

Fe 触媒を用いた CMK-3 の細孔壁の部分的なグラファイト化による電気二重層容量の向上

(横国大院工) ○横尾勇樹・三木俊宏・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

CMK-3 は直径約 7 nm の炭素ロッドが規則的に束ねられ、ロッド間に大きさのそろった 3 nm 程度のメソ孔が規則的に配列しており、高比表面積を有している。この特徴から電気二重層キャパシタ電極材として優れたレート特性を示す¹⁾。一方 Randin ら²⁾は、グラファイト結晶の edge plane が basal plane より大きい電気容量を示すことを報告している (edge plane : 50 ~ 70 $\mu\text{F cm}^{-2}$, basal plane : 3 $\mu\text{F cm}^{-2}$)。そこで本研究では、非晶質の炭素体である CMK-3 の部分的なグラファイト化を試みた。Oya ら³⁾によって触媒黒鉛化能を持つ元素が報告されており、その中でも Fe に着目した。CMK-3 調製時、鋳型として用いる SBA-15 に Fe 触媒を担持し、レプリカである CMK-3-Fe (x) を得た (x は Fe 量 / mmol (g-SiO_2)⁻¹ を示す)。さらに調製した CMK-3-Fe (x) の Fe 触媒量の違いによる結晶構造の変化および電気二重層容量等を評価した。

2. 実験

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を、既知の方法⁴⁾で調製した SBA-15 に対して、含浸法により一定量担持した。これらの SBA-15 にシュウ酸のフルフルルアルコール溶液を浸みこませ、90 °C で 3 日間重合し、固体試料を電気炉に入れて減圧下 1000 °C で炭化した。次いでフッ酸で鋳型の SBA-15 を除去することで CMK-3-Fe (x) をそれぞれ得た。比較のため Fe 触媒なしで CMK-3-none を調製した。調製した CMK-3-Fe (x) の周期構造、結晶構造、細孔構造を粉末 X 線回折、窒素吸脱着測定等により評価した。

調製した CMK-3-Fe (x) および CMK-3-none をアセチレンブラック、polyvinylidene difluoride と混合し、アルミ箔上に塗布し、円形に成形した。対極を活性炭電極 (宝線)、参照極を Ag 金属とし、 Et_4NBF_4 の propylene carbonate 溶液 (1 mol kg^{-1}) を電解液として三極式セルを構成し、電位範囲 -1.0 V ~ +1.0 V vs Ag/Ag^+ で定電流充放電試験を行い、放電容量 (単位重量あたり C_g , 単位比表面積あたり C_s) を算出した。

3. 結果と考察

調製した各種 CMK-3 の XRD パターンを Fig. 1 に示す。 $2\theta = 0.6^\circ \sim 6.0^\circ$ では、Fe 触媒量が増えるにつれて CMK-3 の (100) に由来するピークが消失していき、周期構造が損なわれていく様子が観測された。 $2\theta = 10^\circ \sim 50^\circ$ では Fe 触媒量が増えるにつれて $2\theta = 25^\circ \sim 28^\circ$ 付近にグラファイトの (002) に由来する明瞭なピークが徐々に現れた。CMK-3-Fe (x) には、CMK-3-none にはないグラフェンシートの積層構造 (積層ドメイン) が存在すると考えられる。Fe 触媒量が多いほど積層ドメインは発達していると推測している。

Table 1 に示したように、比表面積は CMK-3-Fe (0.192) を極大としてさらに鉄触媒を増やした場合、減少していった。各種 CMK-3 の電気二重層容量を単位面積あたりの容量 C_s で比較すると、CMK-3-Fe (0.192) は 6.7 $\mu\text{F cm}^{-2}$ を示し CMK-3-none より 2 $\mu\text{F cm}^{-2}$ 程度大きかった。CMK-3-Fe (0.192) の電気二重層容量の向上は、積層ドメインの edge plane が影響していると予想している。

- 1) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 919 (2009)
- 2) J. P. Randin *et al.*, *J. ElectroChem. Soc.*, **118**, 711 (1971)
- 3) A. Oya *et al.*, *Carbon*, **17**, 131 (1979)
- 4) D. Zhao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998)
- 5) 横尾ら, 第 108 回触媒討論会予稿集, 3H11 (2011)

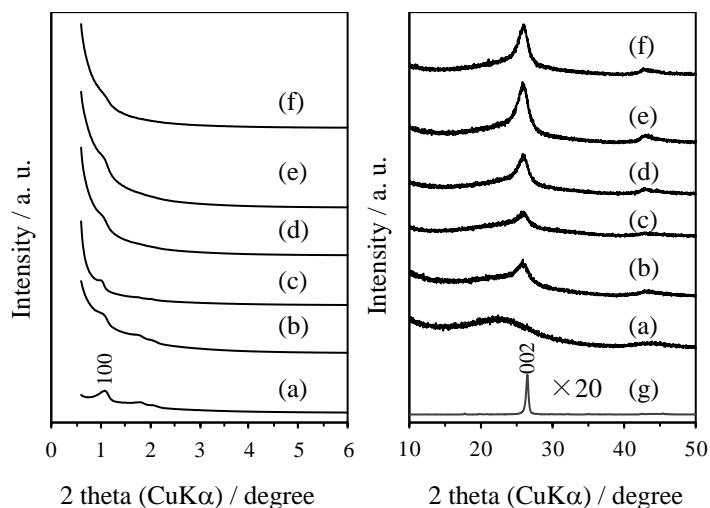


Fig. 1 XRD patterns (a) CMK-3-none, (b) CMK-3-Fe (0.192), (c) CMK-3-Fe (0.389), (d) CMK-3-Fe (0.550), (e) CMK-3-Fe (0.606), (f) CMK-3-Fe (1.382), (g) graphite (Koso Chem.) ($2\theta = 0.6 \sim 6$ degree and $10 \sim 50$ degree).

Table 1 Textural and electrochemical properties of CMK-3 materials

Sample	S_{BET} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	C_g / F g^{-1}	C_s / $\mu\text{F cm}^{-2}$
CMK-3-none	1010	45	4.5
CMK-3-Fe (0.192)	1030	69	6.7
CMK-3-Fe (0.389)	865	40	4.6
CMK-3-Fe (0.550)	745	37	5.0
CMK-3-Fe (0.606)	658	32	4.8
CMK-3-Fe (1.382)	492	27	5.3

*窪田好浩 e-mail : kubota@ynu.ac.jp

よこお ゆうき, みき としひろ, いながき さと
し, くぼた よしひろ

メソポーラスシリカにおける表面有機基の細孔内合成 および逐次合成：細孔構造の影響

(横国大院工) ○佐藤圭悟・*吉武英昭

1.緒言

メソポーラスシリカ細孔へのかさ高い有機基の導入に関して、吸着や触媒作用の精密な制御を実現するために、系統的な方法が望まれる。そのような有機基をメソ孔に導入するためには、大きな細孔径を持ったシリカが有利であるが、ゲスト分子がこれより十分小さい場合、大きな空孔を小さな細孔で連結する細孔構造で目的に合致する。単純なグラフト法では合成できる表面構造が著しく制限されるため、細孔内で官能基を合成する ship-in-bottle 合成の開発が望まれる。本研究では 11 nm の大細孔を 4 nm のチャンネルが連結する MTS-35 を利用し、Mn-tacn 錯体による活性点を ship-in-bottle 合成し、逐次グラフト法で合成した触媒と比較した。

また、細孔構造の影響を検討するため、MCM-41 上にも同様の方法で Mn-tacn 錯体を合成した。

2.実験

逐次グラフト法による合成 MCM-41 と MTS-35 を Ar 雰囲気下で乾燥し、toluene 中で

3-glycidoxypyltrimethoxysilane (GPTMS)を加えて 120℃で 20 時間反応させた。得られたシリカを同様に乾燥し、toluene 中で 1,4,7-triazacyclononane(tacn)を加えて反応させた。

ship-in-bottle 法による合成 同様にそれぞれのシリカを乾燥し、toluene 中で GPTMS と tacn を同時に加えて 120℃で 20 時間反応させた。

Mn の配位 Ar 雰囲気下で、上記 2 法で表面修飾したそれぞれの GP-tacn-メソポーラスシリカ 50 mg に 1 mmol/L の硫酸マンガン水溶液を 35 ml 加えて、2 時間反応させた。

シクロヘキセンの部分酸化反応 1 mmol のシクロヘキセン、2 mmol の過酸化水素水、1 g のメタノールの混合溶液に、20 mg の触媒を加えて 0℃で 1 時間反応させた。

3.結果と考察

元素分析の C/N 比から、tacn 分子 1 つに対し GPTMS 何分子が反応したかを計算できるが、ship-in-bottle 合成法では MTS-35、MCM-41 共に

tacn:GPTMS は 1:2 に極めて近い値をとった。(表 1) 一方、逐次グラフト法では 2 つのメソポーラスシリカともに tacn:GPTMS=1:1 に近かった。したがって図 1 のような表面有機基が、それぞれの合成法で主に得られたと考えられる。

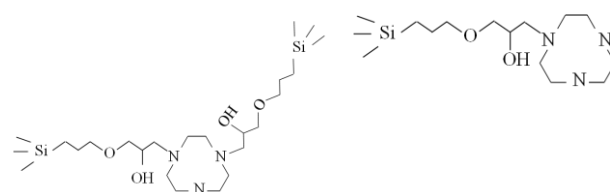


図 1.ship-in-bottle での構造 逐次グラフトでの構造

Mn-tacn-GP-メソポーラスシリカによるシクロヘキセンの部分酸化の TON、選択率を表 1 に示した。反応生成物はエポキシシクロヘキサンと 2-シクロヘキセン-1-オールであった。どちらも ship-in-bottle 合成法の方が TON が良いことがわかる。一方、選択率に関しては MTS-35 の場合 ship-in-bottle 合成で 100%、逐次グラフト法では 63%であった。興味深いことに MCM-41 では逆に ship-in-bottle 法で 79%、逐次グラフト法で 100%であった。

表 1.各 Mn-tacn-GP-メソポーラスシリカの GP/tacn 比、シクロヘキセンの部分酸化における TON とエポキシシクロヘキサンの選択率

試料名	GP/tacn	TON	選択率
ship-in-bottle 合成			
MTS+Mn	1.7	3.6	100
MCM+Mn	1.8	7.3	78.9
逐次グラフト法			
MTS-Mn	0.88	1.0	62.9
MCM-Mn	1.2	3.4	100

*吉武英昭 yos@ynu.ac.jp
○佐藤圭悟 (さとうけいご)

(東工大応セラ研¹・JST さきがけ²) ○新宅 泰¹・中島 清隆^{1,2}・北野 政明¹・原 亨和^{1,*}

1. 諸言

我々は、酸化ニオブ¹⁾や酸化チタン表面の配位不飽和サイトが水溶液中でも触媒活性サイトとして機能し、糖類の脱水・ヒドリド移動反応に高い活性を示すことを見出した。

シリカ骨格内で形成される配位不飽和な 4 配位チタン種も水溶液中でもルイス酸として機能することが期待される。本研究では、高表面積メソポーラスシリカ SBA-15 骨格中にチタン種を単核で導入したチタノシリケートを合成し、その配位状態と触媒活性を検討した。

2. 実験

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ をシリカ源、 $\text{Ti}(\text{i-pro})_4$ をチタン源とし、共縮合法²⁾ (Co-condensation method: CC 法)、及び表面修飾法³⁾ (Post-grafting method: PG 法)で Ti 含有 SBA-15 を合成した。CC 法で調製した試料を CC-Ti-x/SBA-15、PG 法で調製した試料を PG-Ti-x/SBA-15 とした ($x=\text{Ti}/\text{Si}$)。

試料の触媒性能を、ピルビンアルデヒドからの乳酸合成(ヒドリド移動反応)で評価した。触媒(0.1 g)、ピルブアルデヒド(0.2 mmol)、および水(2 mL)を混合し、383 K で 3 時間加熱攪拌した。反応後の溶液を HPLC で定量した。

3. 結果と考察

窒素吸着及び XRD 測定から、調製した触媒は全て直径 10 nm 程度のヘキサゴナル構造を持ち、その表面積は $600\sim 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、細孔容積は $0.8\sim 1.0 \text{ mL g}^{-1}$ であった。CC-Ti-7/SBA-15 のみアナターゼ型酸化チタンの回折パターンが見られ、バルク状の酸化チタン粒子が SBA-15 外表面に偏析したと考えられるが、他の試料は酸化チタン微結晶が生成せず、高分散固定されていると考えられる。

図 1 には試料の UV-Vis DRS スペクトルを示す。合成した試料は 4 配位チタンに由来する紫外光吸収(210~250 nm)が見られるが、チタン導入量の増加に伴い 6 配位チタンの生成を示す高波数領域の吸収が増加した。CC-Ti-7/SBA-15 は酸化チタン微結晶が形成されており、バルク型酸化チタンと類似した吸収スペクトルを示した。

試料のルイス酸性質は CO を塩基性プローブ分子に用いた FT-IR 測定で評価した。合成した試料は吸着

水存在下でもルイス酸に配位した CO のシグナルが確認されており、配位不飽和な 4 配位チタン種は水中で機能するルイス酸点であると考えられる。

合成した試料の触媒活性を図 2 に示す。PG 法で合成した試料のチタン種は主に 4 配位となっており、これらの試料が本反応に高い触媒活性を示した。よって 4 配位チタン種は水溶液内でも機能するルイス酸である。CC 法で合成した試料よりも PG 法で合成した試料が高い触媒活性を示したが、これは導入した 4 配位チタン種が基質にアクセスできるシリケート骨格表面に露出しているためと考えられる。

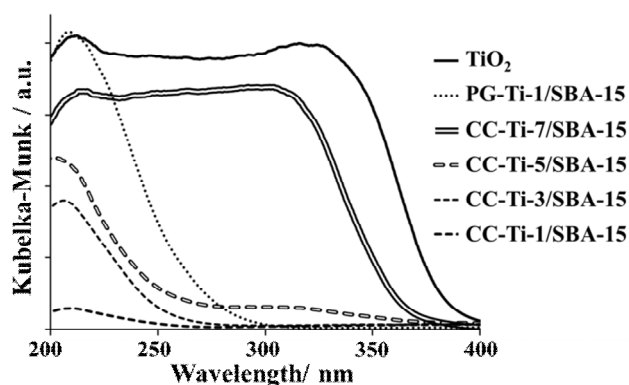


図 1 試料の紫外可視拡散反射スペクトル

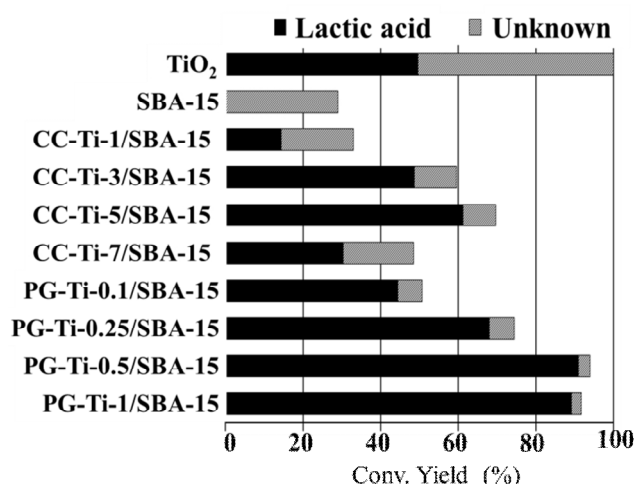


図 2 酸触媒による乳酸合成反応の触媒活性

1) K. Nakajima, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4224.2) Y. Chen, et al., *Appl. Catal. A*, 2004, **273**, 185.3) F. Berube, et al., *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 1988

*原 亨和 mhara@msl.titech.ac.jp

しんたく ひろし・なかじま きよたか・きたの まさあき・はら みちかず

(岐阜大学) ○村瀬大介・原科龍平・瀬瀬守・小村賢一*

1. 諸言

カルボン酸とアミンからアミド化合物を与えるアミド化反応は、有機合成における重要な反応の一つである。しかし、従来の合成方法ではカルボン酸を DCC 等の縮合剤やカルボン酸クロライドによる活性化が必要であり、直接的に等量のアミンと定量的に反応する触媒反応はグリーンケミストリーの観点から非常に魅力的である。我々の研究室ではこれまでに種々の不均一系触媒を用いてアミド化反応を行い、MCM-41 の持つ弱い酸点が優れた触媒作用を示すことを報告している。¹⁾ 本発表では SBA-15 を触媒としてメソポーラスシリカ表面に存在するシラノール基に着目してアミド化反応の検討を行った。

2. 実験

触媒として使用したメソポーラスシリカは、既報の方法で合成し、空気気流中で焼成を行った。また、窒素吸着、熱重量測定を用いてキャラクタリゼーションを行った。反応は、パルミチン酸(3.0 mmol)とヘキシルアミン(3.0 mmol)を 15 mmol のトルエンに溶解させ、触媒(0.1g)を加えた後、過熱還流化 Dean-Stark 装置により発生する水を除去しながら行った。反応速度の決定は 2 時間後の反応溶液から触媒をろ過後に GC を用いて収率を決定し、算出した。

3. 結果と考察

モデル反応であるパルミチン酸とヘキシルアミンとのアミド化反応におけるシラノール基の影響について検討を行った。結果を Table 1 に示す。本反応は無触媒下でも進行し、収率 20%程度でアミド化合物が得られる。(Entry 1)また、カラムクロマト用のシリカ単体を 700°C で熱処理することで 87%と高収率でアミドが得られる。²⁾ (Entry 2)二次元ヘキサゴナル構造を持つ MCM-41、SBA-15 では定量的にアミド化合物が得られた。(Entries 3 and 4) シリル化剤を用いてエンドキャップを施したシリカ単体、MCM-41、SBA-15 では、収率が無触媒と同程度まで落ち、シラノール基の存在は本反応において欠かせないものであることが分かった。次に、熱重量測定からシラノール基の量を算出し、シラノール基の量と反応速度の関係を検討した。(Figure 1) シラノール基が多いほど反応は速く進行するが、基質 1 mol に対してシラノール基が 0.8 mol

を超えたあたりから一定の値を示した。すなわち、本反応においてシラノール基の存在は必要ではあるが、多量では効果的に機能しなくなることが分かった。

本発表では、パルミチン酸とヘキシルアミンをモデル反応とした直接的アミド化反応について、メソポーラスシリカ触媒の触媒作用に関しての研究結果を報告する。

Table 1. Direct amidation of palmitic acid with *n*-hexylamine^a

Entry	Catalyst	Yield ^b (%)
1	none	21
2	Silica gel ^c	87
3	MCM-41	95
4	SBA-15	96
5	TMS-Silica gel	22
6	TMS-MCM-41	26
7	TMS-SBA-15	27

^a Reaction was performed by palmitic acid (3 mmol) and *n*-hexylamine (3 mmol) in toluene (15 ml) in the presence of catalyst (20 wt%) at reflux temperature for 6 h. ^b Yield was determined by GC. ^c Activated at 700°C of silica gel 60 (Merk).

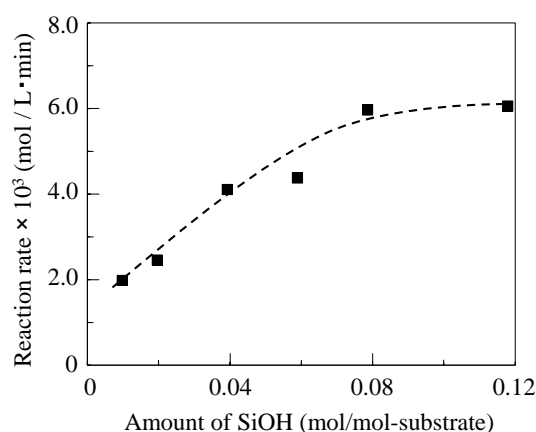


Fig. 1 シラノール基の量と反応速度の関係

<参考文献>

1. K. Komura, Y. Nakano, and M. Kouketu, *Green Chem.*, **13**, 828 (2011).
2. J. W. Comerfoed, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, S. W. Breeden, *Chem. Commun.*, 2562 (2009).

*小村賢一、E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

○むらせだいすけ・はらしなりゅうへい・こうけつまもる・こむらけんいち

ハードテンプレート法により合成したメソポーラス酸化タングステンの微構造と光触媒活性

(早大創造理工 A・成蹊大理工 B) ○宮崎梓 A・長尾全寛 A・本郷照久 B・
山崎淳司 A*

1. 緒言

近年、酸化タングステンに銅化合物等の助触媒を担持することで、光触媒として可視光領域において高活性を示すことが報告されている¹⁾。これは、屋内や車内などの紫外線量の少ない可視光・蛍光灯照明条件でも様々な揮発性有機化合物を分解する機能性材料として期待できる。一般的に光触媒活性の向上には、高い結晶性および大きな比表面積と適切な助触媒の担持・添加などが求められる。そこで、ハードテンプレート法による酸化タングステンのメソポーラス構造化が研究されている。このメソポーラス酸化タングステンは大きな比表面積だけでなく、その組織構造ゆえに吸着分子の形状選択性を有することが知られている。本研究では、メソポーラス酸化タングステンの合成過程の解明と、生成物の物性評価・光触媒活性試験を行った。

2. 実験

2.1 メソポーラス酸化タングステンの合成

ハードテンプレート法における鋳型として、KIT-6 シリカテンプレート²⁾を合成した。これにアンモニウムメタタングステン水溶液を所定条件で含浸し乾燥させた。この試料を 550~750℃で焼成した後、フッ酸でシリカ成分を除去し、最終生成物を得た。生成物は XRD、細孔分布測定、TEM 観察などにより、各固体試料の物性評価を行った。

2.2 光触媒活性試験

得られた試料、および触媒学会の参照触媒 TiO-4 をそれぞれ 5mg と、所定濃度の酢酸水溶液を反応容器に入れ、UV カットオフフィルター(L-42, HOYA)で紫外光をカットし、キセノンランプ(500W, ウシオ電機)の光を室温で 3 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

本研究により得られた試料は、小角 XRD 測定、TEM 観察(Fig.1)、および窒素吸脱着等温線(Fig.2)により、規則的なメソ細孔構造を有することがわかった。

メソ孔質の酸化タングステンを 550℃, 650℃, 750℃で焼成した試料の XRD パターンを Fig. 3 に示す。いずれの回折パターンは単斜晶の WO₃ のものと一致し、焼成温度が高くなるにつれて、XRD パターンのピーク強度が大きくなっていることがわかる。また、窒素吸脱着等温線の結果からは、高温で焼成した試料のほうが、より比表面積が小さくなる結果となり、結晶度の増加と対応した。

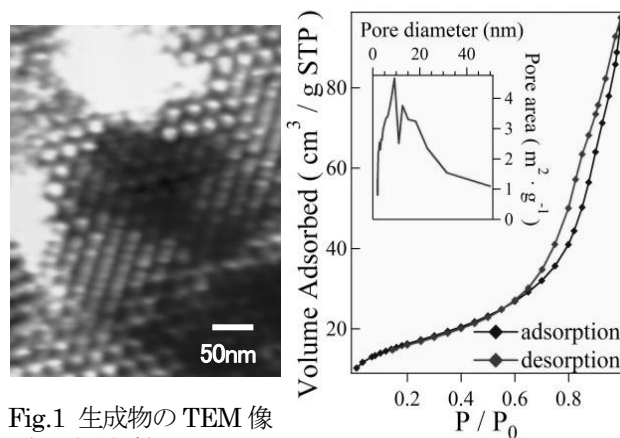


Fig.1 生成物の TEM 像
(550℃焼成)

Fig.2 生成物の細孔分布
測定結果 (550℃焼成)

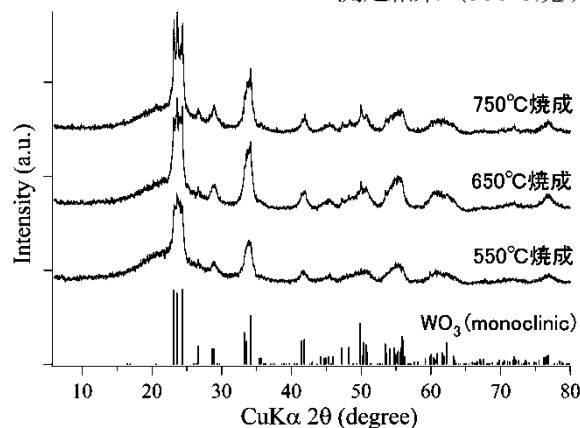


Fig.3 生成物の XRD パターン
と JCPDS データ

また、光触媒活性試験を行った結果、本実験で得られた試料は、参照触媒 TiO-4 よりも酢酸の分解効率が高いことが分かった。さらに、銅などの金属を助触媒として担持させることで飛躍的に分解効率が向上することが示された。

参考文献

- 1) T. Arai, et al., Appl. Catal., 2008, 84, 42
- 2) F. Kleitz, et al., Chem. Comm., 2003, 2136

*山崎淳司 Fax: 03-3200-1245

e-mail: ya81349@waseda.jp

みやざき あずさ、ながお まさひろ、ほんごう てる
ひさ、やまざきあつし

(東工大理工^A・豊田中研^B・CREST/JST^C・ALCA/JST^D・新潟大自然^E)○竹田浩之^{A,B,C,D}・大橋雅卓^{B,C}・後藤康友^{B,C}・谷 孝夫^{B,C}・上田裕太郎^{A,C}・由井樹人^{A,C,E}・石谷 治^{A,C,D}・稲垣伸二^{B,C*}

1. 序論. 機能性分子の組合せからなる有機系光触媒は、反応の高効率性、高選択性、および分子設計による機能の最適化が容易なため、光合成を模倣した機能の創出に多用される。一方、架橋型有機シリカが骨格を構成するメソポーラス有機シリカ(Periodic Mesoporous Organosilica; PMO)¹は、有機シリカ前駆体の選択により細孔壁有機分子の選択が可能であり、かつ均一径からなるナノオーダーの規則性細孔を有するため種々ゲスト分子を包接可能である。このため、細孔壁とゲスト分子との相互作用を利用・調整した分子機能性の複合化に有用である。我々はこれまで、PMO細孔壁への光増感分子の導入により、PMO骨格による光アンテナ機能を創出した。例えば、細孔壁にビフェニル(Bp)基を導入した Bp-PMO は 320 nm 以下の光を吸収し、Bp 基励起状態からの発光を示す($\lambda_{\max} = 380$ nm)が、細孔内への少量(~1 mol%)のクマリン導入により、Bp 基上の励起エネルギーを効率的に細孔内クマリン分子へとエネルギー移動させ、クマリンからの発光を増強させる²。同様に、細孔内へのレニウム(Re)錯体(*fac*-[Re^I(bpy)(CO)₃(PPh)₃]⁺)導入では、Bp-PMO による光捕集と細孔内 Re 錯体へのエネルギー移動により、Re 錯体上 CO₂還元光触媒反応の増強が見出されている³。このように PMO の光捕集効果は、細孔内分子触媒に対しても有用に動作することから、種々の反応を駆動する有機系光触媒構築に有用と考えられる。しかし、Bp-PMO の光吸収は紫外光領域のみであるため、太陽光の有効利用の観点からより長波長の可視光を捕集できる PMO 光触媒を創製する必要があった。PMO アンテナの光吸収能は、主に細孔壁光増感剤分子の光吸収特性に依存する。例えば、細孔壁に 9(10*H*)-アクリドン(Acd)分子を導入した場合、得られた Acd-PMO は可視光(> 450 nm)捕集機能を発現する⁴。そこで本研究では、PMO を用いた有機系光触媒系の構築を目的とし、(1)光触媒反応の可視光駆動化、および(2)水の酸化反応光触媒構築による反応の多様化を行い、PMO の光捕集骨格としての多用性を検証した。

2. アクリドン-PMO による可視光捕集光触媒の構築. 図 1 に、本研究で検討した Acd-PMO 光触媒の模式図を示す。ゲスト分子として用いた Ru(bpy)₃²⁺錯体(bpy = 2,2'-ビピリジン)は、Acd-PMO 励起状態をドナーとした光エネルギーアクセプターとして動作した。

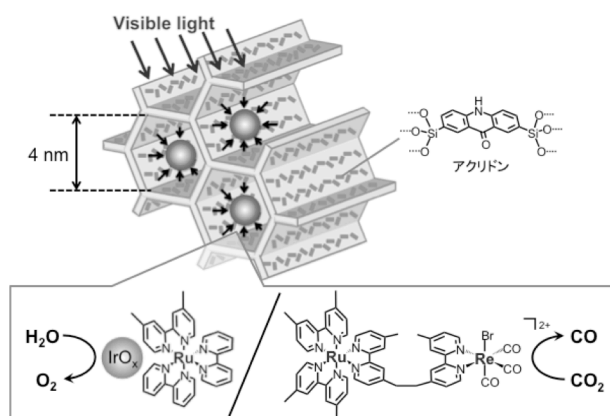
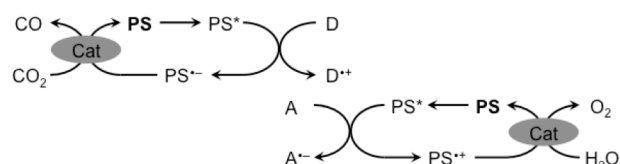


Figure 1. アクリドンメソポーラス有機シリカ(Acd-PMO)と細孔内分子触媒導入による複合化光触媒.

これにより生成する Ru 錯体励起状態(PS*)は、高エネルギーで一電子授受が可能のため、多電子酸化還元触媒(Cat.)を組合せれば、水の酸化による酸素生成もしくは CO₂還元光触媒といった光合成模倣光触媒反応系の構築に用いる事ができる(スキーム 1)。



Scheme 1. 光増感剤(PS)と多電子還元触媒(Cat.)との組合せによる水の酸化および CO₂還元光触媒の機構。PS*の生成は、PS へのエネルギー移動もしくは PS による直接光吸収により進行。

まず、Cat.として IrO_xを組合せ、犠牲酸化剤(A)共存下において水の酸化反応を駆動する光触媒を構築した。Ru 錯体を細孔内導入した PMO(Ru-Acd-PMO)を含む水分散液に、Na₂S₂O₈ (A)、および加水分解処理を行った IrCl₃水溶液を加え、Ar 雰囲気下 400 nm の可視光を照射した。気相部分の GC 分析から O₂の生成が観測され、さらに H₂¹⁸O を用いたトレーサー実験において生成 O₂中 80%の ¹⁸O₂混入が見られた。このことから、PMO 複合体による水の酸化触媒反応の進行が確認された。光照射初期で回収した PMO 粒子上には IrO_x粒子(1–2 nm)が確認されたことから、光電着により生成した IrO_xが Cat.として効果的に働いたことを示唆している。また、Ru-Acd-PMO の代わりに、Ru 錯体と Acd 基とを別個に共存させた系、すなわち、

FSM-16 細孔内に Ru 錯体を導入・固定化した複合体と Acd-PMO とを混合した際には O_2 生成が見られなかった。このことは、本反応が Acd-PMO から細孔内 Ru 錯体への光エネルギー移動を経由した反応であることを示している。

また Re 錯体を Cat. とした CO_2 還元光触媒を構築した。PS である Ru 錯体と Re 錯体とを共有結合により連結した後、Acd-PMO 細孔内に導入した。DMF/トリエタノールアミン(5:1 v/v)混合液中に得られた PMO 複合体を分散させ、さらにベンゾイミダゾリン誘導体を犠牲還元剤(D)として加えた後、 CO_2 雰囲気下 405 nm の光を照射した。気相への CO の生成が確認され、そのターンオーバー数(TN_{CO})は 600 を超えた。Acd 基を含まない同様の複合体に比べて 2.4 倍の CO 生成が見られたことから、Re 錯体による CO_2 還元光触媒反応への Acd-PMO による可視光捕集効果が示された。

3. Ru 錯体-PMO の合成と光触媒構築. PMO の更なる長波長吸収化と、光触媒反応の効率化を目的とし、細孔骨格への Ru 錯体直接導入を行った。図 2 a に示す Ru 錯体架橋有機シランモノマーおよび 1,4-bis(triethoxysilyl)phenyl (BTEPh) との混合物を前駆体とし、界面活性剤共存下酸性条件での水熱合成により橙色の Ru-Ph-PMO 粉末を得た。細孔鑄型となる界面活性剤には P123 を用い、細孔形成促進剤としてポリアクリル酸の添加により 5–9 nm の均一細孔を有する多孔体が形成された(図 2 b)。本法により Ru 錯体の多量導入(0.36 mmol/(g-PMO))でも規則性細孔構造は維持された。図 2 c に、 CH_3CN 分散液中における発光スペクトルを示す。630 nm に極大を有するブロードな発光は、溶液中 Ru 錯体($Ru(dmb)_3^{2+}$ (dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine))のものと一致し、この発光をモニターした励起スペクトルは、Ru 錯体溶液の吸収スペクトルと同様の形状を示した。さらに、その発光量子収率が Ru 錯体溶液のものと一致(0.10)したことは、微量の Ru 錯体分解物による Ru 錯体励起状態の消光がないことを示す。したがって、本法 PMO 合成条件では Ru 錯体の分解防止による Ru 錯体励起状態の有効利用が可能となる。これは、Ru 錯体前駆体に導入したシラトラン基が、他のアルコキシシラン基に比べ安定なため、Ru 錯体前駆体の精製・単離が容易であるとともに、弱酸(本法 2 mM)条件において容易に加水分解・縮合反応を進行させられるためである。

得られた Ru-Ph-PMO を用い、光触媒構築を行った。まず、含浸法により Pt 粒子(2–3 nm)を導入した Ru-Ph-PMO 分散液に犠牲還元剤共存下光照射を行った。気相からは H_2 の生成が確認された(図 2 d)。また、 IrO_x 粒子導入による、犠牲酸化剤共存下での光照射では高効率で O_2 生成が確認された(図 2 e)。これら光触媒反応のアクションスペクトルは Ru 錯体の吸収スペクトルと一致した。したがって、得られた Ru-Ph-PMO の可視光吸収(> 600 nm)を利用した光触媒構築の可能が示された。

ルと一致した。したがって、得られた Ru-Ph-PMO の可視光吸収(> 600 nm)を利用した光触媒構築の可能が示された。

4. 結論. 本研究では、PMO を骨格とした固体有機系光触媒の構築を行った。細孔骨格および細孔内へ導入する有機分子の多様な選択性により、光合成を模倣した種々の光触媒構築ができた。細孔壁への有機基導入では、PMO 合成プロセスの工夫により Ru 錯体のような嵩高い分子を、機能性を損なわずに導入することができた。これにより、> 600 nm の可視光で駆動する光触媒の構築が可能となった。今後、PMO の固体不均一性を利用して、 CO_2 還元系および水の酸化系光触媒を同時に進行させられれば、「光捕集」–「電荷分離」–「水を還元剤とした CO_2 還元反応」という光合成の一連の機能が模倣可能である。

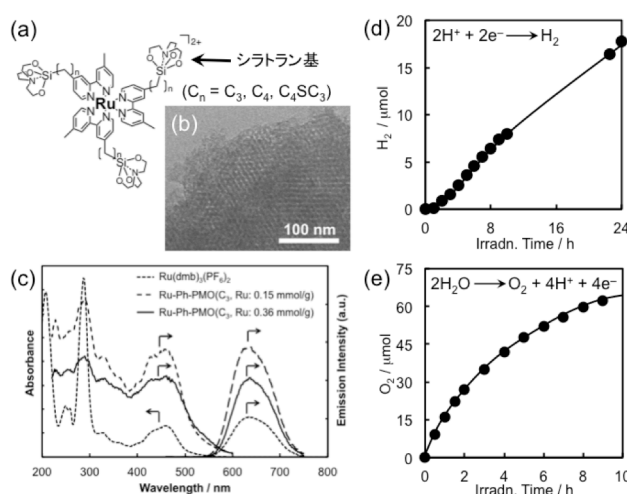


Figure 2. Ru 錯体架橋シラン前駆体(a)および Ru-Ph-PMO 粉末の TEM 図(b)、 CH_3CN 分散液中室温における発光(450 nm 励起)・励起スペクトル(検出光 630 nm)と $Ru(dmb)_3^{2+}$ の吸収・発光スペクトルとの比較(c)、Pt 粒子導入 Ru-Ph-PMO による H_2 生成経時変化(d, 500 nm 光照射)、 IrO_x 粒子導入 Ru-Ph-PMO による O_2 生成経時変化(e, 450 nm 光照射)。

1. Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **2002**, *416*, 304.
2. Inagaki, S.; Ohtani, O.; Goto, Y.; Okamoto, K.; Ikai, M.; Yamanaka, K.; Tani, T.; Okada, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4042.
3. Takeda, H.; Ohashi, M.; Tani, T.; Ishitani, O.; Inagaki, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4554.
4. Takeda, H.; Goto, Y.; Maegawa, Y.; Ohsuna, T.; Tani, T.; Matsumoto, K.; Shimada, T.; Inagaki, S. *Chem. Commun.* **2009**, 6032.

*稲垣伸二, inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

ただひろゆき・おおしまさか・ごとうやすも・たにたかお・うえだゆうたろう・ゆいたつと・いしたにおさむ・いながきしんじ

(岡山大院自・京都工繊大院) ○黒田 泰重*, 織田 晃, 鳥越 裕恵, 板谷 篤司, 大久保 貴広, 湯村 尚史, 小林 久芳

1. 緒言

我々は、ゼオライト中にイオン交換された金属イオンが示す、他の系では観測されない、特異な現象を解明することによって、無機固体表面上での特異反応場創製のための要因を明らかにし、その基礎に立脚した表面物質デザインをめざしている。^{1,2,3)} 本研究では亜鉛イオン交換 MFI 型ゼオライト(ZnMFI)を特異反応場として利用し、水素およびメタンの活性化を検討した。それらの研究過程で、原子状亜鉛の形成や $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ という redox 現象が生じるプロセスを見出した。⁴⁾ また、このプロセスで形成された Zn^0 を反応場として利用することによって、常磁性を示す Zn^+ 種を創り出すことに成功した。更に、その Zn^+ 種の特異な反応性も見出したので報告する。

2. 実験

NaMFI(Si/Al=11.9, 東ソーK.K.)を出発原料とし、0.3 M の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用いてイオン交換し、イオン交換率 95% の ZnMFI を得た。試料のキャラクタリゼーションは、873 K で真空処理した試料について、in situ 条件下、室温で行った。

3. 結果と考察

(1) 水素との特異な反応性

298 K での H_2 , CO の吸着量 (吸着等温線) 測定により、ZnMFI 中の全 Zn^{2+} の内、約 15% の Zn^{2+} が H_2 を化学吸着することがわかった。化学吸着した H_2 の状態を解明するために、 H_2 吸着過程 (室温から 573 K) において、IR スペクトル測定を行った。その結果、ブレンステッド酸点(B 酸点)および $[\text{Zn}^{2+}-\text{H}]^+$ 種に帰属できる $\nu_{\text{OH}}=3615 \text{ cm}^{-1}$ および $\nu_{\text{ZnH}}=1933 \text{ cm}^{-1}$ の吸収バンドを観測した。この事実は、室温でさえ H_2 が Zn^{2+} 上で不均一結合開裂され、それぞれの種が形成されたことを示す。また、ZnMFI を H_2 存在下高温で処理し、処理温度とこれらの吸収バン

ド面積との関係を調べた(Fig. 1)。その結果、処理温度の上昇に伴って B 酸点量はほぼ直線的に増加するけれども、 $[\text{Zn}^{2+}-\text{H}]^+$ 種の量は 423 K で処理した試料で最大であり、更に高温で処理すると減少することがわかった。573 K で処理すると、後者のバンドはほぼ消滅した。これらのデータから、イオン交換された Zn^{2+} は $[\text{Zn}^{2+}-\text{H}]^+$ 種の形成を経て、その後の H_2 雰囲気での熱処理 (または、真空熱処理) によって、 Zn^0 に還元されるものと考えた。

この解釈の正当性を評価するために、試料中の亜鉛種の状態に注目した解析を行った。まず、拡散反射 UV-Vis スペクトル(DRS)測定を行った。その結果を Fig. 2 に示す。室温で H_2 を吸着した試料では弱い強度の吸収バンド (Zn^{2+} 種の 3d-4s 遷移や電荷移動によるもの) が観測されるのみである。その後の処理温度の上昇と共に、41,300 と 46,800 cm^{-1} に中心を与える大きな強度をもつ吸収が出現する。これらのバンド強度は 573 K 以上の処理では変化しない。TD-DFT 計算法を適用すると、これらのバンドは Zn^0 種の HOMO-LUMO 遷移に対応し、単核 Zn^0 種の存在を仮定するとスペクトルがうまく説明できることがわかった。更に、X 線吸収端微細構造(XAFS)スペクトル測定を行い、XANES 部を一次微分した DXANES スペクトルと金属原子のそれとの比較により、原子状 Zn^0 種による 9.658 keV のバンド⁵⁾ の出現と水素処理温度上昇によるバンド強度の増大を確認した。以上の結果から、ZnMFI に吸着された H_2 はある特定のイオン交換サイトに存在する Zn^{2+} 上で不均一結合開裂され、B 酸点と $[\text{Zn}^{2+}-\text{H}]^+$ 種を形成することや熱処理により $[\text{Zn}^{2+}-\text{H}]^+$ 種は単核の Zn^0 種に還元されることがわかった。

573 K で H_2 処理後、300–873 K で真空再排気し、そ

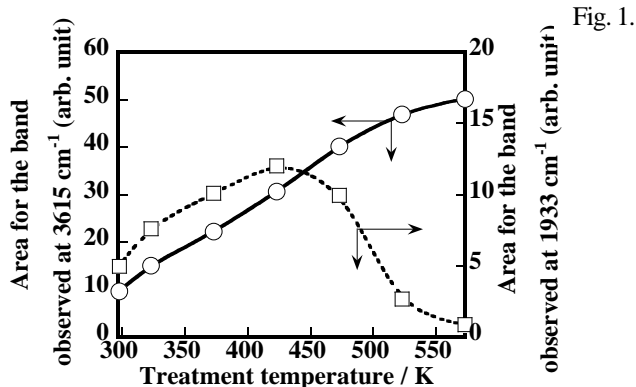


Fig. 1.

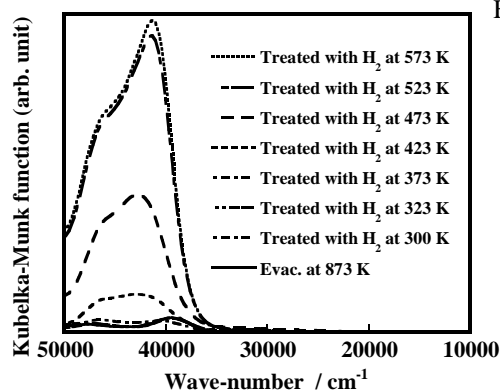


Fig. 2.

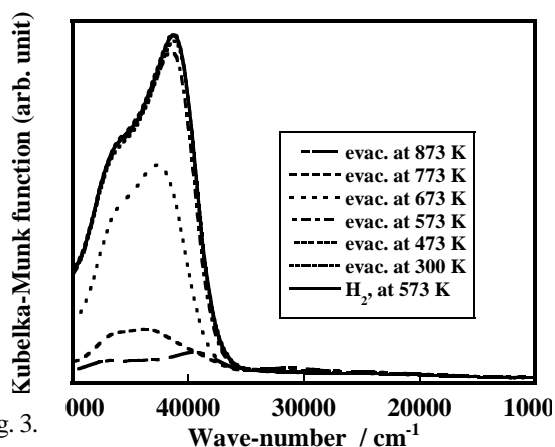


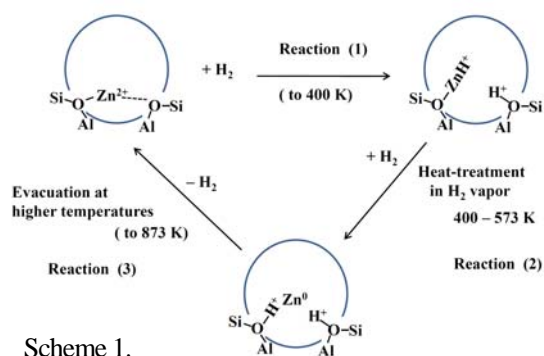
Fig. 3.

の後室温で DRS の測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。573 K 以上の温度で再排気すると、原子状の Zn^0 に帰属できるバンドの強度は、処理温度が上昇するにつれて、減少し、873 K で排気した試料のスペクトルは、 H_2 処理前のスペクトルの強度とパターンと完全に一致した(Figs. 2 and 3 参照)。

以上の実験から、 ZnMFI と H_2 との相互作用を介した亜鉛種の状態変化は Scheme 1 のように表され、MFI 中で亜鉛イオンの還元および形成された Zn^0 種の酸化の過程が循環していることがわかった。この現象は亜鉛の酸化還元電位を考えると、ゼオライトを特異反応場とした、 Zn の特異な性質を表しており、新奇な現象である。

(2) 原子状 Zn^0 から常磁性 Zn^{I} の創製とその特異な反応性⁶⁾

次に、 Zn^0 種の反応性を調べた。その際、まず、酸素を室温で導入した。しかし、反応は全く観測できなかった。これはスピン状態の差異(反磁性と常磁性)によるものと考えた。そこで、 $3d^{10}4s^2$ の状態(吸収スペクトルの帰属)を基礎とし、まず、紫外光励起(ゼオライト中の亜鉛イオンによるイオン交換の可能性も考慮し)による Zn^0 種の状態変換を試みた。この操作により、①吸収スペクトルの変化および②新しい ESR バンドの出現($g=1.998$)が観測された。これらのデータから Zn^{I} 種がゼオライト中に形成されたと考えた。即ち、 $\text{Z}_A\text{-O-H}^+ \cdots \text{Zn}^0 \cdots \text{H}^+\text{-O-Z}_B \rightarrow \text{Z}_A\text{-O-H}^+ + \text{Zn}^+\text{-O-Z}_B + 1/2 \text{H}_2$ の反応が生じたと解釈した。ここで、 Z_A and Z_B は Al 原子を含むゼオライト骨格を意味する。この考えに基づけば、この反応により OH 種の濃度が減少することになる。そこで、この過程において、IR スペクトル測定を行い、



Scheme 1.

OH 基量減少の確証を得た。また、この Zn^{I} 種の吸収スペクトルは、TD-DFT 計算により、良く再現できた。更に、この変化の過程を DFT 計算法により調べた。その結果、 $^3\text{P}(\text{Zn}^0)$ 状態を経由するプロセスで、 Zn^{I} が自発的に形成されることがわかった。 $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{\text{I}}$ 変換過程におけるエネルギー変化と構造変化の様子を示す(Fig. 4)。

この Zn^{I} 種について、酸素との反応性を調べた。その結果、室温で超酸化物イオン種が形成される事が明らかになった。以上のような、ゼオライトを特異反応場として利用した新物質合成と新奇な現象について述べる。

4. 参考文献

- 1) Y. Kuroda et al., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2155.
- 2) A. Itadani et al., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12011.
- 3) H. Torigoe et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2642.
- 4) A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7719.
- 5) A. Mihelic et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2002**, *196*, 194.
- 6) A. Oda et al., submitted for publication.

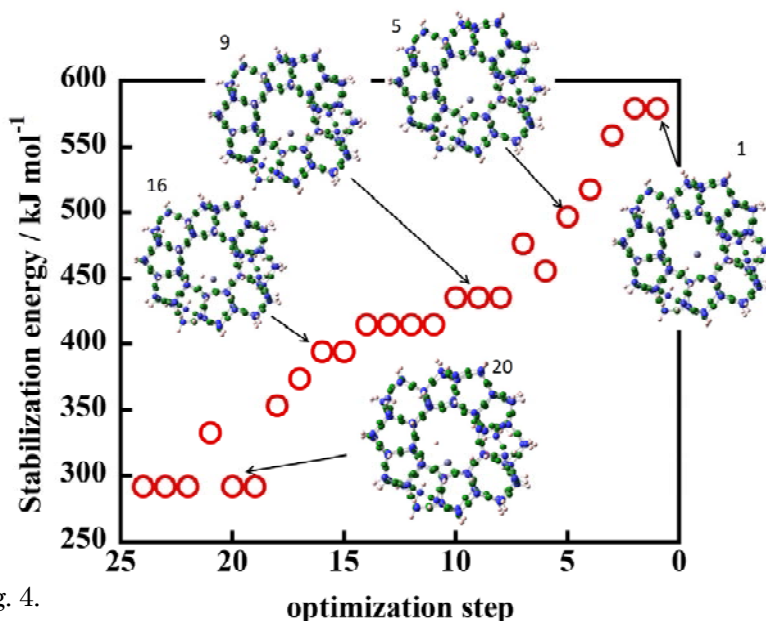


Fig. 4.

*黒田泰重, kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

くろだ やすしげ, おだ あきら, とりごえ ひろえ, いただに あつし, おおくぼ たかひろ, ゆむら たかし, こばやし ひさよし

(東工大応セラ研^A・JST さきがけ^B・産総研^C) ○中島清隆^{A, B}・福原紀一^A・
北野政明^A・林繁信^C・原亨和^{A*}

1. 緒言

Y 型ゼオライト細孔内に導入した炭素源を不活性気流中で炭化し、その後のフッ酸処理でゼオライト鑄型を除去ことでマイクロポーラスカーボンが合成できる。¹⁾ この多孔体をスルホン化した材料はゼオライト由来のマイクロ細孔構造と高い表面積を有しており、種々の酸触媒反応への応用が期待される。本研究では、マイクロポーラスカーボン固体酸の合成と疎水性基質に対する酸触媒活性を検討した。

2. 実験

真空排気 (300 °C, 6 h) した Y 型ゼオライトに対して含浸法、CVD 法を用いて次の 3 種類の材料を合成した。①フルフリルアルコールを含浸担持し N₂ 流通下 700 °C で炭化しカーボン担持ゼオライトを得た (含浸法)。②N₂ と C₃H₈ の混合ガスを流通させ 800 °C, 4 h で加熱しカーボン担持ゼオライトを得た (CVD 法)。③①で得られた材料にさらに②の操作を行い、カーボン担持ゼオライトを得た (含浸+CVD 法)。以上の 3 試料に 50% HF 水溶液を加えて室温で攪拌してゼオライトを除去、マイクロポーラスカーボンを得た。このカーボン前駆体をクロロ硫酸でスルホン化し、蒸留水で洗浄して目的のカーボン固体酸を得た。得られた試料をそれぞれ① Imp-700②CVD-800③Imp-CVD-700 と表記する。

3. 結果および考察

Fig.1 には合成した試料の XRD パターンを示す。スルホン化前の CVD-800 および Imp-CVD-700 の回折パターン(A)にはゼオライトの転写構造に由来するシグナルが 6°付近に観測されたが、Imp-700 では見られなかった。これは CVD 法または CVD と含浸法を組み合わせることで、カーボン骨格内にゼオライト構造を転写できることを示している。¹⁾ このシグナルはスルホン化後には不明瞭になっており、スルホン処理によってマイクロ細孔構造の規則性が低下したと考えられる (Fig. 1(B))。また試料は 800 m² g⁻¹ 以上の高い表面積を有しており (Table 1)、カーボン前駆体に転写されたゼオライトの細孔構造がスルホン化後も保持されていると考えられる。これらの触媒とセルロース由来のバルク型カーボン固体酸 (CSA) を用いてベックマン転位の触媒活性を評価した。CSA は本反応に対して低活性であるが、マイクロポーラスカーボンにおける収率は 26%

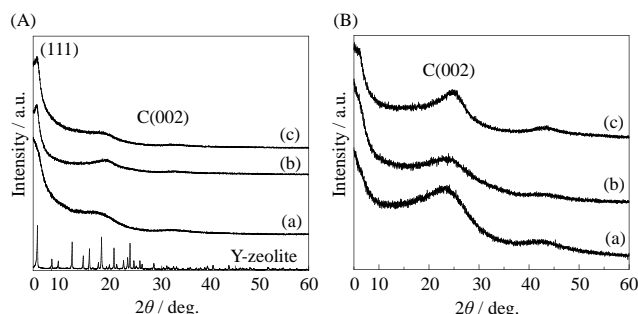


Fig 1. XRD patterns of microporous carbons before (A) and (B) after sulfonation. (a) Imp-700, (b) CVD-800 and (c) Imp-CVD-700

Table 1. Physicochemical properties and catalytic activities of microporous carbons and CSA catalysts.

	S_{BET} / m ² g ⁻¹	Acid amount / mmol g ⁻¹	ϵ -caprolactam yield (%)
Imp-700	890	1.1	18
CVD-800	1050	0.78	6.3
Imp-CVD-700	1140	0.37	26
CSA	<5	1.8	3.3

*Determined by elemental analysis **Yield after 5 h, cyclohexanone oxime 0.3 g, benzonitril 20 ml, cat. 0.1 g, temperature 403 K

となった。バルク型固体酸は疎水性基質を骨格内部に取り込めず反応が外表面の僅かなスルホ基で進行しているため、その触媒活性は低い。一方、マイクロポーラスカーボン固体酸では、大きな表面積とマイクロ孔構造により酸点への基質のアクセスが効率よく起こったため転位反応を効率よく進行させたと考えられる。

参考文献

1) Z. Ma, et al. *Carbon* **2002**, 40, 2367

原 亨和

Fax; 045-924-5381, e-mail; mhara@msl.titech.ac.jp

なかじま きよたか・ふくはら きいち・きたの まさ
あき・はやし しげのぶ・はら みちかず

USY ゼオライトのアンモニウム塩処理による ナノ結晶生成とその触媒作用

(鳥取大)○大山丈太・奥村和*・片田直伸

1. 緒言

近年、主に重質油の分解を目的としてメソポーラスゼオライトや微細なゼオライト結晶を合成し、ゼオライトの外表面積を高める試みが行われている。USY ゼオライトは石油精製で広く使用され、極めて重要なゼオライトである。通常、USY ゼオライトはY ゼオライトを水蒸気処理した後に、試薬で処理をすることで調製される。我々は、この後処理を硝酸アンモニウムなどのアンモニウム塩の水溶液で行うことで強いブレンステッド酸性と高いクラッキング活性が発現することを見出している。今回、この処理を行う過程で廃棄していたろ液から直径約 30 nm の微細な Y ゼオライト粒子を見出した。さらにこの微細な粒子の水蒸気処理によって階層構造が形成され、酸強度および嵩高い分子の分解反応に対する活性が向上することがわかったので報告する。

2. 実験

Na-Y (東ソー製, Si / Al₂ = 5.5) を硝酸アンモニウムを用いて NH₄-Y にイオン交換した。この NH₄-Y の水蒸気処理(823 K, 10 h, 水蒸気濃度 18 %)によって H-USY を得た。H-USY を 0.1 M の硝酸アンモニウム水溶液中、353 K, 4 h 攪拌し 0.1 M-USY を得た。その後、ろ過し、ろ紙(ADVANTEC, 5C)を通過した微粒子をろ液を遠心分離により回収し、**A** を得た。**A** を前述の条件で水蒸気処理し、0.5 M の硝酸アンモニウム水溶液で 353 K, 4 h 処理後、遠心分離により回収したものを **B** とした。これらの試料の酸性質を NH₃ IRMS-TPD 法で測定し、また 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンのクラッキング反応をパルス法で行った。

3. 結果と考察

走査型電子顕微鏡(SEM)像から、**A** は平均粒子径約 30 nm の微細な Y 型ゼオライトであることがわかった。このような粒子が生成したのは、水蒸気処理後に硝酸アンモニウム中のアンモニウムカチオンが構造指向剤(SDA)として働き、微細なゼオライトが合成されたためと考えられる。**B** は SEM 像(Fig. 1)から平均粒子径約 21 nm の微粒子が集合して 300 nm ほどのサイズの塊を作り、これがさらに集合して 10 μm ほどの大きな粒子をなし、階層構造を形成していた。Fig. 2 に各反応温度における 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンの転化率を示す。市販の USY ゼオライト(○, △)に比べ、**A** (▲)は高活性を示し、**B** (●)はさらに高い活性を示した。これは、粒子径が小さくなることで、外表面積が増加したためと考えられる。

また、NH₃ IRMS-TPD 法から **A**, **B** には強ブレンステッド酸点が発現しており、酸強度を示すアンモニア吸着熱はそれぞれ 144 kJ mol⁻¹, 153 kJ mol⁻¹ であった。微粒子による階層型構造と強酸点発現により、反応基質が強酸点にアクセスしやすくなりクラッキング活性が向上したものと考えられる。

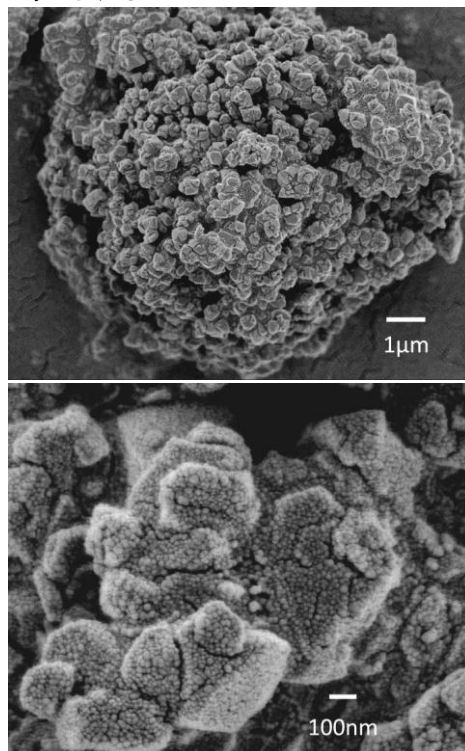


Figure 1. **B** の FE-SEM 像.

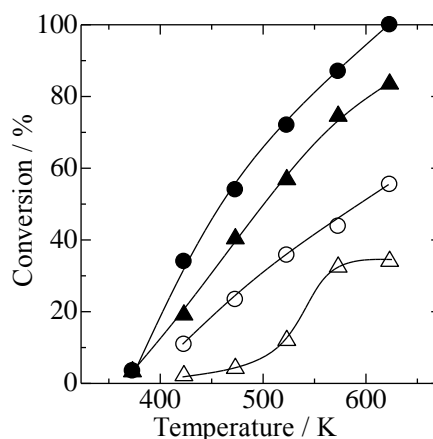


Figure 2. 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンクラッキング転化率 ●**B**, ▲**A**, ○HSZ-350HUA(Si / Al₂ = 10), △HSZ-341NHA(Si / Al₂ = 7)(東ソー製).

*奥村 和 E-mail: okmr@chem.tottori-u.ac.jp

おおやまじょうた・おくむらかず・かただなおのぶ

(東京工業大学, 日本大学) 宗像 元・小山 徹・八嶋建明・

宮地輝光・本倉 健・○馬場俊秀*

はじめに：ガソリンのオクタン価を上げるには、オレフィンと芳香族炭化水素の割合を増大させることが重要である。更に、従来の USY ゼオライトに比べ、炭素析出の少ないゼオライトを開発することによってガソリン収率を向上させることができる。しかし、FCC 反応ではガソリン収率を上げることと、オクタン価を向上させることとは、トレードオフの関係にある。

本研究では、従来の用いられている USY ゼオライト触媒ではなく、あえて従来検討されることがなかったゼオライトを触媒に用いることを試みた。そこで USY に似て非なるゼオライトとして以下の特徴を持つゼオライト触媒を考えた。

(1) USY ゼオライトに比べて、活性劣化が少ない(触媒活性が安定)

(2) USY ゼオライトに比べて、炭素析出量が少ない(触媒寿命が長い)

上記(1)と(2)を実現できる触媒が出現することで、ガソリン収率の向上を目指した以下の利用法が考えられる。

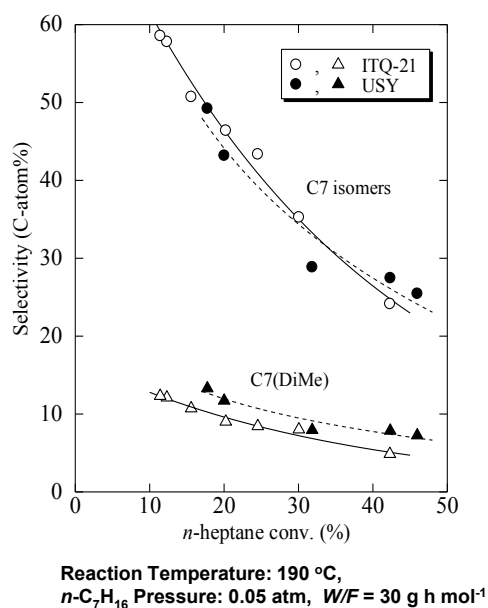
[1] FCC 触媒でのコース析出は反応によるものと、原料油中の残炭に由来するものがある。ここで反応によるコークを低減できれば、再生塔での制約が緩和され、FCC 原料油の重質化が図れるはずである。
[2] 反応によるコークが低減できることは、メタンやエタン等の軽質パラフィンの生成量を低減できる可能性がある。これを実現することで、FCC プロセスでの液収率が向上し、その結果としてガソリン収率の向上が期待できる。

そこで [1] および [2] を期待して、選定したゼオライトは、細孔構造が Y 型ゼオライト(細孔入り口径 7.4Å, 細孔空洞直径 13Å)とほぼ同じ ITQ-21(細孔入り口径 7.4Å, 細孔空洞直径 11.8Å)である。本研究では ITQ-21 の触媒挙動を *n*-ヘプタンの反応を用いて、従来の USY や Y 型ゼオライトの性能と比較することで、ITQ-21 の酸触媒としての特徴を明らかにすることを目的とした。

実験： ITQ-21 を合成するために、構造規定剤として N(16)-Methylsparteinium hydroxide を合成した。同定は ¹H および ¹³C NMR で行なった。これを構造規定剤として Corma らの方法 (Nature, 418, 514 (2002)) に従い、ITQ-21 を水熱合成した。合成した物質が ITQ-21 であることは、粉末 X 線スペクトル測定によって同定した。また、不純物が含まれていないことは、SEM 観察によって確認した。反応は常圧固定床流通系反応装置で行ない、生成物の分析にはガスクロマトグラフを用いた。

結果と考察： ITQ-21、USY と H-Y のプロトンの触媒としての性質を明らかにするため、*n*-ヘプタン転化反応において骨格異性化反応の選択性に及ぼす転化率の影響を調べた。ITQ-21 は、USY や Y 型ゼオライトに比べ、活性低下が少ない。

反応温度 190℃で行なった選択率に及ぼす転化率の影響を図に示した。ヘプタン中の分岐体の割合は、USY と ITQ-21 とでは、USY の方が僅かにジメチル体の割合が多く、モノメチル体の割合は殆ど同じであった。ところが、この両者のゼオライトと H-Y では、骨格異性化反応と分解反応の選択性が大きく異なっていた。即ち、*n*-ヘプタン転化率～16%のとき、骨格異性化選択率は (ITQ-21: 50.5%, USY: 49.9%, H-Y: 37.6%) であり、分解反応選択率は (ITQ-21: 49.5%, USY: 50.1%, H-Y: 62.4%) であった。ここで USY の方が僅かにジメチル体の割合が高く、モノメチル体の割合が殆ど同じのは、ITQ-21 は USY に比べてプロトンの酸強度が、低いためであると思われる。



一方、上記条件下、流通時間 7 時間反応を行なったときの炭素析出量は、ITQ-21: 0.9wt%, USY: 1.29wt%, H-Y: 2.78wt% であった。このことから ITQ-21 は、他のゼオライトに比べて炭素析出量が少ないことが特徴である。

発表では ITQ-21 の ²⁷Al MQMS NMR スペクトル測定による Si-O-Al 結合角度の推定、*n*-ヘプタン転化反応の生成物分布に及ぼす骨格中の Al³⁺ の量 (Al/(Si + Ge) 比の影響) についても述べる。

馬場俊秀: tbaba@chemenv.titech.ac.jp

(むなかたはじめ, こやまとおる, やしまたつあき, みやじあきみつ, もとくらけん, ばばとしひで)

(東工大資源研) ○松永祐一・横井俊之・辰巳敬・野村淳子*

1. 諸言

MWW 型ゼオライトはヘキサメチレンイミン(HMI)またはピペリジン(PI)を構造規定剤とした水熱合成で得られる層状前駆体, MWW(P)を焼成することで得られる.¹⁾ また, MWW(P)の層間にジエトキシジメチルシラン(DEDMS)のような有機シランを挿入することで, 本来10員環であるMWWの層間マイクロ孔が12員環に広がった新規なゼオライトが合成できることが報告されている²⁾. しかしながらこれまでの研究は酸性質の解析が不十分であった. そこで本研究ではMWW型ゼオライトおよび層間拡張型MWW型ゼオライトの酸性質をプローブ法を用いた FT-IR 観察により評価した.

2. 実験

触媒調製: Al 含有 MWW 型ゼオライトの層状前駆体 (Al-MWW(P)) は, ヘキサメチレンイミン(HMI)を SDA に用い既報に従って合成した³⁾. 層間シリル化処理は, 1 M HNO₃ aq. に Al-MWW(P) とシリル化剤としての DEDMS を加え, 100 °C, 24 h 加熱攪拌することで行った. 得られた試料を 550 °C, 10 h 焼成することで層間拡張型 MWW 型ゼオライト(IEZ-Al-MWW)とした.

FT-IR 観察: 30 mg の MWW 型ゼオライトを直径 20 mm のディスクに成型し, 閉鎖循環系に接続された IR セルに設置し, 排気下 673 K で1時間前処理を行った. その後, 種々のプローブ分子を用いて酸性質の評価を行った. IR スペクトルは検出器に MCT を用い, 分解能 4 cm⁻¹, 積算 64 回で測定した.

3. 結果と考察

MWW および IEZ-MWW に-120°Cで CO を吸着させた際の IR スペクトルより, 両者ともルイス酸, ブレンステッド酸に起因するピークが確認された.

しかし, ヘキサメチレンイミンを用いて MWW の外表面を被毒した後, CO 吸着を行うとルイス酸に起因するピークは観測されず, ブレンステッド酸に起

因するピークのみが確認された, このことから MWW は外表面のみにルイス酸が存在していると考えられる.

一方, IEZ-MWW においてヘキサメチレンイミンを用いて外表面を被毒した後, CO 吸着を行うとルイス酸に起因するピークが観測された. しかし, 層間内に入ることができるピバロニトリルを用いて外表面と拡張された層間細孔を被毒した後, CO 吸着を行うとルイス酸に起因するピークが観測されなかった. したがって, IEZ-MWW は外表面と層間にルイス酸を有していると考えられる(Fig. 1). また, ブレンステッド酸は MWW, IEZ-MWW の両者ともにどの位置にも存在していることがわかった. しかし, 低温での CO 吸着において酸点の存在位置および層間拡張処理によるブレンステッド酸の酸強度分布に関する情報を得ることはできなかった.

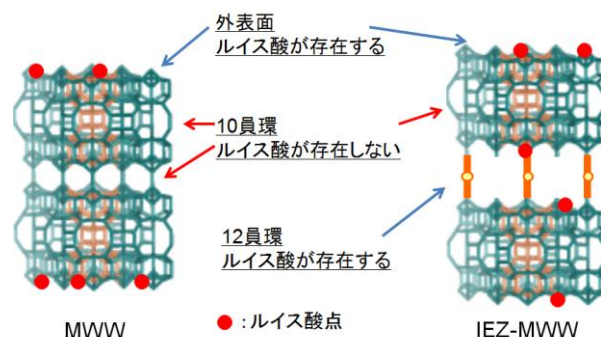


Fig. 1 MWW および IEZ-MWW におけるルイス酸の分布.

参考文献

- 1) M. Rubin and P. Chu, US Patent 4, 954, 325 (1990).
- 2) P. Wu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8187 (2008).
- 3) A. Corma *et al.*, *Zeolite* **15**, 2 (1995).

*野村 淳子 Fax : 045-924-5282

e-mail : jnomura@res.titech.ac.jp

まつなが ゆういち, よこい としゆき, たつみ
たかし, のむら じゅんこ

H-ZSM-5 を用いた炭化水素分解反応に及ぼす酸点位置の影響

(東工大資源研) ○望月大司・横井俊之・難波征太郎・野村淳子・辰巳敬*

1. 緒言

H-ZSM-5 は、10 員環の直線状細孔とジグザグな細孔が互いに交差した 3 次元細孔構造を有する。これらの細孔は直径 0.55 nm 程度であるが、細孔のインターセクションは広い空間となっている。酸点を細孔かインターセクションに選択的に発現させることで、両者の触媒特性は異なることが予想される。本研究では、様々な SDA を用いて H-ZSM-5 を合成し、直鎖、分岐パラフィンの接触分解を行い、H-ZSM-5 の酸点位置分布が反応挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

SDA として水酸化テトラプロピルアンモニウム (TPA)、ジプロピルアミン (DPa)、シクロヘキシルアミン(Cha)、またはヘキサメチレンイミン(Hmi)を用い、NaOH 存在および非存在下で Si/Al=50 程度となるように H-ZSM-5 を合成した。触媒は用いた SDA により表記した。なお、NaOH 存在下の場合 Na を付記した。接触分解は 350–400 °C で常圧流通系反応装置を用いて行った。

3. 結果と考察

ヘキサンおよび 3-メチルペンタン接触分解を行った。ヘキサン接触分解の反応速度は、いずれの触媒においても大きな違いが見られなかった。一方、3-メチルペンタンの場合、用いた SDA および Na イオンの有無により大きく異なった。これはヘキサンに比べて 3-メチルペンタンの二分子反応による分解は、嵩高い遷移状態を経由するため、狭い細孔では立体規制を受けるためである¹。すなわち、インターセクションに存在する酸点の割合が高いほど、立体規制のない場合に一分子反応に比べて容易に進行する二分子反応が、より進行するためである。

反応の初期生成物としての水素、メタン、エタンは一分子反応でのみ生成することから、これらの分子への選択率の総和は一分子反応の寄与を示す指標となる。Figure 1 に 400°C での接触分解における水素、メタン、エタンの選択率の総和と活性化エネルギーとの関係を示す。ヘキサンの接触分解では、選択率および活性化エネルギーには触媒による違いが見られなかったのに対し、3-メチルペンタンでは選択率

と活性化エネルギーに違いが見られ、両者には正の相関があった。すなわち、生成物分布から推定したヘキサンの接触分解における一分子反応と二分子反応の割合は、いずれの触媒においても同程度である。一方、3-メチルペンタンの接触分解では、二分子反応がより進行しているものほど活性化エネルギーが小さい。同様な傾向は 2,3-ジメチルブタンの場合にも認められた。これも H-ZSM-5 細孔内の酸点位置分布が異なるためである。すなわち、反応場の広いインターセクションにある酸点の割合が多いほど遷移状態が嵩高い分岐パラフィンの二分子反応が進行するためである。

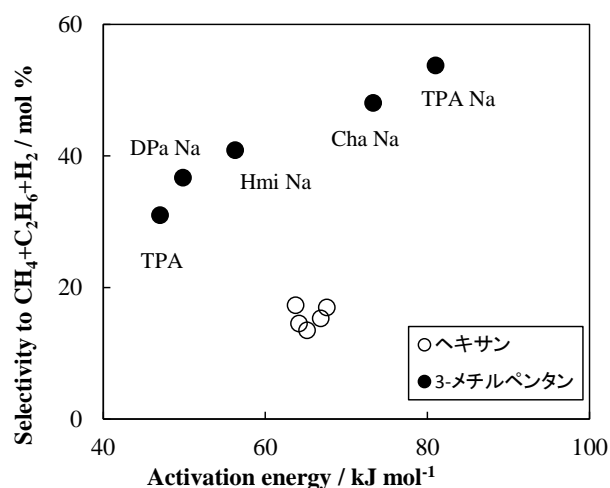


Figure 1 ヘキサン、3-メチルペンタン接触分解の活性化エネルギーと水素、メタン、エタンへの選択率の総和

反応温度：350-400 °C，炭化水素分圧：40 kPa，反応時間：10 分，W/F：1.0 -2.5 g h mol_{total}⁻¹

1) W. O. Haag et al. Faraday Discuss. Chem. Soc. 72 (1981) 317

謝辞

この成果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られた。

*辰巳敬 Fax:045-924-5282

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

もちづきひろし・よこいとしゆき・なんばせいたろう・のむらじゅんこ・たつみたかし

1. 緒言

近年、嵩高い分子に対応可能な超大細孔ゼオライトの合成とその応用に注目を集めている¹⁾。14 員環 1 次元細孔を有している SFH 型ゼオライトは水熱安定性が高く、アルミノシリケートとして合成されることから酸触媒としての応用が可能である²⁾。しかし、SFH 型ゼオライトの構造特性と酸触媒特性についての研究は詳しく行われていない。そこで、本研究では、ポスト合成法ならびに直接合成法により Al 含有 SFH 型ゼオライトを合成し、構造特性ならびに酸触媒特性を評価した。

2. 実験

ポスト合成法では、まず既報³⁾に従い、SFH 型ボロシリケート[B]-SSZ-53 を調製した。その後、焼成した[B]-SSZ-53 を $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液で 95°C、12 時間処理を行い触媒を得た ([Al,B]-SSZ-53-P)。直接合成法では、Al 及び B 含有 SFH 型ゼオライト ([Al,B]-SSZ-53-D) および Al 含有 SFH 型ゼオライト ([Al]-SSZ-53-D) の両方を合成した。調製した触媒は XRD、SEM、 N_2 吸着、ICP、 NH_3 -TPD、高分解能 ^{27}Al MAS NMR 等によりキャラクタリゼーションを行った。無水酢酸 (Ac_2O) による 2-メトキシナフタレン (2-MN) のアシル化反応を用い、酸触媒特性を評価した。

3. 結果及び考察

直接合成法及びポスト合成法で調製したサンプルはいずれも純相の SFH 型ゼオライトに起因する XRD パターンを示した。SEM 像より、[Al,B]-SSZ-53-P と [Al,B]-SSZ-53-D は均一な棒状粒子を有していたが、[Al]-SSZ-53-D では棒状以外に非定形な粒子も観察され、不純相が存在することがわかった。 N_2 吸着測定より、[Al,B]-SSZ-53-P と [Al,B]-SSZ-53-D はほぼ同程度の細孔特性を有しているが、[Al]-SSZ-53-D は比表面積、細孔容積とも低い値であった。これは不純相の影響だと思われる。ICP と NH_3 -TPD 測定結果より、直接合成法では導入した Al 量に対応する酸点が存在しているのに対し、ポスト合成法では導入した Al の約半分しか

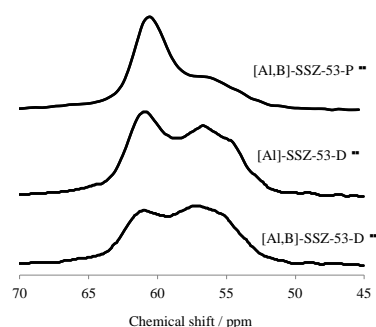


Fig 1. High-resolution ^{27}Al -MAS-NMR spectra

酸点として機能していないことがわかった (Table 1)。高分解能 ^{27}Al MAS NMR 測定 (Fig 1) より、すべてのサンプルは 55~65 ppm に 3 種類のピークが観測され、骨格内 4 配位の Al 種は少なくとも 3 種類が存在していると考えられる。ポスト合成法では 61ppm 付近のピークがメインであった。一方、直接合成法では、高磁場側の 55、57 ppm のピークの割合がポスト合成法よりも高くなっている。調製法が異なると、骨格内での Al の存在状態 (存在する T サイト) が異なっていると考えられる。

2-メトキシナフタレン (2-MN) のアシル化反応の結果を Table 1 に示す。いずれの触媒でも嵩高い 1-アセチル-2-メトキシナフタレン (1,2-AMN) が主に生成し、2-アセチル-6-メトキシナフタレン (2,6-AMN) はほとんど生成しなかった。[Al,B]-SSZ-53-D は [Al,B]-SSZ-53-P より約 1.5 倍高い TON を示した。[B]-SSZ-53 だけでは反応が進行しないことを確認している。よって、TON が高くなったのは、Al の存在状態、すなわち、活性点の性質の違いに由来するものであり、高磁場側のピークに帰属される Al 種がこの反応により有効な活性点だと考えられる。[Al]-SSZ-53-D が低い TON を示したのは不純相の存在によると考えている。

- 1) Mark E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1745.
- 2) Y. Sugi, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2010**, 53, 263.
- 3) A. Burton, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5737.

*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

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

りゅうみん・よこいとしゆき・のむらじゅんこ・たつみたかし

Table 1. The results of the acylation of 2-methoxynaphthalene (2-MN) with acetic anhydride

Cat.	Si/Al ^{*1}	Si/B ^{*1}	Acid amount ^{*2} (mmol/g)	Conversion (%)		Yield (%)		TON
				Ac_2O	2-MN	1,2-AMN	2,6-AMN	
[Al,B]-SSZ-53-D	190	38	0.068	61	49	45	<1	135
[Al]-SSZ-53-D	154	1401	0.075	32	21	17	0	45
[Al,B]-SSZ-53-P	125	185	0.076	50	37	32	<1	87

* 1 estimated by ICP, *2 estimated by NH_3 -TPD

Reaction conditions : 2-MN, 2 mmol; Acetic anhydride, 1 mmol; *o*-Dichlorobenzene, 2 ml; Time, 10 min; Temperature, 120°C.

^1H MAS NMR からみた高温におけるゼオライトの水酸基の性質と酸触媒特性

(東京工業大学, 日本大学) 宗像 元・小山 徹・八嶋建明・

宮地輝光・本倉 健・○馬場俊秀*

はじめに: 発表者はこれまで 200°C までの温度可変 ^1H MAS NMR 測定によって, H-ZSM-5 やモルデナイトの酸性 O-H 基のプロトンが, 骨格中の酸素イオン上をホッピングする現象を明らかにしている。即ち, ゼオライトの酸性プロトンは, 温度が高くなると動き回る。以前の研究では最高の測定温度が 200°C と限られており, その温度範囲では酸性プロトンのケミカルシフトの温度依存性には殆ど観測されなかった。本研究では測定温度範囲を 400°C まで上げることに, そのケミカルシフトに及ぼす測定温度の影響を調べた。

これまでの報告によると, 各種のゼオライトの室温におけるプロトンケミカルシフトの値と IR スペクトル測定による O-H 基の伸縮振動の吸収端数には直線関係が観測された。即ち, O-H 基の吸収端数が小さくなると, プロトンのケミカルシフトは大きくなる。このことは O-H 基の結合エネルギーが小さくなる程, プロトンの電子密度が小さくなることを示唆している。

本研究では骨格中に Al^{3+} が存在する H-[Al]-ZSM-5, 骨格中に B^{3+} が存在する H-[B]-ZSM-5, H-Y, H-モルデナイト, シリカライトの温度可変 ^1H MAS NMR 測定を行ない, プロトンケミカルシフトに及ぼす温度の影響を調べることによって, プロトンの性質に及ぼす温度の影響を明らかにする。

実験: NMR 測定を行なう際に, 測定試料を空気等に触れさせることなく測定するために, 試料をガラスアンブル中に封管した測定試料を調製した。まず NH_4^+ -交換ゼオライトおよびシリカライトを, まず 540°C で焼成した。この操作によって NH_4^+ -交換ゼオライトから H^+ -交換ゼオライトを調製する。

その後, 直ちに 450°C で 3 時間排気した。このとき到達真空度は 10^{-5} torr であった。NMR 測定用の試料管は試料調製用の石英管に直結されているので, 排気処理をした後, 試料が空気に触れることなく測定用試料管に移すことができる。試料が入った測定用試料管の部分を液体窒素で冷却しながら, その上部をガスバーナーによって封管した。

ガラスアンブルに封管した試料を NMR 測定用プローブにセットして, ^1H MAS NMR スペクトル測定を行なった。測定は 25°C から段階的に温度を上げながら行なった。このとき各温度で試料を測定するために, プローブの温度が所定温度に到達してから, 30 分間後にスペクトル測定を行なった。

結果と考察: H-[Al]-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=19.5$) を 25°C から 400°C まで測定温度を段階的に上げて測定を行なうと, 酸性 O-H 基のプロトンのケミカルシフトは 4.1p

pm から 4.7ppm へと増大した。一方, H-[B]-ZSM-5 では 2.2ppm から 2.6ppm , H-モルデナイトでは 4.0p pm から 4.6ppm , H^+ 交換率 8 % の H-Y (スパーケージの酸性 O-H 基に起因するプロトン) では, 3.9ppm から 4.3ppm に増大した。このようにいずれのゼオライトにおいてもプロトンのケミカルシフトの値は温度が高くなる程, 大きな値を示した。こうした結果は, プロトンの性質は温度に依存し, 温度が高くなる程, O-H 基のプロトンの電子密度が小さくなることを示している。即ち温度が高い程, プロトンの遮蔽定数が小さくなることで, より H^+ として作用できる。

従来の研究において H-[Al]-ZSM-5 の酸強度が, H-[B]-ZSM-5 のそれに比べて強いことはよく知られている。従って酸強度が強い程, プロトンのケミカルシフトの温度依存性は大きいことになる。ところが酸強度が大きいと考えられているゼオライト程, プロトンがホッピングするときの活性化エネルギーは小さい。この結果に基づく酸強度が強いプロトン程, 酸強度の温度依存性は小さいと予想される。しかし, プロトンのケミカルシフトの温度依存性は, この予想と逆の結果を示している。

非酸性である表面シラノールのケミカルシフトは, 室温で 1.9ppm 付近に観測される。一方, シリカライトの ^1H MAS NMR スペクトルを測定すると, ネストシラノールに帰因するピークのケミカルシフトは 2.2ppm に観測された。従って, ^1H MAS NMR スペクトルでは, 両者を区別できる。一方, 赤外分光法ではシリカライトの表面シラノールとネストシラノールの区別ができない。

室温から 400°C まで測定温度を高くすると, ネストシラノールのケミカルシフトは 2.2ppm から 2.5ppm へと増大した。これに対して非酸性の表面シラノールのケミカルシフトは, 1.9ppm から 2.1ppm に増大した。両者のケミカルシフトおよびその温度依存性が異なるという実験結果は, それぞれのプロトンの性質が異なっていることを示している。この違いはエタノールの脱水反応や 1-ヘキセン転化反応における二重結合および骨格異性化生成物分布の違いにも観測された。

こうした結果は, シクロヘキサンノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを生成するベックマン転移反応の活性点が, ネストシラノールであるとする従来の実験結果を支持している。

馬場俊秀: tbaba@chemenv.titech.ac.jp

(むなかたはじめ, こやまとおる, やしまたつあき, みやじあきみつ, もとくらけん, ばばとしひで)

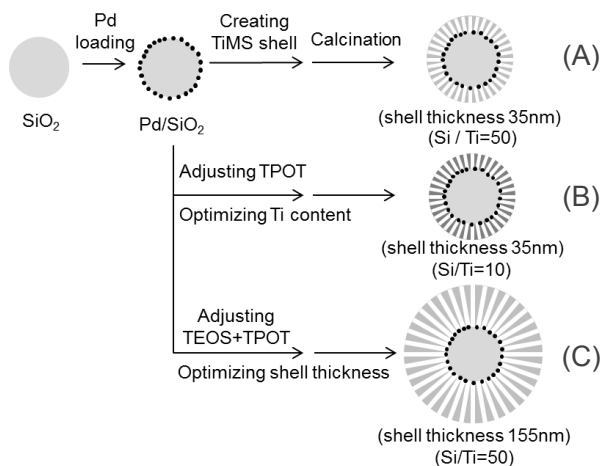
(阪大院工) ○王生翔平・岡田周祐・亀川孝・森浩亮・山下弘巳*

1. 緒言

二つ以上の反応ステップを一つの反応容器内で一度に行う **one-pot** 反応は、中間生成物の単離・精製の工程を省略できることなどから省エネルギーな反応プロセスとして注目されている。過酸化水素を中間生成物とし、これを酸化剤として利用する **one-pot** 酸化反応において、我々は過酸化水素生成触媒である Pd 触媒と酸化反応触媒である Ti 触媒を組み合わせた、Pd/SiO₂@Ti 含有メソポーラスシリカ(Pd/SiO₂@TiMS) コアシェル型触媒を新たに作製し、メソポーラス細孔内で各反応を逐次的に行うことで、**one-pot** 酸化反応活性が向上することを見出している¹⁾。本研究では、Pd/SiO₂@TiMS における TiMS 中の Ti 含有量、または TiMS シェルの厚みを制御することで **one-pot** 酸化反応の高効率化について検討した。

2. 実験

Pd/SiO₂@TiMS の作製手順を Scheme 1 に示す。シリカ粒子に Pd 粒子を担持後、Ti 含有メソポーラスシリカシェルを形成し、焼成により構造規制剤を除去することで Pd/SiO₂@TiMS を作製した。シェル形成時に Ti 源である TPOT を調整することで Ti 含有量、シェル前駆体量を調整することでシェルの厚みをそれぞれ制御した。作製したそれぞれの触媒について構造評価を行い、チオアニソールの **one-pot** 酸化反応にて触媒活性を評価した。

Scheme 1. Synthesis procedure of Pd/SiO₂@TiMS.

3. 結果と考察

TEM 観察により Pd ナノ粒子が Ti 含有メソポーラスシリカシェルの内側に存在していること及び TiMS シェルの厚みが制御されていることを確認した。また、Ti 含有量は ICP 元素分析により定量し、Ti の配位状態については XAFS 測定により評価した。各触媒について Pd 使用量を同量とし、チオアニソールの **one-pot** 酸化反応における評価を行った。結果を Fig. 1 に示す。Ti 含有量やシェルの厚みを増やし、Ti サイトの量を増加させることで **one-pot** 酸化反応活性が大きく向上することがわかった。また、Ti 含有量を増やすよりもシェル厚みを厚くする方がより高活性となることが示された²⁾。

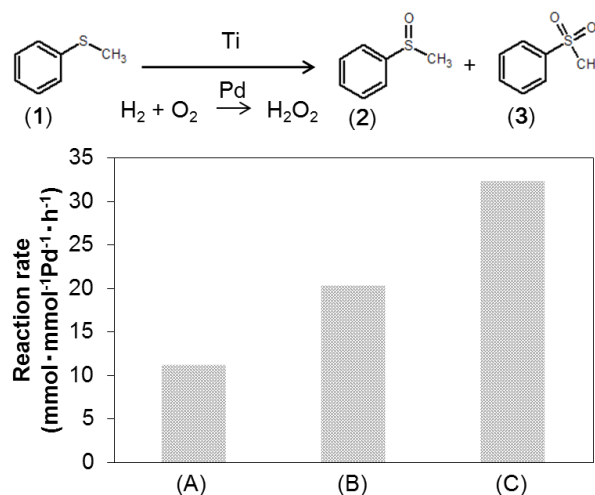


Fig. 1. Catalytic activity of Pd/SiO₂@TiMS for one-pot oxidation of thioanisole (catalysts : (A) Pd/SiO₂@TiMS (Si/Ti=50, shell thickness 35nm), (B) Pd/SiO₂@TiMS (Si/Ti=10, shell thickness 35nm), (C) Pd/SiO₂@TiMS (Si/Ti=50, shell thickness 155nm)).

1) S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **17**, 9047 (2011)

2) S. Okada, S. Ikurumi, K. Mori, T. Kamegawa, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14360 (2012)

代表者: 山下 弘巳 (yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp)

王生 翔平 (いくるみ しょうへい), 岡田 周祐 (おかだ しゅうすけ), 亀川 孝 (かめがわ たかし), 森 浩亮 (もり こうすけ), 山下 弘巳 (やました ひろみ)

(大阪大院工) ○河嶋将慈・森 浩亮・山下弘巳*

1. 緒言

近年、可視光応答性光触媒の開発が切望されている。その中で金属錯体の利用が行われているが、高価であり、再利用が困難、化学的に不安定などの問題点がある。これらの改善策として、無機担体に固定化する研究が盛んに行われている¹⁾。

無機担体の一つであるゼオライトは規則的な細孔構造や高表面積を有することから、マイクロ分子環境場を提供する分子反応容器としての役割を發揮する(Fig. 1)。電荷の補償をするためにゼオライト中にカチオンが存在し、その交換カチオン種を選択することで、細孔内の空間体積や静電場といった分子環境場が任意に制御可能である。

我々は、以前[Fe(bpy)₃]²⁺錯体(bpy: 2,2'-bipyridine)を ship-in-a-bottle 法によりアルカリ金属カチオン交換 Y-ゼオライトの細孔内に固定化した新規な光触媒を開発した²⁾。種々の評価及び光触媒反応の結果、カチオン種によって異なる光吸収、光触媒特性を発現した。

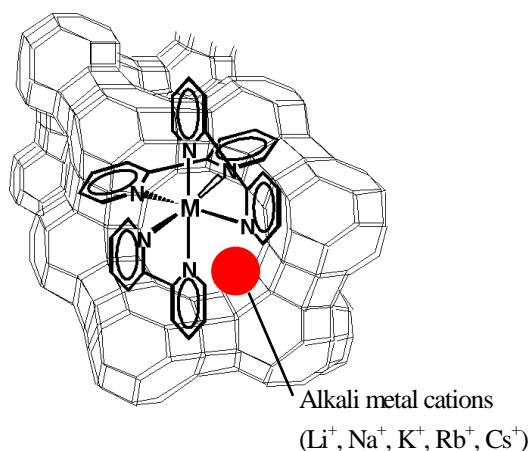


Fig. 1. Metal complex encapsulated within zeolite (M=Fe and Ru).

本研究では、光増感剤として知られる[Ru(bpy)₃]²⁺錯体の導入を試みた。各種評価から、カチオン種が触媒特性へ与える影響について調査を行った。本光触媒は可視光照射下、クリーンな酸化剤として分子状酸素を用いたスチレン類の酸化反応に対して触媒活性を示し、Li, Na といった小さなカチオンに交換したゼオライトに導入した系において高い触媒活性が得られた³⁾。

2. 実験

各種アルカリ金属カチオン交換 Y ゼオライト

MY(M=Li, Na, K, Rb, Cs)を Ru(NH₃)₆Cl₃ 水溶液に加えて攪拌を行い、ろ過・洗浄により Ru/MY を得た。さらに配位子 bpy を加え、還流・乾燥することで[Ru(bpy)₃]²⁺ 錯体内包ゼオライト(Ru(bpy)₃²⁺@MY)光触媒を調製した。

調製した光触媒の評価は、ICP 元素分析、BET、XRD、IR、Ru K-edge XAFS、UV-vis、PL 測定により行った。光触媒反応は、石英ガラス製反応器に所定量の触媒、溶媒、基質を入れ、酸素バブリング後、Xe ランプによる可視光照射下(λ> 430 nm)にて行った。

3. 結果と考察

元素分析と BET、XRD 測定の結果より、[Ru(bpy)₃]²⁺ 錯体がゼオライト細孔内に内包されていることが分かった。FT-IR と FT-EXAFS、UV-vis 測定より[Ru(bpy)₃]²⁺ 錯体は細孔内では均一系と異なる歪んだ構造で存在していることを確認した。特に FT-EXAFS スペクトルより、大きなカチオン種ほど Ru-N 距離が短くなっている結果が得られた。これらはゼオライトにより空間的制限を受けているからだと考えられる。PL 測定では、発光強度が Na⁺>Li⁺>K⁺>Cs⁺>Rb⁺となり、小さなカチオン種ほど発光強度が強い傾向が見られた。また、Stern-Volmer プロットにより小さなカチオン種ほど酸素との相互作用が強いことが分かった。

可視光照射下、O₂ を酸化剤として用いたスチレンおよび α-メチルスチレンの酸化反応から主生成物として、アルデヒドとエポキシ化合物およびケトンを得た。均一系と不均一系では異なる生成物選択性を示すことが分かった。TON に関しては、発光強度が大きいほど、また酸素との相互作用が強いほど、光触媒活性が高い傾向が見られた。これらから、光触媒活性は発光強度に依存していると推察される。また、捕捉剤の実験から活性酸素種は活性酸素(O₂^{*})であることが分かった。

4. 参考文献

- 1) K. Mori, K. Watanabe, M. Kawashima, M. Che, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 115, 1044 (2011)
- 2) K. Mori, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 112, 2593 (2008)
- 3) K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 112, 19449 (2008)

*山下弘巳 E-mail : yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

かわしままさよし・もりこうすけ・やましたひろみ

層状ケイ酸塩マガディライトから調製したフェノール吸着剤存在下でのTiO₂によるベンゼン/フェノール転換

(広大院工) ○鳥居誠人・井出裕介
・定金正洋・佐野庸治

1. 緒言

太陽光エネルギーを利用した不均一系光触媒による基礎化学品の生産への期待は年々高まっている。TiO₂は資源として豊富で安価なため理想的な材料ではあるが、酸化力が強すぎるので目的の部分酸化生成物が容易に逐次酸化されるため有機合成には応用し難い。そのため非TiO₂系新規触媒の合成が勢力的に研究されているが、有害・希少元素を含む触媒を用いてさえも高効率、高選択率が得られた報告例はほとんどない。最近我々は反応環境を制御することで、TiO₂系材料でも効率的、選択的な光触媒反応が実現することを見出してきた¹⁻⁶。例えば、工業的に最も重要な反応の1つであるベンゼンの直接酸化を、市販のTiO₂粒子(P25)表面に金微粒子をごく少量析出させただけの触媒を用い、反応容器に二酸化炭素を充填して行ったところ、空気中での反応に比べてフェノール収率と選択率が著しく向上した²。今回、フェノールを選択的に吸着する吸着剤を反応系中に共存させ太陽光照射下、TiO₂単体によるベンゼンの直接酸化を行い、反応後、吸着剤をエタノール水溶液で洗浄することでフェノールを選択的かつ効率的に回収することに成功したので報告する (Fig. 1)。

2. 実験

吸着剤には層状ケイ酸塩の一種マガディライト (Na₂Si₁₄O₂₉, Na-mag と略) と、層間 Na⁺を H⁺で交換したプロトン型マガディライト (H₂Si₁₄O₂₉, H-mag と略)を用いた。ベンゼンの酸化は、O₂バブリングしたベンゼン/水溶液 (154 μmol, 20 mL) に造粒した TiO₂ (60 mg, 2 mm 程度) と吸着剤 (60 mg) を加え、混合液を振盪しながら擬似太陽光を照射する事で行った (24 h)。反応後の上澄み液中の生成物、及び回収した吸着剤をエタノール/水 (1:1) 混合溶液 (100 ml) で洗浄した洗浄液中の生成物を HPLC によって定量した。

3. 結果と考察

Table 1 にベンゼン酸化結果をまとめて示す。TiO₂だけで反応を行った場合、上澄み液中にフェノールが検出され、選択率はベンゼン転化率 80%を超えるにも関わらず 20%程度であり、生成したフェノールが逐次酸化されたことが分かった。Na-mag を加えても同様の結果しか得られなかった。しかしながら、H-mag を加えた場合、ベンゼン転化率が 80%にも関わらず上澄み液中にフェノールがほとんど見られず、吸着剤から多量のフェノールが溶出した。これは H-mag が逐次酸化される前にフェノールを選択的かつ迅速に触媒中心からトラップ、隔離したためであると考えた (Fig.1)。注目すべきことに H-mag

にはフェノールのみが吸着しており、フェノールを収率 80%、選択率 100%で回収することに成功した。

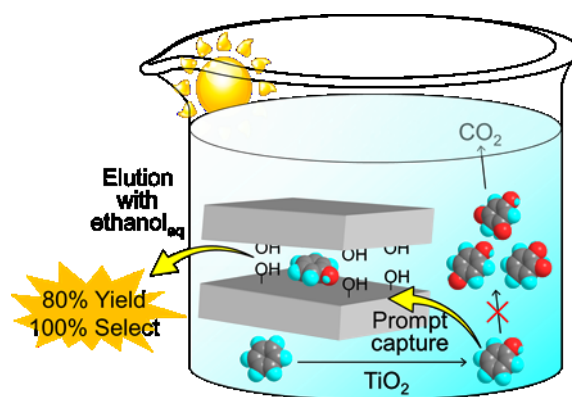


Fig.1 Scheme of photocatalytic benzene oxidation in the presence of a phenol-philic adsorbent.

Table 1 Results of photocatalytic benzene oxidation in the absence and the presence of adsorbents.

Adsorbent	In supernatant of photocatalysis			In elute	
	Phenol formed /μmol	Phenol select. /% ^a	Benzene conv. /% ^b	Phenol recovered /μmol	Phenol select. /% ^c
-	29.9	23.4	83.1	-	-
H-mag	0.3	0.2	76.2	110.3	100
Na-mag	26.6	22.7	76.1	23.0	100

^[a] [formed phenol]/[reacted benzene]

^[b] [reacted benzene]/[added benzene]

^[c] [Based on HPLC results]

1. Y. Ide, M. Matsuoka and M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16762.
2. Y. Ide, N. Nakamura, H. Hattori, R. Ogino, M. Ogawa, M. Sadakane and T. Sano, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11531.
3. Y. Ide, H. Hattori, S. Ogo, M. Sadakane and T. Sano, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 1264.
4. Y. Ide, N. Kagawa, M. Sadakane and T. Sano, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5521.
5. H. Hattori, Y. Ide, S. Ogo, K. Inumaru, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 1910.
6. Y. Ide, R. Ogino, M. Sadakane and T. Sano, *ChemCatChem*, in press

*井出裕介

E-mail: yusuke-ide@hiroshima-u.ac.jp

とりいまさ・いでゆうすけ・さだかねまさひろ・さのつねじ

(早大先進理工^A・早大理工総研^B) 松方正彦^{*A,B}・○石井真理子^A・岩渕良祐^A

1. 緒言

フェノールの水酸化により得られる二価フェノールであるカテコール(CAT)およびハイドロキノン(HQ)は、いずれも工業的に重要な化学原料である。しかし近年のデジタルカメラの普及により、ハイドロキノンは、その主な用途である写真現像薬としての需要が減少しつつある。そこで本研究ではカテコールへの選択性の向上を目指し、CVD 処理により Ti を導入した Ti-MFI を調製し、その触媒特性について検討を行った。

2. 実験

2.1 触媒調製：2通りの方法で TS-1 を調製した。ゲル組成 SiO₂ : 0.1 TBOT : 0.44 TPAOH : 13 H₂O の合成ゲルから、直接水熱合成により TS-1 を合成した。その後 510℃で 10 h 焼成した後、硫酸にて酸処理を行った。

また、ゲル組成 SiO₂ : 0.40 H₃BO₃ : 0.60 NaOH : 0.60 TPABr : 73 H₂O の合成ゲルから B-MFI を合成し、これを塩酸で処理することで脱ホウ素を行った。生成したネストシラノールに、TiCl₄ を Ti 源とした CVD 処理により 400℃にて Ti を導入し、TS-1 (以下 Ti-MFI) を調製した。

2.2 活性試験：フェノール 53.1 mmol を溶媒 2.0 mL に溶かした後、触媒 50 mg、H₂O₂(30 wt%) 17.7 mmol を加え 60℃の振とう器中で 0.5~4 h 加熱攪拌した。溶媒には水・メタノール・アセトンを用いた。反応後の溶液は内標準物質として 4-フルオロフェノールを加えた後希釈し、HPLC にて分析した。

3. 結果と考察

ICP を用いた化学分析により Si/Ti 比を求めたところ、TS-1 は 32.0、Ti-MFI は 24.1 であった。

反応結果を Table 1 に示す。いずれの触媒調製法で

もアセトン溶媒が最もカテコール選択的となった。アセトンのような非プロトン性溶媒を用いた場合、反応の中間体であるチタンパーオキサイドとフェノールの水酸基が結合しやすく、カテコール生成に適した遷移状態を取りやすいものと推察した。また同じ非プロトン性溶媒でも、ケトン類以外では反応が進行しないことから、ケトン類が助触媒的な働きをしているのかもしれない。

CVD 処理により様々なゼオライトに Ti を導入し反応を行ったところ、Ti-beta、Ti-MOR、Ti-USY、Ti-FER、Ti-MWW はいずれも低活性で、MFI の骨格が反応には最適であった。

いずれの溶媒においても、CVD 処理により調製した Ti-MFI は、直接合成した TS-1 よりも高いカテコール選択性を示した。カテコールの生成に向かう遷移状態はハイドロキノンのそれよりも嵩高く、ゼオライトの外表面近傍でより選択的に生成する、という報告がある¹⁾。本研究でも、Ti 源として用いた TiCl₄ の分子径が MFI 細孔よりも大きいために拡散制約を受け、直接合成 TS-1 と比べより多くの Ti が触媒表面近傍に存在したため、カテコール選択性が高くなったものと推察した。XPS 測定より得られた外表面近傍の Si/Ti 比は、TS-1 では 29.9 であるのに対し、Ti-MFI では 19.8 と、CVD 処理サンプルは直接合成サンプルよりも外表面における Ti 濃度が高かった。

4. 結論

CVD 処理により調製した Ti-MFI は、直接合成した TS-1 よりも高いカテコール選択性を示した。

1) U. Wilkenhöner *et al.*, *J. Catal.*, **203** (2001) 201-212.

*松方正彦 (E-mail: mmatsu@waseda.jp)

○いしいまりこ・いわぶちりょうすけ
まつかたまさひこ

Table 1 Phenol hydroxylation with H₂O₂ in various solvents over TS-1 and Ti-MFI^a

catalyst	solvent	Si/Ti / -	PhOHconv.	Yield / %			o-/p- / -	H ₂ O ₂	
			/ %	CAT	HQ	PBQ		conv. / %	eff. / %
TS-1	DMK	32.0	9.51	4.91	2.85	1.42	1.15	86.8	31.8
Ti-MFI		24.1	12.3	7.36	1.17	3.18	1.69	81.0	44.2
TS-1	H ₂ O	32.0	19.7	6.01	9.74	1.30	0.54	93.3	52.9
Ti-MFI		24.1	18.5	5.23	5.45	2.02	0.70	100	42.0
TS-1	MeOH	32.0	13.9	4.53	7.88	1.42	0.49	86.8	45.8
Ti-MFI		24.1	7.96	3.98	0.45	2.79	1.23	100	29.9

a. after 4 h reaction

b. catechol/(hydroquinone+p-benzoquinone)

c. (catechol+hydroquinone+p-benzoquinone)/H₂O₂ added

1.緒言 エチレン、プロピレンなどの低級オレフィン、石油化学産業の基礎化学物質として重要であり、特にプロピレンの需要が急増している。現在、これらの低級オレフィンはナフサの熱分解によって主に生産されているが、ナフサの熱分解はエネルギー多消費型プロセスであり、省エネルギー化が課題となっている。その代替プロセスとしてゼオライト触媒を用いたナフサ接触分解が注目されている。本研究では、ナフサ接触分解のモデル反応としてゼオライト触媒による *n*-ヘキサンの接触分解を行い、MFI 型ゼオライトの結晶サイズと Si/Al 比が *n*-ヘキサン接触分解の律速段階に及ぼす影響について検討した。

2.実験 触媒には、Si/Al 比の異なる結晶サイズ 290nm 以下の MFI 型ゼオライトナノクリスタル (Si/Al=110, 150, 320), 及び結晶サイズ 2.4 μ m の MFI 型ゼオライトマクロクリスタル (Si/Al=290) を使用した。ナノクリスタル合成の一部はエマルジョン法¹⁾により調製した。*n*-ヘキサンの接触分解反応は固定層型流通式反応器を使用し、反応温度 550-650 [°C], W/F = 2.6-5.2 [kg-cat \cdot s/mol], 窒素気流中の常圧条件下で行った。また、*n*-ヘキサン転化率、生成物選択率はオンラインの GC によって分析した。

3.結果と考察 微分条件での解析の結果、熱分解、接触分解ともに反応速度は *n*-ヘキサン濃度の一次に比例することが明らかになった。各反応温度における反応速度定数を Table 1 に示す。熱分解反応と比較し、接触分解 (H-MFI, Si/Al=320) の反応速度定数は反応温度 650°C にて約 25 倍大きく、反応温度の低下とともに両速度定数の差は大きくなった。さらに、活性化エネルギーは熱分解反応 (213kJ/mol) と比較し、接触分解反応では 128kJ/mol と大幅に小さな値となった。これより、*n*-ヘキサン接触分解反応は 650°C 以下で有利であると考えられる。

次に、MFI 型ゼオライトの結晶サイズと Si/Al 比が *n*-ヘキサン接触分解の律速段階に及ぼす影響について検討した。使用したゼオライトの組成比 [Al]/([Si]+[Al]) と速度定数の関係を Fig.1 に示す。今回使用した Si/Al 比の範囲において、速度定数 k_{in} と [Al]/([Si]+[Al]) の間には比例関係

$$k_{in} = a \times [Al]/([Si] + [Al]) \quad (1)$$

が確認された。式(1)を Thiele 数 $\phi = L\sqrt{(k_{in} \times \rho)/D_{eff}}$ へ代入すると式(2)が導かれる。

$$L = \phi \sqrt{D_{eff}([Si]/[Al] + 1)/(a\rho)} \quad (2)$$

(2)式に $\phi = 0.1$ を代入すれば任意の Si/Al 比の MFI 型ゼオライトに対して、反応律速を満たす結晶サイズ L が分かり、 $\phi = 5$ を代入すると拡散律速となる結晶サイズ L が分かる (Fig.2)。Fig.2 より、90nm の MFI 型ゼオライトは反応温度が 600°C 以下では、反応律速で反応が進行してい

ることが分かった。一方、結晶サイズ 290nm 以上の MFI 型ゼオライトでは、反応温度が 550°C 以上になると拡散の影響のある遷移領域で反応が進行していることが明らかとなった。また、Fig.2 を用いることで、任意の MFI 型ゼオライトにおける Si/Al 比と結晶サイズから *n*-ヘキサン接触分解における律速段階を予測することが可能となった。

本成果は、NEDO の委託業務「触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発プロジェクト」(H21~H25年)により得られたものです。

Table1 各反応温度における反応速度定数

	反応速度定数 $k_{ap} \times 10^{-2} [s^{-1}]$			活性化エネルギー $E [kJ/mol]$
	650°C	600°C	550°C	
熱分解	14.3	2.93	0.320	213
接触分解 H-MFI (Si/Al=320)	366	138	48.0	128

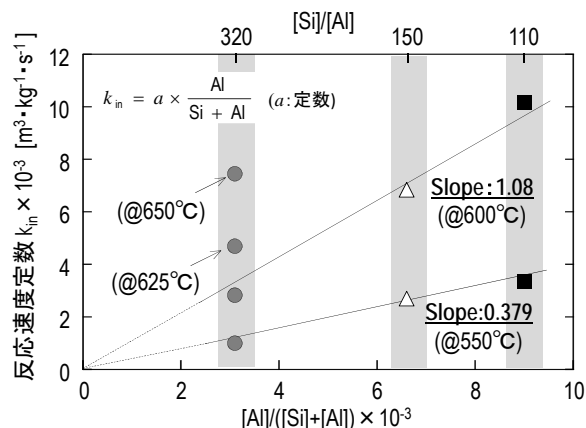


Fig.1 反応速度定数と組成比 [Al]/([Si]+[Al]) の関係

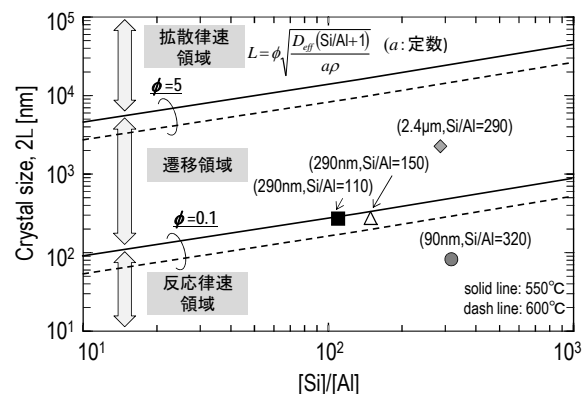


Fig.2 ゼオライト結晶サイズと [Si]/[Al] の関係

1) T.Tago, et.al., J.Nanosci. Nanotechnol., 9, 612 (2009)

*多湖輝興 Fax: 011-706-6552, E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

おかむらたや・こんのひろき・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

(岐大工^A・岐大院工^B・横国大院工^C・岐阜大生命セ^D)○河村亮宏^A・玉川博康^B・草次俊介^A・稲垣怜史^C・窪田好浩^C・宮本学^A・上宮成之^A・近江靖則^{D*}

1. 緒言

ゼオライトの物理化学的性質は、骨格構造中の金属種および濃度に依存しており、吸着能、イオン交換能、触媒能に大きな影響を与えることが知られている。そのため、脱アルミニウム(脱 Al)は物理化学的特性のコントロールの観点でとても重要であるが、その反応機構について明らかになっていない。本研究では、工業的に重要であり、強い酸性質を持つ TON 型ゼオライトを用いて、実験及び量子化学計算により脱アルミニウム機構について検討した。

2. 実験

TON 型ゼオライトは所定の水熱ゲル混合物を調製し、水熱合成法により合成した。TON 型ゼオライトの脱 Al は、TON 型ゼオライトに硝酸(HNO₃)を加え、静置条件下、160℃、所定の時間処理した。得られたサンプルは、XRD、窒素吸着、SEM、XRF、²⁷Al MAS, MQ/MAS NMR および ²⁹Si MAS NMR を用いて評価した。詳細な脱アルミニウム過程を理論的に検討するため、密度汎関数法理論に基づいた量子化学プログラム DMol3 を用いて行った。

3. 結果と考察

脱 Al 処理前後の TON 型ゼオライト(Si/Al 比=27)の XRD 測定からは結晶構造の破壊は観察されなかった。そこで、脱 Al 処理前後の TON 型ゼオライトの ²⁷Al MQ MAS NMR 測定を行った(Fig. 1)。処理前のスペクトルには、56、54ppm に骨格構造内四配位アルミニウムに帰属されるピークのみ観測された(Fig. 1(a))。また処理後では 54ppm に比べ 56ppm の強度が減少した(Fig. 1(b))。このことから、TON 型ゼオライトの構造中に 2 種類の結晶幾何学的に異なるサイトに Al が存在する可能性および、一方のサイトから優先的に脱 Al が進行することがわかった。

次に量子化学計算により脱 Al 過程について検討した(Table 1)。まず、Al1 原子が Si と置換し、TON 型ゼオライト(Al1-TON, Si/Al 比=71)の T1、T2、T3、T4 のどのサイトに安定に存在することが出来るかを調べた(E1Al)。なお、交換カチオンとして K イオンを仮定した。その結果、Al が T1 に存在する時が最も安定であり、T4、T3、T2 の順であった。さらに、Al2 原子が Si と置換した場合(Al2-TON,

Si/Al 比=35)についても検討した結果、Al が 2 個両方ともが T1 サイトに存在する(T1,T1)が最も安定で、(T1,T4)、(T4,T4)の順で安定に存在することがわかった。

以上の結果より、TON 型ゼオライトを用いて脱 Al 機構について検討した。²⁷Al MQ MAS NMR 測定の結果、2 種類の結晶幾何学的に異なるサイトに Al が存在する可能性および、一方のサイトから優先的に脱 Al が進行しやすいことがわかった。また、量子化学計算より T1 および T4 サイトに Al が安定に存在する可能性が示唆された。

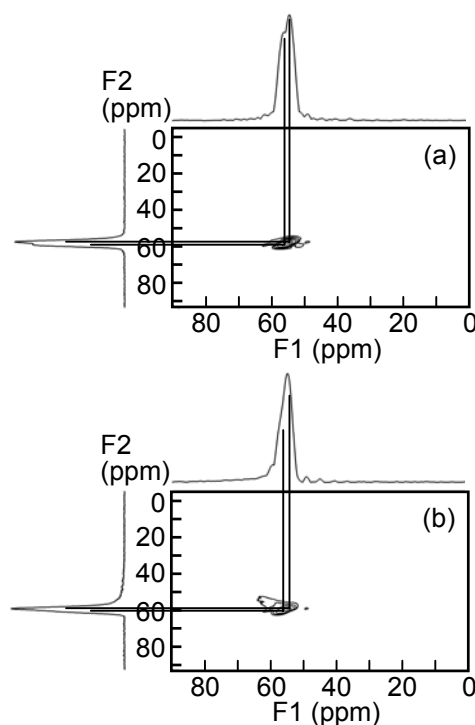


Fig. 1 脱アルミニウム前後の TON 型ゼオライトの ²⁷Al MQ/MAS スペクトル
(a)処理前 (b)処理後

Table 1 Al を Si に置換した際の安定化エネルギー

T site	ΔE_{Al} /kcal/mol	T sites	ΔE_{2Al} /kcal/mol	T sites	ΔE_{2Al} /kcal/mol	T sites	ΔE_{2Al} /kcal/mol
1	-107.2	1-1	-167.6	2-2	-150.2	3-4	-159.0
2	-98.2	1-2	-157.6	2-3	-109.3	4-4	-162.7
3	-102.9	1-3	-159.0	2-4	-154.5		
4	-105.4	1-4	-164.8	3-3	-155.4		

$$\Delta E_{Al} = E_{1Al-TON} + E_{Si} - (E_{Si-TON} + E_{Al})$$

$$\Delta E_{2Al} = E_{2Al-TON} + 2E_{Si} - (E_{Si-TON} + 2E_{Al})$$

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp
かわむらあきひろ・たまがわひろやす・くさつぐしゅんすけ・いながきさとし・くぼたよしひろ・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり

(早大先進理工 A・早大理工研 B) 松方正彦^{A,B}・○長島健太郎^A

1. 緒言

Ti含有MFI型ゼオライトは、過酸化水素を酸化剤として用いた液相酸化反応における不均一系触媒に用いられている。しかし、MFIの細孔径により拡散制約を受ける基質では、高い触媒活性が期待できない¹⁾。アルカリ処理は、アルカリ水溶液中でゼオライトを攪拌させることでSiを選択的に溶出させ、ゼオライト細孔に加えてメソ孔、マクロ孔を形成させる手段であり²⁾、拡散制約が緩和されることが期待できる。本研究では、種々のアルカリ源を用いてハイシリカMFIに対してアルカリ処理を施した。後処理法によりTiを導入してTi-MFIを調製し、アルカリ源のカチオン種が細孔構造および触媒活性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

SiO₂:H₃BO₃:TPABr:NaOH = 1.0:0.40:0.60:0.60:73の組成をもつ水性ゲルを調製し、水熱合成法にてas-made B-MFIを得た。その後、510℃にて10 h 焼成し、これをB-MFIとした。B-MFI 1 g に対し0.1 M HCl aq. 100 mL を加え、75℃にて1 h 攪拌を3回行ってBを除去し、ネストシラノールを生成させた。アルカリ金属水酸化物(LiOH、NaOH、KOH、CsOH)、TMAOH、TEAOHを用い、脱B-MFIにそれぞれの水溶液(0.05 mol L⁻¹)を用いて60℃にてそれぞれ60、120、180 min 攪拌した。NH₃水溶液を用いた処理では、濃度5.8 mol L⁻¹の水溶液をオートクレープに入れ、60℃、5 h 攪拌した。ろ過、洗浄後、触媒に残留するカチオン種をイオン交換または焼成により除去した。80℃で加熱したTiCl₄を400℃で加熱したサンプルに1 h 供給し、Ti-MFIを得た。活性の評価にはシクロヘキサンのH₂O₂酸化を用いた。

3. 実験結果および考察

アルカリ処理後のサンプルを用いて窒素吸着測定を行った。t-plot法による細孔構造評価の結果をTable 1に示す。Si/Ti比は各サンプルにTi導入処理を行った後の値である。アルカリ処理を施すことで、ミクロ孔容積が減少した。これはミクロ孔内部に溶解したシリカが残留したためと推察した。アルカリ金属水酸化物処理と比べ、TMAOH、TEAOH、NH₃処理ではミクロ孔容積が比較的維持されていた。メソ、マクロ孔容積はアルカリ処理によって増大した。

CVD処理によりTiを挿入した各サンプルのUV-visスペクトルをFig. 1に示す。活性点である4配位Ti種に由来する230 nm 付近の吸収強度は、アルカリ金属水酸化物処理を施した場合、通常のTi-MFIと比べ減少したのに対し、TMAOH、TEAOH、NH₃処理

の場合では同等であった。Si/Ti比からも、TMAOH、TEAOH、NH₃処理を施したTi-MFIはTi量が多いことがわかった。TMAOH、TEAOH、NH₃処理ではミクロ孔の減少が少なかったため骨格内に導入されるTi量が同等であったと考えられる。また、TMAOH、TEAOH、NH₃処理を施した場合、320 nm 付近の吸収強度が減少していることから、骨格外に形成されるチタニア粒子が少ないことが示唆される。

アルカリ源によってシクロヘキサンのH₂O₂酸化に対する触媒活性に差異が生じた。特に、TMAOH、TEAOH、NH₃処理を施した場合、通常のTi-MFIおよびアルカリ金属水酸化物処理を施したTi-MFIに比べて、触媒活性が向上したことを見出したので、この触媒特性についても併せて発表する。

Table 1 Textural properties of alkaline-treated MFI zeolite

	S _{BET} / m ² g ⁻¹	S _{EX} / m ² g ⁻¹	S _{meso} / m ² g ⁻¹	V _{micro} / cm ³ g ⁻¹	V _{meso} / cm ³ g ⁻¹	Si / Ti -
B-MFI	419	1.19	149	0.110	0.191	-
DB-MFI	488	1.09	163	0.135	0.208	-
Ti-MFI	428	0.81	156	0.118	0.190	30.5
LiOH	452	1.66	207	0.106	0.532	35.1
NaOH	358	1.60	164	0.081	0.416	39.1
KOH	286	2.32	147	0.059	0.473	43.1
CsOH	216	1.57	135	0.035	0.391	33.2
NH ₃	505	1.66	245	0.109	0.518	23.1
TMAOH	477	1.69	203	0.114	0.469	28.1
TEAOH	438	1.39	175	0.110	0.317	27.3

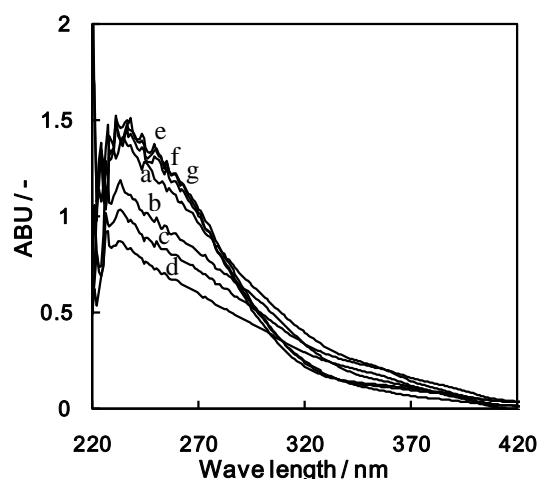


Fig. 1 UV-vis spectrum of (a) Ti-MFI, (b) LiOH treated Ti-MFI, (c) NaOH treated Ti-MFI, (d) CsOH treated Ti-MFI, (e) NH₃ treated Ti-MFI, (f) TMAOH treated Ti-MFI and (g) TEAOH treated Ti-MFI.

1) C.B. Khouw et al., *J. Catal.*, **149** (1994) 195-205.

2) M. Ogura et al., *Appl., Chem., A*, **219** (2001) 33-43

松方正彦, FAX:03-5256-3850, mmatsu@waseda.jp
まつかたまさひこ, ながしまけんたろう

(横国大院工) ○篠田翔馬・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

ZSM-5 ゼオライトは石油精製・石油化学プロセスにおいて非常に優れた固体酸触媒である。しかし、外表面酸点が存在すると、触媒反応によって外表面にコークが沈着し触媒活性の低下を引き起こしてしまう¹⁾。当研究室では、有機の構造規定剤(structure-directing agent; SDA)を用いずに合成した ZSM-5 (SDA-free ZSM-5)を水熱条件下で硝酸処理した場合、外表面酸点が選択的に除去されることを見出している²⁾。本研究では、SDA-free ZSM-5 に対して硝酸およびリン酸処理による外表面酸点の選択的除去・被覆を試みた。また、各種クラッキング反応で触媒特性を評価した。

2. 実験

Parent となる SDA-free ZSM-5 は日揮触媒化成製のものを用いた。SDA-free ZSM-5 を 13.4 M HNO₃ 水溶液または 14.7 M H₃PO₄ 水溶液中にて autoclave (150 mL)を用いて水熱条件 (170°C)で 24 時間処理し、ろ過、洗浄、乾燥を行った。粉末 XRD, FE-SEM, アンモニア昇温脱離 (NH₃-TPD), N₂ 吸着脱着, ICP-AES, ²⁷Al および ³¹P MAS NMR などによりキャラクタリゼーションを行った。

触媒反応に用いる触媒は 400 kg/cm² で加圧成型したものを粉砕後、500-600 μm に整粒して用いた。

1,3,5-Triisopropylbenzene (TIPB) (0.6 μL/pulse) および cumene (0.8 μL/pulse) のクラッキングはパルス式反応器で行った。石英管に触媒 20 mg を充填し、He 流通下 400°C で 1 時間前処理を行った。反応温度 300°C で TIPB を 8 パルス行った後、触媒を詰め替えずに cumene を 4 パルス行い、各パルス後の生成物を GC (TCD) で分析した。

n-Hexane の接触分解は固定床流通式反応器で行った。石英管に触媒 100 mg 充填し、空気気流下 650 °C で 1 時間前処理を行った。キャリアガスとして 1.0 vol% N₂/Ar を用い、*n*-hexane の分圧は 5.0 kPa, W/F は 19.8 g-cat h/mol とした。反応は 650°C で 155 分間行い、生成物は GC (FID) で分析した。反応後の炭素析出量は TG-DTA によって見積もった。

3. 結果と考察

ZSM-5 の硝酸およびリン酸処理前後において、XRD パターンの変化は見られなかった。硝酸処理を行ったサンプルでは脱 Al が起きていることが ICP, ²⁷Al MAS NMR によりわかった。またリン酸処理を行ったサンプルにおいても脱 Al が起きており ICP, ³¹P MAS NMR によりリン酸種化合物が ZSM-5 粒子に含まれていることがわかった。

TIPB, cumene のクラッキング結果を Figure 1 に示す。HNO₃-treated ZSM-5 および H₃PO₄-treated ZSM-5 では

TIPB の 1 回目のパルスにおける転化率が 10%以下と低く、パルス 2 回目以降ではほとんどクラッキングが起こらなかったのに対し、cumene のクラッキングでは十分高い転化率を維持した。このことから、硝酸およびリン酸処理によって外表面酸点が選択的に除去または被覆されたといえる。

n-Hexane のクラッキング結果を Figure 2 に示す。HNO₃-treated ZSM-5 は、parent-ZSM-5 と同等の初期活性を示し、生成物分布に大きな変化は見られなかった。一方、H₃PO₄-treated ZSM-5 では、初期活性が 70%程度まで低下した。また parent-ZSM-5 では時間経過に伴い失活が顕著に見られたのに対し、硝酸およびリン酸処理した ZSM-5 では活性の低下はほとんど見られなかった。これは外表面酸点上で起こるコーキングを抑制することができたためと考えられる。

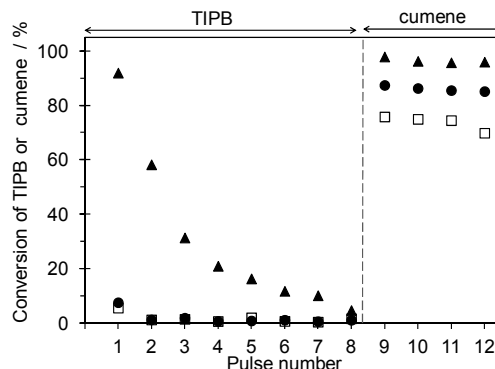


Figure 1 Cracking of TIPB or cumene at 300°C.
▲, Parent SDA-free ZSM-5; ●, 13.4 M HNO₃-treated ZSM-5;
□, 14.7 M H₃PO₄-treated ZSM-5.

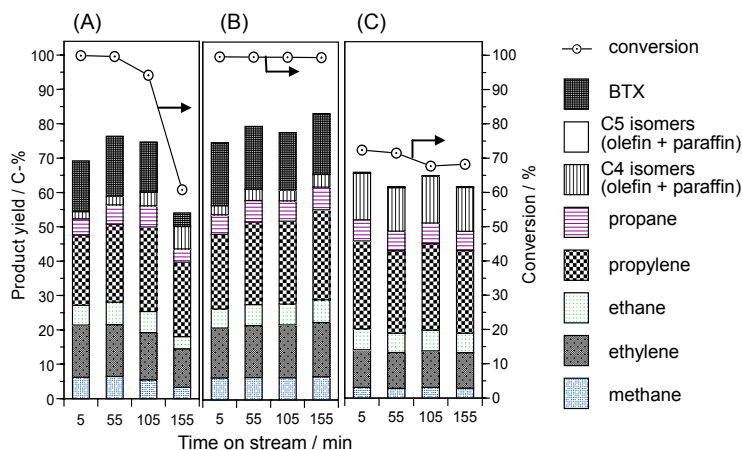


Figure 2 Conversion and product yields in the catalytic cracking of *n*-hexane at 650°C. (A) Parent SDA-free ZSM-5, (B) 13.4 M HNO₃-treated ZSM-5, (C) 14.7 M H₃PO₄-treated ZSM-5.
BTX: benzene, toluene and xylenes.

1) Y. Nakasaka *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 207-208, 368-376 (2012)

2) 篠田, 稲垣, 窪田, 第 110 回触媒討論会予稿集 A, 2D08 (2012)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

しのだ しょうま, いながき さとし, くぼた よしひろ

(早大)○井筒義行*・日高裕介・中嶋吉規・袋井詢・関根泰・松方正彦

1. 緒言

ゼオライト beta に白金とクロムをイオン交換で担持した PtCr/beta 触媒は、白金のみを担持した Pt/beta 触媒に比べて *n*-heptane 骨格異性化反応において分解生成物の選択率が低いことを見出してきた。この選択率の変化は白金の担持量が増加した場合によく似ているため、PtCr/beta 触媒の白金が高分散になっている可能性を考えた。そこで白金とクロムの担持状態を白金粒子の大きさと価数に関して分析した結果を報告する。

2. 実験方法

ドライゲルコンバージョン法によって Si/Al = 15 の*BEA 型ゼオライトを合成した。硝酸アンモニウム水溶液を用いてアンモニウム型に交換後、773 K で焼成して H-beta とした。テトラアンミン硝酸白金と硝酸クロムの混合水溶液を用いて白金とクロムをイオン交換担持し、773 K で焼成した。

白金について、XRD 測定、STEM/EDX 観察、CO 吸着測定(定溶法)により粒子径を求めた。白金とクロムの価数について XPS, EXAFS, UV-vis を用いて検討した。

3. 結果と考察

白金粒子の粒子径を、XRD パターンにおける Pt(111) の回折線から Scherrer 式により算出した。Pt/beta のみ Pt(111)が認められ、求めた粒子径は 38.0 nm であったが、PtCr/beta では白金の回折線が認められなかった。STEM では、Pt/beta では 20-30 nm の白金粒子の存在が観察できたが、PtCr/beta では beta 粒子上に白金粒子は存在しなかった。なお、クロムが偏在している様子も観察できなかった。CO 吸着量は Pt/beta が $2.10 \mu\text{mol g}^{-1}$ 、PtCr/beta が $42.7 \mu\text{mol g}^{-1}$ と約 4 倍となった。

この2つの結果から、クロムが同時に担持されていると白金が高分散になっていると予想できた。

クロムと化学的な相互作用が働いて白金が高分散担

持されたと考え、クロムの beta ゼオライトへの担持状態を検討した。Cr/beta の UV-vis 測定からは、 Cr^{6+} に起因する 273, 355, 450 nm にピークが現れた。 Cr^{6+} は 4 配位で酸素との二重結合を有したクロム酸のような構造をとると思われる。ゼオライトのカチオン交換サイトに固定されていると予想される。

Pt(4f2/7)の XPS 測定結果から Pt/beta では Pt^{0+} (71, 74 eV)のピークが得られたが、一方 PtCr/beta では Pt^{0+} , Pt^{4+} (74, 77 eV)に帰属されるピークが得られず、おそらく Pt^{2+} として存在していると思われる。EXAFS 測定から、PtCr/beta の白金は Pt-Pt 結合をもたず Pt-O 結合のみ存在することが示され、白金はすべて酸素と結合して担持されていると予想される。

以上の結果から白金とクロムの担持状態を考察すると、クロム酸の酸素と白金が結合したような構造がゼオライト beta のカチオン交換サイトに存在している状態が予想できた。

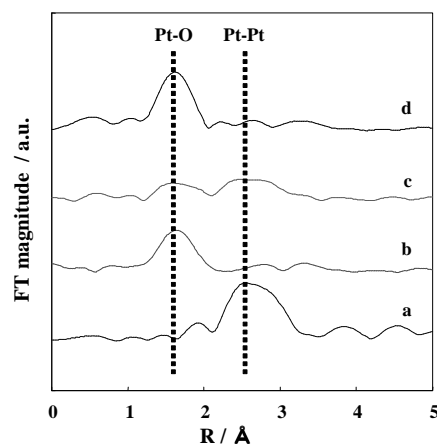


図1 EXAFS のフーリエ変換後スペクトル

a) Pt foil, b) PtO₂, c) Pt/beta, d) PtCr/beta

井筒義行 (e-mail: yizutsu@aoni.waseda.jp)

いつつよしゆき, ひだかゆうすけ, なかじまよしき, ふくろ
いじゅん, せきねやすし, まつかたまさひこ

(秋田大院工資^A・秋田大工資^B) ○小笠原正剛^A・齋藤和也^A・
千田凌^B・加藤純雄^A・中田真一^A

1. 緒言

第四級アンモニウムイオンを構造中に含む MCM-41 の前駆体 (有機無機複合体) は, 固体塩基触媒作用を有することが報告されている¹⁾。一方, 第四級アンモニウムイオンを含む層状化合物もまた塩基特性を有することが明らかになっている²⁾。本研究では, 他のオニウムイオンでも同様に塩基点が形成されることを仮説とし, 新規な塩基触媒の設計指針を得ることを目的として, 層状化合物ないし多孔質材料と第四級ホスホニウム塩を用いて有機無機複合体の調製を行った。

2. 実験

2.1 HLaNb₂O₇ 複合体の調製と Knoevenagel 反応

HLaNb₂O₇ を第四級ホスホニウム塩 (Tributyldecylphosphonium bromide : TBDPBr) 水溶液中に, HLaNb₂O₇ : TBDPBr = 1 : x (x = 0.24~12) となるように分散させ, 80 °C で 3 h 攪拌後, 吸引濾過により沈殿物を回収し乾燥することで HLaNb₂O₇ 複合体を得た。塩基触媒活性評価は Knoevenagel 反応により行った。すなわち, シアノ酢酸エチル, ベンズアルデヒド 各 1 mmol と, DMSO (溶媒) 3 cm³ 中に触媒を入れ 50 °C で攪拌する方法によった。

2.2 MCM-41 複合体の調製 0.2 g の MCM-41 を 0.1 mol dm⁻³ の第四級ホスホニウム塩 (TBDPBr または Methyltriphenylphosphonium bromide : C₁TPPBr) 水溶液 20 cm³ 中に加え, 50 °C で 3 h 攪拌後, 濾過, 乾燥した。得られた生成物をそれぞれ MCM-TBDP⁺, MCM-C₁TPP⁺ とする。

3. 結果と考察

3.1 HLaNb₂O₇ 複合体の調製と Knoevenagel 反応

Fig. 1 に, HLaNb₂O₇ および各仕込み組成で得られた複体の XRD パターンを示す。TBDPBr 量 x の増加に伴い, d 値が増加し x = 1.2 以上で一定となった。このとき x = 2.4 では, d = 2.64 nm のピークに対し 1/2, 1/3 の d 値となるピークが認められたことから, ラメラ構造の複合体を形成していることがわかった。

HLaNb₂O₇ 複合体 (x = 1.2), HLaNb₂O₇, TBDPBr, それぞれ 0.05 g を触媒として Knoevenagel 反応を行ったところ, 反応 1 h におけるシアノケイ皮酸エチルの収率は 78%, 0%, 5.8% となった。このことから, 複合化により新たな塩基点が形成されたことが示唆された。

3.2 MCM-41 複合体の調製 Fig. 2 に MCM-41 および各第四級ホスホニウムイオン複合体の窒素吸脱着等温線を示す。複合体はいずれも窒素吸着量が MCM-41 よりも減少し, S_{BET} は MCM-41 : 1180 m²g⁻¹

に対して MCM-C₁TPP⁺ : 367 m²g⁻¹, MCM-TBDP⁺ : 6.1 m²g⁻¹ となった。これらの結果より, MCM-TBDP⁺ ではメソ孔が塞がれた一方で, MCM-C₁TPP⁺ では部分的に細孔が保持されていると考えられる。

発表では, MCM-41 複合体を触媒として Knoevenagel 反応を行った結果についても報告する。

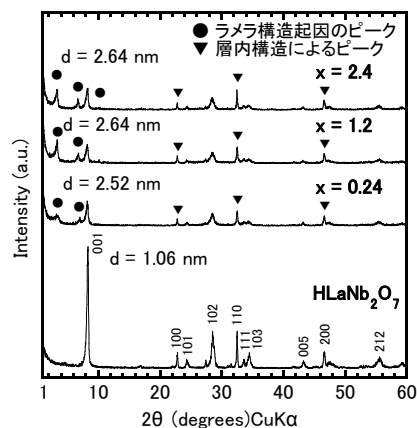


Fig. 1 HLaNb₂O₇ および TBDPBr 量 x で得られた複体の XRD パターン
(HLaNb₂O₇ : TBDPBr = 1 : x)

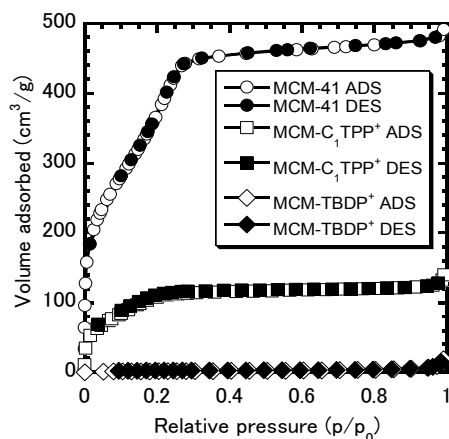


Fig. 2 各試料の窒素吸脱着等温線

謝辞

本研究の一部は, (公財) 日揮・実吉奨学会の助成により行ったものである。ここに謝意を示す。

文献

- 1) Y. Kubota, et al., *Chem. Lett.*, **29**, 998 (2000).
- 2) 齋藤ら, 第42回石油・石油化学討論会講演要旨, p.242, (2012).

*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, さいとうかずや, ちだりょう,
かとうすみお, なかたしんいち

(秋田大院工資) ○細田哲也・野村正幸・佐藤寛次・中田真一*

1. 緒言 固体塩基触媒の評価に用いられるクネベナーゲル縮合はアミン類や酢酸アンモニウムなどの弱酸塩で反応効率が低いことが知られている¹⁾。本報では米糠炭 (rice bran char coal: RB) から新たに調製したアニリン型活性炭 (RB-NH₂) および弱酸塩としてのアルカリ金属イオン交換天然 Clinoptilolite (M-CZ, M:Na, K, Cs)などを触媒としてクネベナーゲル縮合活性を評価するとともに、クマリン誘導体を合成した。

2. 実験 触媒として、既報²⁾と同様に調製した RB-NH₂、常法でイオン交換処理した M-CZ および 900℃で加熱処理した MgO を用いた。RB-NH₂ について元素分析, IR (KBr 法), 窒素吸着量 (S_{BET}) および塩酸滴定によるアミン量の算出を行った。クネベナーゲル縮合は、マロン酸誘導体とベンズアルデヒド (類) を用い、HPLC 分析で反応率を求めた。さらに M-CZ を触媒として、5-ブロモサリチルアルデヒドとマロン酸ジエチルからクマリン類の合成を行った。比較として合成ゼオライト Na-CZS (Clinoptilolite), Na-MOR (Mordenite), Na-Y および Na-β を用いた。

3. 結果と考察 RB のニトロ化・還元で調製した RB-NH₂ のアミノ基は IR スペクトルの νNH₂ 3387, 3172 cm⁻¹ および δNH₂ 1610 cm⁻¹ の吸収帯により確認できた。RB と RB-NH₂ の触媒特性を **Table 1** に示す。

Table 1 Catalytic activity of RB carbons

Entry	S _{BET} (m ² /g)	N/C (%mol)	Basic amount(mmol/g)	Yield (%/h)
RB	5.90	8.18	0.30	45.2
RB-NH ₂	4.63	12.21	0.81	95.7

Reaction condition: Benzaldehyde 1 mmol, Malononitrile 1 mmol, Solvent DMSO 3 mL, Temperature 40℃

次に、RB-NH₂, Na-CZ および MgO を用いたクネベナーゲル縮合の反応結果を **Table 2** に示す。反応速度は MgO, Na-CZ, RB の順になった。これら触媒を

用いてクマリン誘導体を合成した (**Table 3**)。最も塩基触媒活性が高い MgO は副生物を生成し選択性が低くなった。したがって副生物が無く初期反応率が高い Na-CZ および数種の Na 型ゼオライトを用いてクマリン誘導体を合成した。Na-CZ が最も高活性であった。

Table 2 Catalytic activity of catalysts in Knoevenagel condensation of benzaldehyde

Catalyst	Yield (%) / Time (min)		
RB-NH ₂	8.0 / 20	11.6 / 40	14.1 / 60
Na-CZ	25.2 / 20	38.6 / 40	50.6 / 60
MgO	92.2 / 20	98.2 / 40	99.5 / 60

Reaction condition: Catalyst RB-NH₂ (0.020 g), Na-CZ (0.075 g), MgO (0.075 g), Benzaldehyde 1 mmol, Ethyl cyanoacetate 1 mmol, Solvent DMSO 3 mL, Temperature 85℃

Table 3 Reaction activity of catalysts for coumarin derivative synthesis

Catalyst	Yield (%) ^{a)} / Time (hour)		
RB-NH ₂	3.8 / 1h	10.4 / 3h	53.7 / 7h
Na-CZ	9.3 / 1h	24.1 / 3h	59.4 / 7h
MgO ^{b)}	97.1 / 1h		

Reaction condition: Catalyst RB-NH₂ (0.01 g), Na-CZ (0.1 g), MgO (0.1 g), 5-bromosalicylaldehyde 1 mmol, diethyl malonate 3 g, Temperature 160℃. a) Reaction products were determined by HPLC. b) Yields were contained some byproducts.

文献

- 1) G. S. Zweifel, Modern Organic Synthesis, 2007.
- 2) 細田哲也他, 第 109 回触媒討論会要旨, 2P33.

*中田真一, E-mail: snakata@gipc.akita-u.ac.jp;

ほそだてつや・のむらまさゆき・さとうかんじ・なかたしんいち