

ゼオライト触媒を用いたアクロレインによるベンゼン誘導体の核アルキル化反応の開発

(東大院総合文化) ○林 大次郎・成澤 朋之・増井 洋一・尾中 篤*

1. 諸言

アクロレインは 1,4-付加反応により末端にホルミル基を導入できる有用な C3 炭素源であるが、重合し易いためその活用が難しい。このため酸性条件下で進行する、ベンゼン誘導体を求核剤としたアクロレインへの 1,4-付加反応は、 TiCl_4 ¹⁾および AlCl_3 ²⁾を用いた報告の 2 例のみである。類似化合物のメチルビニルケトン求電子剤とする場合も含めると、均一系触媒 (AlCl_3 , HBF_4 等) と比べ、不均一系触媒 (Amberlyst-15, Fe(III) イオン交換モンモリロナイト) では低収率に止まるといった問題点があった。しかし、均一系触媒は化学量論量を要し廃棄物が多量に出るなどの欠点から、核アルキル化反応に高活性な不均一系触媒の開発が期待されている。

我々の研究室では、Na 型ゼオライトの細孔内でホルムアルデヒドなどの不安定有機分子が単量体で長時間吸着保持され、また吸着種は Na カチオンにより活性化されるため有機合成反応への適用が可能であることを見出した^{3,4)}。アニソール(**1a**)のアクロレインへの 1,4-付加反応が Na-Y 存在下で進行することを報告⁵⁾したが、多量の Na-Y および高温を要した。液相反応における酸触媒としての H 型ゼオライトは、フリーデル・クラフツ型アシル化反応において高活性であるという報告⁶⁾がある。この反応の機構は本反応と同様であるため適用が期待できる一方で、アクロレインの重合を併発する可能性がある。本研究では核アルキル化反応を開発し、ゼオライト細孔内での反応物の挙動を明らかにする。

2. 実験

(1) ゼオライトの活性化

東ソー (株) 製 H-Y(Si/Al=15, HSZ-371HUA), H-Mor(Si/Al=120, HSZ-690HOA), Na-Y(Si/Al=2.8, HSZ-320NAA) および触媒学会参照触媒 H-Beta(Si/Al=75, JRC-Z-HB150)は、直前に真空中、400 °C で 2 時間活性化した。

(2) 1,4-付加反応

ゼオライト、ベンゼン誘導体、溶媒を加え所定の温度で攪拌後にアクロレインを滴下した。反応終了後は反応溶液にエタノールを加えて攪拌した。内部標準物質を加えガスクロマトグラフィー(GC)で分析した。

(3) アクロレイン残量の経時変化

溶媒(10 mL), アクロレイン(1.0 mmol), 内部標準

物質を加えた後にゼオライト(0.10 g)を加え、室温で攪拌した。時間ごとに溶液から 0.2 mL を取り出し、1-プロパノールで希釈して GC で分析した。

3. 結果と考察

(1) 酸触媒活性比較

種々の酸触媒を用いて **1a** 溶媒条件でのアクロレインとの 1,4-付加反応を行った(表 1)。H-Y では 90%の高収率かつ 90%の高いパラ選択性を示した。Si/Al から概算した H⁺あたりの生成物量を表す TON が 8 であり、触媒的に進行することが分かった。一方、均一系触媒では低収率に止まった。H-Beta は H-Y よりも初期反応速度が高かったため、以後は H-Beta を用いた。

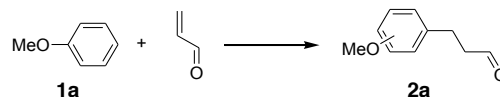


表 1. 1,4-付加反応における酸触媒作用^a

| Catalyst | Time [h] | Temp. [°C] | Yield [%] | <i>para:ortho</i> |
|--|----------|------------|-----------|-------------------|
| Na-Y (1.0 g) | 12 | 154 | 66 | 84:16 |
| Na-Y (0.10 g) | 3 | 60 | 0 | - |
| H-Y (0.10 g) | 3 | 60 | 90 | 90:10 |
| H-Beta (0.10 g) | 3 | 60 | 85 | 89:11 |
| AlCl_3 ^b (1.0 mmol) | 0.5 | -30 | 17 | 77:23 |
| $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ^b (0.1 mmol) | 3 | 60 | 26 | 84:16 |
| $\text{CSA}^{b,c}$ (0.1 mmol) | 0.3 | 60 | 0 | - |

^a 反応条件: **1a**(10 mL), アクロレイン(1.0 mmol)。

^b **1a** (5 mL). ^c(±)-10-カンファースルホン酸。

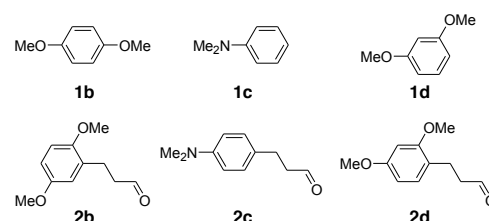


表 2. ベンゼン誘導体の反応比較^a

| Reactant | Product | Temp. [°C] | Time [h] | Yield [%] |
|-----------|------------------------|------------|----------|-----------|
| 1a | 2a ^b | 60 | 0.5 | 88 |
| 1b | 2b | 80 | 3 | 76 |
| 1c | 2c ^c | 80 | 6 | 86 |
| 1d | 2d ^d | 0 | 1 | 65 |

^a 反応条件: **1a–1d** (10 mL or 10 g), アクロレイン(1.0 mmol), H-Beta(0.10 g). ^b *para:ortho*=89:11 ^c オルト体は観測されなかった。 ^d 4 位への付加体の選択性は 97%。

(2)ベンゼン誘導体の反応比較

1,4-ジメトキシベンゼン(**1b**), *N,N*-ジメチルアニリン(**1c**), 1,3-ジメトキシベンゼン(**1d**)を基質, H-Betaを触媒とした場合の反応温度および時間の最適化を行った(表 2). **2a** および **2c** では 85%以上の高収率で得られたのに対し, **2b** および **2d** では収率の頭打ちが見られた.

(3)収率が頭打ちとなる要因の追究と改善

2b および **2d** では収率が頭打ちとなった原因として, (I)副反応によるアクロレインの消失, および(II)触媒の失活, が挙げられる. (I)の副反応としては, アクロレイン同士の重合と, アクロレインと生成物の過剰反応が考えられる. 重合反応の有無を見るために, 室温条件下では 1,4-付加反応に不活性なトルエンを溶媒とし, H-Beta 共存下でのアクロレイン残量を調べた(図 1). 24 時間で 6 割強にまでアクロレイン量が減少した(□)のに対し, ピリジン作用させると減少は見られなかった(×). このことから, 系中のアクロレイン量の減少は, 酸点による重合のためと考えられる.

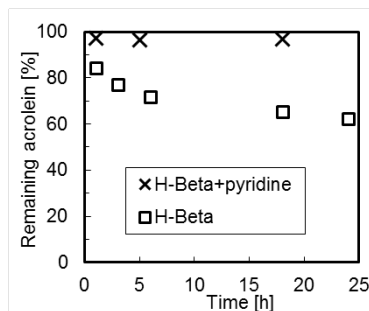


図 1. H-Beta 存在下でのアクロレイン残量の経時変化. 条件: アクロレイン(1.0 mmol), H-Beta (0.10 g), トルエン(10 mL), RT. ピリジンは H-Beta の酸点量(0.02 mmol)と同量とした.

収率向上のため H-Beta を従来の 0.10 g から 0.20 g とし, 表 2 と同じ反応条件で 1,4-付加反応を行った. **2b** の収率は 76%から 90%へと向上したのに対し, **2d** の収率は 64%から 63%へと変化が見られなかった. このことから, 頭打ちとなる原因が基質により異なることがわかった. **1b** を基質とした場合は(II)触媒の失活が原因であると判明した. 一方, **1d** を基質とした場合は(I)アクロレインの消失が原因であると考えられる.

アクロレインによる副反応の抑制を期待して, 溶媒の選択を行った. H-Beta 共存下でのアクロレイン残量の経時変化を 5 種類の溶媒で比較した(図 2). 1,2-dimethoxyethane (+) および AcOEt (○) の溶媒条件では 24 時間後も高いアクロレイン残量であったのに対し, Toluene (□) および *t*-Pr₂O (△) の溶媒条件では 5-6 割程度にまで減少した. これは, 競争吸着により細孔内のアクロレイン濃度が低下し, 重合

が抑制されたためだと考えられる.

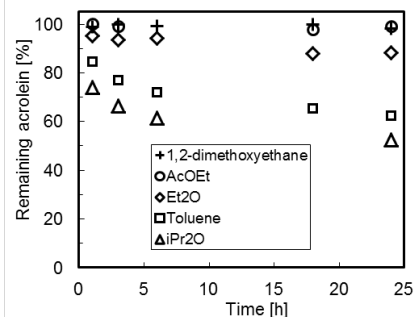
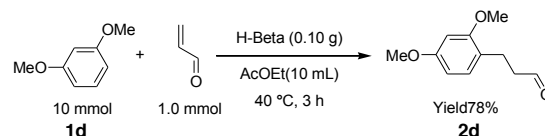


図 2. 溶媒によるアクロレイン残量の比較. 条件: アクロレイン(1.0 mmol), H-Beta(0.10 g), 溶媒(10 mL), RT.

1b および **1d** を基質とした 1,4-付加反応を AcOEt 溶媒条件で行うと, **1d** では 78%と収率が向上した(下図)のに対し, **1b** では収率が大きく下回った. これは, **1d** の場合はアクロレインの消失を抑制することで収率向上が可能であることを示している. 一方 **1b** の場合は収率が頭打ちとなる要因が異なるため, AcOEt 溶媒の使用により基質濃度が低下した影響であると考えられる.



4. 結論

H 型ゼオライトはアクロレインによる電子豊富なベンゼン誘導体の核アルキル化反応において高収率・高パラ選択性を示す触媒であることが分かった. また, 収率が頭打ちとなる要因として(I)副反応によるアクロレインの消失, (II)触媒の失活, の二つの可能性を明らかにし, 基質によりその原因や収率向上の手法が異なった. また, 溶媒の選択によりゼオライト細孔内の反応物濃度を制御することで, 副反応の抑制が可能であることを示した.

参考文献

- 1) Scriabine, I. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 1194.
- 2) Aguilar, R. *et al.*, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 2719.
- 3) Okachi, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2306.
- 4) Tomita, M. *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 652.
- 5) Imachi, S.; Onaka, M. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 708.
- 6) Derouane, E. G. *et al.*, *J. Catal.* **2000**, *194*, 410.

*尾中篤 conaka@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

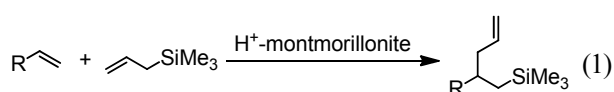
はやし だいじろう・なりさわ ともゆき・ますい よう
いち・おなか まこと

プロトン交換モンモリロナイト表面の吸着水によるアルケンのアリルシリル化反応の促進

(東工大院総合理工) ○本倉 健*・松永繁和・野田寛人・
宮地輝光・馬場俊秀

1. 緒言

アルケンのアリルシリル化反応とは、アリルシランとアルケンを反応させることで、アルケンの炭素-炭素二重結合の末端にシリル基を、内部にアリル基を導入する反応である (Eq. 1)。当研究室ではこれまでに、プロトン交換モンモリロナイト (H^+ -montmorillonite) がこの反応に高い活性を示す不均一系触媒となることを見出した¹⁾。



モンモリロナイトは吸着水を有しており、この量が触媒反応に影響を与えることが知られている²⁾。本研究では、アリルシリル化反応において、 H^+ -montmorillonite が含む吸着水の量が触媒活性に与える影響を調べた。その結果、水によってアリルシリル化反応が大幅に促進されることを見出した³⁾。

2. 実験

ナトリウム交換モンモリロナイト (クニピア F, クニミネ工業製) の Na^+ をプロトンに交換することで H^+ -montmorillonite を得た。吸着水の量を一定とするために、調製した H^+ -montmorillonite は一定湿度で1週間以上保管した後、触媒反応に用いた。

アリルシリル化反応は以下の手順で行った。ガラス製反応器に H^+ -montmorillonite を加え、所定の温度で減圧乾燥することで吸着水の量を調整した。続いて、反応器を Ar 置換し、toluene 溶媒、*p*-chlorostyrene、allyltrimethylsilane を加え、所定の温度で加熱攪拌することで反応を開始した。GC および 1H NMR 測定によって基質および生成物の定量を行った。 H^+ -montmorillonite に含まれる吸着水の量は TG-DTA 測定によって見積もった。

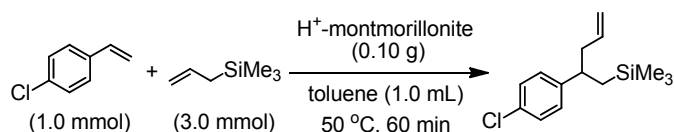
3. 結果と考察

H^+ -montmorillonite の減圧乾燥時の温度を 25, 100, 120 °C と変化させることで、吸着水の量は 5.6, 2.1, 1.3wt% と変化した。これら H^+ -montmorillonite の層間距離を XRD 測定によって求めたところ、それぞれ 3.4, 2.6, 2.4 Å であった。

H^+ -montmorillonite を触媒とし、*p*-chlorostyrene の allyltrimethylsilane によるアリルシリル化反応を行った。結果を Table 1 に示す。吸着水の量が増加するに従って、生成物収率および反応速度が向上することが分かった。そこで、1.3wt%の吸着水をもつ H^+ -montmorillonite を用い

る反応系へ、9.0wt%に相当する水を外部から添加して反応を行ったところ、生成物収率は15分で70%に達した。このとき、水の添加前と比較して、反応速度は60倍以上増加した。

Table 1. Allylsilylation of *p*-chlorostyrene



| Adsorbed H ₂ O (wt%) | Yield (%) | Rate (mmol/min) |
|---------------------------------|-------------|----------------------|
| 1.3 | 8 | 1.0×10^{-3} |
| 2.1 | 13 | 1.8×10^{-3} |
| 5.6 | 62 | 1.3×10^{-2} |
| 1.3 + 7.5 ^a | 70 (15 min) | 6.6×10^{-2} |

^a Additional H₂O.

吸着水の量が 1.3~5.6wt% であるとき、層間距離は 2.4~3.4 Å であり、基質分子の層間への侵入・反応は困難であるといえる。したがって、吸着水によって層間が拡張することによる反応の促進はないといえる。

発表者らの以前の研究において、 H^+ -montmorillonite 表面で生成したジシリルカチオンが反応の活性種となり、触媒サイクルが形成されることを報告している¹⁾。アリルシランとしてエチル基をもつ allyltriethylsilane を用いると、allyltrimethylsilane と比較して水による促進効果が小さいことが分かった。すなわち、ケイ素原子周辺の立体障害が小さいアリルシランを用いると水による促進効果が大きい。水分子からジシリルカチオンに含まれるケイ素原子への電子供与によって反応が促進されている可能性が高い。発表では水による促進効果の詳細について述べる。

4. 参考文献

- 1) K. Motokura, S. Matsunaga, A. Miyaji, Y. Sakamoto, T. Baba, *Org. Lett.*, **12**, 1508 (2010); K. Motokura, T. Baba *Green Chem.*, **14**, 565 (2012).
- 2) C. Collet, P. Laszlo, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2905 (1991).
- 3) K. Motokura, S. Matsunaga, H. Noda, A. Miyaji, T. Baba, *ACS Catal.*, **2**, 1942 (2012); K. Motokura, S. Matsunaga, H. Noda, A. Miyaji, T. Baba, *Catal. Today*, accepted.

*本倉健 (motokura@chemenv.titech.ac.jp)
もとくら けん・まつなが しげかず・のだ ひろと・
みやじ あきみつ・ばば としひで

Catalytic performance of nano-sized Na/FAU-type zeolite and its intermediates in Knoevenagel condensation reaction

(横国大院工^A, ENSICAEN^B, 東大院工^C) ○Satoshi Inagaki^A・Shoma Shinoda^A・Sae Okamura^A・Karin Thomas^B・Valerie Ruaux^B・Toru Wakihara^C・Yoshihiro Kubota^{A*}・Valentin Valtchev^{B*}

1. Introduction

Base-catalyzed reactions, including the formation of carbanions as intermediates, belong to the technologically most important classes of catalytic conversions in fine-chemical synthesis. Our group suggested that a cooperative effect of the surface silanol and secondary amine in organic-functionalized molecular sieves (OFMSs) may enhance the catalytic activity in the base-catalyzed reactions.¹⁾ Ogura and co-workers have reported that nitrogen-doped siliceous zeolite²⁾ and mesoporous silica material³⁾ were successfully synthesized via NH₃ treatment of siliceous porous materials at a high temperature and their nitrogen species are as strongly basic as conventional solid-base catalysts. Alkali-cation-containing zeolites also efficiently works as solid-base catalysts in Knoevenagel condensation.^{4, 5)} Since this kind of reaction usually produces molecules larger than the diameter of 12-ring openings of FAU-type structure, the enhancement in the catalytic activity of the reactions requires the application of nano-sized zeolite particles with very large external surface area. In this study, we have extensively investigated the crystal growth kinetics as a tool for controlling catalytic performance of nano-sized FAU-type zeolite, in particular, the application of zeolitic precursors with Na⁺ cations as solid-base catalysts in the Knoevenagel reaction.

2. Experimental

A very reactive initial system was employed in order to synthesize nano-sized FAU-type zeolite at low temperature conditions.⁶⁾ A typical composition of initial gel was 1.0SiO₂: 0.2Al₂O₃: 4.32Na₂O: 200H₂O. A series of samples with different crystallinity was prepared at 35 °C and characterized by complementary methods such as XRD, high-energy XRD, SEM, TEM, solid-state MAS NMR, Raman spectroscopy and elemental analysis. The solid products were evaluated as a solid-base catalyst for the Knoevenagel condensation of benzaldehyde with ethyl cyanoacetate at 40 °C in ethanol as a solvent.

3. Results and discussion

Highly crystalline nano-sized FAU-type zeolite was successfully obtained after 7 days of hydrothermal crystallization at 35 °C, whereas the product obtained after 5 days of crystallization was still amorphous, according to the XRD.

TEM observation showed that the initial amorphous gel consists of large particles (200–400 nm). During the induction period formation of mesopores in gel particles was observed; their

number and size gradually raised with the increase of crystallization time. The ultimate product contained nano-sized FAU-type crystals with size of about 30 nm. It is worth nothing that the high-energy XRD and Raman spectroscopy studies that the amorphous solid obtained after 5 days of hydrothermal treatment comprises large amount of single-4-ring (S4R) aluminosilicate units.

Table 1 summarizes the catalytic results of nano-sized FAU-type zeolite and its precursor solids in the Knoevenagel condensation. It should be noted that the amorphous aluminosilicate gels that exhibit a certain level of zeolite organization, but does not show crystallinity in XRD, showed the highest yield in Knoevenagel condensation. Better performance of zeolite precursors was attributed to better transport of reactants, intermediates and products to and from the active sites of partially formed structural units of zeolite. It could be speculated that the S4R units largely present in the 5 days sample have already the framework basicity of zeolitic structure.

The authors thank Dr. Shinji Kohara of JASRI for the technical assistance (proposal No. 2012A1278). This paper was financially supported by “Strategic Young Researcher Overseas Visits Program for Accelerating Brain Circulation” from JSPS.

Table 1 Catalytic yield in Knoevenagel condensation over nano-sized FAU-type zeolite and its amorphous precursors

| Cryst. time / d | Product phases | Si/Al | Na/Al | Yield ^a / % |
|-----------------|------------------|-------------|-------------|------------------------|
| 0 | amorphous | 1.59 | 0.87 | 24.5 |
| 3 | amorphous | 1.44 | 1.00 | 43.8 |
| 5 | amorphous | 1.36 | 1.20 | 62.8 |
| 6 | amorphous + FAU | 1.25 | 1.29 | 53.8 |
| 7 | FAU | 1.17 | 1.11 | 47.0 |

^a Reaction conditions: catalyst, 15 mg; temperature, 40 °C; time, 120 min; benzaldehyde, 1.0 mmol; ethyl cyanoacetate, 1.0 mmol; solvent, EtOH (3 mL).

References

- 1) Y. Kubota *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *70*, 135–149; *Top. Catal.* **2010**, *53*, 492–499.
- 2) T. Hasegawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *132*, 290–295.
- 3) K. Sugino *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20030–20032.
- 4) A. Corma *et al.*, *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 237–248;
- 5) Y. Goa *et al.*, *J. Catal.* **2004**, *224*, 107–114.
- 6) V.P. Valtchev, K.N. Bozhilov, *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 15587–15598; V. Valtchev *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *101*, 73–82.

*窪田好浩, kubota@ynu.ac.jp; V. Valtchev, valtchev@ensicaen.fr

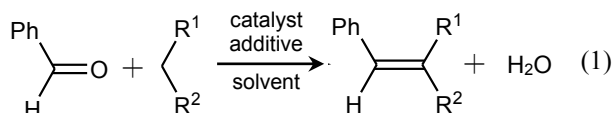
いながき さとし・しのだ しょうま・おかむら さえ・カリントマ・バリエー
リュオ・わきはら とおる・くぼた よしひろ・バレンティン バルチェフ

Na/FAU 型ゼオライトナノ粒子を塩基触媒とした Knoevenagel 縮合反応におけるクラウンエーテルの添加効果

(横国大院工) ○岡村 冨・稲垣 怜史・窪田 好浩*

1. 緒言

Knoevenagel 縮合 (式 1) は典型的な塩基触媒 C-C 結合生成反応である. この反応に有効な触媒として, 窒素官能基のグラフト($\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-NHR}$)¹⁾, 4 級アンモニウムの導入 ($\text{R}_4\text{N}^+\text{-OSi}$)¹⁾, 骨格への窒素導入 (Si-NR-Si)^{2,3)} などによって塩基点が形成された規則性多孔体が数多く報告されてきた. 我々は, Na/FAU 型ゼオライトのナノ粒子を調製するとともに, 本反応における塩基触媒としての性能を検討した. その過程で, 顕著な溶媒効果およびクラウンエーテルの添加による反応加速効果を見出したので報告する.



2. 実験

Na/FAU 型ゼオライトのナノ粒子の調製手順を以下に示す. 水ガラス, NaOH, NaAlO₂, H₂O を原料組成 1.0 SiO₂-4.0 Na₂O-0.2 Al₂O₃-200 H₂O となるように混合し, 生じた白濁液を 10 分間攪拌後, 35°C で 10 日間静置加熱した. その後遠心分離を行い, 100°C で乾燥して Na/FAU-nano を得た⁴⁾. 触媒に含まれる Si, Al, Na 量は ICP より定量した. 反応は, エタノール溶媒 (2.5 mL), またはトルエン溶媒 (2.5 mL) にベンズアルデヒド (1.25 mmol) と活性メチレン化合物 (1.375 mmol) を加え, 触媒として Na/FAU-nano (30 mg) を用いて行った. トルエン溶媒の反応系には適宜, 添加剤として 15-crown-5 (0.77 mmol) を加えた. 反応後, クロロホルムで希釈し, 内標準物質としてビフェニル (0.625 mmol) を加え, GC (FID) で目的生成物を定量した.

3. 結果と考察

Knoevenagel 縮合の反応結果を Table 1 に示す. 活性メチレン種としてマロノニトリル, シアノ酢酸エチルを用いた系では, 極性溶媒であるエタノール中と比較して非極性溶媒であるトルエン中で反応の進行が鈍かった. これは極性溶媒中では Na⁺が溶媒和によって解離し, ゼオライト骨格中の (AlO_{4/2})⁻部分が塩基点として作用できるのに対し, 非極性溶媒中では Na⁺が溶媒和されず解離できないためと考えられる. トルエン溶媒の反応系に 15-crown-5 を添加すると, 明らかな反応加速が見られた. これは, Na⁺の一部がクラウンエーテルに包接され, ゼオライト表面の塩基点が作用できるようになったためと考えられる. 一方, 活性メチレン種として pK_a の高いマロン酸ジエチルを用いた系では, エタノール溶媒中でも, トルエン溶媒にク

ラウンエーテルを添加しても反応を進行させることはできなかった.

添加剤として 15-crown-5 を加えた場合の反応温度の効果を Fig. 1 に示す. 収率は反応温度が 50°C 付近で最大となり, 反応温度が高すぎると, むしろ低下することがわかった. これは, 15-crown-5 がナトリウムイオンを包接する際の錯生成定数の温度依存性で理解することができる.

Table 1 Effects of solvents and additives on the Knoevenagel condensation catalyzed by Na/FAU-nano

| R ¹ | R ² | pK _a (in DMSO) ⁵⁾ | Solvent | Yield (%) |
|--------------------|--------------------|--|----------------|-----------|
| CN | CN | 11.1 | EtOH | 94 |
| | | | toluene | 46 |
| | | | toluene+15-c-5 | 87 |
| CN | CO ₂ Et | 13.1 | EtOH | 66 |
| | | | toluene | 1 |
| | | | toluene+15-c-5 | 25 |
| CO ₂ Et | CO ₂ Et | 16.4 | EtOH | 0 |
| | | | toluene | 0 |
| | | | toluene+15-c-5 | 0 |

Reaction conditions: temperature, 50°C; time, 120 min; catalyst, 30 mg; benzaldehyde, 1.375 mmol; active methylene compound, 1.25 mmol; solvent, 2.5 mL; 15-crown-5 (15-c-5), 0 or 0.77 mmol.

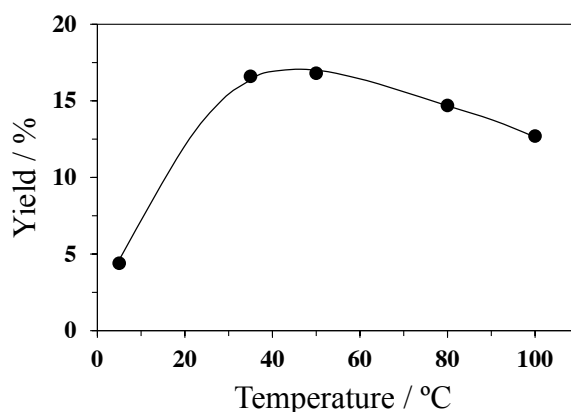


Fig. 1 Effect of reaction temperature on the Knoevenagel condensation catalyzed by Na/FAU-nano in the presence of 15-crown-5 as an additive.

Reaction conditions: time, 120 min; catalyst, 30 mg; benzaldehyde, 1.375 mmol; ethyl cyanoacetate, 1.25 mmol; toluene, 2.5 mL; 15-crown-5, 0.77 mmol.

1) Y. Kubota et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **70**, 135 (2004)

2) T. Hasegawa et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **132**, 290 (2010)

3) K. Sugino et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20030 (2011)

4) V. Valtchev et al., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15587 (2004)

5) <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/> and references cited therein; e.g. F.G. Bordwell and H.E. Fried, *J. Org. Chem.*, **46**, 4327 (1981)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

おかむら さえ, いながき さとし, くばた よしひろ

メソポーラスシリカを触媒とする直接的アミド化反応に関する研究

(岐阜大工) 村瀬大介・原科龍平・○小村賢一*

1. 緒言

我々の研究室では近年、メソポーラスシリカを触媒とする直接的アミド化反応について精力的に研究を行っている。^{1)–3)} 昨年のゼオライト研究発表会では、本触媒反応の特長およびメソポーラスシリカの表面シラノールの量と反応速度(触媒活性)の関係について報告をした。本発表では、触媒作用(触媒機構)の解明を目的に検討した結果について報告する。また、高次構造(空間群)の異なる種々のメソポーラスシリカを作成し、本アミド化反応を検討した結果、触媒活性(反応速度)とメソ多孔体の細孔径の間に興味深い関係があることが分かったのであわせて報告したい。

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、焼成は空気雰囲気下 550℃にて行い、キャラクター化を行った。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 ml の乾燥トルエンに溶解させ、触媒(0.10 g)を加えた後、加熱還流下 Dean-Stark 装置により発生する水を除去しながら行った。収率は、触媒をろ過した後に GC により決定した。

3. 結果と考察

図1は、反応基質であるパルミチン酸またはヘキシルアミンの初期濃度を変化させたときの反応速度をプロットしたものである。図から明らかなように、本触媒反応はパルミチン酸の濃度に対して一次的に、ヘキシルアミン濃度に対してはゼロ次の関係であることが分かった。この結果は、メソポーラスシリカ触媒がアミンを活性化して進行していることを示しており、表面シラノールの弱い酸点とヘキシルアミンによる酸-塩基相互作用による活性化モデルと言った経験的な考察にも矛盾しないことが分かった。次に、触媒活性種と考えられるメソポーラスシリカのシラノールについて、重アセトニトリルを添加した試料による ¹H MAS NMR 分析を試みた。その結果、活性の高い触媒には 3.32ppm に孤立シラノール由来のプロトンピークを確認することができた。さらに、ゼオライトの固体酸点に匹敵する 5ppm 付近にブロードなプロトンピークも確認することができた。

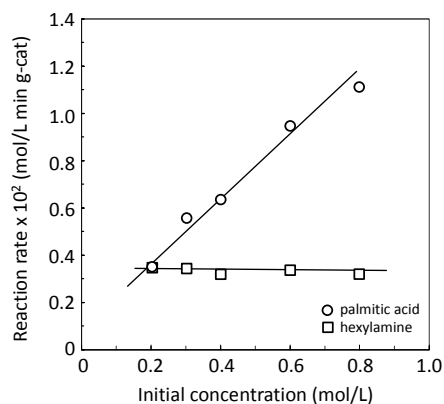


図1 反応基質初期濃度と反応速度の関係

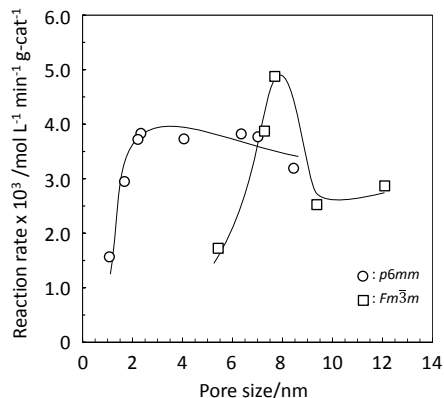


図2 細孔径と反応速度の関係

次に細孔径と触媒活性の関係を明らかにするため、空間群(p6mm:8種類,Fm3m:5種類)の違う触媒を調製し反応速度を見積もったところ、図2に示すように p6mm では約3nm付近で最も活性が高くなった。一方、Fm3mでは約8nm付近で最も反応速度が大きいことが分かった。これは、生成物のアミドの分子サイズ(ca. 2.8 nm)から見ても、反応基質の濃縮効果等による触媒活性の向上では理解できない興味深い結果となった。

<参考文献>

- 1) K. Komura, Yu Nakano, and M. Koketsu, *Green Chem.*, **13**, 828-831 (2011).
- 2) 小村ら、「第27回ゼオライト研究発表会」発表番号:C3
- 3) 小村ら、「第28回ゼオライト研究発表会」発表番号:B4

*小村 賢一、E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

むらせだいすけ・はらしなりゆうへい・○こむらけんいち

相間移動を伴うマイクロ反応容器として中空メソ多孔性シリカを用いる二相系反応

(東工大院理工) ○坂尻文・岡本昌樹*

1. 緒言

中空多孔性シリカとは、シェルに細孔を有し内部が中空である多孔性のシリカである。その中空部は細孔を通じて粒子外部と繋がっているため、様々な物質を内包できる。我々は、単分散の球状中空シリカを合成する方法を報告した¹⁾。この中空多孔性シリカの利用例として、反応物や触媒を中空部に内包したマイクロ反応容器としての利用が考えられる。

本研究では、二つの反応物が水相と有機相にそれぞれ溶解した二相系反応におけるマイクロ反応容器としての利用を検討した。二相系反応では二相の界面を通して反応が進行する。ここに中空シリカを加えると、界面積の増加に伴う反応の促進が期待できる。

中空シリカは親水性であるため、有機相へと相間を移動する中空シリカ粒子の数を増やすことができれば、さらなる反応速度の向上を期待できる。そこで、細孔壁を有機鎖で修飾した中空シリカを用いて反応を行い、また、有機相中に含まれる中空シリカ粒子の数を測定した。

2. 実験

中空多孔性シリカは、我々の既報の方法¹⁾で合成した。反応には、ヘキサン相 (9 mL) に溶解した塩化ベンジル (15 mmol) と水相 (2 mL) 中の臭化ナトリウム (15 mmol) とのハロゲン交換反応を用いた。

臭化ナトリウム水溶液に中空シリカ (0.26 g) を浸し、それを超音波で振盪して親水性の中空シリカに水溶液を内包させた。その後、中空シリカを含んだ溶液に塩化ベンジルのヘキサン溶液を加え、攪拌速度 1200 rpm, 100°C で反応を行った。

未修飾と有機鎖修飾後の中空シリカについて、ヘキサン相に含まれる粒子数を比較した。粒子の存在による光の散乱を利用し、UV 測定用セルにシリカ、水、ヘキサンを入れて 1000 rpm で攪拌、その後静置した状態でヘキサン相の吸光度の経時変化を測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に臭化ベンジル収率の経時変化を示す。中空シリカの添加により、乳濁液での反応よりも反応速度を促進できることがわかった。また同数の中実のメソ多孔性シリカ粒子を用いて反応を行った結果、中空シリカを用いた場合よりも収率が低くなった。この結果から、大量の水相を内包できる中空部の存在が、高い

反応速度を得るのに必要であることがわかった。また、有機鎖修飾を行うと反応はさらに促進され、フェニル (Ph) 基修飾により最大の反応速度が得られた。

Fig.1 は、有機鎖修飾によりヘキサン相へ移動する中空シリカ粒子の数が増加したことを強く示唆する。中空シリカのヘキサン相に含まれる数を比較するため、吸光度測定を行った (Fig. 2)。時間 0 での吸光度は、攪拌中にヘキサン相に存在する中空シリカの数に比例するため、有機鎖修飾により粒子数が増加すること、及び、Ph 基修飾で最大となることがわかった。

以上より、シリカの細孔壁を有機鎖修飾することでヘキサン相に移動する中空シリカの粒子数が増加し、二相系反応を促進できることが明らかとなった。

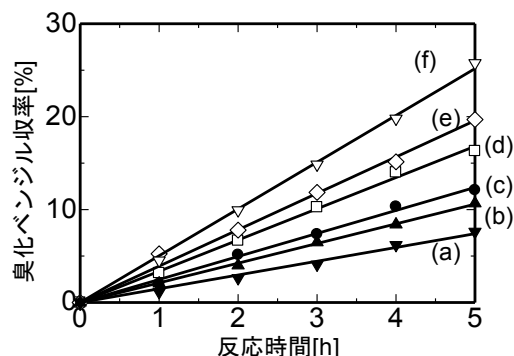


Fig. 1 臭化ベンジル収率の経時変化. シリカを用いない場合(a), 中実多孔性シリカ(b), 中空多孔性シリカ(c), および(c)の細孔壁を有機鎖 (メチル (Me) 基(d), プロピル (Pr) 基(e), Ph 基(f)) で修飾した中空シリカを用いた場合

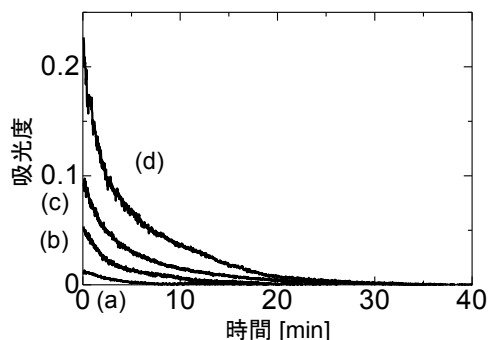


Fig. 2 未修飾(a), Me 基(b), Pr 基(c), Ph 基(d)で修飾した中空多孔性シリカ、水、ヘキサンを攪拌した後に、攪拌を停止したときのヘキサン相の吸光度の経時変化

1) 塚田洋行, 岡本昌樹, 第 28 回ゼオライト研究発表会, (2012) A18

*岡本昌樹 e-mail : mokamoto@apc.titech.ac.jp
さかじりあや・おかもとまさき

鉄置換による MFI 型ゼオライトの酸点制御及びその触媒活性

(東北大多元研) ○小林裕季・中谷昌史・蟹江澄志・村松淳司*

1. 緒言

近年の低級オレフィン需要増加に伴い、ジメチルエーテル (DME) からこれらを合成する反応 (DTO 反応) が注目されている。DTO 反応の触媒には MFI 型ゼオライトが主に用いられるが、副反応によりパラフィン、芳香族等が生成し低級オレフィン選択性が低下すること、コーク堆積により細孔が塞がれるために生じる失活・短寿命が問題となっている。副反応の起こりやすさやコーク生成速度には触媒の酸性質や、反応物・生成物の拡散性が影響すると推察される。本研究では、 Fe^{3+} 、または Al^{3+} の導入により酸点を発現させた MFI 型ゼオライト (以降 Fe-MFI、及び Al-MFI と称す) を調製し、酸強度による DTO 反応活性への効果を明らかにした。またそれらの粒径を変化させ、反応物や生成物の拡散性が触媒活性へ与える影響を評価した。さらに、反応と再生の繰り返しが生じる構造、酸性質、及び活性へ与える影響について調査した。

2. 実験

0.5 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ aq., 2.0 M テトラ-*n*-プロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TPAOH aq.), 2.0 M HCl aq., オルトケイ酸テトラエチルを混合し、溶液 A を調製した (組成 1Si: 0.02Fe: 0.5TPAOH: 30H₂O: 0 or 0.1HCl モル比)。次に溶液 A を 70 °C で予熱後、160 °C で 48 時間加熱し、洗浄、乾燥の後、540 °C、12 時間焼成を行った。さらにイオン交換、再焼成を行って Fe-MFI を得た。Al-MFI は市販品 (CBV8014, Zeolyst, NH₄ 型) を 540 °C、12 時間焼成したものを用いた。DTO 反応は固定床流通式反応器を用いて、DME 100 % を原料とし、W/F = 5.8 g·h/mol, 反応温度 450 °C の条件で行った。反応後の触媒を空気流通下、温度 550 °C で再生処理を行った。

3. 結果と考察

Table 1 に調製した Al-MFI (No.1), 及び Fe-MFI (No.2 - No.3) の物理化学特性を示す。NH₃-TPD 測定により No.1 - No.3 の酸強度を評価したところ、Fe-MFI の酸点に吸着したアンモニアの脱離エンタルピーは 123 - 124 kJ/mol となり、Al-MFI (ΔH_{NH_3} = 131 kJ/mol) よりも弱いことが示された。また FT-IR 測定から、3610 cm⁻¹ (No.1), もしくは 3630 cm⁻¹ (No.2, No.3) に吸収が確認された。以上から、Fe-MFI

内部には Al-MFI よりも弱いブレンステッド酸点が存在していることが示唆された。UV-vis 測定から No.2, No.3 中の鉄の配位状態は孤立 4 配位種 (λ = 215 or 241 nm)、及び孤立 6 配位種 (λ = 278 nm) であることが確認された。また、クラスターや酸化鉄粒子として Fe^{3+} は存在していないと推察された。

No.1 - No.3を用いてDTO反応を行ったところ (Table 1)、Fe-MFIはAl-MFIと比較して低級オレフィン (C₂⁻ ~ C₄⁻) の選択性が高く、パラフィン (C₂ ~ C₄) の選択性が低いことが確認された。これは酸強度が低下したことで、ヒドリド転移反応によるオレフィン消費及びパラフィン生成が抑制されたためであると推察された。またFe-MFIはメタンの選択性が高いことから、Fe-MFIはAl-MFIよりも脱水素反応が起こりやすいことが示唆された。次に触媒寿命、及び反応 4 時間後の触媒のコーク堆積量を測定したところ、小粒径のNo.3は大粒径のNo.2と比べコーク堆積量の減少、ならびに触媒寿命の向上が確認された。これは粒子径微細化によって反応物や生成物の拡散性が向上し、コーク生成が抑制されたためであると推察された。

No.2について反応及び再生処理をそれぞれ1回、及び5回行い、反応前の触媒と比較した。UV-vis測定より、反応・再生回数の増加に伴い吸収が長波長側にシフトし、鉄原子の骨格外への脱離によるクラスター種の形成が示唆された。一方XRDパターンやBET比表面積にはほとんど変化が無かったことから、構造変化は鉄原子付近の局所的なものであると推察された。NH₃-TPD測定より求めた酸密度は1回再生後に大きく減少したが、以降はほとんど減少しなかった。よって、反応、再生により水蒸気や熱に曝されても、ある程度は酸点が維持されることが確認された。DTO反応における低級オレフィンの収量は反応3回目まではほぼ同じであったが、4回目以降は徐々に減少した。これは骨格に存在する鉄原子の割合が減少し、クラスター種へと変化したためであると推察された。

村松淳司, mura@tagen.tohoku.ac.jp, こばやしひろき・なかやまさふみ・かにえきよし・むらまつあつし

Table 1 Physicochemical and catalytic properties of catalysts.

| Catalyst | Al or Fe content (mmol/kg) | Acid site density (mmol/kg) | Acid site strength (kJ/mol) | Particle size (nm) | Initial selectivity (C-mol%) | | | Catalyst Lifetime (h) | Coke content (After 4 h, wt%) |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|--|--|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | | | | | Olefins (C ₂ ⁻ ~ C ₄ ⁻) | Paraffins (C ₂ ~ C ₄) | Methane (C ₁) | | |
| No.1 (Al) | 0.38 | 0.40 | 131 | 200-1500 | 18.8 | 28.5 | 0.7 | 31 | 5.9 |
| No.2 (Fe) | 0.37 | 0.33 | 124 | 600 | 40.1 | 5.1 | 2.5 | 8 | 11 |
| No.3 (Fe) | 0.33 | 0.33 | 123 | 50 | 43.0 | 5.3 | 2.6 | 13 | 6.3 |

第四級アンモニウムを含む有機無機複合体の調製と 酸塩基特性

(秋田大工学資源) ○小笠原正剛*・齋藤和也・千田凌・
伴拓人・加藤純雄・中田真一

1. 緒言

規則性多孔体の前駆体となる構造規定剤 (SDA) を含む有機無機複合体は、塩基触媒活性を有することが報告されている¹⁾。これは、SDA である第四級アンモニウムイオンに近接する酸素が塩基点となるためと考えられている。この複合体は、400 °C 焼成のような前処理無しでも塩基触媒活性を示すことから、水や二酸化炭素により被毒を受け難いと推定され、使用環境の制限が少なくハンドリングが容易な固体塩基触媒として利用できることが期待される。一方、多孔体を後処理、すなわち第四級アンモニウムを細孔に内包させることで、この複合体 (前駆体) のような塩基点を形成させることが可能であれば、新規な触媒調製法を提案できると考えた。また、層間にカチオンを含む層状化合物の一部は、インターカレーションにより第四級アンモニウムを取り込む²⁾ことが知られている。固体酸性を示す H 型層状化合物に、塩基点も形成させることができれば、酸塩基両特性を持つ新規な機能性材料の設計につなげることができる。

そこで本研究では、MCM-41 ないし層状ペロブスカイト型化合物 HLaNb_2O_7 ³⁾ を宿主材料として、第四級アンモニウム水溶液中に分散し攪拌する手法で複合体を調製し塩基触媒活性を評価した。

2. 実験

2. 1 MCM-41 複合体の調製

文献⁴⁾に準じて、MCM-41 を調製した。SDA (C_{16}TMA) 除去前の試料を Pre-MCM-41 とする。Pre-MCM-41 を焼成し、多孔体化した MCM-41 を 0.20 g 量り取り、 0.1 mol dm^{-3} $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ 水溶液 20 cm^3 に分散し 50 °C で 3 h 攪拌後、沈殿物をろ過・乾燥することで Add-MCM- C_{16}TMA を得た。

2. 2 HLaNb_2O_7 複合体の調製

HLaNb_2O_7 を第四級アンモニウム塩 (Dodecyltrimethylammonium chloride : $\text{C}_{12}\text{TMACl}$, Benzyltrimethylammonium chloride : BTMACl , Tetramethylammonium chloride : TMACl) 水溶液中に、 HLaNb_2O_7 : 有機種 = 1 : 2.4 または 1 : 7.2 となるように分散し、80 °C で 3 h 攪拌後、濾過・乾燥して試料 (HLaNb_2O_7 -第四級アンモニウム) を得た。

2. 3 キャラクタリゼーションおよび Knoevenagel 反応

得られた複合体について、XRD により構造規則性を評価した。また、TG-DTA, CHN 分析により有機種含

有量を見積もった。さらに、アンモニア滴定により酸量を求め、Knoevenagel 反応をテストリアクションとして塩基触媒活性を評価した。Knoevenagel 反応は、基質にベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチル各 1 mmol を用い、DMSO 溶媒 3 cm^3 中 30~85 °C で行い、生成物は HPLC により分析した。

3. 結果と考察

3. 1 MCM-41 複合体

宿主材料として用いた MCM-41 の比表面積は $S_{\text{BET}} = 1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ で代表細孔径は 2.45 nm であった。 $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ および Add-MCM- C_{16}TMA の空気中における TG 曲線を Fig. 1 に示す。 $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ は 250 °C 以下で著しい重量減少が観察されたのに対し、Add-MCM- C_{16}TMA では水の脱離によると見られる 100 °C 以下の重量減少と 280 °C 付近の減少が見られた。この結果から、 C_{16}TMA は MCM-41 と混合状態として別々に存在するのではなく、MCM-41 細孔内に含まれていると推定した。また、CHN 分析により Pre-MCM-41, MCM-41, Add-MCM- C_{16}TMA の窒素含有量を求めたところ、それぞれ 2.1, 0, 0.6% となり、Add-MCM- C_{16}TMA にも窒素すなわち C_{16}TMA が含まれることを確認した。Fig. 2 に、MCM-41 系触媒を用いたときの Knoevenagel 反応結果を示す。 C_{16}TMA 量が最も多い Pre-MCM-41 が高い収率を示した。また、Add-MCM- C_{16}TMA においても 3 h での収率が 51% となり、塩基触媒活性を有することがわかった。

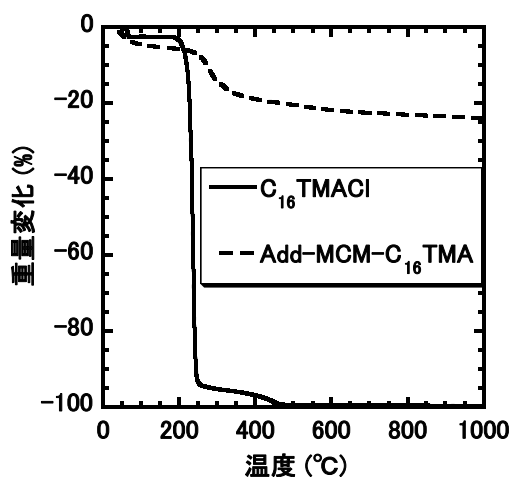


Fig. 1 $\text{C}_{16}\text{TMACl}$ および Add-MCM- C_{16}TMA の TG 曲線

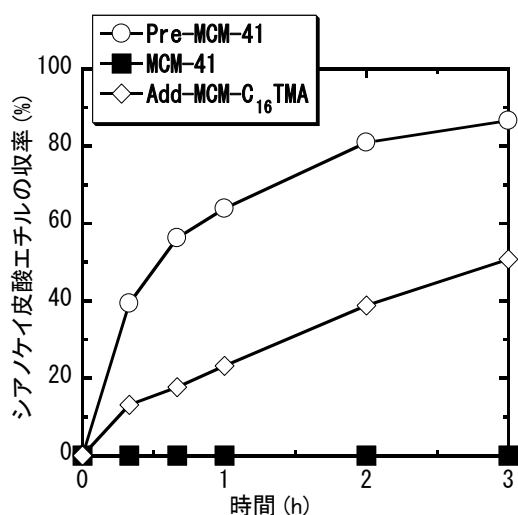


Fig. 2 MCM-41 系触媒を用いた時の Knoevenagel 反応結果
触媒量 : 50 mg, 反応温度 : 30 °C

3. 2 HLaNb₂O₇ 複合体

HLaNb₂O₇-C₁₂TMA は, XRD パターンより $d = 2.83, 1.40, 0.942$ nm のピークが見られたことから, ラメラ構造であることがわかった. また, 層内ペロブスカイト型構造に起因する (100), (110) などのピークが残存することを確認した. 次に, HLaNb₂O₇-TMA の XRD パターンでは, HLaNb₂O₇ の (001) のピークが $2\theta = 8.4^\circ$ から 6.6° にシフトし d 値が 1.06 nm から 1.34 nm に増加した. これは, TMA が層間に挿入されたためと考えられる. また, HLaNb₂O₇-BTMA の XRD パターンでは, $2\theta = 5^\circ$ 付近にハローが見られた. これらの複合体の窒素含有量を Table 1 に示す. XRD パターンにおいて, 複合体構造に因る先鋭なピークが見られなかった HLaNb₂O₇-BTMA にも窒素が含まれることを確認した. また, Table 1 に各試料の酸量を示す. 複合化試料は, いずれも HLaNb₂O₇ よりも酸量が減少したが, これは層間に有機種が入ることで HLaNb₂O₇ 層間の H⁺ による酸点が失われたためと考えられる.

Fig. 3 に各触媒を用いたときの Knoevenagel 反応結果を示す. HLaNb₂O₇-C₁₂TMA が最も高い収率を示し, 複合体の原料として用いた HLaNb₂O₇ や C₁₂TMACl を触媒としたときよりも明らかに活性が向上した. このことから, 複合化により層状化合物の酸素が塩基点として作用していると考えられる. 次に, 複合化試料を比較すると塩基触媒活性は HLaNb₂O₇-BTMA, HLaNb₂O₇-TMA の順に収率が低くなり, 窒素含有量の序列と一致しなかった. これより, 活性は有機種の大きさに依存することが示唆され, 層間の第四級アンモニウムの疎水部が嵩高いほど向上する傾向がみられた.

4. 結 言

本研究では, 新規な固体塩基触媒の設計指針を得ることを指向し, 無機酸化物をホスト材料とし第四級ア

ンモニウムをゲスト分子として複合体を調製した. その結果, MCM-41 の細孔に C₁₆TMA を内包させると塩基触媒として働くことがわかった. この複合体は, 水中で原料を攪拌するだけで調製可能であり, 本手法を適用できる出発原料は多岐にわたると予想される. また, 固体酸性を示す層状化合物に塩基性を付与することができた. このとき, 層状化合物の酸点は完全に消失せずに残存することから, 固体酸塩基両特性を有する触媒として機能することが期待される.

Table 1 HLaNb₂O₇ および複合化試料の窒素含有量および酸量

| 試 料 | 窒素含有量 (mmol g ⁻¹) | 酸量 (mmol g ⁻¹) |
|--|----------------------------------|-------------------------------|
| HLaNb ₂ O ₇ | — | 1.76 |
| HLaNb ₂ O ₇ -TMA | 0.39 | 1.19 |
| HLaNb ₂ O ₇ -BTMA | 0.14 | 1.51 |
| HLaNb ₂ O ₇ -C ₁₂ TMA | 0.51 | 1.11 |

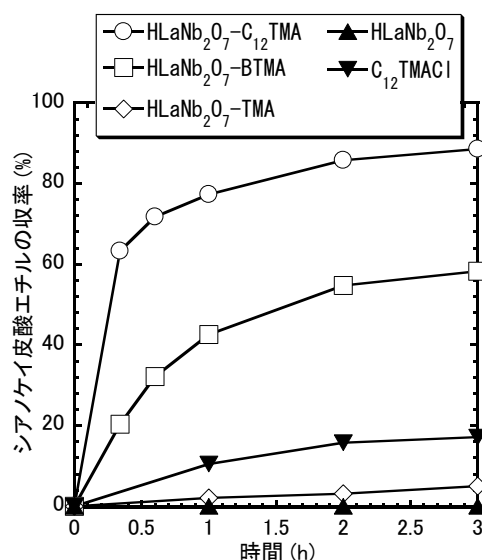


Fig. 3 各触媒を用いた時の Knoevenagel 反応結果

触媒量 : 10 mg, 反応温度 : 85 °C

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) M. Ogasawara, et al., *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **14**, 73 (2006).
- 3) T. Matsuda, et al., *J. Catal.*, **168**, 26 (1997).
- 4) I. Nowak, et al., *Catal. Today*, **78**, 487 (2003).

*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, ばんたくと, かとうすみお, なかたしんいち

新規合成法による Cu-SAPO 触媒の NO_x 選択還元反応特性

(三菱化学科学技術研究センター) ○陳海軍、松尾武士、清野健一、武脇隆彦*

1. 緒言

近年、窒素酸化物 (NO_x)、特にディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物に関する排ガス規制がますます厳しくなる。触媒とアンモニアとを用いた選択的触媒還元 SCR (SCR: Selective Catalytic Reduction) 技術が将来のより厳しい排ガス規制をクリアする技術として最も注目されている。

我々は開発した CHA 型アルミノフォスフェート吸着材 (AQSOA®) に Cu を担持すると、高い SCR 触媒活性および水熱耐久性を有することを見出した。また、実際触媒を自動車等に搭載され使用されると、エンジンの起動と停止する時には水の吸脱着が繰り返行われている。このアルミノフォスフェート吸着材に担持した Cu 触媒は水蒸気の吸脱着に対しても非常に高い耐久性を示した。¹⁾ 本研究では、新規合成法による調製した Cu-SAPO 触媒の NO_x 選択還元反応特性を検討した。

2. 実験

Cu 源、Al 源、P 源、Si 源、有機テンプレートからなる出発ゲルを水熱合成反応することで、銅を含有するシリコアルミノフォスフェートゼオライトをワンポット法で合成した。²⁾ そして、合成したゼオライトを熱処理した後、SCR 触媒活性評価を行った。水熱耐久劣化試験においては、触媒を 800℃、10 体積%の水蒸気に、空間速度 SV=3000/h の雰囲気下、5 時間通じ、水熱処理を行った。水蒸気繰り返し吸脱着試験としては、試料を 90℃ に保たれた容器内で水蒸気吸脱着を 2000 回繰り返し、その後、活性評価を行い、触媒の水蒸気吸脱着耐久性試験を行った。

3. 結果と考察

従来、シリコアルミノフォスフェートゼオライトを合成した後、さらに銅を担持する Cu-SAPO 触媒製造プロセスに対して、このワンポット合成法は Cu-SAPO 触媒の製造プロセスを短縮することができ、製造コストを低減することが期待できる。このワンポット法で合成した Cu-SAPO 触媒は、図 1 を示すように、高い SCR 触媒性能を示した。また、800℃水熱耐久試験後も、高い触媒活性を維持できることがわかった。

ワンポット合成法で調製した Cu-SAPO 触媒の水蒸気吸脱着耐久試験を行った。その結果を表 1 に示す。従来合成法で調製した Cu-SAPO 触媒と比べ、ワンポット法で調製した Cu-SAPO 触媒は水蒸気吸脱着耐久

試験後も高い触媒活性を示した。

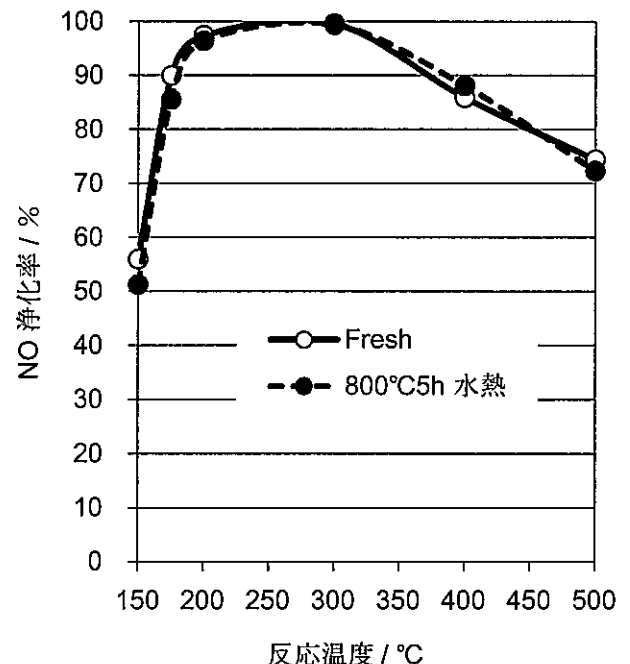


図 1. ワンポット法で調製した Cu-SAPO 触媒の水熱耐久試験前後の触媒活性

表 1. ワンポット法で調製した Cu-SAPO 触媒の水蒸気吸脱着耐久試験前後の触媒活性

| | | NO _x 浄化率 / % | | |
|-------------------|----------|-------------------------|-----|-----|
| | | 反応温度 / °C | | |
| | | 150 | 175 | 200 |
| Cu-SAPO ワンポット法 | 吸脱着耐久試験前 | 63 | 96 | 99 |
| | 吸脱着耐久試験後 | 55 | 92 | 98 |
| Cu-SAPO 従来法 | 吸脱着耐久試験前 | 65 | 92 | 98 |
| | 吸脱着耐久試験後 | 51 | 84 | 95 |

参考文献

- 1) WO2010084930(A1)
- 2) WO2013002059(A1)

* 武脇隆彦 2005890@cc.m-kagaku.co.jp
FAX: 045-963-3247

ちゃんはいじゅん・まつおたけし・きよのけんいち・たけわきたかひこ

様々な有機構造規定剤を用いて調製した TS-1 の物性と酸化触媒特性

(東工大資源研) ○勝田小百合・横井俊之・野村淳子・辰巳敬*

1. 諸言

Ti 原子を含む **MFI** 型ゼオライトである TS-1 は、過酸化水素を酸化剤とした様々な酸化反応に優れた触媒である。TS-1 は一般に有機構造規定剤(OSDA)として tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH)を用いて水熱合成されるが¹⁾、高価な TPAOH にかかるコストが懸念されており、最近では TPAOH 以外の OSDA を用いた TS-1 の合成が試みられている。例えば、Wu らは hexamethyleneimine を OSDA として用いた TS-1 合成を報告している²⁾。我々も TPAOH 以外のさまざまな OSDA を用いた TS-1 の新規合成、ならびにその触媒利用を試みており、今回報告する。

2. 実験

TS-1 は OSDA と Pore-Filling Agent (PFA)を併用し、その組み合わせを変えて合成した。PFA とは、そのみでは結晶化を起こすことはできないが、細孔空間に充填され、SDA を用いたときに結晶化を促進する有機化合物である³⁾。今回は、*n*-butylamine, di-*n*-propylamine, *n*-propylamine を PFA として用いた。OSDA には、TPA カチオンに類似した構造を持ち、かつ比較的水への溶解度の大きい多価アルコールである pentaerythritol (PET), trimethylolethane (TME), trimethylolpropane (TMP)を用いた。他に Silica 源としてコロイダルシリカを、Ti 源として $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ を用いた。これらの原料を 1SiO₂: 0.01TBOT: 0.5OSDA: 0.6PFA: 25H₂O の組成で混合した母ゲルに、5 wt%の種結晶(silicalite-1)を加えた後、170 °Cで 14 日間水熱合成を行った。得られたサンプルは、骨格外 Ti 種を除去するため 2 M HCl 水溶液によって酸処理を行い、550 °Cで焼成した。

3. 結果および考察

n-butylamine を PFA に用いたとき、いずれの OSDA との組み合わせでも固体収率は約 90 %であった。回収した固体の X 線回折パターンを Figure 1 に示す。いずれも **MFI** 型構造に帰属される回折パターンを示しており、TPAOH を用いた従来法によって合成した TS-1(CV)と比べても同等以上の高い結晶性を有していることがわかった。di-*n*-propylamine を PFA に用いると、いずれの OSDA との組み合わせでも固体収率は低く、溶け残った種結晶が回収されただけであった。*n*-propylamine を PFA に用いると、OSDA として PET との組み合わせでのみ **MFI** 型構造の結晶化が確認され、他の OSDA との組み合わせでは結晶化は確認されなかった。

比較として、PFA を用いずに PET のみを用いて合成を行ったが、固体回収率は低かった。PFA には鉱化剤としての役割もあると考えられる。PFA に用いたアミン類は

母ゲルに塩基性を付与している。そこで、アミン類の代わりに NaOH を母ゲルに加えて PET 存在下合成を行ったが、**MFI** 型構造を得ることはできなかった。これらの結果から、適切な PFA と組み合わせることで、さまざまな OSDA を用いて TS-1 を合成できることが明らかになった。今回検討した中では *n*-butylamine が最も優れた PFA であることがわかった。

以降では、*n*-butylamine を PFA に用いて合成した TS-1 の解析結果について述べる。PET, TME, TMP を OSDA に用いたサンプルの Si/Ti 比はそれぞれ 108, 140, 101 であった。UV-Vis 測定において、いずれのサンプルでも 210 nm に 4 配位 Ti 種に帰属される吸光が顕著に見られ、Ti 原子がゼオライト骨格内に取り込まれたことが確認できた。得られたサンプルの SEM 観察を行ったところ、約 2 μm の coffin 型粒子が観察された。

以上より、適切な PFA と組み合わせることでさまざまな OSDA を用いた TS-1 の合成に成功した。発表当日は、得られた TS-1 の酸化触媒特性についても報告する。

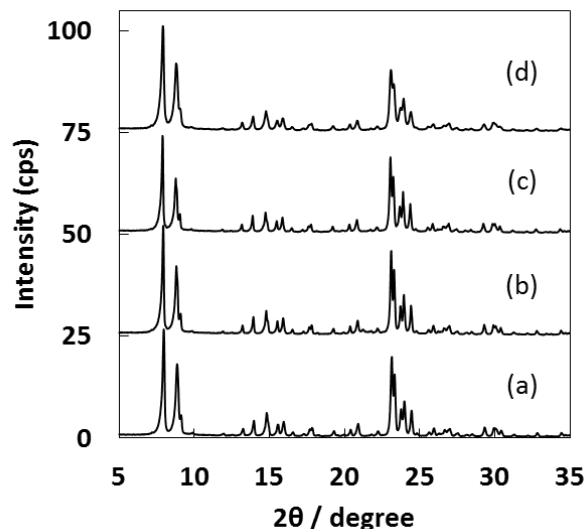


Fig. 1 XRD patterns of TS-1 samples synthesized with *n*-butylamine combined with (a) PET, (b) TME, (c) TMP, and (d) TS-1(CV)

参考文献

- 1) Taramasso et al., *U.S. Pat.* 4410501 (1983)
- 2) P. Wu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 4334
- 3) M. E. Davis et al., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 2187

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

かつたさゆり・よこいとしゆき・のむらじゅんこ・
たつみたかし

シリカライト被覆 TS-1 ゼオライト触媒の合成と液相酸化反応

(阪大院基工)○杉浦佑亮・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和*

1. 諸言

ゼオライトは均一な細孔径を有するため分子形状選択性をもつ触媒として利用されている。このような選択性はゼオライトの細孔内でのみ発現するが、外表面に活性点が存在する場合、目的生成物と異なる物質が生成され、選択性を低下させてしまうということが問題とされている。本研究グループではこの問題を解決する方法として、触媒としての活性を持つゼオライトの外表面を、不活性なゼオライトである Silicalite-1 で被覆する手法（シリカライトコーティング）を研究開発している¹⁾。

本研究ではエポキシ化反応やヒドロキシ化反応の触媒として知られている、MFI 構造の Titanium Silicalite-1 (TS-1) に、同じ MFI 構造の Silicalite-1 をコーティングした。また、合成した TS-1 を触媒として、1-ヘキセンのエポキシ化反応を行い、シリカライトコーティングによる目的生成物である 1,2-エポキシヘキサンの選択性への影響について検討した。

2. 実験

2.1 TS-1 の合成

シリカ源にフュームドシリカ、チタン源にチタンテトラブトキシド、モノマー (TBOT)、構造規定剤として 10% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液 (TPAOH)、さらに 30 wt% 過酸化水素水溶液を用いて、1 SiO₂ : 0.025 TBOT : 0.5 TPAOH : 0.6 H₂O₂ : 54 H₂O の組成（モル比）となるように前駆溶液を調製した²⁾。前駆溶液を湯浴中 60°C で 4 h 攪拌した後、炭酸アンモニウム ((NH₄)₂CO₃) を 0.3 (NH₄)₂CO₃ : 1 SiO₂ の割合（モル比）で加え、180°C で 24 h 水熱合成を行った。生成物を遠心分離で回収し、90°C で 1 晩乾燥させた後、550°C で 10 h 焼成を行った。

2.2 シリカライトコーティング

シリカ源にフュームドシリカを用いて、0.5 SiO₂ : 0.06 TPAOH : 8 EtOH : 120 H₂O の組成比（モル比）で前駆溶液を調製し、30 min 攪拌を行った。この前駆溶液に、2.1 で作成した TS-1 を加え、180°C で 24 h 水熱合成を行った。生成物を遠心分離で回収し、90°C で 1 晩乾燥した後、550°C で 24 h 焼成を行った。

2.3 1-ヘキセンのエポキシ化反応

作成したサンプルをそれぞれ 1-ヘキセンのエポキシ化反応により評価を行った。1-ヘキセンをメタノール、アセトニトリルの混合溶液から成る溶媒に溶解させた。酸化剤として 30 wt% 過酸化水素水溶液を加え、60°C で反応を進行させた。

3. 結果・考察

合成した TS-1 とシリカライトコーティングを行った TS-1 (S-TS-1) の XRD 測定により、MFI 構造を確認した。また、FT-IR 測定により、両サンプルともチタンが骨格内に取り込まれていることを確認した。

Fig. 1 に合成した TS-1 と S-TS-1 の SEM 像を示す。TS-1 の平均粒子径は 1.5 μm ほどであるのに対し、S-TS-1 の平均粒子径は 2.0 μm と、平均粒子径が大きくなっていることが確認できた。

次に Fig. 2 に 1-ヘキセンのエポキシ化反応の結果を示す。TS-1 においては 1,2-エポキシヘキサンの収率の増加に伴い、選択率が大きく低下していくのに対し、シリカライトコーティングを行った S-TS-1 では選択率に大きな減少は見られなかった。1-ヘキセンのエポキシ化反応における副生成物、例えば 1,2-ヘキサジオールは、TS-1 の外表面で主に生成されるため、不活性なシリカライトで外表面を被覆することにより、副生成物の生成を抑制できたと考えられる。

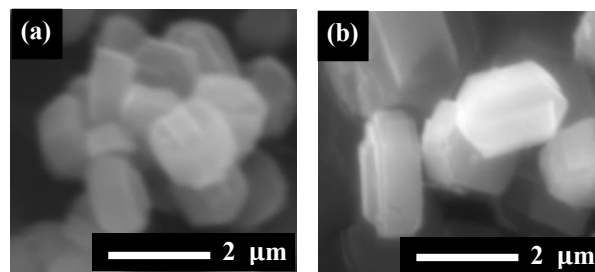


Fig. 1 SEM images of (a) TS-1 and (b) S-TS-1.

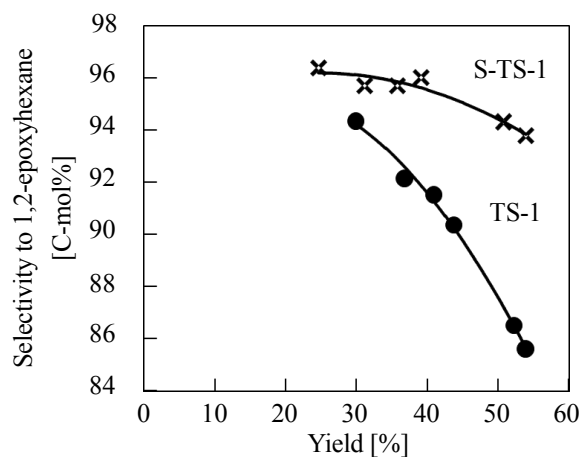


Fig. 2 Selectivity to 1,2-epoxyhexane as a function of yield.

4. 参考文献

- 1) M. Miyamoto *et al.*, *Adv. Mater.*, **17**, 1985-1988 (2005)
- 2) Weibin Fan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10150-10164 (2008)

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

E-mail : nisyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

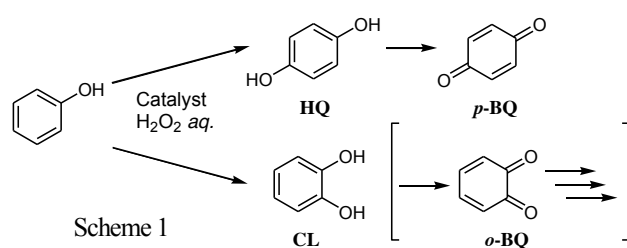
すぎうらゆうすけ・うちだよしあき・えがしらやすゆき・にしやまのりかず

フェノール酸化における 酸素 12 員環ミクロ孔を有する チタノシリケート触媒の細孔構造の影響

(横国大院工) ○間宮康太・坪井靖之・田中秀俊・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

これまでに当研究室では **MSE** 型のチタノシリケートである[Ti]-MCM-68 が, H_2O_2 を酸化剤としたフェノールの酸化反応 (Scheme 1) において, TS-1, [Ti]-beta に比べて高い活性およびパラ選択性を示すことを見出している¹⁾. また, 高い活性を示す原因の一つとして, 触媒のもつ疎水性の影響を報告してきた²⁾. 高いパラ選択性を示す要因としては, Ti をミクロ孔内に選択的に導入した[Ti]-MCM-68 のパラ選択性が向上したことから, ミクロ孔内での形状選択性³⁾の影響が考えられる. 今回, 12 員環ミクロ孔を含む細孔構造の影響を検討するため, 種々のチタノシリケートを調製し, フェノールの酸化反応を行った. 具体的には, 12 員環 ($0.64 \times 0.68 \text{ nm}$) と 2 つの 10 員環 ($0.52 \times 0.58 \text{ nm}$, $0.52 \times 0.52 \text{ nm}$) をもつ [Ti]-MCM-68 (**MSE**), 2 種類の 10 員環 ($0.51 \times 0.55 \text{ nm}$, $0.53 \times 0.56 \text{ nm}$) をもつ TS-1 (**MFI**), 一次元の 12 員環 ($0.56 \times 0.60 \text{ nm}$) をもつ [Ti]-ZSM-12 (**MTW**), 三次元の 12 員環 ($0.66 \times 0.67 \text{ nm}$, $0.66 \times 0.67 \text{ nm}$, $0.56 \times 0.56 \text{ nm}$) からなる [Ti]-beta (***BEA**)を用いた.



2. 実験

既報³⁾に従い合成した[Al]-MCM-68 を 13.4 mol L^{-1} の硝酸中で加熱還流することで, MCM-68 の脱アルミ体 ($\text{Si/Al} > 800$) を得た. これに, Ar ガスをキャリアとして 600°C で TiCl_4 を流通させることにより, 骨格に Ti を導入し, [Ti]-MCM-68 を得た. さらに, 650°C で 4 時間焼成することで疎水化サンプル[Ti]-MCM-68cal を得た. また, [Ti]-ZSM-12⁴⁾, [Ti]-beta⁵⁾は直接水熱合成で得た. それぞれの触媒については, XRD, DR-UV-vis, N_2 吸脱着, H_2O 吸着, SEM などによりキャラクタリゼーションを行った.

これらの触媒 20 mg, H_2O_2 (31 wt%水溶液) 4.25 mmol, フェノール 21.25 mmol を耐圧管中で加熱攪拌した. 反応後に無水酢酸・炭酸カリウムを用いて生成物をアセチル体へ導き, GC (FID) により分析した. 未反応の H_2O_2 はヨウ素滴定により定量した. 反応後の回収触媒の熱分析により, カテコール由来の重合物の量を見積もった.

3. 結果と考察

フェノール酸化の反応条件と結果を Table 1 に示す. [Ti]-MCM-68cal, TS-1, [Ti]-ZSM-12, [Ti]-beta を触媒としたフェノールの酸化では, [Ti]-MCM-68 が $\text{TON} = 428$, $p\text{-Sel.} = 73.3\%$ と最も高い活性およびパラ選択性を示した. 10 員環のみを有する TS-1 に比べて[Ti]-MCM-68cal が高い活性を示したことから, 12 員環ミクロ孔内で優先的にフェノール酸化反応が進行していると考えられる. しかし, [Ti]-ZSM-12 は 12 員環ミクロ孔をもつものの, 一次元ストレートチャンネルのみであり, かつ細孔径が小さいことから, 基質の拡散性が低いことが反応の妨げになったと推測した. パラ選択率が低くなったことより, 反応は外表面の活性点で優先的に起きていると考えられる. [Ti]-beta では二価フェノールの収率が低かった. また, 反応後の触媒中に含まれる重合体の量は[Ti]-beta で最も多かった. 12-12-12 員環細孔を有する[Ti]-beta はミクロ孔空間が広く, カテコール生成の選択率が高くなることを考えあわせると, [Ti]-beta の速い失活の原因としては, 反応開始直後よりフェノールの逐次酸化で生じたオルトキノンの重合などでタールが生成し, ミクロ孔を閉塞したことなどが考えられる.

Table 1 The oxidation of phenol with H_2O_2 ^a

| Catalyst | Channel System | Ti content (mmol/g) | TON ^b | Yield ^c (%) | $p\text{-Sel.}$ ^d (%) |
|----------------|----------------|---------------------|------------------|------------------------|----------------------------------|
| [Ti]-MCM-68cal | 12-10-10 | 0.217 | 428 | 43.6 | 73.3 |
| TS-1 | 10-10 | 0.375 | 67 | 11.7 | 53.2 |
| [Ti]-ZSM-12 | 12 | 0.201 | 8 | 0.7 | 30.5 |
| [Ti]-beta | 12-12-12 | 0.445 | 5 | 1.0 | n.d. |

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H_2O_2 , 4.25 mmol; temperature, 100°C ; time, 10 min

b. $(\text{HQ} + \text{CL} + p\text{-BQ})\text{-mol} / \text{Ti-mol}$.

c. After exhaustive acetylation of the products with excess $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$, the derivatized products were analyzed by GC (0.25 mm \times 30 m \times 1.00 μm DB-1 column, internal standard: anisole, detector: FID).

d. $p\text{-Sel.} = (\text{HQ} + p\text{-BQ}) / (\text{HQ} + \text{CL} + p\text{-BQ})$.

e. $\text{Eff.} = (\text{HQ} + \text{CL} + p\text{-BQ})\text{-mol} / (\text{H}_2\text{O}_2 \text{ converted})\text{-mol}$.

1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2008)

2) 坪井ら, 第 27 回ゼオライト研究発表会, C8 (2011)

3) D.C. Calabro *et al.*, *U.S. Patent*, 6,049,0418 (2000)

4) A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 236 (1995)

5) J.R. Saxton, *U.S. Patent*, 5,453,511 (1995)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

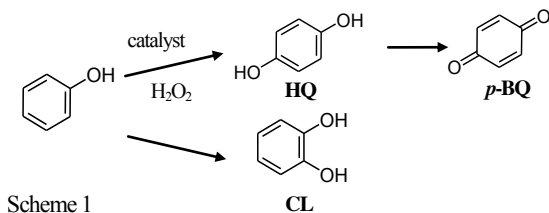
まみや こうた・つばい やすゆき・たなか ひでとし・
いながき さとし・くぼた よしひろ

MSE 型チタノシリケートを触媒としたフェノールの過酸化水素酸化

(横国大院工) ○佐々木麻希子・佐藤裕哉・坪井靖之・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

MSE 型の骨格は、ストレートな 12 員環マイクロ孔と 2 つのジグザグな 10 員環マイクロ孔が交わる 3 次元細孔構造で特徴づけられる。**MSE** 型骨格をもつ物質の一つである YNU-2 は、当研究室で初めて合成された新規のゼオライトである。その前駆体である YNU-2P は dry-gel conversion (DGC) 法と Fig. 1 に示す SDA を用いて得られるが、骨格に多くの欠損 (site defect) が存在するため、焼成により SDA を除去すると結晶構造が崩壊し、非晶質化してしまう。これまでに我々は、YNU-2P に対する種々のポスト処理による骨格構造の安定化を試み、**MSE** 構造が保持された YNU-2 ゼオライトを得ることに成功している¹⁻⁶⁾。さらに、YNU-2 の骨格に Ti を導入した [Ti]-YNU-2 は、 H_2O_2 を酸化剤とするフェノールの酸化反応 (Scheme 1) に対して優れた触媒性能を示すことが明らかとなっている³⁾。本研究では、YNU-2P のスチーミング条件のうち、処理温度および水蒸気分圧が骨格構造の安定化に与える影響について検討を行った。また、[Ti]-MCM-68 (**MSE**), TS-1 (**MFI**), [Ti]-beta (***BEA**) と触媒性能や Ti の配位環境を比較することで、[Ti]-YNU-2 の触媒特性を検討した。



2. 実験

Cab-O-Sil M5 (fumed SiO_2), $R^{2+}(OH)_2$, NaOH, H_2O を混合し、室温で 3 時間攪拌後、 $90^\circ C$ で乾燥させて dry-gel を得た。出発ゲル組成は $1.0 SiO_2 - 0.1 R^{2+}(OH)_2 - 0.15 NaOH$ とした。得られた dry-gel と水を互いに接触しないようオートクレーブに仕込み、 $160^\circ C$ で 5 日間加熱することにより、結晶性前駆体 YNU-2P を得た。YNU-2P に対して分圧 p kPa ($p = 10, 30, 50$) の水蒸気を含んだ Ar ガスを $40 mL/min$ で流通させながら、 $t^\circ C$ ($t = 200, 250, 300$) で 24 時間スチーミング処理を行った (YNU-2P_ST(t, p)). これを空气中 $450^\circ C$ で 3 時間焼成し、YNU-2 ゼオライト (YNU-2_ST(t, p)) を得た。次いで $TiCl_4/Ar$ を $500^\circ C$ で 1 時間流通させて Ti を導入し、[Ti]-YNU-2 触媒を得た。フェノールの酸化を次のように実施した。フェノールに 31wt% H_2O_2 aq. と触媒を加え、耐圧容器中 $100^\circ C$ で 10 分間反応させた。反応後、反応液をアセチル化処理し、GC で分析した。未反応の H_2O_2 はヨウ素滴定により定量した。

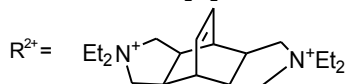


Fig. 1 Cation part of the structure-directing anion (SDA) used in this work.

3. 結果と考察

3.1 YNU-2P のスチーミングによる骨格構造の安定化

スチーミング後の試料はいずれも **MSE** 型の結晶構造を保った。焼成により SDA を除去すると、 $250^\circ C$ 以上でスチーミングした試料は骨格構造が安定化され、YNU-2 ゼオライトとして得られた。しかし、 $200^\circ C$ のスチーミングでは水蒸気分圧に関わらず非晶質化した。スチーミングでは Si の migration によって骨格構造が安定化され、と考えられる。Si migration はシロキサン結合の加水分解とシラノールの脱水縮合の繰り返しで引き起こされる。SDA 分子 (Fig. 1) を包接した状態でスチーミングする YNU-2P の場合においては、欠損部位への accessibility も重要な要素であると考えられる。そこで、YNU-2P が含有する SDA に起因する重量減少を熱分析により調べた (Table 1)。スチーミング前の YNU-2P では SDA 量は約 23 wt% であるのに対して、 $200^\circ C$ の処理後では 21~22 wt% 程度とほとんど変わらなかった。一方、 $250^\circ C$ および $300^\circ C$ でスチーミングした YNU-2P に関しては、最も穏やかな条件であっても SDA 残存量は約 17 wt% であり、少なくとも 3 割以上の SDA が抜けていたことがわかった (Table 1)。 $200^\circ C$ のスチーミングでは細孔内に残存する SDA が Si migration の妨げとなり、骨格構造の安定化が十分になされなかったものと推測した。

Table 1 SDA contents in YNU-2P_ST(t, p)

| Steaming conditions | | SDA content ^a |
|----------------------------------|-----------|--------------------------|
| t ($^\circ C$) | p (kPa) | (wt%) |
| parent YNU-2P (without steaming) | | 23.1 |
| 200 | 10 | 21.1 |
| | 50 | 22.3 |
| 250 | 10 | 17.1 |
| | 30 | 15.6 |
| | 50 | 15.1 |
| 300 | 10 | 11.6 |
| | 30 | 9.1 |
| | 50 | 8.5 |

^a Estimated by thermogravimetric analysis (TGA).

$250^\circ C$, $300^\circ C$ のスチーミングで得られた YNU-2 ゼオライトの窒素吸脱着等温線では、水蒸気分圧を 30 kPa や 50 kPa のように高くした一部の試料について、相対圧 0.4~0.9 の範囲でヒステリシスループが明瞭に現れ、メソ孔の存在が強く示唆された。スチーミング条件を厳しくすることで Si migration が活発化し、メソ孔の形成に至ったと考えられる。 ^{29}Si MAS NMR では、スチーミング温度や水蒸気分圧の上昇に伴う $Q^3/(Q^3+Q^4)$ 比の減少傾向および Q^4 ピークの僅かな先鋭化がみられ、欠損の減少と骨格の規則性向上による安定化が示唆された。

Table 2 The oxidation of phenol with H₂O₂ over various titanosilicates^a

| Catalyst | Steaming conditions | | Ti-content (mmol/g-cat) | TON ^b | Yield (%) ^c | | | | <i>para</i> Sel. (%) ^d | H ₂ O ₂ | |
|-------------|---------------------|----------------|----------------------------|------------------|------------------------|------|-----|--------------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| | <i>t</i> (°C) | <i>p</i> (kPa) | | | total | HQ | CL | <i>p</i> -BQ | | Conv. (%) | Eff. (%) ^e |
| [Ti]-YNU-2 | 250 | 10 | 0.18 | 923 | 74.3 | 58.4 | 6.1 | 9.8 | 92 | 89.4 | 83.2 |
| [Ti]-YNU-2 | 250 | 30 | 0.16 | 786 | 59.2 | 45.2 | 7.4 | 6.7 | 88 | 82.9 | 71.5 |
| [Ti]-YNU-2 | 250 | 50 | 0.16 | 704 | 53.0 | 38.4 | 6.5 | 8.1 | 88 | 90.3 | 58.7 |
| [Ti]-YNU-2 | 300 | 10 | 0.20 | 444 | 42.2 | 27.5 | 4.6 | 10.1 | 89 | 67.8 | 62.2 |
| [Ti]-YNU-2 | 300 | 30 | 0.10 | 127 | 5.7 | 2.6 | 1.4 | 1.7 | 76 | 20.1 | 28.2 |
| [Ti]-YNU-2 | 300 | 50 | 0.07 | 118 | 4.1 | 1.5 | 1.0 | 1.7 | 76 | 14.2 | 29.1 |
| [Ti]-MCM-68 | – | – | 0.25 | 150 | 17.1 | 11.1 | 5.5 | 0.5 | 68 | 34.0 | 50.1 |
| TS-1 | – | – | 0.36 | 50 | 8.4 | 4.7 | 3.7 | 0.0 | 56 | 25.2 | 33.4 |
| [Ti]-beta | – | – | 0.39 | 7 | 1.3 | 0.2 | 0.2 | 0.9 | 86 | 41.0 | 3.1 |

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H₂O₂, 4.25 mmol; temperature, 100°C; time, 10 min. b. (HQ+CL+*p*-BQ)-mol / Ti-mol. c. After exhaustive acetylation of the products with excess (CH₃CO)₂O-K₂CO₃, the derivatized products were analyzed by GC (FID). d. *para* Selectivity = mol-(HQ+*p*-BQ)/mol-(HQ+CL+*p*-BQ). e. Efficiency = mol-(HQ+CL+*p*-BQ)/mol-(H₂O₂ converted).

3.2 フェノールの酸化

3.1 項で焼成後も MSE の結晶構造が保たれた YNU-2 ゼオライトに対して Ti を導入し、フェノール酸化触媒としての性能を検討した (Table 2). 処理温度 250°C, 水蒸気分圧 10 kPa のスチーミングで得られた [Ti]-YNU-2 がフェノールの酸化において TON 923, パラ選択率 92 % と特に高い値を示した. また, スチーミング条件を厳しくするほど触媒活性およびパラ選択率は低下する傾向が見られたものの, [Ti]-MCM-68 をはじめとするその他のチタノシリケートと比較しても, 多くの場合で [Ti]-YNU-2 は優れた触媒性能を示した. その原因を探るため, スチーミング温度 250°C, 水蒸気分圧 10 kPa で得られた [Ti]-YNU-2 と [Ti]-MCM-68, TS-1 の UV-vis スペクトルを比較した (Fig. 2). 400°C, 2 時間真空加熱をしたのち UV-vis 測定を行うと, いずれのチタノシリケートにおいても 210 nm 付近に 4 配位 Ti 種に帰属されるピークが観測された. しかし, [Ti]-YNU-2 については 210 nm に加えて 250 nm 付近にもピークがみられた. これは, 5 配位あるいは 6 配位 Ti 種によるものであり, [Ti]-YNU-2 が有する Ti サイトの配位環境は, [Ti]-MCM-68 や TS-1 とは異なることを示している (Fig. 2a). また, それぞれのチタノシリケートに 31 wt% H₂O₂ aq. を添加した系での *in situ* UV-vis 測定では, 4 配位 Ti 種や 5, 6 配位 Ti 種由来のピークとともに, 300~380 nm 付近にも吸収が観測された (Fig. 2b). これは, H₂O や H₂O₂ が Ti に配位したものであると推測される⁷⁾. それぞれの UV ピークの相対的な強度を比較すると, H₂O, H₂O₂ 存在下で [Ti]-YNU-2 は, [Ti]-MCM-68 や TS-1 と比較して長波長側 (>300 nm) のピーク強度比に特徴がみられた. 12 員環と 10 員環からなる MSE 型骨格構造をもつことに加え, 骨格に導入された Ti が反応系内で活性なモードとなりやすい局所的な構造要因を有することなどが原因となり, [Ti]-YNU-2 が特に優れた触媒性能を発現したと推測している.

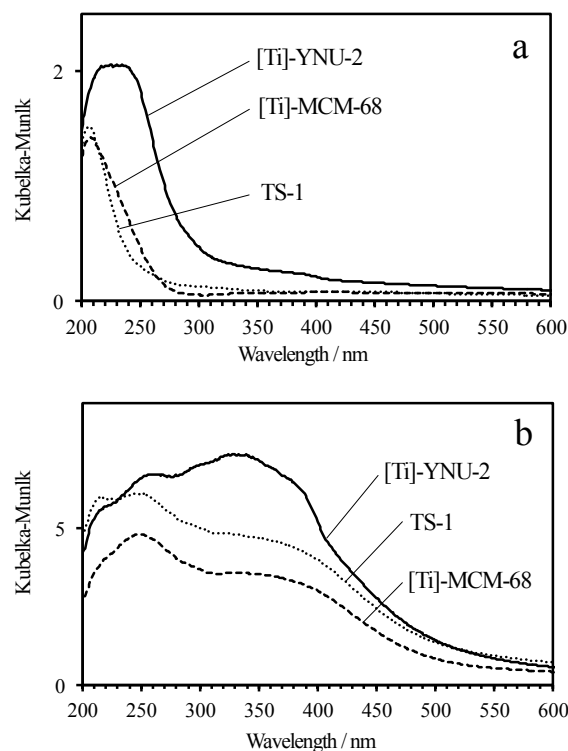


Fig. 2 UV-vis spectra of various titanosilicates measured (a) under vacuum and (b) in 31 wt% H₂O₂ aq.

参考文献

- 1) Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008)
- 2) T. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19641 (2010)
- 3) 佐藤ら, 第 27 回ゼオライト研究発表会予稿, C9 (2011)
- 4) 稲垣ら, 第 24 回ゼオライト研究発表会予稿, C14 (2008)
- 5) 池田ら, 第 25 回ゼオライト研究発表会予稿, C1 (2009)
- 6) 佐々木ら, 第 28 回ゼオライト研究発表会予稿, C26 (2012)
- 7) A. Zecchina *et al.*, *Catal. Today*, **32**, 97 (1996)

*窪田 好浩 E-mail: kubota@ynu.ac.jp

ささき まきこ, さとう ゆうや, つばい やすゆき, いづな き さとし, くぼた よしひろ

有機鉄を用いた鉄置換ソーダライトの合成

(愛媛大院連合農) ○久門麻実・Zaenal Abidin・松枝直人*・逸見彰男

1. 緒言

ゼオライト骨格中のアルミニウムを鉄に置き換えたフェリケイ酸塩は、MFI、MEL 及び MOR など、主に触媒としての利用を目的に合成され、固体酸性等の化学的性質や物理的性質が報告されている。

このようなフェリケイ酸塩は主に水熱合成法で調製される。ケイ酸骨格中への鉄イオン導入のために、反応溶液調製の際、水酸化鉄イオンの凝集を抑制する必要がある。しかし、Fe/Si 比の大きいゼオライト構造体の合成においては、反応溶液中の高い鉄及びナトリウム濃度、高 pH 条件下から凝集反応が生じやすいことが課題となる。

課題の解決法として、有機鉄イオンの利用が考えられる。特にクエン酸鉄イオンなどの有機鉄イオンは高 pH 下においても安定したキレート状態を保つため、反応溶液中で比較的低分子で均一に分散すると考えられる。

本研究では、鉄源として硝酸鉄の代わりに有機鉄 [クエン酸鉄(Ⅲ)、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ) {EDTA 鉄}、シュウ酸鉄(Ⅱ)、乳酸鉄(Ⅱ)] を用いてソーダライト骨格を有するフェリケイ酸塩を合成し、アルミニウムを用いた生成物との特性の比較を行うとともに合成条件の検討を行った。

2. 試料と実験方法

原料としてメタケイ酸ナトリウム、クエン酸鉄(Ⅲ) n 水和物、EDTA-Na 鉄水和物、シュウ酸鉄二水和物、乳酸鉄三水和物、塩化テトラメチルアンモニウム(TMACl)、濃硫酸を用いた。濃硫酸で pH2 以下に調整した有機鉄溶液にケイ酸溶液を添加し、十分に攪拌した。さらに TMACl 溶液を加えて攪拌し、均一な反応溶液を調製した。今回調製した反応溶液中の成分比は、 $x\text{Fe} : (1-x)\text{Si} : 0.4\text{TMACl} : 1.9\text{Na} : 27\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.04$) である。テフロン容器に移した反応溶液をオープン 170 °C で 48 時間、静置して加熱した。加熱処理物を蒸留水で洗浄後、オープン 100 °C で 24 時間乾燥した (以下、生成物をクエン酸鉄の場合 FC、EDTA 鉄 : FE、シュウ酸鉄 : FO、乳酸鉄 : FL と記す)。有機鉄に代えて硝酸アルミニウムを用いた合成も行った (以下、AN)。生成物の XRD、TG-DTA 及び FT-IR 測定、及び化学組成分析を行った。

3. 結果と考察

全ての生成物でソーダライトの XRD ピークが確認された。有機鉄源での生成物は AN と比べて各ピークが左側にシフトした。各生成物の格子定数は、AN : 8.90 Å に対し、有機鉄源での生成物の格子定数は 8.96~8.98 Å で

あった。シリカソーダライトの格子定数は 8.836 Å¹⁾であることから、ケイ酸骨格中への Al 及び Fe の導入が示唆された。

TG-DTA 測定から、各生成物において 450 °C 付近で発熱ピークが確認された。また、530 °C 以上でも発熱ピークが確認された。有機鉄源での生成物の場合、550-600 °C 焼成後、XRD ピーク強度の減少と右側へのシフトが確認されたことから、Si-O-Fe 骨格構造の破壊が示唆された。

FT-IR では 950~1100 cm^{-1} 付近のケイ酸塩のピークに加え、有機鉄源での生成物では 675 cm^{-1} 付近のピークが観測された。このピークは Si-O-Fe 対称伸縮振動に帰属されている²⁾。

以上の結果から、有機鉄を用いてソーダライト骨格を有するフェリケイ酸塩が合成されたと考えられる。

クエン酸鉄を用いた合成において、添加する鉄量を増加 ($x=0.05, 0.09, 0.17$) すると、 $x=0.17$ では成分比を調整することでソーダライト構造の生成物が得られた。一方で、化学組成分析及び XRD の結果、反応溶液中のクエン酸鉄量の増加に伴う生成物の、Fe/Si 比及び格子定数の相対的な増加はみられなかった。加熱処理後のクエン酸鉄反応溶液が褐色だったことから、未反応の鉄イオンが残存したことが考えられた。現在、これらの残存鉄イオンの骨格中への導入を促すための合成法の改良を行っている。

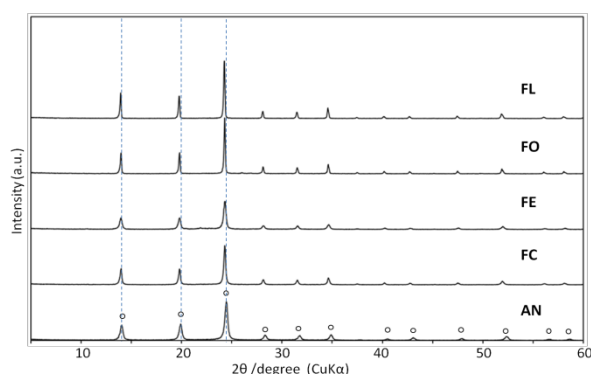


図 1. 各生成物の XRD

- 1) D.M.Bibby and M.P.Dale, *Nature*, **317**, 157 (1985)
- 2) R.Szostak et al., *J.Chem.Soc.,Faraday Trans. I*, **83**, 487 (1987)

*松枝 直人 E-mail: matsue@agr.ehime-u.ac.jp
くもん あさみ・ざえなる あびでいん・まつえ
なおと・へんみ てるお

X型ゼオライト結晶における脱Al条件の検討

(防衛大応化) ○後藤秀和・西宏二*・横森慶信・神谷奈津美

1 緒言

現在、触媒として最も利用されているFAU型ゼオライトは、Si/Al比の増加とともに酸触媒活性が高くなることが知られている。この触媒活性は骨格内のAl原子(FAL)に起因するものと考えられているが、詳細は明らかになっていない。骨格中のAl原子と触媒活性の関係を、細孔内分子の3次元的な構造も含めて明らかにすることは重要である。このため、単結晶X線構造解析が可能となる、様々なSi/Al比を持ち、結晶性が高いFAU単結晶を得る必要がある。

本研究では、すでに得たX型ゼオライトを、FALの脱離だけでなく骨格内へのSi原子の挿入を起こすammonium hexafluorosilicate (AHFS) によって脱Al処理する方法について検討した。

2. 実験方法

既報¹⁾を参考に、X型ゼオライト結晶(結晶径50~100 μm 、Si/Al=1.4)を水熱合成によって得た。まず、加熱した緩衝溶液($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液)中にゼオライト結晶($\text{NH}_4\text{-X}$)を入れ、AHFS水溶液を滴下した。次に、滴下後一定時間経過後に十分水洗・濾別し、80℃の恒温槽で一晩乾燥した。処理条件は①緩衝溶液濃度を0.5~3 mol/L、②AHFS内Si原子数とFAL数との比(=滴下AHFS量)を(Si_{AHFS})/(FAL)≒0.5~1、③反応温度50~80℃、および④滴下速度について検討した。乾燥後の試料は骨格外Al(EFAL)除去のためEDTA処理した²⁾。得られた試料は粉末XRDにより結晶性、 NH_3 -TPDにより酸性質、 N_2 吸着等温線より細孔特性の評価をした。

3. 結果及び考察

Table 1に①および②の異なる試料の、 N_2 吸着等温線から求めた全比表面積を示す。 S_{BET} 、 S_t はそれぞれBET-plot、t-plotより得られた全比表面積である。また、X-3M-1.0は3 mol/Lの緩衝溶液中で(Si_{AHFS})/(FAL)=1.0に相当する量のAHFSを加えた試料を表している。X-2M-0.5、X-3M-1.0のいずれもX-3M-0.5に比して細孔表面積 S_{BET} 、 S_t が減少しており、さらに吸着等温線にヒステリシスが確認されたことを考慮すると、メソ孔が拡大していると考えられる。また、70℃以上でのAHFS処理では、ほとんどが非晶質化することが分かった。したがって、AHFS添加

量に比して緩衝溶液が不十分な条件では酸によるFALの脱離速度が速いことや、FALの脱離に伴うSi原子の挿入が十分に生じていないことに起因して、メソ孔が拡大していると考えられる。

Fig.1にAHFS処理前のX型ゼオライト、EDTA処理前後の試料の NH_3 -TPDスペクトルを示す。AHFS処理後の試料(before EDTA)には酸点からの脱離を示す200℃付近のピークが確認されなかった。しかし、EDTA処理後の試料(after EDTA)には再び表れた。このことから、AHFS処理後の細孔内ではEFALにより NH_3 の拡散が阻害されていたと考えられる。

Fig. 2にEDTA処理後の各試料の NH_3 -TPDスペクトルを示す。FALの脱離による酸点の減少は200℃付近のピークの減少として確認される。AHFS量の多い処理(X-3M-1.0)では、少ない物(X-3M-0.5)よりもピークが低く、酸点が減少していることが確認された。緩衝溶液濃度の薄い処理(X-2M-0.5)でも酸点の減少が見られるが、これはAHFSによるAl-Si原子置換に起因する酸点の減少と合わせて、骨格構造の崩壊によるFAL数の減少が起きているためと考えている。

Table 1. 処理条件と全比表面積

| sample | buffer | $\text{Si}_{\text{AHFS}}/\text{FAL}$ | $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ | $S_t(\text{m}^2/\text{g})$ |
|----------|--------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| X as syn | | | 426 | 996 |
| X-3M-0.5 | 3M | 0.5 | 284 | 563 |
| X-2M-0.5 | 2M | 0.5 | 95.1 | 189 |
| X-3M-1.0 | 3M | 1 | 120 | 139 |

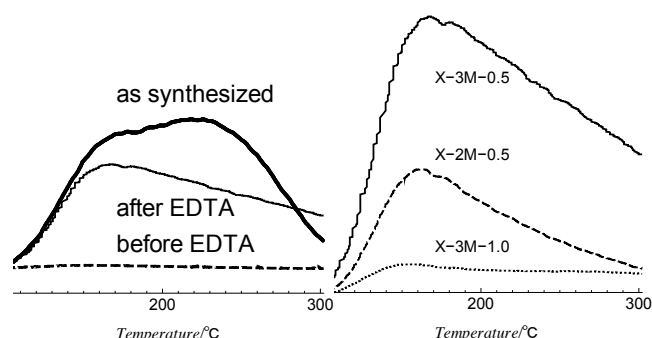


Fig.1 EDTA 処理前後の試料

の NH_3 -TPD スペクトル

Fig.2 AHFS 処理条件の異なる試

料の NH_3 -TPD スペクトル

1) J. Warzywoda *et al.*, *J. Crystal Growth*, 1999, **204**, 539.

2) A.Gola *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, **40**, 73

* 西 宏二 e-mail: knishi@nda.ac.jp

ごとう ひでかず・にし こうじ・よこもり よしのぶ・かみや なつみ

天然ゼオライト等を用いた放射性セシウムの最終貯蔵 2

(防衛大応化^A・ゼロサムアース^B・東大農^C) ○朝槻 一仁^A・赤松 宏基^A
・矢野 雄大^A・神谷 奈津美^A・戸田 鉄也^A・有賀 敦^A・西 宏二^A
・金夫 良昭^B・松岡 世耕^B・松本 聡^C・横森 慶信^{A*}

1 緒言

福島第一原子力発電所の事故により放射性物質の除染についての研究は盛んに行われているが、安全な最終貯蔵方法は未だ見つかっていない。放射性セシウムは環境中に広がれば、土壌中の粘土や腐葉土中のカチオンとイオン交換し、長期間土壌中に留まる可能性が高い。これらを放置すれば雨水や海水などに洗い流されて少しずつ河川に流れ込み最終的には下水処理の汚泥、焼却ゴミ、湖底あるいは海の中に蓄積する。放射性セシウムを環境中に広がらないように安全に最終貯蔵することは容易ではない。

そこで我々は、天然鉱物であるポルサイトの構造内に Cs⁺が存在していることに着目した。天然ゼオライト等がポルサイトへ相転移する際に、Cs⁺を短時間で封じ込めることに成功したので報告する。

2. 実験方法

原料は天然のモルデナイト(MOR)、クリノプチロライト(CLP)、ベントナイト(BN)を用い、以下の組成比でゼオライトの1種であるポルサイト(POL)を、静置水熱合成法により合成した。

1BN-8.9AlCl₃-32Ca(OH)₂-2300H₂O-40CsCl

1MOR-12AlCl₃-40Ca(OH)₂-2300H₂O-40CsCl

1CLP-10.5AlCl₃-32Ca(OH)₂-2300H₂O-32CsCl

合成温度は 240℃、300℃とし、様々な反応時間で水熱合成を行い、得られた生成物を回収・乾燥後、粉末 X 線回折を用いて同定を行った。

3. 結果及び考察

粉末 X 線回折結果より各原料から POL を合成することがわかった。合成温度 240℃において、BN では 6 日、MOR では 12 日、CLP では 6 日で、それぞれ POL に相転移した^{[1][2]}。合成温度 300℃条件下ではさらに合成時間の短縮に成功し、BN、CLP では 3 時間、MOR では 1 時間でほぼ 100%の収率で POL を得

た。図 1、2 は合成温度 300℃における BN から POL に相転移した際の結果を示す。

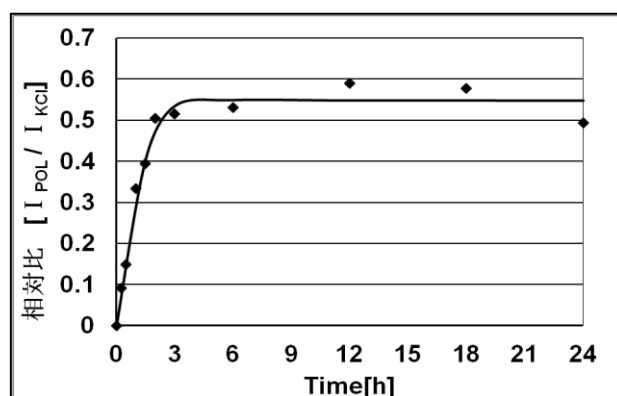


図 1. BN から POL に相転移した際の結晶生成曲線

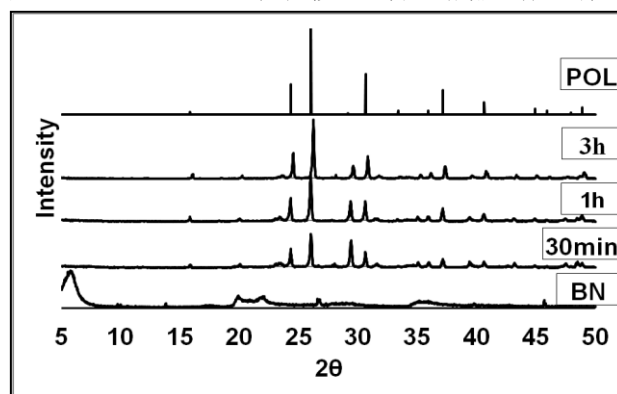


図 2. BN から POL に相転移した際の粉末 XRD 結果

4. 結 論

300℃における水熱合成で3時間以内に POL を得ることができた。この方法は、放射性セシウムを安全に貯蔵するために非常に有効な方法である。

[1] 横森ら、第 28 回ゼオライト研究発表会 C20(2012)

[2] 横森ら、日本結晶学会年会 26-OB-08 (2012)

* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp

あさずき かずひと・あかまつ こうき・やの ゆう
だい・かみや なつみ・とだ てつや・あるが あつ
し・にし こうじ・かねお よしあき・まつおか せ
いこう・まつもと さとし・よこもり よしのぶ

AlPO₄-5 結晶の合成過程の可視化

(産総研) ○小平哲也*・関口ちか子・池田卓史

【緒言】 一般にゼオライトは水熱反応過程により合成されるが、高温・高圧状態を実現するには耐圧性能に優れた金属オートクレーブの利用が必要である。そのため、原料を混合し加熱する前、及び、加熱終了後の状態が分析対象となることが多い。反応過程のその場(*in situ*)測定も X 線小角散乱などを用いた反応初期の核発生に関心が持たれることが多い[1-3]。しかし、合成ゼオライトは通常閉鎖系で得られることから、有限量の原料を消費して反応が終了することとなるため、マクロな溶液状態の変化の理解も重要である。

我々は最近、自己組織化過程による AlPO₄-5 配向自立膜の合成に成功した。これまでに膜形成の重要な要素として気-液界面が働いていることを報告した[4]。しかし詳細な反応・製膜過程を理解するには合成溶液をマクロに *in situ* 観察することが必要と考え、“*in situ* 観察装置”の立ち上げを行ってきた。現状、合成溶液は加熱と共に上部に透明相が出現し、その下部に粘性が高いゲル相が形成される。そして両相の界面に膜の前駆体が形成されることが分かっている[5]。

我々はこの“*in situ* 観察装置”を更に改良し、金属オートクレーブ内の環境にかなり近づけることができたので、それを用いた AlPO₄-5 自立膜合成過程について報告する。

【実験】 これまでの装置の仕様では、合成溶液の加熱が不均一であり、また溶液容器が逆円錐台状の形状であったために形成された膜が反応途中で容器内に物理的に引っかかってしまうという欠点があった。今回は、合成溶液が殆ど均一に加熱できるように改良し、また容器形状も変更した。

この容器に Al₂O₃ : P₂O₅ : Et₃N : H₂O = 1 : 1 : 3 : 225 の出発水溶液を pH = 3 に調製して入れ、448 K (175 °C)に昇温させて反応を観察した。

【結果と考察】 図 1 に合成溶液の経時変化を撮影した結果を示す。加熱開始(図 1 A)から 448 K に達するまで、3 時間強要し、既にこの段階(図 1 B)で反応溶液の上部が透明になっていることが分かる。この段階では乳白色のゲル成分が反応溶液内部に付着していないことから、粘性は低いと思われる。加熱開始から 5 時間経過した図 1 C では、容器内壁にゲルが付着し始め、粘度が上昇したことが示唆される。7 時間後の図 1 D では自立膜 (またはその前駆体) が存在しているのが明瞭に観察された。またこの段階での特徴として、下部ゲル相の透明度が増し、原料成分が消費されていることである。この時間帯あたりから、自立膜の沈降速度は上がり、8 時間経過した図 1 E では、完全に沈降が完了した。なお、相対的に比重の高い自立膜の生成と未反応ゲル溶液の希釈化が並行して起こる為に、最後は沈降速度が上がったと思われる。

今回の反応では、自立膜前駆体が容器内壁との接触抵抗を受けながら沈降したため、途中で複数の破片に分裂した。故に図 1 E の様に一部の自立膜が容器にもたれかかるようになった。容器内壁との接触の影響が少なく、総加熱時間を 20 時間とした場合、容器断面積に相当する一枚の自立膜が形成された。ただし、金属オートクレーブで合成した場合のような、300 μm 厚程度の薄くかつ c 軸が膜に対して垂直に配向した状態は、装置改良後の新手法ではまだ実現できていない。

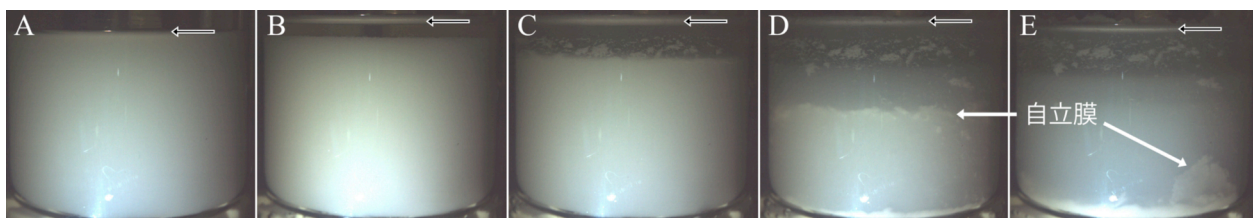


図 1 合成反応溶液の経時変化。A:加熱開始時(RT), B: 3 時間後, C: 5 時間後, D:7 時間後, E: 8 時間後。黒矢印は気-液界面の位置を示す。

参考文献

- [1] P.-P. E. A. de Moor *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 1639.
- [2] W. Fan *et al.*, *Chem. Mater.* **19** (2007) 1906.
- [3] F. Fan *et al.*, *Chem.-Eur. J.* **14** (2008) 5125.

- [4] 小平 他, 第 27 回ゼオライト研究発表会講演予稿集 p.54.
- [5] 小平 他, 第 28 回ゼオライト研究発表会講演予稿集 p.19.

*小平哲也, E-mail: kodaira-t@aist.go.jp

こだいら てつや・せきぐち ちかこ・いけだ たくじ

AFI, MOR への S, Se, Te の吸着特性

(産総研) ○小平哲也*・池田卓史

【緒言】 半導体や金属などのナノ粒子やナノワイヤー・機能性有機分子を安定・高密度にゼオライトのナノ空間に内包させる方法が提唱されて、約 30 年が経った。その中で、内包物質として最も研究されているのがセレン(Se)である[1]。

Se を内包したゼオライトに関しては、Se の電子状態の特異性[2-4]が評価されてきたほか、Se の構造などがラマン散乱や回折法、透過電子顕微鏡像により研究されている[5-7]。しかし、根本的な吸着メカニズムに関しては研究例が非常に少ない。一例[7]として、疎水性 (Si/Al 比が高い) ゼオライトであるほど、Se 吸着量が減少する。また、各八員環窓に一価の陽イオンが存在する A 型[LTA 型構造]では、有効窓径が小さくなるために、吸着が阻害される。

以前、テルル(Te)を単結晶 SAPO-5[AFI]に吸着させ、Te ナノワイヤーの光学特性評価を試みたところ、Te 結晶構造から予測される吸着量は単位胞あたり 4.3 原子に対し、実際には僅か 0.28 原子しか吸着されなかった[8]。そこで、Te のみならず、同じく 16 族である硫黄(S)、及び Se も含めて系統的に吸着メカニズムを解明することを目的に骨格の化学組成も含めて検討を行った。

ゼオライトの種類として内径 0.73 nm の孤立一次元細孔を有する $\text{AlPO}_4\text{-5}$ [AFI]及び、比較対象として有効内径 0.70×0.65 nm のやや楕円形の孤立一次元細孔を有するモルデナイト[MOR] (以下 MOR と略記)を採用した。この MOR の Si/Al 比は 7.7 であり、陽イオン種の吸着への影響を評価する目的から、Na 型から H 型にイオン交換したものも用意した。

【Te の吸着特性】 673-723 K で真空中にて脱水した $\text{AlPO}_4\text{-5}$, Na 型 MOR(以下 Na-MOR), H 型 MOR(以下 H-MOR)に Te を 673 K に昇温することにより気相にて吸着させた場合の吸着量を図 1 に示す。AFI と MOR では単位胞あたりの細孔の数、格子定数が異なることから、吸着原子数は細孔一本の長さ 1 nm あたりの値にし、二種類のゼオライトを比較できるようにした。なお、SAPO-5 (骨格化学組成 $\text{Al}_{11.8}\text{Si}_{1.1}\text{P}_{11.1}\text{O}_{48}$) の吸着量[8]も併せて示す。特徴的なのは $\text{AlPO}_4\text{-5}$ では全く Te は吸着されない点である。そして MOR では陽イオン種の違いにより、吸着量も異なり、Na-MOR が最も吸着量が多くなった。この結果は次のように定性的に解釈できる。

図 2 (a)に示すように、Na-MOR では $\text{Na}^+(\text{AlO}_2)^-$ の強い双極子場が存在し、それが Te の吸着をもたらしている。バルク Te から見積もられる値と比べ、吸着量が少ないのは Si/Al 比に由来すると推察でき、細孔は完全に Te 原子により満たされておらず、鎖長が短い Te が細孔内に点状に存在している可能性がある。H-MOR では図 2 (b)のように $\text{H}^+\text{-O}^-\text{-Si}$ の Brønsted

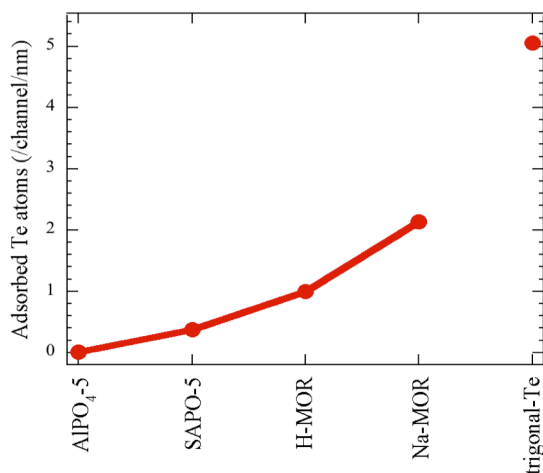


図 1 種々のゼオライトに対する Te 原子の吸着量。参考の為に、Te 結晶中の 3 回らせん Te 鎖 1 本の長さ 1 nm あたりの原子数も示す。

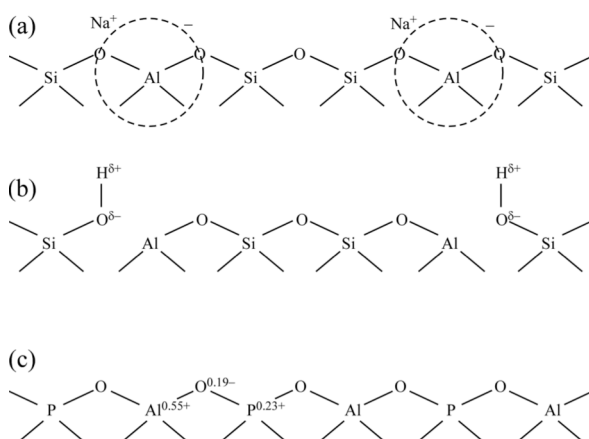


図 2 MOR 及び $\text{AlPO}_4\text{-5}$ における骨格構成原子の結合と電荷分布の模式図。(a): Na-MOR, (b): H-MOR, (c): $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ における電荷分布は参考文献[9]の値である。

*小平哲也, E-mail: kodaira-t@aist.go.jp
こだいら てつや・いけだ たくじ

酸点が形成され、僅かに分極している。実際、後述するように赤外吸収スペクトルに-O-H 伸縮振動が観測されることと矛盾しない。故に、弱い双極子場により吸着能が弱められたと言える。

一方、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ では全く Te は吸着されない。幾つかの理論計算により $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨格の電荷分布が導出されており、一例を図 2 (c) に示した[10]。アルミノシリケート系の交換性イオンを中心とした局所的な吸着場と AlPO_4 系の周期的な電場変調場では単純比較は難しいが、少なくともトータルとして Brønsted 酸点よりも弱い吸着場を $\text{AlPO}_4\text{-5}$ が提供していることが明確となった。SAPO-5 では、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨格の中に一部アルミノシリケート領域が存在する[11]ことから、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ と H-MOR の中間の吸着量になったと言える。

【Se・S の吸着特性】 Se (吸着温度:473, 573K), S (吸着温度:373, 423 K) は共に、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$, H-MOR, Na-MOR の全てに吸着した。

また、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (5.8 atom/u.c. [吸着温度 623 K]) と SAPO-5 では吸着量はほぼ同じであり、骨格の部分的 Si 置換の影響は無かった。吸着量とゼオライト種の相関とその考察の詳細はここでは割愛するが、特に $\text{AlPO}_4\text{-5}$ への Te, Se, S の吸着量の違いに関しては、定性的には各物質の気化に要するエンタルピー (H) の値が大きく関係し、細孔に吸着するか、あるいは細孔外にて固体状態で存在した方が安定かの分かれ目が Se と Te の間にあることが分かった。

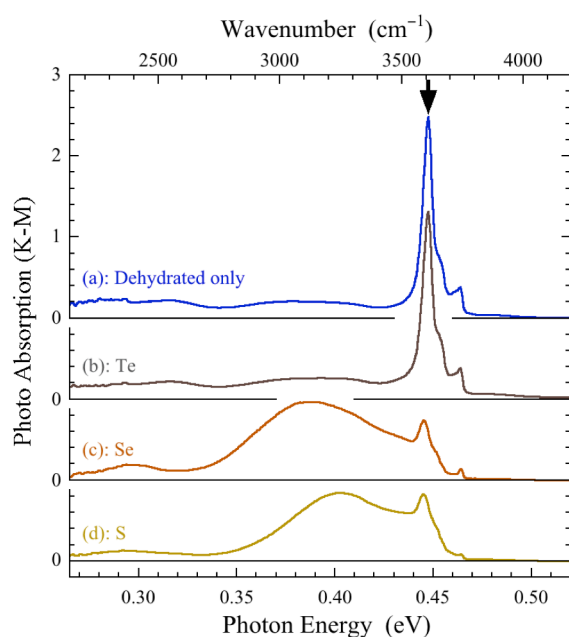


図 3 中赤外領域の FT-IR 吸収スペクトル。(a): 脱水のみの H-MOR, (b)–(d): (a)の試料に Te, Se, S をそれぞれ吸着させた場合。

【H-MOR での吸着機構】 前述したように H-MOR では Brønsted 酸点が形成される。図 3 (a) には脱水した状態で測定した FT-IR スペクトルを示すが、「↓」で示した半値幅の狭い吸収が Brønsted 酸点による O-H 伸縮振動であり、 3609 cm^{-1} に位置する。この値は過去の H-MOR に対する報告[12]と良い一致を見る。

さて、この H-MOR に Te, Se, S を吸着させた場合の Brønsted 酸点の O-H 伸縮振動に興味深い変化が見られた。Te を吸着させた場合、図 3 (b) に示すように、脱水 H-MOR と全く変わらない。故に、物理吸着しているものと考えられる。一方、Se, S では全く挙動が異なり、図 3 (c), (d) にそれぞれ示すように、Brønsted 酸点の O-H 伸縮振動ピークが大きく減少し、代わりに幅の広い吸収が $2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ に現れた。この結果は、Se, S では化学吸着していることを示唆しているものと考えられ、近赤-可視-紫外光吸収スペクトルの測定においても、吸収端の位置が Na-MOR や $\text{AlPO}_4\text{-5}$ に吸着させた場合のそれよりも僅かであるが、低エネルギー側にシフトし、Se, S の電子状態に影響を与えていることとも整合性がある。

【まとめ】 共に一次元細孔を有する MOR および $\text{AlPO}_4\text{-5}$ に 16 族元素 (カルコゲン系) の S, Se, Te を吸着させることを試み、吸着量の定量的評価と吸着機構の解明を行った。特に Te の吸着量は骨格及び交換性陽イオンによる細孔内電荷分布 (電場) に依存することが分かった。また、H-MOR に Se, S を吸着させると、化学吸着を起こしていることを示唆する赤外吸収スペクトルの結果を得た。Brønsted 酸点の触媒能との関連で今後議論を進めれば、更に吸着の詳細が分かれると期待される。

参考文献

- [1] V.N. Bogomolv *et al.*, *Solid State Commun.* **47** (1983) 181.
- [2] T. Kodaira *et al.*, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **20** (1996) 470.
- [3] I.L. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 16111.
- [4] V.V. Pobrorchii *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 1955.
- [5] O. Terasaki *et al.*, *Nature* **330** (1987) 58.
- [6] N. Togashi *et al.*, *Solid State Sciences* **13** (2011) 684.
- [7] P. Armand *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 2061.
- [8] Y. Nozue *et al.*, *J. Phys.-Cond. Mat.* **2** (1990) 5209.
- [9] S. Inoue *et al.*, *Int. J. Mod. Phys. B* **19** (2005) 2817.
- [10] L. Uytterhoeven *et al.*, Preprints of the Conference on Adsorption in Zeolites, Eberswalde, DDR (1987), pp.73.
- [11] T. Masukawa *et al.*, *Zeolites* **18** (1997) 10.
- [12] F. Wakabayashi *et al.*, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 10761.

ソルボサーマル反応を用いた高 Al 含有層状シリケートの合成とキャラクタリゼーション

産総研

○池田卓史・長瀬多加子・日吉範人・松浦俊一・阿部千枝・千葉真奈美

1. 緒言

結晶性層状ケイ酸塩(LS)は、高い構造規則性を持ち、2次元的なナノ空間を高い自由度で修飾できるうえ、熱安定性が良いなどの性質を持つことから、ゼオライトと並んで幅広い応用がある。近年でも分子認識能に優れた新材料としての研究などが積極的に行われている。しかし、骨格の組成に関して自由度が小さく、Si 以外のヘテロ原子を含有させることは一般的に難しい。われわれは既存ゼオライトをシリカアルミナ源にアルコール溶媒を用いたソルボサーマル反応による新規物質探索を行ってきたが、今回 H-RUB-18¹⁾および Al-イソプロポキシドをシリカ源とアルミ源に用いてソルボサーマル反応させたところ、高 Al 含有の層状シリケートを得たので報告する。

2. 合成とキャラクタリゼーション

Na-RUB-18 ($\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 8[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]$)²⁾を酸処理して得られる H-RUB-18 ($\text{Si}_{32}\text{O}_{64}(\text{OH})_8$) をシリカ源とした。次に Al-isopropoxide (Al-*i*-Pr)にイソプロパノールを加えたアルコール溶媒を調製した。またエタノール溶液中に KOH を加えた K-エトキシドを調製した。これらを混ぜ合わせスラリー状にしたのち、テフロン内筒付きのオートクレーブに加えて 200°C, 7日間加熱処理を行った。最終的な仕込み組成は、K:Al:Si = 6.75:1.00:0.35 に設定した。生成物について PXRD, 固体 NMR, 窒素吸着, TG-DTA, TEM/STEM 等によるキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果および考察

SEM 観察から生成物が板状のモルフォロジーを持つことが分かった(図1)。また相同定により既知物質である層状ケイ酸塩 K-LDS³⁾(図2)と等構造であることが分かった(以後 Al-K-LDS と略す)。²⁹Si-NMR 測定では、1本の先鋭な Q³ ピークが観測され、¹H-NMR 測定では、エタノールおよび吸着水に由来する共鳴ピークと、 $\equiv\text{SiO}-\text{H} \cdots \text{OSi}\equiv$ で表される水素結合に由来する大きなピークが観測された。さらに ²⁷Al-NMR 測定から 4 配位 Al と 6 配位 Al が 4:5 の強度比で観測された。高視野 EDX 分析から、Si/Al=2.8 および K/Si=0.47 と見積もられた。

このことは、K-LDS の結晶構造を考慮すると、Al 含有量が多すぎることを意味する。K-LDS では電荷保証のため K イオンが K/Si=0.5 (理想値)で含まれることから、Al-K-LDS の骨格への Al 置換は実質困難である。よって、Al 原子は K-LDS 結晶の表面にアルミナ膜として付着していると考えるのが適切である。比較実験として、K-LDS への Al-*i*-Pr と K-エトキシドを用いたポスト処理では、全く

Al 原子が検出されなかった。よって Al-K-LDS の調製においてソルボサーマル反応は何らかの効果をもたらしていると考えられる。一方、この Al-K-LDS を界面活性剤と反応させたところ、高 Al 含有メソ多孔体が得られた(図3)。

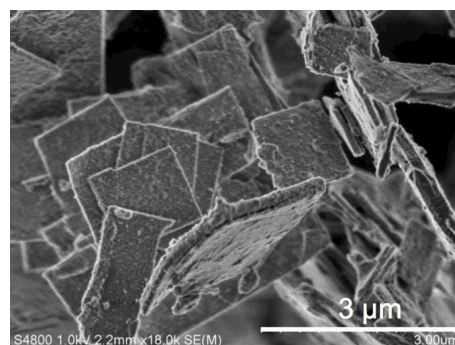


図1. Al-K-LDS の SEM 像

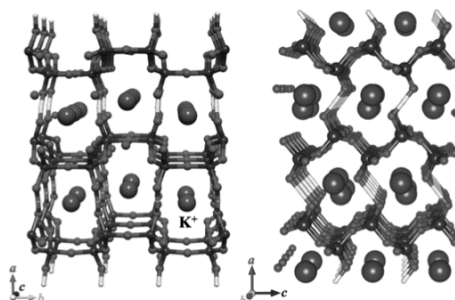


図2. K-LDS の結晶構造モデル

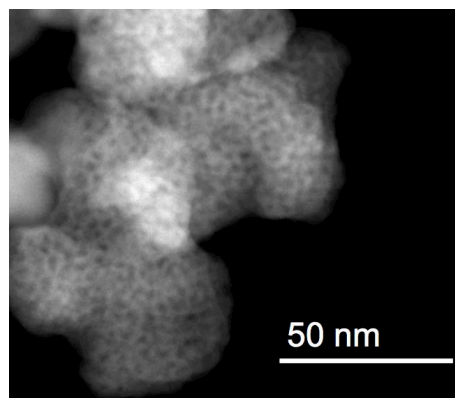


図3. Al-K-LDS から作られたメソ多孔体の STEM 像

参考文献

- [1] M. Borowski *et al.*, *Z. Kristallogr.*, **83**, 217 (2002).
- [2] S. Vortmann *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1292 (1997).
- [3] K. Komura, T. Ikeda *et al.*, *Chem. Lett.*, **36**, 1248 (2007).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・ながせ たかこ・ひよし のりひと・まつうら しゅんいち・あべ ちえ・ちば まなみ

高炉ガスからのCO₂/CO回収用PSA分離システムの構築

(JFEスチール) ○齊間 等*・茂木 康弘・原岡 たかし

1. 緒言

CO₂の増加による地球温暖化問題は、重要な課題である。製鉄業のCO₂排出量は、全日本の排出量の約15%¹⁾に達している。このため鉄鋼連盟ではCOURSE 50プロジェクトを推進中である。製鉄所のCO₂排出量の70%は、高炉ガスに起因するとされている。著者らはPSA法により、高炉ガスからCO₂を分離・回収する技術を開発してきた。これには従来にない大規模なPSAシステムを、より廉価に構築する必要がある。本報告では、これまでの研究成果²⁾をベースに、実機イメージを検討したので、これを報告する。

2. ベンチスケール試験装置

当社・西日本製鉄所福山地区に設置したベンチスケール試験装置(ASCOA-3)を用いて、実高炉ガスの分離試験を行った。ASCOA-3では、高炉ガスを圧縮機で昇圧し、冷却して水分を除去した後に、CO₂-PSAに導入している。CO₂-PSAには、ゼオライト系の吸着剤が充填されており、吸着したCO₂は、真空ポンプによって回収される。

回収したCO₂の一部は圧縮機前に戻すことが可能なように改造されており、原料ガス中のCO₂の濃度を増加させることが可能である。

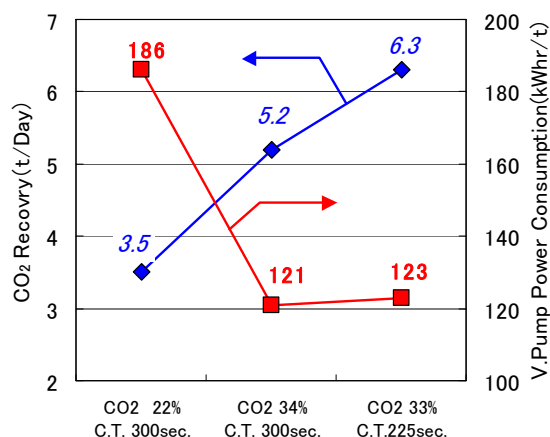


図1 高炉ガス中の炭酸ガス濃度の効果

3. 原料CO₂濃度およびサイクルタイムの検討

原料ガス中のCO₂濃度の影響を調査した。図1に結果を示す。CO₂濃度が、22%(通常の高炉ガス)では、3.

5t/日の炭酸ガスが回収された。CO₂濃度を34%まで増加させると、CO₂回収量は約1.5倍に向上し、真空ポンプの電力原単位も約120kW・hr/t-CO₂にまで低減されている。さらにサイクルタイム(C. T.)を225秒にまで短縮すると、炭酸ガス回収量は1.8倍にまで向上している。

4. 長期試験

これまでの成果総合し長期運転(1,000hr)を行った。運転条件としては、図1中の5t/日および6t/日の条件を適宜切り替えて行った。図2に結果を示した。CO₂回収量は安定的に推移しており、分離性能の低下等は認められなかった。

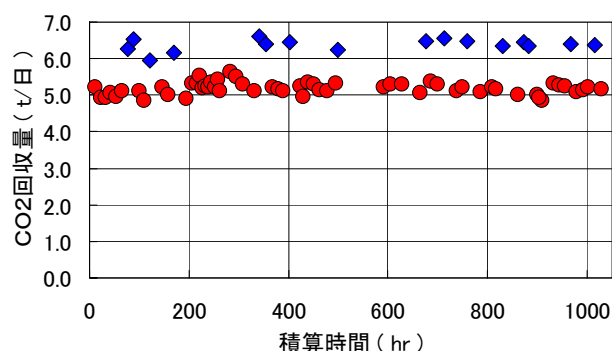


図2 長期運転試験結果

5. 実機イメージの検討と回収コスト推定

CO₂回収量=100万t/日の実機イメージを検討し、回収コストを推定した。設備費と運転費から回収コストは、1,940円/tと目標の2,000円/tを達成した。

6. 結論

- ・CO₂回収量を設計の1.8倍に向上できた。
- ・CO₂回収の推定コストは、目標を達成した。

7. 謝辞

本技術開発はNEDOの支援により行われました。

8. 参考文献

- 1) 国立環境研: 温室効果ガスインベントリ報告書(2011)
- 2) H.Saima et.al, Energy Procedia 37, 7152 (2013)

齊間 等 h-saima@jfe-steel.co.jp

さいま ひとし, もぎ やすひろ, はらおか たかし

単結晶 X 線回折法による MFI 型ゼオライト細孔へのジメチルエーテルの進入経路の検討

(防衛大応化) ○藤山 伸次郎・神谷 奈津美・西 宏二・横森 慶信*

1. 緒言

MFI 型ゼオライトの細孔構造は、straight channel 及び sinusoidal channel という二種の channel が直交する構造となっており、各 channel によって分子の吸着挙動が異なる。単結晶 X 線回折法により、CO₂ は straight channel 内を、ジメチルエーテル (DME) は sinusoidal channel 内を安定な吸着サイトとすることが明らかとなっている。[1, 2]

MFI 型ゼオライトである silicalite-1 結晶の(100)あるいは(010)面をシリコン樹脂で直接封鎖することにより、straight channel 入口を進入経路とする吸着実験と sinusoidal channel 入口を進入経路とする吸着実験とをそれぞれ行うことができる (図 1)。これにより前回報告[3]したように、straight channel を安定な吸着サイトとする CO₂ は straight channel 入口を主な進入経路としていることが分かった。一方、DME は sinusoidal channel を安定な吸着サイトとしており、この場合 sinusoidal channel 入口を主な進入経路としていることが予想される。

本研究では、straight channel あるいは sinusoidal channel 入口を封鎖し、一方の channel 入口のみを経由させた DME の吸着実験をそれぞれ行い、細孔への主な進入経路を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

前回の報告のとおり[3]、合成した silicalite-1 単結晶の (100)面及び(010)面を図 1 に示すようにシリコン樹脂を主成分とする無溶剤接着剤で直接封鎖した。それぞれについて DME を 0.090 MPa、298 K で吸着させ、その吸着構造を解析した。吸着時間は 12 h 及び 24 h とした。細孔へ進入した DME の量は、得られた構造の DME 分子の占有率から決定した。

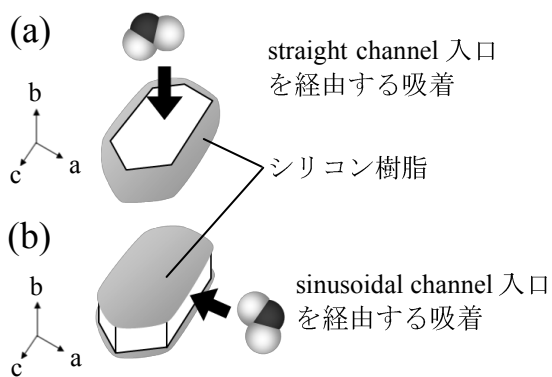


図 1. シリコン樹脂による channel 入口の封鎖
(a) (100)面, (b) (010)面

3. 結果と考察

図 2 は吸着時間 24 h での DME-silicalite-1 の構造解析結果である。(a)は straight channel 入口を経由させた吸着構造であり、(b)は sinusoidal channel 入口を経由させた吸着構造である。(a)に示す構造は吸着の初

期段階[2]を示していたのに対し、(b)に示す構造はより吸着が進行していた。図 3 に、占有率から決定した吸着量の時間変化を示す。DME の吸着量の増加は sinusoidal channel 入口を経由する吸着の方が速かった。sinusoidal channel を安定な吸着サイトとする DME は sinusoidal channel を主な進入経路としていることが明らかとなった。

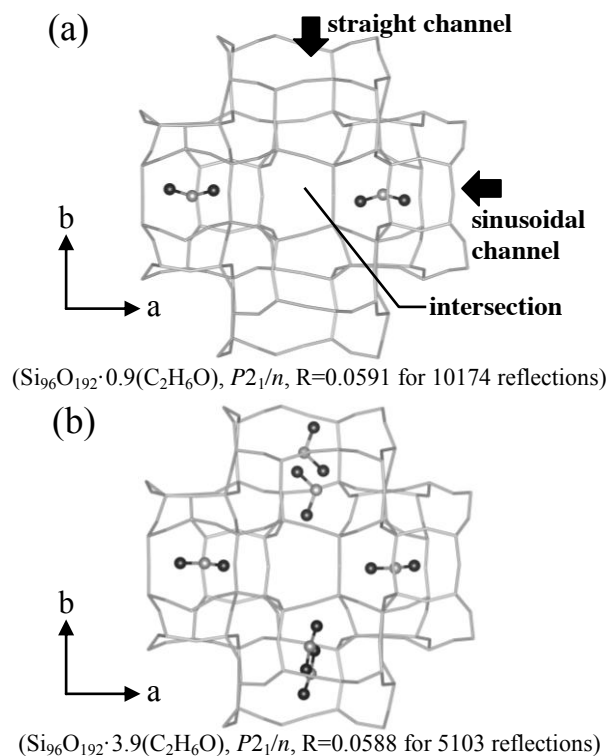


図 2. DME-silicalite-1 の構造 (a) straight channel 入口經由, (b) sinusoidal channel 入口經由

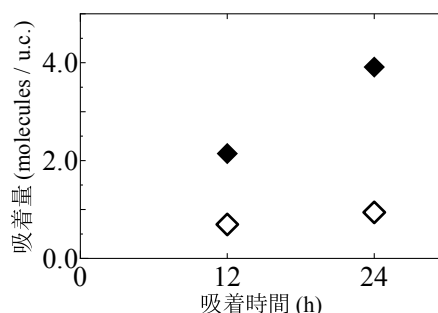


図 3. 各 channel 入口經由での吸着量 (◇) straight channel 入口經由, (◆) sinusoidal channel 入口經由
[1] S. Fujiyama *et al.*, *Z. Kristallogr.*, **228** (2013) 180-186
[2] 藤山ら、第 27 回日本吸着学会研究発表会 2-20 (2013)
[3] 藤山ら、第 28 回ゼオライト研究発表会 C14 (2012)

* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp
ふじやま しんじろう・かみや なつみ・にし こう
じ・よこもり よしのぶ

アルミニウム含有量の多いベータゼオライトによる多価カチオンの保持とそのカチオンの高い配位不飽和性による高い NO 吸着能

(東大生研^A・京大触媒電池^B・東大院工^C・J.Heyrovsky Inst.Phys.Chem., Academy of Sciences of the Czech Republic^D) ○小倉 賢^{A,B,*}・嶋田由美子^A・宮地拓矢^C・板橋慶治^C・大久保達也^C・Jiri Dedeczek^D

1. 緒言

我々はこれまでに、自動車排ガス浄化における最後の重要課題である一酸化窒素 (NO) の除去に関して、低濃度 NO 濃縮+省エネルギー分解の「二段階直接分解法」を提案し、有効性を理論的に、かつ実際に実験的に実証してきた[1,2,3]。そこではまず、NO 選択濃縮サイトとして Fe(II)イオンをゼオライトにイオン交換し、様々なゼオライトホストにより NO/Fe(II)モル比で表される「NO 吸着効率」が変化すること、LTA ゼオライトなど小細孔で Al 含有量の大きいゼオライトがホストとして有効であることなどを明らかにしてきた。本検討では、共同研究者らが開発した OSDA フリー法により合成されたベータゼオライト[4]が、Si/Al 比=5 程度の高い Al 含有量であること、高い水熱安定性を示すことに着目し、Fe(II)イオンのホストとしての有効性を評価することを目的とした。

2. 実験

Fe(II)ゼオライトの調製には、硫酸鉄(II)七水和物の水溶液を用いた。イオン交換中の水溶性 Fe(II)イオンの酸化を防ぐため、アスコルビン酸を溶液に同時に添加した。いずれも Na 型の LTA (Si/Al=1), FAU (Si/Al=2.8), MFI (Si/Al=12), ベータ (Si/Al=5, 13, 20)などに様々なイオン交換量となるように硫酸鉄(II)を量調整し、室温で 24 h イオン交換操作後、汙過あるいは遠心分離で回収した。Fe 全量測定には ICP もしくは XRF, Fe₂O₃ 定量には H₂-TPR を用い、便宜上その差し引きを Fe(II)交換イオン量とした。Fe(II)イオンのベータ内での位置は、Co(II)イオン交換ベータを用い、UV-VIS, アセトニトリル吸着 IR, ²⁹Si あるいは ²⁷Al MAS NMR により推定した。NO の吸着はゼオライトを 400 °C で脱水した後、室温でパルス法にて計測した。

3. 結果および考察

まず Fe(III)イオンを担持したゼオライトおよび Fe₂O₃ ではいずれも NO 吸着を示さなかったことを明示し、NO 吸着量と Fe(II)イオン、およびその分布との関係性を議論することとする。

図 1 には、それぞれのゼオライトにイオン交換担持した Fe(II)イオン量と NO 吸着量との関係を示す。Si/Al=5 のベータが大きな NO 吸着量を示すことが明らかである。その吸着効率は NO/Fe(II)=2 に至る。Si/Al モル比の増大、つまり Al 含有量が小さくなるにつれ、吸着量が減少し、NO/Fe(II)<1 となり、Si/Al=20 のベータでは NO がほとんど吸着されないことがわかった。

LTA, MFI, FAU では小細孔ほど NO 吸着効率が高くなり、LTA が Fe(II)イオン量 0.7 mmol/g 時に最大 0.25 mmol/g の NO 濃縮効果を示した[2]。一方図 1 より、少量の Fe(II)イオン量ではほとんど NO 吸着を示さないことがわかる。

これまでの結果をまとめると、NO に特異な吸着特性をもつ Fe(II)はベータにあり、Si/Al 比により著しく影響される種であることが想定される。NO 吸着後 IR スペクトル観察すると、Si/Al=5 のベータではジニトロシル種に帰属される吸着種が存在するが Si/Al=12 ではモノニトロシル種しか観察されない。つまり Al 量が多いベータは、Fe(II)等の多価カチオンを配位不飽和度の高い“裸の”イオンとして存在させ、NO を二分子まで吸着、濃縮させる能力を発揮させると言える。

Al の骨格内分布および Co(II)イオン分布の検討結果から、イオン交換および分子拡散に有利なベータの 6 員環内 β イオン交換サイト[5]に Fe(II)イオンが多く存在し、また β サイト近辺に 2 つ以上の Al が分散していることが考えられる。つまり、Si/Al=5 のベータの NO 特異吸着性は、特異的な 6 員環サイトとそこに 2 つの Al が分布していることにより発現したものと推察される。

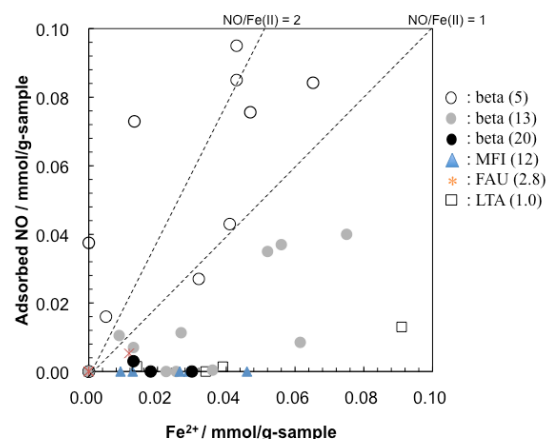


図 1 Fe(II)イオン交換ゼオライトによる NO 吸着。

引用文献

- [1] Kawakami and Ogura, submitted.
- [2] Ogura, Dedeczek, et al., in preparation.
- [3] 大西, 小倉, 第 110 回触媒討論会, 2F08 (2012).
- [4] Kamimura, et al., *Chem. Asian J.*, **5**, 2182 (2010).
- [5] Kaucy, Dedeczek, et al., *MMM*, **31**, 75 (1999).

*小倉 賢, E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

おぐらまさる・しまだゆみこ・みやちたくや・いたばしけいじ・おおくぼたつや・じりででいちゃく

常磁性金属イオンによる規則性多孔質シリカ材料の ^{29}Si MAS NMR 測定 の 迅速化

(横国大院工^A・JFCC^B)○稲垣 怜史^{A*}・川村 出^A・佐々木 優吉^B・吉田 要^B・
内藤 晶^A・窪田 好浩^A

1. 緒言

多孔質シリカ材料では、その表面に位置するシラノール (SiOH) の定性・定量がその機能制御に重要であるため、固体高分解能 NMR 分光法が強力なツールとなる。しかし ^{29}Si 核は、天然存在比が 4.7%と低い、緩和時間が長い、など測定上の問題がある。一方、有機化合物の NMR 測定では Cu, Fe などの常磁性をもつ元素を極微量添加することで感度の低い核種 (^{13}C など) の NMR 感度を高める手法が知られている^{1,2)}。そこで本研究では、常磁性金属イオンの ^{29}Si 核の緩和を促進する効果を利用して、ゼオライト・規則性メソポーラスシリカの ^{29}Si MAS NMR 測定による構造解析のための迅速測定手法を検討した³⁾。

2. 実験

ゼオライトベータ、MCM-41、SBA-15をNMR測定用試料とした。ゼオライトベータは市販の[Al]-beta (HSZ-940HOA, 東ソー)を酸処理して脱Alした粉末試料(deAl-beta, Si/Al > 1000)を用いた。またゼオライト骨格にFeを含むbetaを水熱合成後、580℃で焼成して測定用粉末試料([Fe]-beta, Si/Fe = 58)を得た。メソポーラスシリカは界面活性剤を鋳型として水熱合成した後、550℃での焼成を経て粉末試料を得た。Cu²⁺、Co²⁺またはNi²⁺の硝酸塩のエタノール溶液に各ポーラスシリカを浸漬し、数分間攪拌後にロータリーエバポレーターでエタノールを留去することで、金属種を担持したポーラスシリカを得た。金属の担持量は1.0 mmol/g-SiO₂を基準とし、必要に応じて0.3~2.0 mmol/g-SiO₂の範囲で担持した試料を別途、調製した。 ^{29}Si dipolar-decoupling (DD) MAS NMR 測定にはAVANCE III (Bruker, 600MHz)を使用し、MAS速度を10 kHzとした。ゼオライトベータのNMR測定では3, 5, 10, 15, 20, 30 sの繰り返し時間で各々1024回積算し、メソポ

ーラスシリカでは3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240 sの繰り返し時間で各々640回積算した。

3. 結果・考察

Cu²⁺、Co²⁺またはNi²⁺を含浸担持したdeAl-betaで ^{29}Si DD MAS NMR測定を行った。繰り返し時間30 sのスペクトルを比較すると、Co²⁺/deAl-betaでピークのプロード化が顕著に起きていた。これはCo²⁺が ^{29}Si 核のspin-spin relaxation (横緩和)を促進したためと言える。次に繰り返し時間3~30 sのスペクトルを比較すると、Cu²⁺を用いた際に、 ^{29}Si 核のspin-lattice relaxation (縦緩和)を飛躍的に促進することができることがわかった。またNi²⁺では ^{29}Si 核の縦緩和の促進効果はCu²⁺に比べるとわずかであった。これらの検討からCu²⁺が ^{29}Si 核の縦緩和のみを促進するのに適した金属種であることがわかった。Cu²⁺のspin-lattice relaxation timeが10⁻⁸ sオーダーであるので、 ^{29}Si の双極子相互作用が十数MHzの周波数に変調され、その変調が ^{29}Si のゼーマン相互作用に近づくためにこのような現象が起こると考えられる⁴⁾。またメソポーラスシリカでの検討 (Fig. 1) では、所定量のCu²⁺を担持することで ^{29}Si 核の縦緩和速度を約80倍促進できることを明らかにした。

参考文献

- 1) S. Ganapathy *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6011–6015.
- 2) C. P. Jaroniec, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2012**, *43–44*, 1–62.
- 3) S. Inagaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 13523–13531.
- 4) K. Wüthrich, *NMR in Biological Research: Peptides and Protein*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, **1976**, p. 226.

*稲垣 怜史, sinagaki@ynu.ac.jp

いながき さとし・かわむら いずる・ささき ゆうきち・よしだ かなめ・ないとう あきら・くぼた よしひろ

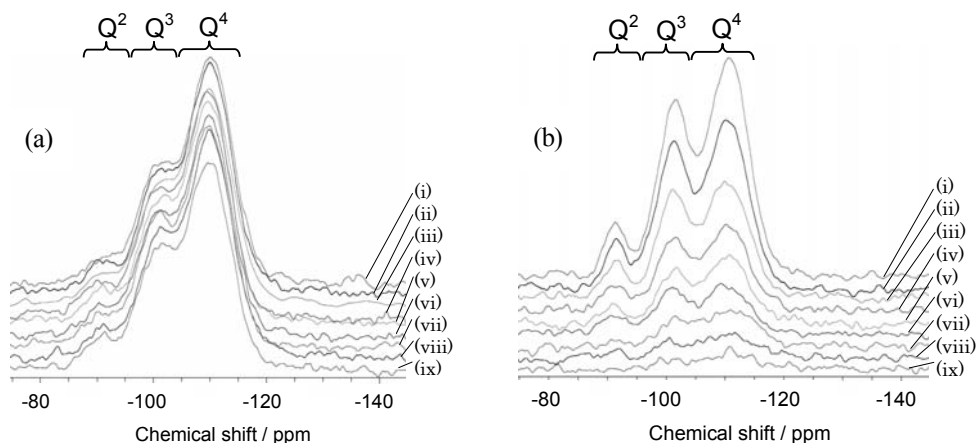


Fig. 1 ^{29}Si DD MAS NMR spectra of (a) 1.0-Cu(NO₃)₂/SBA-15 and (b) unmodified SBA-15 by various recycle times of (i) 240, (ii) 120, (iii) 60, (iv) 30, (v) 20, (vi) 15, (vii) 10, (viii) 5 and (ix) 3 s with 640 accumulations under 10 kHz spinning. Line broadening factor, 100 Hz.

メソポーラスシリカにおける表面有機基のシップイン ボトル合成法の試み

(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有機基の導入において、逐次グラフト法に相当する方法として、細孔内で官能基を合成する ship-in-bottle 法が考えられるが、合成される構造に差が生じる可能性がある。本研究では Mn-tacn 錯体による触媒活性点の合成と、 α -アミラーゼの導入の2つの表面合成を行った。

2. 実験

メソポーラスシリカには MTS-35、MCM-41、SBA-15、MCF 等を用いた。

2.1. Mn-tacn 錯体の合成

ship-in-bottle 法では 3-glycidypropyltrimethoxysilane (GOPTMS) と triazacyclononane (tacn) を常温で混合し GOPTMS と tacn を反応させた後昇温してシリカ表面に固定した。逐次グラフト法ではシリカを GOPTMS と反応させた後、tacn を加えて反応させた。それぞれ ^{13}C -NMR を測定後、propylene oxide と反応させて窒素を三級化したのち Mn^{2+} を配位させ、cyclohexene の部分酸化反応を検討した。

2.2. α -アミラーゼの導入

3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) と glutaraldehyde を用いて同様に ship-in-bottle 法と逐次グラフトを行い、その後 α -アミラーゼを導入した。

3. 結果と考察

3.1. Mn-tacn 錯体の合成

図2の NMR スペクトルの結果からは、ship-in-bottle 法では三級の窒素に隣接する C の a のピーク (51 ppm) が大きい、対して逐次合成では2級の窒素に隣接する C の b のピーク (44 ppm) が大きくなっていることがわかる。元素分析の C/N の結果も、図1に示す有機基の構造と一致した。

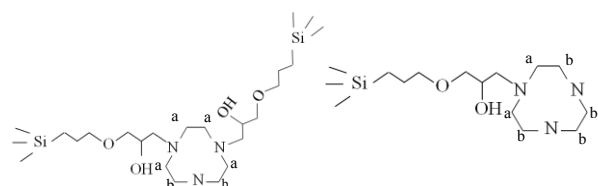


図1. ship-in-bottle 法の構造 逐次グラフトの構造

cyclohexene の部分酸化反応では表1に示す通り ship-in-bottle 法の方が TON は高くなったが、エポキシシクロヘキサンの選択率に関しては MTS-35 では

ship-in-bottle 法の方が高く、MCM-41 では逐次グラフトの方が高くなった。

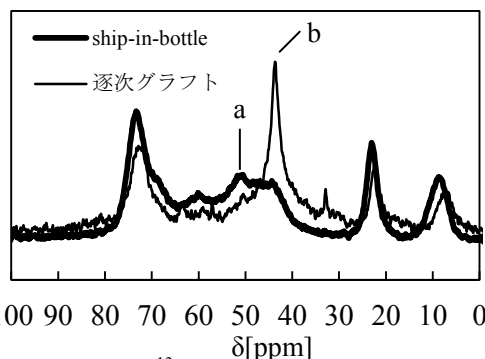


図2. ^{13}C -NMR スペクトル(MTS)

表1. 触媒試験

| 試料名 | TON | 選択率 | 試料名 | TON | 選択率 |
|--------|-----|-------|---------|-----|-------|
| 細孔内合成 | | | 逐次グラフト法 | | |
| MTS+Mn | 3.6 | 100% | MTS-Mn | 1.0 | 62.9% |
| MCM+Mn | 7.3 | 78.9% | MCM-Mn | 3.4 | 100% |

3.2. α -アミラーゼの導入

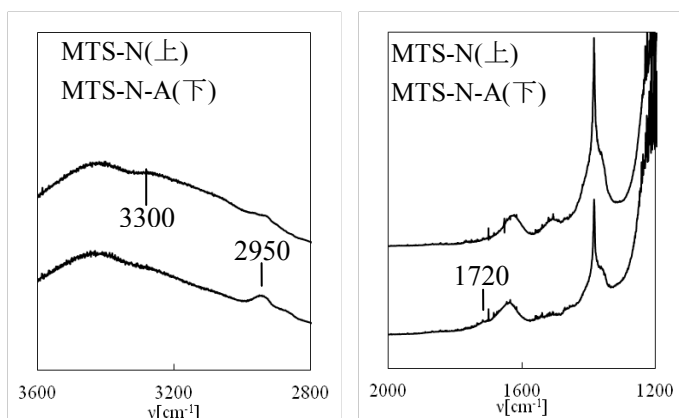


図3. IR スペクトル

アミノ基修飾後とアルデヒド基修飾後の IR スペクトルを図3に示す。アルデヒド修飾後は 3300cm^{-1} の N-H 伸縮ピークが減少、 2950cm^{-1} 付近の C-H 伸縮ピーク強度の増加が見られ、 1720cm^{-1} 付近に C=O 伸縮によるピークも確認された。

*吉武英昭 yos@ynu.ac.jp

○佐藤圭悟 (さとうけいご)

配位高分子を用いた多孔質カーボン材料の合成と応用

(物材機構^A・早大先進理工^B・JST さきがけ^C)

Nagy L. Kamal^{A,B}・Ming Hu^A、鈴木孝宗^A・山内悠輔^{A,B,C}

【緒言】近年、フラーレン、カーボンナノチューブ、活性炭など様々なカーボン材料が研究されてきている。特に、ナノレベルの細孔空間は、特殊な反応場として機能することから選択的な反応・貯蔵を目指した触媒担体・吸着材としての応用や、ナノ空間をイオン輸送・貯蔵スペースとして利用することで電極への展開が考えられている。最近では、ゼオライトやメソポーラス物質を鋳型として用いて、それらのレプリカを作製するハードテンプレート法や、界面活性剤ミセルを鋳型としてその周りで炭素源を組織化するソフトテンプレート法などが提案され、制御された細孔構造を有するカーボン材料の合成が可能となってきた。

一方、剛直有機配位子と配位方向が規定された金属クラスターの間で錯体形成を行うことで、周期性の高い結晶性化合物が得られ、MOF(金属-有機構造体)やPCP(多孔性配位高分子)と呼ばれ(総称して配位高分子と呼ぶこともある。)、盛んに研究が行われている。[1]我々のグループは、これらを空气中で焼成することで、有機成分を取り除き、多孔性酸化物を合成することができるを見出した(metal-rich conversion と呼ぶ。)[2]本研究では、MOFを窒素中で処理することで(carbon-rich conversion と呼ぶ。)、有機配位子がカーボン源となり、後に金属成分を酸処理などで取り除くことで、高い表面積を有する多孔性カーボン材料を合成することを試みる。[3]

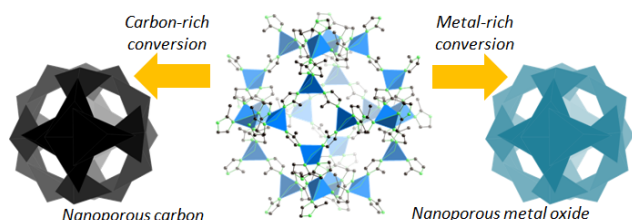


図1. 配位高分子を用いたナノポーラス材料(カーボンと金属酸化物)の合成

【結果と考察】ファイバー状の形態を有するAl-PCPを合成した後、窒素雰囲気下で炭化処理を行った。炭化処理後、酸化アルミニウムナノ粒子が炭素中に分散していた。これらを酸処理で取り除くことで、1 gあたり表面積 4000 m²、細孔容積 4 cc を超える高い表面積を有するナノポーラスカーボン材料が合成できた。原料のファイバー状の形態を保持しており、ファイバー中にはメソ細孔とマイクロ細孔が共存していた。高分解 TEM 観察より、細孔壁には層状のカーボン構造が確認できた。得られたカーボン材料をQCM 電極に固定化し、様々なガス中で振動数の変化を調査した。その結果、芳香族有機分子を選択的に吸着することが分かった。これは、骨格中の sp²カーボンとゲスト分子との π - π 相互作用によるものと考えられる。市販の活性炭と比較しても、吸着量ははるかに高いものであった。

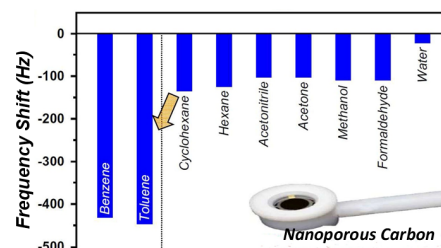


図2. QCM 電極を用いた様々なガスを用いたナノポーラスカーボンの吸着実験

次に、大きさの異なる三種類の ZIF-8 の粒子 (50 nm, 300 nm, 2000 nm) を既報に従い作製し、それらを炭化させることでナノポーラスカーボン材料を合成した。炭化後も、ZIF-8 に特徴的な形態を保持していた。このように、出発物質の粒子径を変えることで、生成物の粒子の大きさを調整可能であることがわかった。次に、上記と同様に QCM 電極にカーボン材料を固定化させ、芳香族有機分子の吸着実験を行った。その結果、粒径の小さいカーボン粒子がもっとも早くガスを吸着させることができ、初期時のガスの拡散も早いことが分かった。

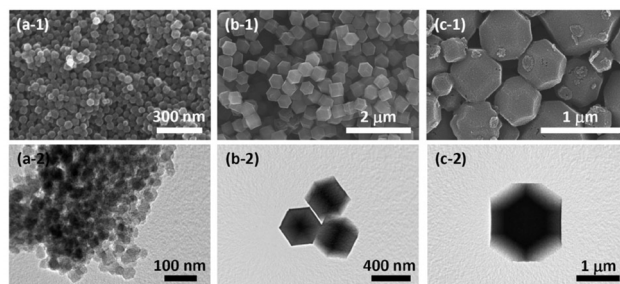


図3. 粒径の異なる三種類のナノポーラスカーボン粒子の電子顕微鏡像((a) 50 nm, (b) 300 nm, (c) 2000 nm)。

最近では、黒鉛化度を上げる目的で、その触媒となる金属種を含有する MOF を出発原料に用いている。Co-MOF などを用いた場合は、上記 Al-PCP や Zn-MOF (ZIF-8) の系と比較して、黒鉛化度が大きく向上した。キャパシタ容量や有害物の吸着特性などの詳細なデータは、当日発表予定である。

【参考文献】

- [1] Ming Hu, Yusuke Yamauchi* *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 384 (2013); *Angewandte Chemie-International Edition*, **51**, 984 (2012).
- [2] Ming Hu, Shinsuke Ishihara, and Yusuke Yamauchi*, *Angewandte Chemie-International Edition*, **52**, 1235 (2013).
- [3] Nagy L. Torad, Yusuke Yamauchi* *et al.*, *Chemical Communications*, **49**, 2521 (2013); *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 2864 (2012)

*山内 悠輔 (やまうち ゆうすけ)

FAX: 029-860-4706, E-mail: Yamauchi.Yusuke@nims.go.jp

有機相変化物質を導入したメソポーラス物質の合成および熱的特性の評価

(東大院工^A・東大生研^B) ○上遠野智祐^A・小倉賢^{B*}

1. 諸言

ゼオライトなどの多孔性物質はその広表面を利用し、触媒分野や吸着分野において多くの研究がされてきている。しかし、触媒作用や吸着作用を示す活性点は多孔性物質全体のほんの一部であり、多孔性物質に特有の均質な細孔空間そのものを活用することが

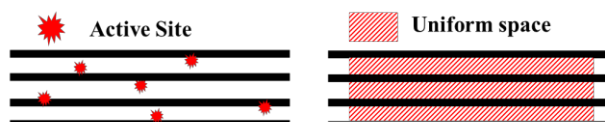


Figure 1. Usage of porous materials.

できていない (Figure 1)。

近年、省エネルギー化を達成するために蓄熱材の活用が注目を集めている。蓄熱には、物質の比熱を利用する顕熱蓄熱、物質の相変化を利用する潜熱蓄熱、および化学反応熱を利用する化学蓄熱が挙げられる。潜熱蓄熱では高い蓄熱密度をもっているため、物質が相変化するわずかな温度範囲で多量の熱をやりとりができる。また、相変化物質の種類を変えることで様々な温度域の熱をターゲットにすることができる。しかし、潜熱蓄熱では物質の相変化が必須であり、液体状態の相変化物質の蓄熱システムからの漏れや、相変化に伴う物質の体積変化、および相分離といった問題が存在する。本研究では、メソポーラス物質である SBA-15 および CMK-3 の均質な細孔内に有機物の相変化物質を導入し、バルク状態とは異なった環境下における相変化物質の熱的特性を、DSC を用いて検証した。

2. 実験

相変化物質には、70℃に融点をもつステアリン酸を用いた。加熱して溶解させたステアリン酸に SBA-15 および CMK-3 を加えることで細孔内へと導入し、固体状態のコンポジットを合成した。合成したコンポジットは、XRD および SEM による構造の観察、および DSC による熱的特性の計測をおこなった。

3. 結果および考察

XRD や SEM による観察から、SBA-15 および CMK-3 は脂肪酸を導入することによっての構造変化はほぼみられなく、脂肪酸のコンテナとして働く能力があることを確認した。

脂肪酸を導入したコンポジットに対して加熱操作

をおこなったところ、目視による観察では固体状態を保っており、液体状態の脂肪酸が漏れ出ているようには見えなかった。また、ろ紙上に脂肪酸を少量載せた後加熱操作をおこなったところ、脂肪酸そのものは融解した後ろ紙に染み込んでしまった。同様に、ろ紙上に脂肪酸を導入したコンポジットを少量載せた後加熱操作をおこなったところ、固体状態のコンポジットが残る結果となった。このコンポジットを TG-DTA によって加熱し、質量減少を調べたところ、導入した脂肪酸の量の質量減少が見られたため、メソポーラス物質からの脂肪酸の漏れはないと考えられる。

質量比 50%の脂肪酸を導入した SBA-15、および CMK-3 に対して DSC によって加熱および冷却操作をおこなったところ、ステアリン酸の融点付近で蓄熱と放熱のピークが現れた (Figure 2)。

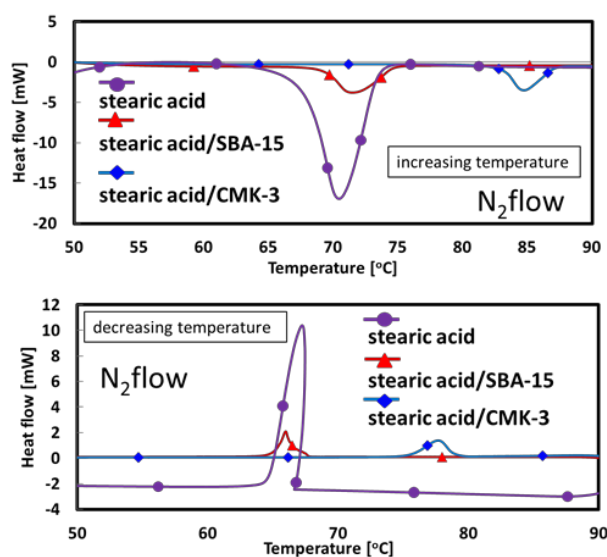


Figure 2. DSC curves of stearic acid composites.

特に、CMK-3 コンポジットではバルク状態の脂肪酸や、脂肪酸の SBA-15 コンポジットでの融点と比較して、おおよそ 10℃もの融点上昇がみられた。これらの結果より、相変化物質は多孔性物質の細孔内に留められることで固体状態を保つことができ、また、コンポジットの状態でも蓄熱および放熱の能力をもつことがわかった。特に、CMK-3 はメソ孔壁が炭素であり、C-有機物の親和性から細孔内に導入された相変化物質の融点を高温側にシフトすることができたものと考察した。

*小倉 賢 E-mail:oguram@iis.u-tokyo.ac.jp
かどおのともすけ・おぐらまさる