

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis and Catalysis of Crystalline Titanosilicate Molecular Sieves
(結晶性チタノシリケートモレキュラーシーブの合成と触媒作用)

氏名 後安 康秀

本博士論文において、結晶質の多孔性チタノシリケートを用いた触媒反応の研究を行った。中でもファインケミカルズ合成用触媒としての応用に重きを置き、常圧液相反応の穏和な条件下で高活性・高選択性を示す触媒調製を目指した。

第1章では、ゼオライトとゼオライトを用いた触媒反応に関する解説を行った。特に、近年の新規ゼオライト合成研究に関するトピックス、種々のチタノシリケートの合成および触媒作用に関する研究についての解説を行った。

第2章および第3章では、骨格内に Ti と Al を含む [Ti, Al]-Beta のアルケンのエポキシ化触媒能に関する研究を行った。通常 [Ti, Al]-Beta は酸化活性を有する Ti と酸触媒能を有する Al が共存するため、アルケンのエポキシ化反応に用いた場合、一旦生じたエポキシドが直ちに開環し、グリコールとなる。このため、ファインケミカルズ合成における重要な中間体のひとつであるエポキシドの選択性が低下すると同時に、グリコールが Ti サイトを被毒し、触媒寿命を縮める要因ともなる。このため、触媒の酸性を抑制してエポキシド選択性を向上させることが重要である。

まず第2章においては、合成直後の構造規定剤を含む [Ti, Al]-Beta に対し、硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換を行い、その後 200 °C という穏和な条件で熱処理を行うことで得た触媒が、シクロヘキセンのエポキシ化反応において高いエポキシド選択性を示すことを見出した。イオン交換剤に酢酸を用いた場合は同様の高いエポキシド選択性を示したが、希塩酸で処理を行ったものは効果を示さなかった。FT-IR 測定により、硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換を行った試料中に構造規定剤であるテトラエチルアンモニウムカチオンが残存しており、強い酸点である Al サイトを全てブロックし、さらに比較的弱い酸点であるが、エポキシドの開環反応には十分酸点として働くと考えられる孤立シラノール基も一部ブロックしていることが明らかになった。

第3章では、一旦焼成を施した [Ti, Al]-Beta に対してテトラメチルアンモニウム塩でイオン交換を行うことでエポキシ化活性を犠牲にすることなく、エポキシド選択性が劇的に向上することを見出した。FT-IR 測定により、前章と同様に強い酸点と一部の弱い酸点が第4級アンモニウムカチオンにより被毒されたことを確認した。サイズの大きいテトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウムカチオンでイオン交換を行うと、サイズに応じて触媒活性が低下した。イオン交換剤に酢酸アンモニウムを用いた場合は、反応中にアンモニウムカチオンが酸化的分解反応を受けて消失し、酸点が再び露出したため、選択性の向上は見られなかった。基質として用いたシクロヘキセン、2-ヘキセン、1-ヘキセンの3つを比較すると、2重結合周辺のかさ高さが小さい基質を用いたときにはイオン交換によってエポキシ化活性が向上しており、酸化活性点である Ti サイト近辺に第4級アンモニウムカチオンが存在することが示唆された。活性向上は、酸化活性点近辺の疎水性が有機カチオンの存在によって向上し、基質分

子のアクセス，生成物の脱離が容易になったためと考えた。これに対し，アルカリ金属塩でイオン交換を行うと，著しい活性の低下が見られた。また，エポキシドの開環反応に寄与するとされる酸化活性種のチタンヒドロペルオキシド種自身の酸性についても検討したが，イオン交換によって酸化活性種の酸性も低下していることが確認され，このことから酸化活性点近傍に存在する第4級アンモニウムカチオンが酸性を低下させる機構を提案した。

第4章では，フッ化物法により合成した Ti-Beta のポスト処理について検討した。フッ化物法で合成した Ti-Beta は従来の水熱合成法で合成した Ti-Beta に比べて疎水性が高く，炭化水素の酸化反応において高活性が期待されるが，実際は活性点あたりの触媒活性はあまり向上しない。本研究では，この原因が触媒中に残存するフッ素の影響であると考え，ポスト処理法による触媒の機能化を試みた。この結果，ピリジン-希塩酸混合溶液による構造規定剤抽出，もしくは焼成後の試料に対する第4級アンモニウム水酸化物水溶液に処理によって触媒中に含まれるフッ素量が減少し，同時にその減少量に応じて触媒活性が向上したことを見出した。FT-IR 測定により，Si-O-Ti 構造とシラノール基の吸収が増大したことが確認され，フッ素除去の機構とそれに伴う酸化活性向上の機構を提案した。

第5章では，3次元酸素12員環細孔構造を有する ETS-10 の塩基触媒としての応用を検討した。ETS-10 合成時に Al や Ga を添加することにより骨格内にこれらを取り込まれた ETS-10 を合成することができた。また，アルカリ金属でイオン交換しても，ETS-10 構造の秩序はほとんど崩れることはなかった。ピロール吸着 IR により，Cs-ETS-10 は Cs-Y 型ゼオライトに比べて塩基性が強いことを確認した。ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルから α -シアノ桂皮酸エチルを得る Knoevenagel 反応を行ったところ，もとの[Na, K]-ETS-10 は Na-Y ゼオライトに比べて高活性であった。また Al, Ga の導入によって活性が向上した。しかしながら，Cs のようなサイズの大きいアルカリ金属でイオン交換した場合は塩基性が強いにもかかわらず期待通りの活性は得られなかった。これは，基質分子が触媒の細孔に比して大きく，生成が妨げられたためと考え，アセトンとマロノニトリルから 1,1-ジシアノ-2-メチルプロペンを得る反応をおこなったところ Cs-ETS-10 がこの反応において高活性を示した。後者の反応は比較的強い塩基性を必要とし，Y 型ゼオライトでは全く進まず，有機アミン触媒でもより弱い塩基上で進む副反応が優先的に起こったのに対し，ETS-10 では高選択的に Knoevenagel 縮合生成物を得ることができた。これらのことから ETS-10 は強い塩基性を有し，比較的サイズの小さい基質・生成物が関与する塩基触媒反応における有効性が示された。

第6章では，ETS-10 のエポキシ化触媒としての応用を検討した。ETS-10 を希塩酸，塩化アンモニウム水溶液で処理を行うと，処理後乾燥のみを行ったものでは ETS-10 の長周期構造は保たれていたが，その後の焼成によって 0.03 mol dm^{-3} 以上の希塩酸で処理を行ったものは ETS-10 の構造が完全に崩壊した。塩化アンモニウム水溶液で繰り返し処理を行った場合も構造の崩壊が見られた。元素分析の結果元の ETS-10 から 5 mol% の Ti が脱落したときに構造の崩壊が始まることが分かった。また，Ti K-edge XANES，UV-Vis 測定により，酸化活性を示す 4 配位，5 配位の Ti 種の存在が示唆された。これらの試料をシクロヘキサンのエポキシ化反応の触媒として用いたところ，未処理の試料は全く活性を示さなかったのに対して，処理後の試料は酸化活性を示した。酸化活性発現の機構として，イオン交換に伴い一部の Ti が脱落し，それと同時に隣接する Ti 原子も Ti-O-Si 結合が切れて配位数が減少し，エポキシ化反応に活性を示す Ti 種が生成したと結論づけた。