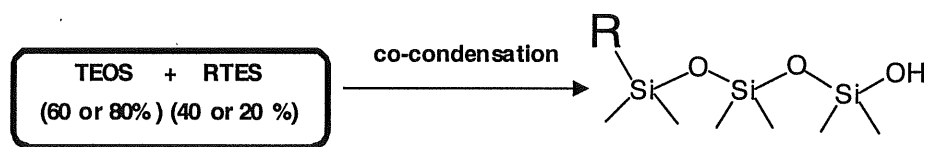


論文の内容の要旨

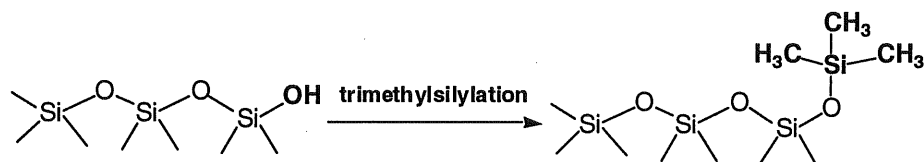
論文題目 Studies on organically functionalized mesoporous molecular sieves
(和訳 有機官能基化したメソポーラスモレキュラシーブに関する研究)

氏 名 五十嵐 直子

MCM-41、MCM-48 に代表されるメソポーラスモレキュラシーブは、20~100 Å の均一な径を持つメソ細孔、1000 m²/g 程度の高表面積を有することから、吸着剤や分離膜、あるいは触媒としての利用が期待されている。しかし結晶性アルミノシリケートであるゼオライトと異なり、アモルファスシリカによって形成されているメソポーラスモレキュラシーブは構造欠陥に由来するシラノール基が多く存在するため、表面の親水性が比較的高いことが知られている。この高い表面親水性のためにメソポーラスモレキュラシーブはゼオライトに比べ水熱安定性、機械的強度が低いということがこれまでに見いだされている。また Ti や Al を触媒活性点として導入し触媒として用いる場合にも、水が関与する反応においては表面疎水性が低いために触媒活性点が水によって被毒され、触媒活性が低く抑えられるという欠点がある。本研究では、MCM-41 を直接法 (Scheme 1)、およびポストシンセシス法 (Scheme 2) の2種類の手法で有機官能基化することにより表面疎水性を向上させ、それを通じ MCM-41 の構造安定性を向上させることに成功した。また、Ti を導入した MCM-41 についても同様の有機官能基化を行い、その酸化触媒活性を向上させることに成功した。



Scheme 1. Direct synthesis of organically functionalized MCM-41 type materials (R = methyl or phenyl group).



Scheme 2. Post-synthesis trimethylsilylation reaction.

まず構造安定性に影響を与える要因を調べるため、様々な条件下でメソポーラスモレキュラシーブを合成し、そのキャラクタリゼーションを行った。構造安定性の評価は、サンプルを塩化アンモニウム飽和水溶液上の水蒸気中、室温で処理した後 XRD を測定し、そのピーク強度を比較することによって行った。Si 源、型剤となる界面活性剤のアルキル鎖長、合成温度などを変えながら合成したメソポーラスモレキュラシーブの構造安定性を評価した結果、特に表面シラノール基の量はその構造安定性に大きな影響を与え、シラノール基量が少ないほど構造安定性が高いことがわかった。これは表面に親水性の高いシラノール基が多い場合、水が吸着しやすく、そのためにシロキサン結合が加水分解を受け、結果的に構造が壊れやすいためであると考えられる。

そこで有機修飾によりメソポーラスモレキュラシーブの表面疎水性を増加させ、構造安定性の向上を図った。直接法によってメチル基を導入した MCM-41 (MCM-41(Me)) の表面疎水性を 25 °C での水吸着測定、及び ^{29}Si MAS NMR により評価した (Figure 1)。有機基の導入量に伴いシラノール基一個あたりの水分子の吸着量は減少してゆき、有機基の存在によりシラノール基への水分子の吸着が抑制されることを見出した。これらの物質の水蒸気存在下での構造安定性を評価した (Figure 2)。有機官能基化していない MCM-41 ではわずか 1 日の処理でも大きな構造の崩壊が見られたが、メチル基を導入することにより構造崩壊の速度が減少した。構造安定性の向上は、酢酸による母ゲルの pH 調整及び水熱合成によりシラノール基の縮合度を増加させたサンプル (MCM-41-AT) でも見ることはできたが、これらの処理とメチル基の導入の両方を行うことにより、非常に安定性の高いサンプルを得ることに成功した。またメチル基導入量を 35mol%-Si に上げると、他のサンプルに比べ 100 面ピーク強度は低いながらも、その安定性は非常に高く、20 日間水蒸気処理を行った時にも構造の崩壊はほとんど見られなかった。

Ti 含有 MCM-41 を直接法、ポストシンセシス法の 2 種類の手法で有機官能基化し、その物理的性質を比較した (Table 1)。ポストシンセシス法によって有機官能基化した場合、トリメチルシリル基を 11 mol%-Si まで導入することができ、このとき表面シラノール基の量を修飾前の 42 mol%-Si から 29 mol%-Si まで低

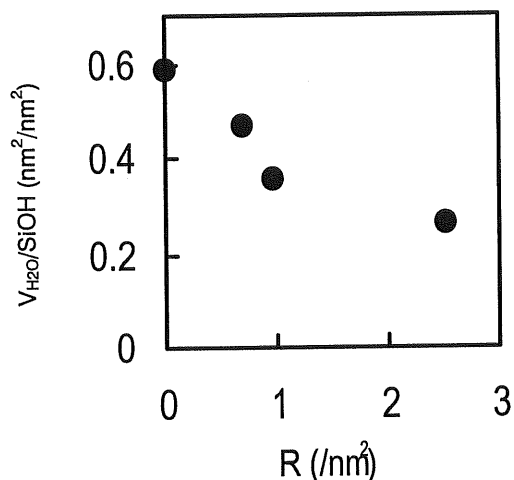


Figure 1. The relationship between the ratio of $V_{\text{H}_2\text{O}}/\text{SiOH}$ (based on water adsorption and ^{29}Si MAS NMR) and the amount of methyl group (R) (based on ^{29}Si MAS NMR) for MCM-41(Me).

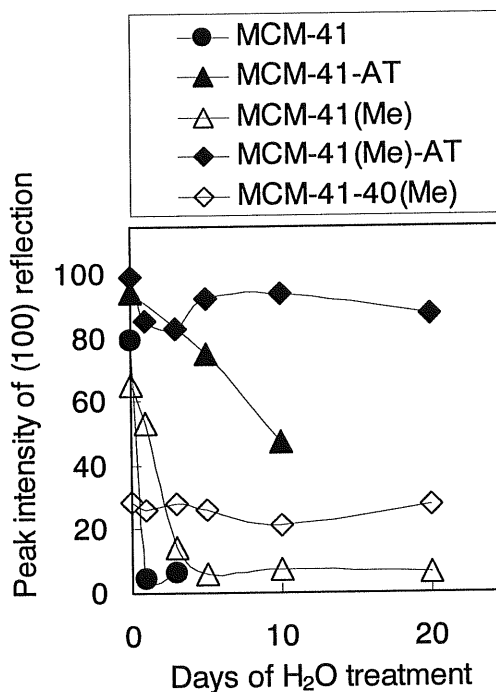


Figure 2. Change of (100) peak intensity during moisture treated samples. AT : sample treated with acetic acid and hydrothermally synthesized, 40 : RTES mol % to Si in starting gel.

減させることができた。ポストシンセシス法では有機基を導入すると同時に親水的なシラノール基を低減させることができるため、効果的に疎水性を向上させることができると考えられる。しかしながら、すべてのシラノール基を有機修飾することはできなかった。一方、直接

法では、表面シラノール基量は比較的多く、有機修飾を施していないサンプルとほぼ同程度の量であるものの、有機基導入量はメチル基では 12%-Si、フェニル基では 23%-Si と、ポストシンセシス法に比べ高い有機基導入量を得ることができた。このように、ダイレクト法は比較的簡単な合成方法で有効な有機官能基化が可能となるが、合成できるメソポーラス構造は現段階では限られており、一方でポストシンセシス法では二段階の合成が必要となるが、有機官能基化の適用範囲は広いといえる。





このようにして有機官能基化した Ti-MCM-41 を触媒として用い、過酸化水素によるシクロヘキセンの酸化反応を行った (Table 2)。溶媒を用いない基質・水・触媒の三相系の場合、有機官能基化していないサンプルを用いた時、転化率は 2 %にとどまったのに対し、有機官能基化したものでは、転化率は 15-28 %と高い値を示した。ポストシンセシス法でシリル化したサンプルでは、シリル化率が 6 %-Si のサンプルを用いた場合の転化率は 20 %と、シリル化率が 11 %-Si のもの (転化率 15 %) よりも高い触媒活性を示した。シリル化率が高くなることで、基質の活性点へのアクセスが阻害されているのではないかと考えられる。また、直接法で合成したサンプルでは、メチル基を導入することで 28 %と高い活性が得られたが、フェニル基を導入したものでは、表面疎水性は高いものの転化率は 15 %にとどまった。これは修飾基であるフェニル基のサイズが大きいくことに加え、修飾率がより高いために活性点へのアクセスが阻害されたためであると考えられる。有機官能基化したサンプルでは未修飾のものと比較して、アリル位酸化により生成するアルコール、ケトンの選択率がやや高かった。一方で過酸化水素の非生産的分解が抑制されてい

Table 1. Physical properties of organically functionalized Ti-MCM-41 samples

	Pore size ^a [Å]	Pore size ^a [Å]	Si/Ti ^b	R ^c [mol %]	OH ^c [mol %]
Ti-MCM-41 (non-sil)	30.2	1026	50	-	42
Ti-MCM-41 (partial-sil)	27.0	925	50	7	41
Ti-MCM-41 (sil)	24.2	823	50	11	29
Ti-MCM-41 (Me)	23.2	1146	52	12	39
Ti-MCM-41 (Ph)	19.0	1016	56	23	40

^aDetermined by N₂ dsorption isotherm (D-H method). ^bDetermined by ICP measurement. ^cDetermined by ²⁹Si MAS NMR.

Table 2. Oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over organically functionalized Ti-MCM-41 in tri-phase system

Cat. (Si/Ti)*	Conv. (mol% of max)	TON (mol/mol-Ti)	Selectivity (%)				H ₂ O ₂ decomp.** (%)
							
Ti-MCM-41 (non-sil) (50)	2.0	6	3.0	0.0	8.0	89	20
Ti-MCM-41 (partial-sil) (50)	20	67	11	8.0	3.0	78	0
Ti-MCM-41 (sil) (50)	15	49	11	10	4.0	75	0
Ti-MCM-41-Me (52)	28	87	6.0	3.5	0.5	90	0
Ti-MCM-41-Ph (56)	15	65	4.0	2.0	4.0	90	3

Cat. 50 mg, substrate 25 mmol, H₂O₂ 5 mmol, 323 K, 3 h. *Numbers in parenthesis denote Si/Ti ratio.

**H₂O₂ decomposition = (H₂O₂ total – amount used – amount remained)/H₂O₂ total.

ることを考慮すると、触媒表面の疎水化により表面付近のシクロヘキセン濃度が高くなり、触媒表面で過酸化水素から生成したOHラジカルが分解よりもアリル位酸化に寄与したためと考えられる。ここから、疎水性の向上だけでなく適度な度合の有機官能基化が反応性の高い触媒につながる事が示唆された。

溶媒としてアセトニトリルを用い、溶液・触媒の二相系で50℃から70℃に反応温度を変化させて酸化反応を行った(Figure 3)。有機官能基化していないサンプルでは、50℃では約40%の転化率を示したが、反応温度を60℃に上げて、転化率、エポキシド選択率ともほとんど変化しなかった。一方、ポストシンセシス法で合成したシリル化率6%-SiのTi-MCM-41を用いて、60℃で反応した時、反応温度50℃の場合より転化率が1.5倍に上昇し、エポキシド選択率も82%に向上した。しかし反応温度を70℃まで上昇させると活性、エポキシド選択率とも減少し、H₂O₂の非生産的分解が上昇した。シリル化率が11%-Siのサンプルも同様の結果であったが、全体的にシリル化率が低いサンプルよりも触媒活性が低いことがわかった。直接法でメチル基とフェニル基を導入したものでは、反応温度の上昇とともに、転化率も最大で72%に向上することがわかった。エポキシド選択率では、フェニル基を導入させたサンプルの方が高く、60℃で反応させた時に最大で91%にも向上させることができた。

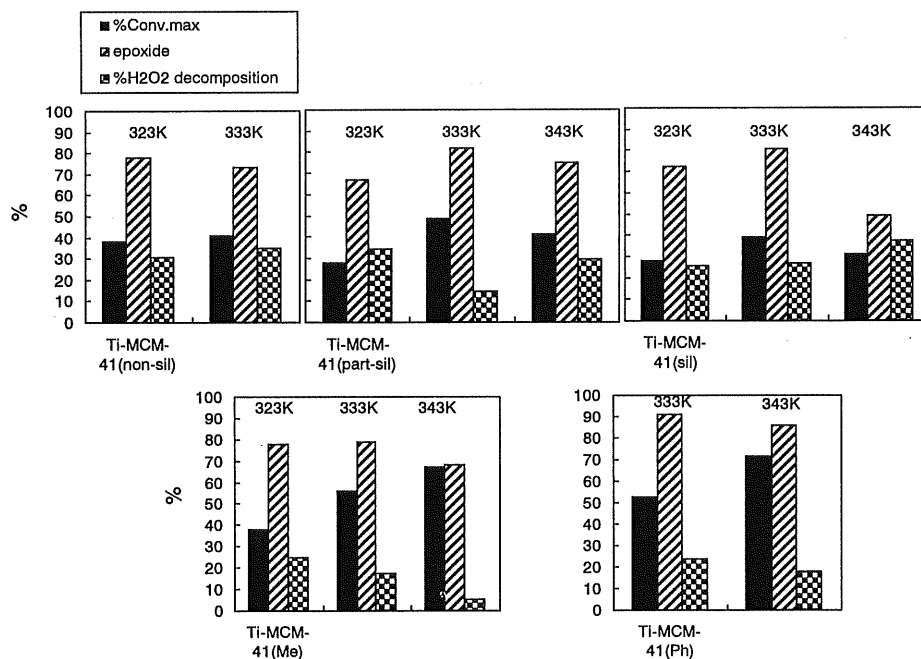


Figure 3. Oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over organically functionalized Ti-MCM-41 with acetonitrile as co-solvent. Cat. 100 mg, substrate 5 mmol, H₂O₂ 1 mmol, CH₃CN 10 ml, 323 - 343 K, 3 h.

炭素数10の不飽和アルコールの α -ターピネオールは分子サイズが大きく、細孔径の小さいゼオライトは触媒として不向きであるため、メソポーラスモレキュラーシーブが触媒として有利である。有機官能基化による触媒活性の向上は α -ターピネオールについても見られ、有機官能基化により転化率が2%から7-10%に向上した。しかし、ここでは有機官能基化の手法や有機修飾率による差異を認めることができなかった。これは、分子サイズが大きい基質はもともと活性点へのアクセスに不利であるため、触媒表面の要因が活性にあまり寄与しなくなったためと考えられる。有機官能基化したメソポーラスモレキュラーシーブはこのような分子サイズの大きな反応基質に対する有効な触媒であると考えられる。