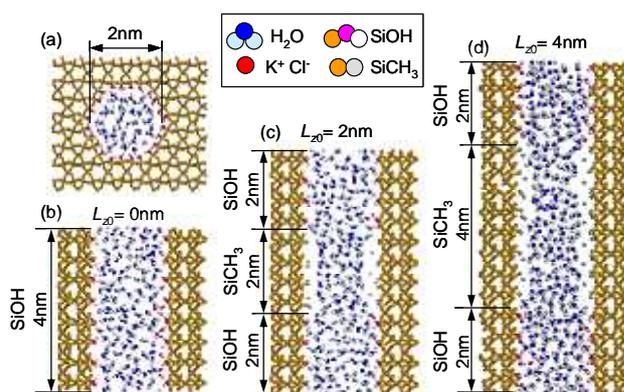


Fig 1 Snapshots of cross-sections of model pores with (a) vertical to  $z$ -axis, and along the  $z$ -axis. (b)  $L_{z0} = 0$ nm, (c)  $L_{z0} = 2$ nm, (d)  $L_{z0} = 4$ nm.

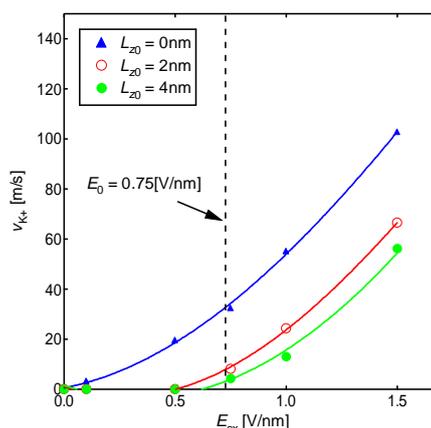


Fig 2 The average velocity of K<sup>+</sup> ion  $v_{K^+}$  [m/s] vs. external potential,  $E_{ex}$ .

\* 大宮司啓文 (だいがうじ ひろふみ)

E-mail: daiguji@k.u-tokyo.ac.jp Fax: 04-7136-4659  
巽直也 (たつみなおや) 高橋飛鳥 (たかはしあすか)  
城野克広 (しろのかつひろ) 片岡祥 (かたおかしょう)  
遠藤明 (えんどうあきら)

# 有機ケイ素および有機ホウ素化合物を用いたゼオライト細孔の開閉制御

(産総研<sup>A</sup>・大工大<sup>B</sup>) ○藤原正浩<sup>A\*</sup>・北林 剛<sup>B</sup>・塩川久美<sup>A</sup>・森内隆代<sup>B</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトはモレキュラーシーブ (分子篩) でもあるように、物質の輸送や分離を分子レベルで行うことができる材料である。その結晶性構造に由来する規則正しいオンゲストロームサイズの細孔が、分子の流通や拡散を有効に制御できるということである[1]。特に、窒素・酸素・水素等の気体微小分子の流通制御に有効である[2]。

独立行政法人産業技術総合研究所・関西センター (ナノテクノロジー研究部門) では、メソポーラスシリカ (細孔径が約 3 nm) の細孔出入口に、外部刺激で自在に開閉する分子の「ゲート」を施すことで、細孔内外間の物質アクセスをコントロールできることを見いだしている[3]。例えば、光で開閉する分子ゲートを修飾すれば、細孔内に分子を貯蔵しておき必要に応じて放出することができ[4]、また酸化・還元刺激で開閉するゲートを用いて細孔内で起こる触媒反応を進行、あるいは停止させることができると報告した[5]。本研究では、有機分子のゲート機能をゼオライトの細孔へ適応し、ゼオライト細孔の完全な閉塞と再開放を研究したので発表する (図 1)[6]。

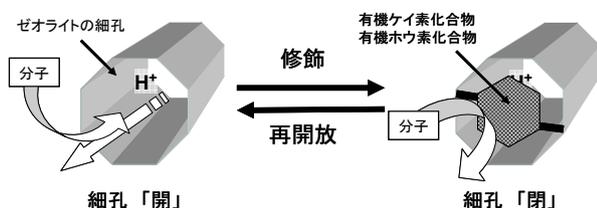


図 1 ゼオライト細孔の修飾 (閉塞) と再開放

## 2. 実験

**材料:** 実験に用いたゼオライトは以下の通りである。モルデナイトは、触媒学会参照触媒 JRC-Z-HM20(5) ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18.3$ ) および JRC-Z-M20(1) ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18.5$ ) を用いた。Z SM-5 はプロトン型およびナトリウム型で、それぞれトソー社製の HSZ-840HOA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=39$ )、HSZ-820NAA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.8$ ) を用いた。ゼオライト細孔の開閉に用いた有機ケイ素化合物 (A) は信越シリコン社より、有機ホウ素化合物 (B) はアルドリッチ社より得た。化合物 A、B の分子式を図 2 に示した。

**合成:** ゼオライト 2g に対し、有機ケイ素化合物あるいは有機ホウ素化合物を 0.1~0.2 g 含浸させた後、オートクレーブ中で反応させて修飾した (120-150°C, 20 h)。細孔の再開放は、焼成処理 (500°C)、あるいは塩酸水溶液処

理により行った。また、光酸発生剤 (Photo Acid Generator: PAG) を用いた細孔の再開放は、N-Hydroxynaphthalimide trifluoromethanesulfonate を含浸させた修飾ゼオライトをガラス基板に挟んで紫外線を照射し、種々の有機溶媒で洗浄することにより行った。

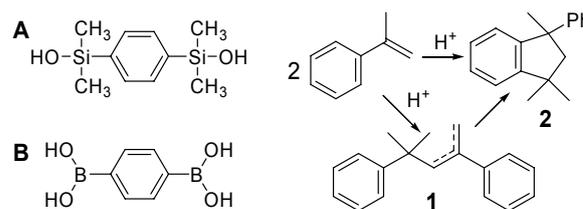


図 2 有機ケイ素化合物 (A)、有機ホウ素化合物 (B)、および  $\alpha$ -メチルスチレンの二量化反応 (右)

**分析:**  $\alpha$ -メチルスチレンの二量化反応 (図 2 右) は、トルエン溶媒中に触媒を懸濁させて行い、生成物の収率は GC により分析した。ゼオライトの細孔の状態は、Bellsorp-Mini (日本ベル社製) を用いて窒素吸着等温線を測定し、比表面積および細孔容積はそれぞれ BET 法、MP 法により算出した。

## 3. 結果と考察

有機ケイ素化合物 A で修飾したモルデナイトの細孔は、有効に閉塞された。この効果は、窒素吸着 (吸着等温線) と  $\alpha$ -メチルスチレンの二量化反応により確認できた。未修飾のモルデナイトは比表面積 476  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.181  $\text{mL}/\text{g}$  を持ち、また  $\alpha$ -メチルスチレン二量化反応では良好に二量体を生成した (収率合計 97%)。しかしながら、化合物 A を修飾すると比表面積・細孔容積は共に著しく減少し、また  $\alpha$ -メチルスチレン二量化反応も全く進行しなくなった (表 1)。図 3 に示すように、未修飾のゼオライトは I 型等温線を持つが、化合物 A を修飾したサンプルでは窒素の吸着がほとんど観測されなかった。一方、焼成したサンプルでは、窒素吸着と  $\alpha$ -メチルスチレンの二量化反応は完全に回復した。Z SM-5 は細孔が小さすぎ  $\alpha$ -メチルスチレンの反応は進行しないため、細孔の閉塞状態は窒素吸着のみで評価した。プロト

研究代表者: 藤原正浩、FAX: 072-751-9628, E-mail: m-fujiwara@aist.go.jp、ふじわら まさひろ、きたばやし つよし、しおかわ くみ、もりうち たかよ

表1 モルデナイトへの有機ケイ素化合物Aの修飾による効果

| 処理      | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 細孔容積<br>(mL/g) | 収率(%) [1] |    |
|---------|-----------------------------|----------------|-----------|----|
|         |                             |                | 1         | 2  |
| 未修飾     | 476                         | 0.181          | 3         | 94 |
| 修飾      | 3                           | <0.001         | <1        | <1 |
| 焼成      | 479                         | 0.186          | 10        | 89 |
| HCl [2] | 336                         | 0.139          | 68        | 6  |
| HCl [3] | 33                          | 0.010          | <1        | <1 |

比表面積はBET法で、細孔容積はMP法で算出。[1] 110°C, 2 h. [2] 2M, 80°C. [3] 2M, 室温.

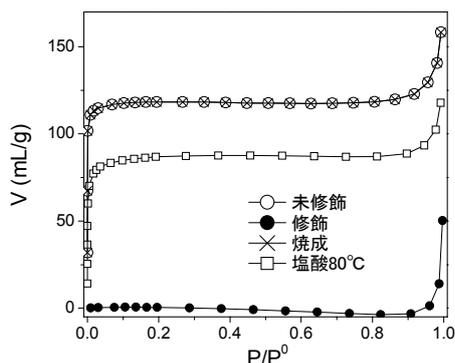


図3 種々のモルデナイトの窒素吸着等温線

ン型Z SM-5を用いて修飾した場合サンプルが黒く変色したが、ナトリウム型Z SM-5では変色等は観察されず、引き続き焼成および塩酸処理による再開放処理を行った。表2に示すように、化合物Aを用いることで比表面積と細孔容積は共に著しく減少し、焼成処理および塩酸処理ではほぼ回復した。Z SM-5の場合、室温での塩酸処理で細孔は有効に再開放した。一方、モルデナイトやZ SM-5より細孔径の大きなゼオライトであるY型、およびβ型ゼオライトでは、化合物Aによる細孔の完全な閉塞は行えなかった。

このように比較的細孔径の小さなモルデナイトやZ SM-5のようなゼオライトの細孔は、ベンゼン環を有する有機ケイ素化合物Aを用いることで完全に閉塞できることを見いだしたが、細孔の再開放には焼成や塩酸水溶液の加熱処理等の煩雑な操作も必要であった。このゼオライト細孔の開閉技術を有用な技術にするためには、再開放過程を穏和な条件下で実現する必要がある。そこで次に、ベンゼン環を有する有機ホウ素化合物を用いて、ゼオライト細孔の閉塞と再開放を試みることにした。この際、細孔の閉塞状態は窒素吸着でのみ評価した。

有機ホウ素化合物B (Benzene-1,4-diboronic acid) を用い、化合物Aと同様の方法でプロトン型モルデナイト、およびナトリウム型Z SM-5を修飾した。化合物Bは化合物Aより分子サイズがやや小さいが、ゼオライトの比表面積および細孔容積は著しく低下し、細孔を完全に閉塞することができた。細孔の再開放は、焼成処理だけではなく、モルデナイトにおいても室温での塩酸水溶液処理に

よって可能であった。またZ SM-5においては、0.2 Mと低濃度の塩酸水溶液でも再開放ができた(表2)。これはホウ素-炭素結合とケイ素-炭素結合の酸加水分解に対する反応性の違いによるものと考えられる。

表2 Na-Z SM-5触媒への有機ホウ素化合物Bの修飾による効果

| 有機化合物 | 処理            | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 細孔容積<br>(mL/g) |
|-------|---------------|-----------------------------|----------------|
| A     | 未修飾           | 328                         | 0.126          |
| A     | 修飾            | 6                           | <0.001         |
| A     | 焼成            | 314                         | 0.114          |
| A     | HCl [3]       | 312                         | 0.130          |
| B     | 未修飾           | 328                         | 0.126          |
| B     | 修飾            | 20                          | <0.001         |
| B     | 焼成            | 249                         | 0.090          |
| B     | 0.2 M HCl [2] | 316                         | 0.125          |
| B     | PAG+UV [3]    | 229                         | 0.086          |
| A     | PAG+UV [3]    | 28                          | 0.004          |

比表面積はBET法で、細孔容積はMP法で算出。[1] 1 M, 室温. [2] 0.2 M, 室温. [3] PAGを含浸後紫外線照射.

有機ホウ素化合物を用いて修飾した場合、光酸発生剤存在下での紫外線照射による細孔の再開放も可能であった。代表的な光酸発生剤であるN-Hydroxynaphthalimide trifluoromethanesulfonateを化合物Bで修飾したZ SM-5へ含浸させ、この粉末に室温で紫外線を照射した。溶媒洗浄後窒素吸着測定を行うと、完全に閉塞したもののゼオライト細孔の再開放が確認できた。しかしながら、この光酸発生剤による再開放プロセスは、有機ケイ素化合物Aで修飾したZ SM-5では起こらず、窒素吸着はほとんど回復しなかった。このように、有機ホウ素化合物を用いることで、光応答性の細孔再開放プロセスも可能となった。

#### 4. 参考文献

- [1] M. E. Davis, R. F. Lobo, Chem. Mater., **4**, 756 (1992); T. Bein, Chem. Mater., **8**, 1636 (1996).
- [2] N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, Chem. Rev., **107**, 4078 (2007); T. R. Gaffney, Curr. Opin. Solid State Mater., **1**, 69 (1996).
- [3] 藤原正浩, 触媒, **50**, 270 (2008).
- [4] N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, Nature, **421**, 350 (2003); N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, Chem. Mater., **15**, 3385 (2003).
- [5] M. Fujiwara, S. Terashima, Y. Endo, K. Shiokawa, H. Ohue, Chem. Commun., 4635 (2006).
- [6] M. Fujiwara, T. Kitabayashi, K. Shiokawa, T. K. Moriuchi, Microporous Mesoporous Mater., **115**, 556 (2008).

# メソポーラスシリカナノ粒子を利用した2種類のゲスト種の担持

(早大理工<sup>A</sup>・物材機構 MANA<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>)

○浦田 千尋<sup>A</sup>・山内 悠輔<sup>C,B</sup>・青山 祐子<sup>A</sup>・黒田 一幸<sup>\*A</sup>

**【緒言】** 複合的な薬剤投与は単体での薬剤投与と比較して、相乗効果が期待できるため、複数の薬剤を担持可能な薬剤担体の研究・開発が活発に行われている。この中でも均一な細孔径を

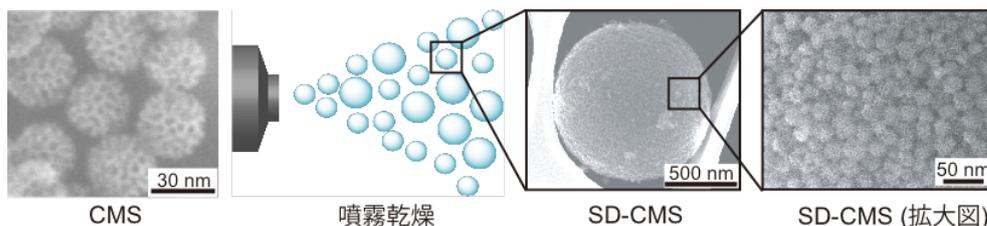


図1 CMSをビルディングユニットとして用いたSD-CMSの合成方法

有するメソポーラスシリカは、分子ふるい能を有しており、この特徴を利用することで、細孔内部と細孔外部に分子サイズに依存した、別々のゲスト分子を吸着させることが可能である。<sup>[1]</sup> この概念を拡張し粒径を小さくすることで、粒子間細孔も活用した二種類の細孔を有する多孔体はさらに有効な担体となることが期待される。

我々はすでに、Beinらの報告<sup>[2]</sup>を参考に、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を鋳型として、粒径約30nmのコロイド状メソ構造体ナノ粒子(colloidal mesostructured silica: CMS)の調製している。これを噴霧乾燥することで、CTAB由来の約3nmの細孔径と、一次粒子間隙由来の約20nmの細孔径からなるバイモダルなメソポーラスシリカ(spray-dried CMS: SD-CMS)の合成を我々は報告している(図1)。<sup>[3]</sup>

本研究では、SD-CMSを利用して、分子サイズの異なる二種類のゲスト種の同時吸着を行い、複合的な薬剤投与担体としての可能性を調査した。また比較として、コロイダルシリカを噴霧乾燥して得られた、粒子間隙由来細孔のみからなるメソポーラスシリカを用いて、同様の吸着実験を行った。

**【実験方法】** CMSは既報<sup>[2,3]</sup>に従い調製し、コロイダルシリカ(直径=10-20nm(CS10)および直径=50nm(CS50))は日産化学より頂いたものをそれぞれ純水で希釈して用いた。噴霧乾コロイダルシリカは日産化学より頂いた、ここに謝意を表す。燥も既報<sup>[3]</sup>と同条件で行った。噴霧乾燥後の試料をそれぞれSD-CMS、SD-CS10、SD-CS50とした。次に、これらの二次粒子を用いて、bovine serum albumin (BSA: Mw≈66000)-酢酸緩衝溶液中でBSAを吸着させた。その後、ibuprofen (IBU: Mw=206)-ヘキサン溶液を用いて、IBUを吸着させた。

**【結果】** 窒素吸着測定より得られた、噴霧乾燥後の比表面積、細孔容積、細孔径を表に示す。

|         | 表 各試料の比表面積・細孔容積・細孔径      |                           |          |
|---------|--------------------------|---------------------------|----------|
|         | 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) | 細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g) | 細孔径 (nm) |
| SD-CMS  | 1100                     | 1.8                       | 3.0 / 19 |
| SD-CS10 | 240                      | 0.22                      | 4.0      |
| SD-CS50 | 60                       | 0.24                      | 32       |

SD-CMSのみ二種類のメソ孔の存在が示され、SD-CS10、SD-CS50はそれぞれ4nm、32nmの不規則な単一細孔の存在が示された。図2にBSAとIBUの

吸着量を示す。SD-CMSを用いた場合はSD-CS10、-50と比較して、BSA、IBU共に大きな吸着量を示した。また、この値はMCM-41型メソポーラスシリカへのIBUの導入量<sup>[4a]</sup>、SBA-15型メソポーラスシリカへのBSAの導入量<sup>[4b]</sup>と同等の値であった。さらに、SD-CMSへのBSAとIBUの吸着サイトを細孔径分布曲線から検討したところ、BSA導入後は小さな細孔はほとんど変化しなかったが、大きな細孔によるピークは大きく減少した。これは、BSAが大きな細孔のみに吸着したことを示唆している。さらに、IBU吸着後は大きな細孔によるピークはほとんど変化しなかったものの、小さな細孔によるピークは消失した。このことより、IBUは主に小さな細孔に存在していると考えられる。これらの結果より、二種類の細孔を有するSD-CMSを用いることで、①比較的大量の二種類のゲスト種を、②異なる部位にそれぞれ担持できることが示された。以上より、SD-CMSは複合的な薬剤担体としての利用が期待できる。

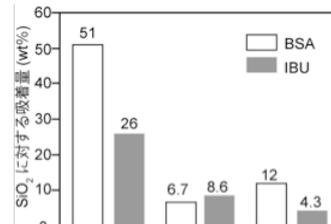


図2 各試料へのBSAおよびIBU

## 【参考文献】

- [1] G. Pinto *et al.*, *Small*, **2**, 644 (2006).
- [2] T. Bein *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 605 (2007).
- [3] C. Urata and K. Kuroda *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 3101 (2008).
- [4] (a) M. Vallet-Regi *et al.*, *Chem Mater.*, **13**, 308 (2001).  
(b) S.-W. Song *et al.*, *Langmuir*, **21**, 9568 (2005).

**【謝辞】** コロイダルシリカは日産化学より頂いた、ここに謝意を表す。本研究はグローバルCOEプログラム「実践的的化学知」教育研究拠点において行われた。また、本研究の一部は日本学術振興会日中韓フォーサイト事業「新規メソポーラス材料の合成と構造解明」の研究助成も受けて行われた。

代表者氏名：黒田 一幸

FAX：03-5286-3199, E-mail：[kuroda@waseda.jp](mailto:kuroda@waseda.jp)

うらた ちひろ・やまうち ゆうすけ・あおやま ゆうこ・くろだ かずゆき

# メソポーラスシリカ固定化グルタミナーゼを用いたテアニン合成

(マイクロ科学プロセス技術研究組合 A・産総研B) ○横山卓司A・北畑幸一 A・松浦俊一B  
・石井 亮B・伊藤徹二B・角田達朗B・濱川 聡B・花岡隆昌B・南部宏暢A・水上富士夫B

## 1. 緒言

テアニンは茶に特有に含まれるアミノ酸の一種で旨味成分として知られているが、近年リラックス効果等の数々の生理機能が確認されている。

現在、菌体発酵法により大量に合成され、食品添加物としてサプリメント等に利用されているが、生産効率由来のコストにより高価な製品となっている。

菌体ではなく酵素での合成が理論上高効率であるが、テアニン合成酵素であるグルタミナーゼは水溶性であり、繰り返し使用が出来ないという問題がある。そのためグルタミナーゼをゲル等に固定しテアニン合成を行う等の研究は行われているが、取り扱いや反応効率の問題があり実用化には至っていない。

また近年酵素固定化担体としてメソポーラスシリカ(MPS)が注目されているが、グルタミナーゼの固定化とそれを用いたテアニン合成の例はない。

その理由としてテアニンのグルタミナーゼ合成は下図(Fig. 1)の様に塩基性低温条件でのアミン交換反応で行われるため、通常のシリカへの固定化では担体自体の耐久性に問題があるためと思われる。

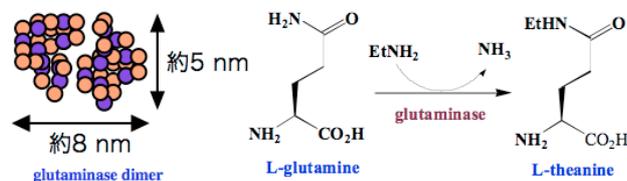


Fig.1 グルタミナーゼ二量体模式図とテアニン合成経路

そこで本研究では、メソポーラスシリカ固定化グルタミナーゼによるテアニン合成を目的とし、メソポーラスシリカの耐塩基性向上の検討と、耐塩基性メソポーラスシリカ固定化グルタミナーゼによるテアニン合成を試みたので報告する。

## 2. 実験

メソポーラスシリカは、SBA型メソポーラスシリカの合成スキームを元に、テンプレートとして食品用界面活性剤を用いて作成した。

耐塩基性の付与は、メソポーラスシリカの表面を金属酸化物で被覆する方法で行い、耐塩基性評価及び酵素活性評価に供した。

具体的には、アルミニウム、ジルコニル各硝酸塩水溶液へメソポーラスシリカを浸漬し、濾過乾燥後再焼成する事で各酸化物添着メソポーラスシリカを調製、pH 10のエチルアミン溶液に6日間浸漬し、窒素吸着測定による細孔容積の変化で耐久性を評価した。

また本実験での酵素活性の評価は固定化酵素を用いて、グルタミンからグルタミン酸を合成する能力を測定し、未固定酵素に体する活性比で評価した。

## 3. 結果と考察

Fig. 2に、耐塩基性試験前後の未添着及び金属酸化物添着メソポーラスシリカの細孔容積の比較を示す。未添着メソポーラスシリカの細孔容積が、試験前後で半分以下に減少したのに対して、アルミナ添着及びジルコニア添着各メソポーラスシリカの細孔容積は80%以上を保持しており、劣化は少なかった。

特にジルコニア添着メソポーラスシリカにおいては、試験前後での細孔容積の劣化は殆ど認められなかった。このことは、ジルコニア添着メソポーラスシリカが優れた耐塩基性を持つ事を示している。

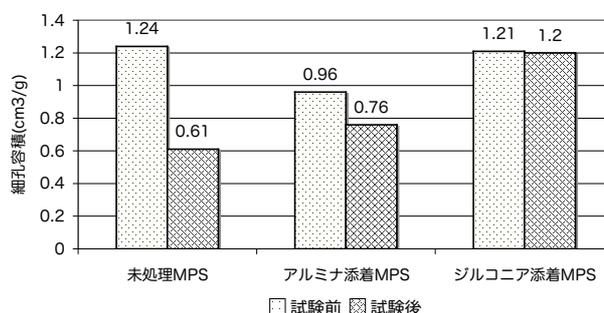


Fig.2 耐塩基性試験前後の細孔容積比較

次に、このジルコニア添着メソポーラスシリカにグルタミナーゼを固定化し、その酵素活性を評価した。その結果、ジルコニア添着メソポーラスシリカ固定化グルタミナーゼは、非固定グルタミナーゼとほぼ同等の酵素活性を有していることを確認した。

以上のことから、ジルコニア添着メソポーラスシリカが、テアニン合成のための良好な担体となることが分かった。

当日は、同メソポーラスシリカ固定化グルタミナーゼを用いたテアニン合成の結果について報告する予定である。

## 4. 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援により行われたものであり、ここに謝意を表します。

横山卓司 fax:029-861-4574 e-mail:[takuji-yokoyama@aist.go.jp](mailto:takuji-yokoyama@aist.go.jp)

よこやまくじ、きたはたこういち、まつうらしゅんいち、いしりょう、いとうてつじ、つのだたつろう、はまかわさとし、はなおかたかあき、なんぶひろのぶ、みずかみふじお