

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656185

研究課題名（和文）シリカの触媒機能発現機構の解明とその触媒反応への展開

研究課題名（英文） Generation mechanism of catalysis of silica and application to the catalytic reactions

研究代表者

田中 庸裕（TANAKA TSUNEHIRO）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70201621

研究成果の概要（和文）：メソポーラスシリカの酸量、酸強度は、2.8～3.0 nm を頂点とする山型の相関を示し、活性の発現には適切な大きさの規則的な細孔構造の形成が必須であることを明らかとした。また、剛直でリンカー部位を持たないピリジル基を修飾すること、あるいはシリカ骨格に窒素を導入することで均一な細孔径を有する塩基性反応空間を構築した。構築した塩基性反応空間を用いて Aldol 反応あるいは Knöevenagel 反応など代表的な塩基反応を進行させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：The pore-size dependence of the acidic properties of mesoporous silica FSM-16 in the range from 1.8 to 3.8 nm was investigated with the catalysis of 2-butanol dehydration and using FTIR spectra of adsorbed pyridine. The activity was the highest for FSM-16 with a minimum pore diameter, and decreased with increasing pore size. Basic nanospace was synthesized by the homogeneous modification of FSM-16 with 3-(triethoxysilyl)pyridine, which is a rigid substrate without an alkyl chain as linker. Aldol condensation of butanal gave the corresponding dimer in high yields over 3-(triethoxysilyl)pyridine-modified FSM-16. Nitrogen-substituted FSM-16 was synthesized by the NH₃ treatment at high temperatures. Knöevenagel reaction takes place over nitrogen-substituted FSM-16.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	2,200,000	0	2,200,000
23 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	300,000	3,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：シリカ・光触媒・固体酸触媒・水酸基・その場観察

1. 研究開始当初の背景

シリカ（SiO₂）は化学的に不活性で安定な物質であることは周知の事実である。実際、化学薬品等はガラス容器に保存するのが一

般的である。一方、シリカを高温やプラズマ処理すると欠陥が導入されるが、このような処理を施したシリカゲルが化学反応を触媒するという報告が増加してきた。シリカ上で促

進される化学反応で近年までに報告されたものは各方面においてメタセシス、カップリング、異性化、アセタール化等 20 例を超えており、それらは次の総説[「シリカの光触媒作用」田中庸裕, 吉田寿雄, 表面科学, 20 巻 2 号 73 頁 (1999 年); 「シリカを基材とする次世代光触媒材料」吉田寿雄, 田中庸裕, 未来材料, 6 巻 9 号 18 頁 (2006 年)]にまとめてある。また, 最近, 我々を始めとするいくつかの研究グループからシラノール基が規則正しく配列したメソポーラスシリカ上に酸点が生成し, 酸触媒機能が発現することが報告されている (T. Tanaka et al., J. Phys. Chem. B., 1996, 102, 5830, M. Iwamoto, J. Am. Chem. Soc., 2003, 13032 など)。このようにシリカ表面は様々な化学反応の場となっている。少なくともシリカは従来考えられていたように不活性なものではないと言える。特に, メタセシス反応は一般的には遷移金属に期待される反応であり, このような反応は, シリカの活性原因を調べるのに格好の反応である。このように, シリカを触媒あるいは試薬という活性物質であるという認識の上に立った研究が現在始まるようとしている。しかし, 既報の研究は, 現象の報告のみで活性発現機構まで踏み込んだものはほとんどなく, 理解が進んでいないことを鑑み, シリカ表面の活性サイトの発現メカニズムと活性化メカニズムについて詳細に検討することを着想した。

2. 研究の目的

シリカの活性発現の原因は熱的刺激による欠陥の生成が大きな役割を果たしているものと考えられる。この欠陥生成には, シラノール基の存在が関与しているものと思われる。本研究は, シラノール基が関わる活性サイトの発現メカニズムと活性化メカニズムについて検討を行う。シラノール基が規則正しく配列したメソポーラスシリカの固体酸発現機構を調べる。さらに, メソポーラスシリカ骨格に窒素を導入すること, あるいはシリカ表面のシラノールをリンカー部位をもたない剛直な修飾基で修飾することによって, これまであまり報告のない, 規則的な大きさを有する塩基性反応空間を構築し, 構築した塩基性反応空間を種々の塩基反応に適用し, その塩基性を検討する。これらの結果に基づきシリカの反応化学の更なる展開をはかる。

3. 研究の方法

高い Si/Al 比の水ガラス (不純物が極めて少ない水ガラス) を原料とし, 炭素鎖長の異なる界面活性剤を構造規制剤として細孔径の異なる, 即ちシラノール周囲の局所構造の歪みの異なる各種メソポーラスシリカ(FSM:

Folded Sheets Mesoporous materials)を合成した。

次に種々のハメット指示薬により種々の温度で処理した各種 FSM の最高酸強度を調べ, 処理温度の影響および細孔径の影響を検討した。さらに, 種々の温度で処理した各種 FSM に対し, 2-ブタノール分解反応, ピネンの異性化反応などの酸触媒反応を試験し, その活性と選択性を調べた。また, ピリジン, アンモニアを各種 FSM に吸着させ, 赤外吸収スペクトルを測定し, 酸点の種類, 量について調べた。

次に細孔径の異なる FSMs(2.0 nm ~ 3.3 nm) に剛直でリンカー部位を持たないピリジル基を修飾し, 均一かつ細孔径を制御した塩基性反応空間を構築した。代表的な塩基触媒反応である Aldol 反応に適用し, 構築した塩基性反応空間の塩基性並びに分子形状選択性や生成物の分子配向制御といった特性が発現するか検討した。また, メソポーラスシリカ FSM-16 を高温下アンモニア処理することでシリカ骨格に窒素を導入し, 塩基性を発現させた。アンモニア処理の温度, 時間が導入される窒素の状態とメソポーラスシリカの構造に及ぼす影響を検討した。さらに窒素を導入したメソポーラスシリカを種々の pKa を有する基質の Knöevenagel 反応に適用し, その塩基性を検討した。

4. 研究成果

シリカ表面において固体酸性が発現する場合の具備すべき要素の検討, およびメソポーラスシリカ表面のシラノール基を介してリンカー部位を持たない剛直な有機配位子を固定化することによる均一な細孔径を有する塩基性メソ細孔空間の構築について検討を行った。メソポーラスシリカ合成に用いるテンプレートのアルキル鎖長を変えることによって, 細孔径が連続的に異なるメソポーラスシリカ FSM を合成した。合成した FSM の 1-ブテン異性化反応, 2-ブタノール分解反応に対する活性は細孔径 2.8 ~ 3.0 nm を頂点とする山型の相関を示した (図 1)。メソ細孔を持たないアモルファスシリカや細孔は有するが, そのサイズが大きい SBA-15 は, 全く活性を示さなかった。従って, 活性の発現には適切な大きさの規則的な細孔構造の形成が必須であることを明らかとした。IR をはじめとする種々のキャラクタリゼーションの結果から細孔径によって酸量および酸強度のいずれも変化することも明らかとなった。

次に細孔径の異なるメソポーラスシリカ FSM に剛直でリンカー部位を持たないピリジル基を修飾し, 均一かつ連続的に細孔径を制御した塩基性反応空間を構築した。ピリジル基修飾前後の構造変化は, 細孔を円柱型に

近似することで説明でき、ピリジル基が擬似的な細孔壁を形成することが可能であることが示された。構築した塩基性メソ細孔空間は、アルドール縮合タイプの反応を触媒し、また通常のシリカ表面が有する酸性シラノール基がほとんどアルドール縮合タイプの反応に寄与しないことがわかった。さらに、均一なメソ細孔空間による形状選択性の発現によって逐次的な縮合反応が抑制された。すなわち、二量体の形成が優先的に進行し、三量体の生成が抑制された結果、特異な選択性を示すことを明らかとした。

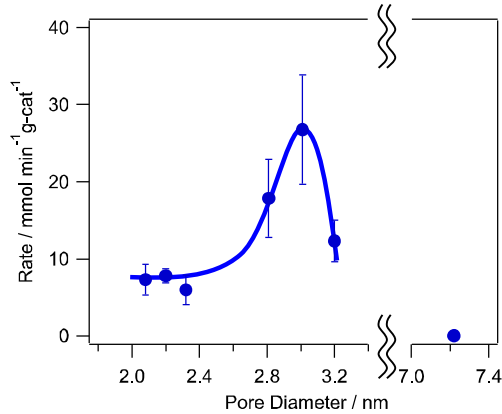


図1 1-ブテン異性化の活性に対する細孔径の影響

また、ピリジル基を塩基性配位子として利用し、銅錯体を固定化するとパラ位で酸化カップリングが優先的に進行し、立体選択的なフェノール類の重合反応が進行することを明らかとした。

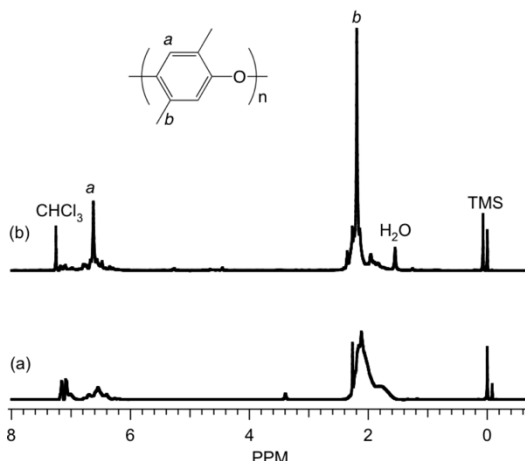


図2 得られたポリフェニレンエーテルの¹H NMR スペクトル (a) CuCl-pyridine 錯体の場合、(b) Cu/Py_FSM-16 の場合 Cu/Py_FSM-16 の場合の方が、シグナルがシャープであり、状態がより均質である。

次に規則的なメソ細孔を有するメソポラスシリカ FSM-16 に対して高温でアンモニア処理を行うことにより均一かつ規則的な細孔を有する塩基性反応空間の構築し、その塩基点の性質を検討した。

今回は、FSM-16 を合成後、焼成することなく界面活性剤を構造内に保持した状態でアンモニアを流通させ、アンモニア処理を行った。アンモニア処理を行うことで骨格内の酸素の一部が窒素に置換された。導入された窒素は、主に架橋したアミノ基の形(Si-NH-Si)であった(図3)。その他、一部孤立したアミノ基(Si-NH₂)の存在が確認されたが、その量は非常に小さかった。

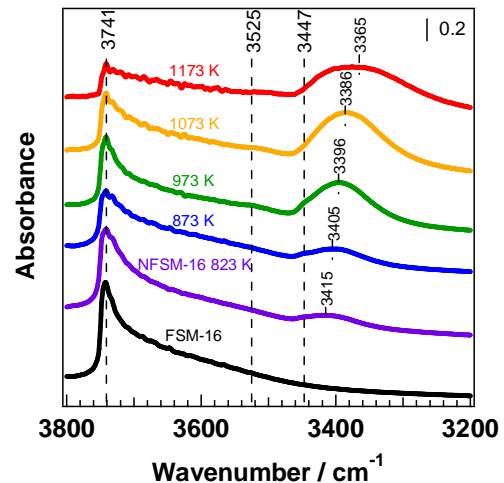


図3 FSM-16 とアンモニア処理した FSM-16 の IR 測定結果

アンモニア処理を行わない FSM-16 は、Knöevenagel 反応に対して活性を示さないのに対して、アンモニア処理を行った FSM-16 は、活性を示した。この結果から導入されたアミノ基は、Knöevenagel 反応の活性サイトとして機能したことから塩基性が発現することが明らかとなった。導入された窒素の量は、アンモニア処理の温度に依存し、アンモニア処理の温度の増加に伴い増加した。一方、アンモニア処理温度の増加に伴いメソ細孔構造の一部が崩壊し、これに伴い比表面積ならびに細孔容積の減少が進行した。結果的に表面に導入された塩基性を有するアミノ基の量は、アンモニア処理温度 1073 K で最大となった。また、導入されたアミノ基の塩基強度を検討するために基質の pKa を変化させ Knöevenagel 反応を行ったところ、pKa=13.1 から 16.4 の基質に対して活性を示したことから、導入された塩基強度は比較的弱いことが分かった。さらにアンモニア処理した FSM-16 は、アセトンの自己 Aldol 反応や 1-ブテン異性化に対する活性が小さかった。こ

の結果も、導入されたアミノ基の塩基強度が比較的弱いことを支持した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

1. Tetsuya Shishido, Toru Kawaguchi, Tomohito Iwashige, Kentaro Teramura, Yutaka Hitomi, and Tsunehiro Tanaka, Synthesis and catalytic performance of organic-inorganic hybrid mesoporous material having basic nanospace, Catalysis Letters, 2010, 140, 121-126.
DOI: 10.1007/s10562-010-0456-3

[学会発表](計8件)

1. 高山佳久, 寺村謙太郎, 宍戸哲也, 田中庸裕 シリカ表面上に分散した単核バナジウム種の構造解析 第2回カタリストクラブ例会 2011年11月4日 関西大学
2. 高山佳久, 寺村謙太郎, 宍戸哲也, 田中庸裕 プロピレンの光エポキシ化に活性を示す高分散担持バナジウム酸化物の構造解析 第108回触媒討論会 2011年9月21日 北見工業大学
3. 高山佳久, 寺村謙太郎, 宍戸哲也, 田中庸裕 プロピレンの光エポキシ化に活性を示す高分散担持バナジウム酸化物の構造解析 第5回触媒道場 2011年9月5日-6日 関西セミナーハウス(京都)
4. 高山佳久, 寺村謙太郎, 宍戸哲也, 田中庸裕 Characterization of highly dispersed vanadium oxide for photoepoxidation of propylene 触媒学会 西日本地区 第2回触媒表面科学研究発表会 2011年6月17日 大阪府立大学
5. Tetsuya Shishido, Kenichi Shimamura, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka The role of CO₂ in dehydrogenation of propane over Cr-based catalysts, 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2011年5月23日-25日 Jeju, Korea.
6. 那須弘明, 宍戸哲也, 寺村謙太郎, 田中庸裕 プロピレンの光エポキシ化に活性を示す高分散担持バナジウム酸化物の構造解析 日本化学会第91春季年会(2011)平成22年3月26-29日 神奈川大学横浜キャンパス
7. 高山佳久, 寺村謙太郎, 宍戸哲也, 田中庸裕 金属ナノ粒子の形成過程に及ぼす担体の影響の解明 日本化学会第91

春季年会(2011)平成22年3月26-29日 神奈川大学横浜キャンパス

8. Kenichi Shimamura, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka Dehydrogenation of propane with CO₂ over Cr-based catalysts The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 2010年12月15日-20日 Hawaii, USA

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 庸裕 (Tanaka Tsunehiro)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号:70201621

(2)研究分担者

宍戸 哲也 (Shishido Tetsuya)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号:80294536

(3)連携研究者

寺村 謙太郎 (Teramura Kentaro)
京都大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号:80401131