

## 論文の内容の要旨

論文題目            Studies on hydrophobic molecular sieves  
                          --- Synthesis, organic functionalization, and catalysis ---  
                          〔和訳 疎水的モレキュラーシーブに関する研究  
                          --- 合成、有機官能基化、及びその触媒への応用---〕

氏 名                山本 勝俊

ゼオライトやメソポーラスシリカのようなモレキュラーシーブ（分子ふるい）物質は、広い表面積、均一な径の細孔を持つため触媒や吸着剤としての利用が期待されている。このような触媒や吸着剤としての特性には、その表面疎水性が大きな影響を与える。例えば、表面疎水性の低いモレキュラーシーブは熱安定性、水熱安定性が低く、触媒として用いた場合、高温での使用時や再生時に構造破壊を起こしやすいことや、水存在下の反応における触媒活性が低いということが知られている。そこで本研究では、疎水性の高いモレキュラーシーブを合成するための新しい手法を開発し、表面疎水性の向上を通して、構造安定性、触媒活性などの向上させることを検討した。

第1章は研究の背景として、モレキュラーシーブの構造、疎水性・親水性の起源、及び疎水性と他の物性との関係について述べた。また疎水性を向上させる手段と、それらの方法がモレキュラーシーブの構造に与える影響について考察した。

第2章では、メソポーラスシリカ MCM-41 に対する新しい post-synthesis 的有機修飾方法として、Grignard 試薬を用いた修飾を行った。Grignard 試薬は MCM-41 の表面シラノール基により容易に分解されるため、この有機官能基化では、まず焼成した MCM-41 を BuOH で処理して表面シラノール基をエステル化し（以下 BuO-MCM-41）、その後 MeMgI と反応させ、表面をメチル化する（以下 Me-MCM-41）という手法を用いた。

これらの物質の  $^{13}\text{C}$  MAS NMR (Figure 1a) を測定したところ、BuO-MCM-41 に見られる BuO 基起因のピークが、Grignard 試薬との反応後は見られず、代わりに Si と直接結合を持つ C 種に起因するピークが 0 ppm 付近に現れた。また、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトル (Figure 1b) においても、Me-MCM-41 には、BuO-MCM-41 には見られない  $\text{T}^3$ 、 $\text{T}^2$  に帰属されるピークが見られた。ここから Grignard 試薬との反応により Si-C 結合を形成しながら表面が有機修飾されたことがわかった。これらの水吸着量を測定したところ、その  $\text{H}_2\text{O}$  吸着等温線において、全吸着量、初期の吸着量ともに Me-MCM-41 は修飾前より小さな値を示しており、

表面修飾によりより疎水性が向上したことがわかった。

これらの水熱安定性を評価したところ、水吸着測定では高い疎水性が得られていた BuO-MCM-41 は、水熱処理によりその構造はかなり劣化しており、表面修飾を施していない MCM-41 と同程度の水熱安定性しか持たないことがわかった。一方、より加水分解に強い Si-C 結合を持つ Me-MCM-41 では 2 時間のリフラックス後もその構造はかなり保持されており、高い水熱安定性を示した (Figure 2)。

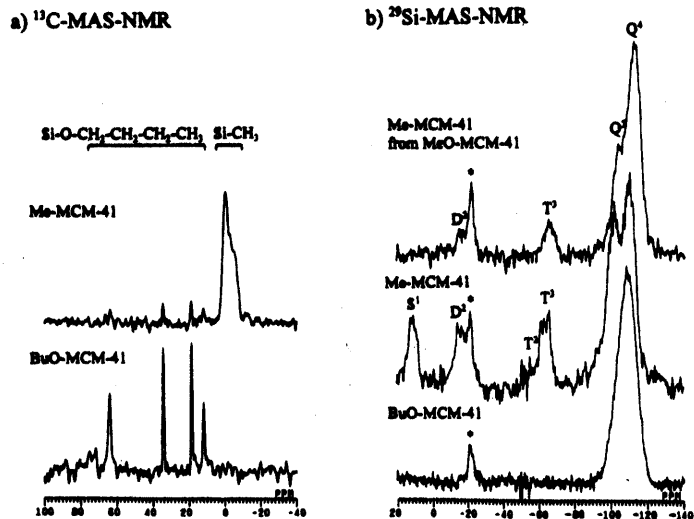


Figure 1.  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of organically modified MCM-41 materials.

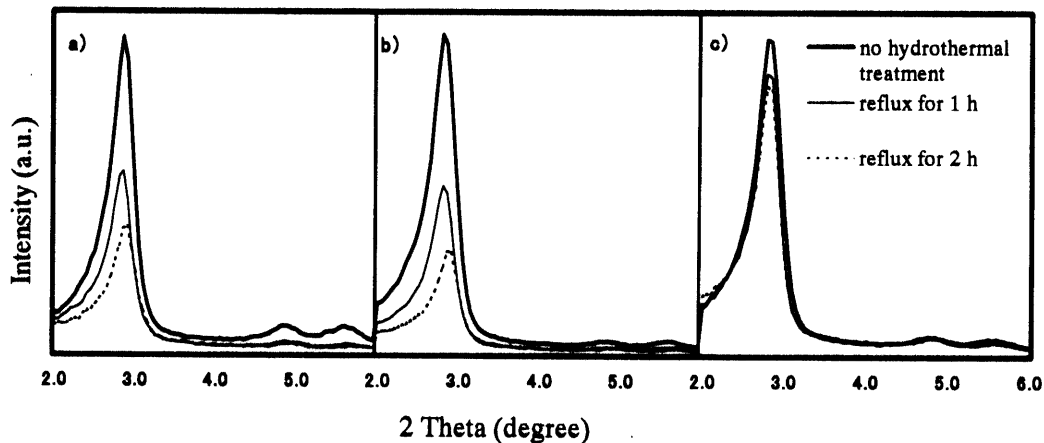


Figure 2. XRD patterns of MCM-41 materials after hydrothermal stability test. a) calcined MCM-41, b) BuO-MCM-41, and c) Me-MCM-41

第 3 章では、有機基が Si 間を架橋する形の有機シランを用いて Ti 含有メソポーラスシリカを合成し、直接法による有機修飾を行った。この様な Si 源を用いることにより Ti 含有メソポーラスシリカに高い疎水性を付与することに成功した。また、この物質を過酸化水素水を酸化剤に用いたオレフィンのエポキシ化反応に触媒として用いたとき (Table 1)、高い触媒活性、及び選択性を示すことを見いだした。

Table 1. Catalytic activities of Ti-MCM-41 materials in cyclohexene oxidation

	Si/Ti	Conv. / mol%	T.O.N.	Selectivity / mol%		
				Epoxide	Diol	allylic-oxidation
Ti-MCM-41	49	5.1	9	4	56	40
Ti-BTESE-M41(20)	58	5.5	15	3	73	24
Ti-BTESE-M41(40)	37	7.9	15	4	81	15

Cyclohexene 25 mmol,  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mmol, catalyst 50 mg, 323 K, 3 h. Values in parenthesis means the ratio of Si having Si-C bond in corresponding mother gels.

第4章では、Si間をメチレン基で架橋した構造を持つ Bis(triethoxysilyl)methane (BTESM) を Si 源に用いてゼオライトを合成することにより、骨格のシロキサン結合 (Si-O-Si) の一部をメチレン基で置換 (Si-CH<sub>2</sub>-Si) しながらゼオライトを有機官能基化することに成功した。この手法により合成した有機-無機ハイブリッドゼオライトは、無機材料であるゼオライトに新しい機能を付与することが期待できるだけでなく、その骨格と細孔内に導入されたゲスト物質との親和性をコントロールすることが可能となり、ゼオライトのホスト化合物としての利用の範囲を広げるという面でも意義深い。

用いる有機テンプレート、合成温度などの条件を変えることにより、MFI、MOR、BEA、LTA などの構造を持つ有機-無機ハイブリッドゼオライトが得られた。Figure 3 に、型剤として tetrapropylammonium hydroxide を用いて得られた物質の XRD パターンを示す。MFI 型ゼオライトに特有のパターンを示しているが、そのピーク位置は通常の MFI 型ゼオライトである Silicalite-1 のそれより低角度側にシフトしている。これは、通常の Si-O-Si より長い結合距離を持つ Si-CH<sub>2</sub>-Si が導入されたことによるものと考えられる。

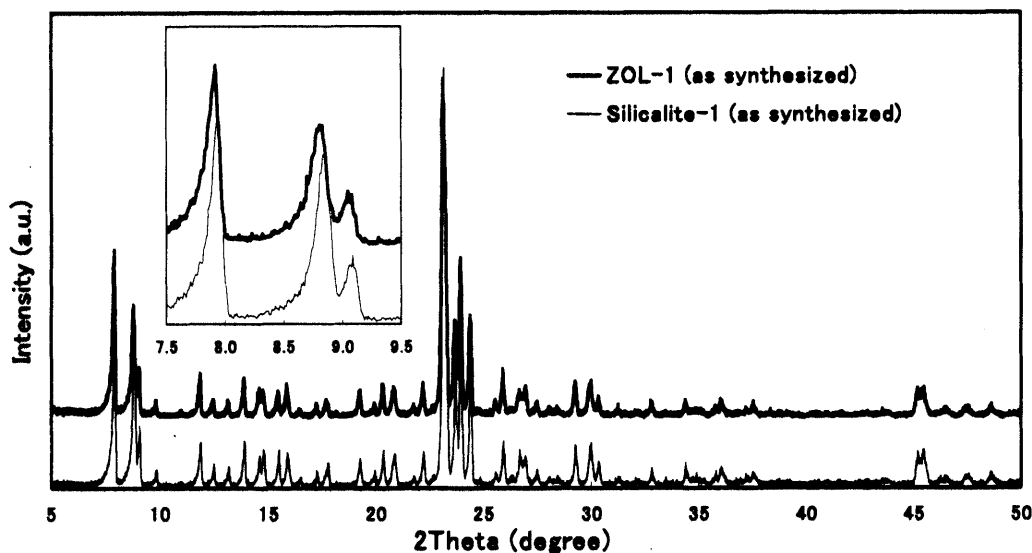


Figure 3. XRD pattern of ZOL-1 synthesized from BTESM and TPAOH.

これらの生成物の <sup>29</sup>Si、及び <sup>13</sup>C MAS NMR から Si-C 結合の存在が確認され、このゼオライトが有機基を含有していることが示唆された (Figure 4)。しかしその一方で Si-CH<sub>2</sub>-Si 結合の一部は開裂しており、それにより生成した有機基を持たない Si 種が主となってゼオライトが合成されたことがわかった。この物質の <sup>13</sup>C MAS NMR を 3 種のパルスシーケンスを用いて測定したところ (Figure 5)、この物質はメチレン基とメチル基の 2 種の C 種を持っており、その存在比はメチレン基 : メチル基 = 6 : 4 であることがわかった。IR スペクトルにおいてもメチレン基による吸収がみられ、有機基がゼオライト中に骨格 (Si-CH<sub>2</sub>-Si) として存在していることが確認できた。

このようにして得られた有機-無機ハイブリッドゼオライトは C 含有量が増加するに従い H<sub>2</sub>O の吸着量が減少する一方、n-hexane の吸着量は著しく増加しており (Table 2)、有機基骨格の導入により有機物に対する親和性が増加していることが示唆された。

Table 2 Adsorption properties of LTA type materials

Si source	Cwt%(CHN)	V <sub>mH<sub>2</sub>O</sub>	V <sub>mC<sub>6</sub></sub>
BTESM 100%	2.2	165	28.2
BTESM:TEOS = 1 : 4 (as Si)	0.91	217	14.5
TEOS 100%	0	252	4.3

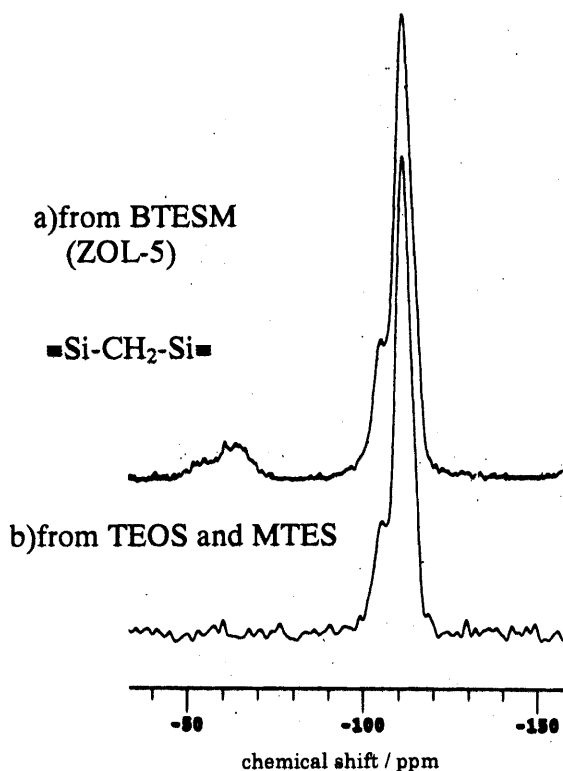


Figure 4.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR of ZOL-5.

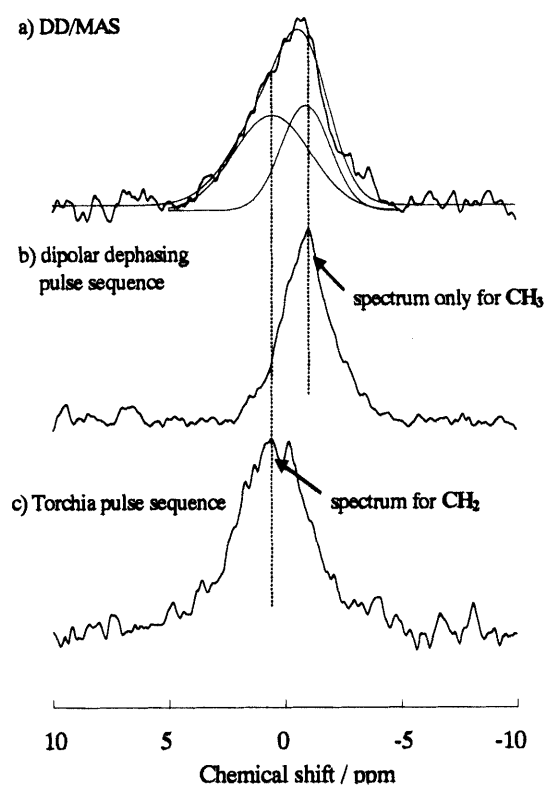


Figure 5.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra of ZOL-A using three different pulse sequence, a) dipolar decoupling, b) dipolar dephasing, and c) Torchia pulse sequence.

第5章では、ゼオライト UTM-1 の構造を解明し、その合成条件を最適化することにより純シリカ組成とし、高い疎水性を実現した。その高い疎水性と強い固体酸性から UTM-1 がエステルの加水分解に対して活性を示すことを見いだした。酸素 8 員環という小さな細孔サイズはその触媒活性を制限していたが、一方で UTM-1 は広い外表面積を持ち、外表面で進行する酸触媒反応に高い活性を示すことを明らかにした (Table 3)。

Table 3. Physical and catalytic properties of H-UTM-1 and H-ZSM-5.

Catalyst	Pore system	$A_{\text{Langmuir}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$A_{\text{out}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	Conversion / %	
				hydrolysis of ethyl acetate <sup>a</sup>	inter-exchange of benzyl benzoate <sup>b</sup>
H-UTM-1 (128)	8	452	167	2.2	51.5
H-ZSM-5 (153)	10 $\leftrightarrow$ 10	473	88	4.8	30.5

<sup>a</sup> Catalyst 0.10 g, ethyl acetate 0.20 g, H<sub>2</sub>O 10.00 g, 333 K, 4 h. <sup>b</sup> Catalyst 0.05 g, benzyl benzoate 0.21 g, 1-hexanol 20.44 g, 1 h.