

# 水中有機物質酸化反応に有効な環境対応型多孔質触媒の開発

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 講師 和田 健司

## 1. 緒言

水中有機物質の酸化による高効率変換反応や、分解反応の開発は、化学工業に加えて水環境保全の面からも重要な課題である。こうした反応を達成しうる高活性触媒を開発するためには、触媒活性点の原子レベルでの制御に加えて、反応場の立体構造や電子的物性、細孔構造等が掌握・制御可能であるような、新しいタイプの触媒材料の創製が欠かせない。一方我々は、有機ケイ素ポリマーの一種であり、不完全に縮合し、ゼオライトやシリカ担持触媒の活性点構造の一部を「切り出した」ような構造を有する金属含有シルセスキオキサンに早くから着目し、新しいタイプの不均一系触媒材料の開発に取り組んでいる。例えば金属含有シルセスキオキサンを酸化分解することによって、均一に制御された特異的な細孔構造を有する多孔質酸化物が得られ、これらがメタンの光酸素酸化や、炭化水素の接触分解反応に対する優れた触媒活性を有することを見出した<sup>[1-4]</sup>。

こうした背景から本研究では、シルセスキオキサン等の有機・無機複合分子を活用し、酸化分解によって階層的細孔構造を有する遷移金属ナノ粒子内包多孔質酸化物に変換して、水中有機物質酸化反応に有効な環境対応型触媒としての機能開発を行った。さらに、籠状シルセスキオキサン骨格を活用した多孔質有機・無機ハイブリッド触媒を調製し、水溶媒中での酸化触媒活性を検討した。

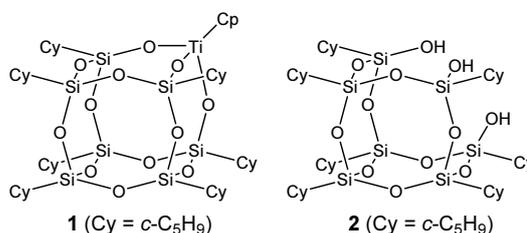
## 2. 実験、結果および考察

### 2. 1. シルセスキオキサン焼成に係る細孔構造形成過程の検討

既に我々が報告した様に、**1** のような金属種含有籠状シルセスキオキサンや、**2** といった籠状分子を 823 K 付近で注意深く焼成することによって、直径が均一に制御されたマイクロ細孔のみを有する多孔質酸化物が得られる<sup>[5,6]</sup>。しかし、これまで細孔構造が形成されるメカニズムは明らかではなかった。そこで本研究では、これら金属含有籠状シルセスキオキサンに熱処理を施した過程における構造の変化を追跡した。チタン含有シルセスキオキサン **1** は、アミン共存下、**2** と  $\text{CpTiCl}_3$  (Cp = cyclopentadienyl) の反応によって合成した<sup>[5]</sup>。乾燥空気気流中における **1** の熱重量分析を検討したところ、550 から 580 K で約 5.8%、その後 44.7%の重量現象が見られた。DTA 分析の結果から、前者は Cp 基の熱分解、後者はシクロペンチル基の燃焼によるものと見られる。

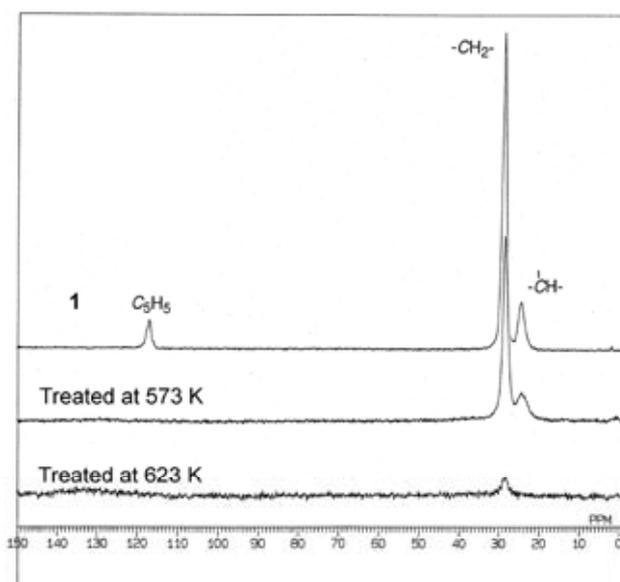
<sup>13</sup>C CP-MAS NMR 測定の結果、前駆体 **1** のスペクトルに認められた Cp 環による 115 ppm 付近のピークが、573 K での熱処理後に消失しており、この温度領域以下で Cp 基が酸化分解されるという熱重量分析による分析結果と一致した。また、623 K では

Scheme 1

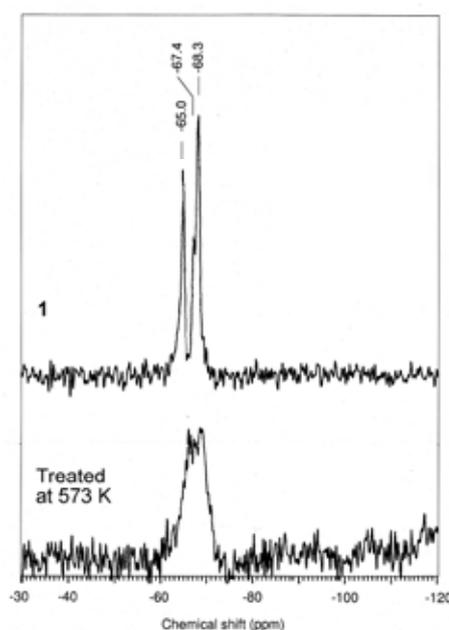


シクロペンチル基に起因するメチレンおよびメチン炭素のピークがほぼ消失し、芳香族炭素の領域に弱く幅広いピークが認められた(図1)。これは、この温度領域でシクロペンチル基が酸化分解して炭素質が形成されたことを示唆する。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定の結果からも、573 K 以下では T-silicon のみが存在しており、この温度領域まではケイ素上の有機置換基を保持していることが示された(図2)。一方、DRIFT 測定の結果、C-H 伸縮振動領域のピークは 573 K までは残存していたが、623 K 以上で消失しており、この温度領域におけるシクロペンチル基の分解の進行と一致する(図3)。

表 1 には、シルセスキオキサン **1** を乾燥空気気流中、所定温度で処理した後の BET 比表面積の変化を示した。処理温度 623 K 以下ではほとんど比表面積を有さないが、673 K 以上で著しく比表面積が増大し、823 K を最大として、それ以上の温度での処理によりかえって低下した。また、熱処理の際に昇温速度を下げると得られた酸化物の比表面積が増大する傾向が見られた。得られた酸化物の窒素吸脱着測定の結果、処理温度 723 K 以下では II 型、823 K 以上で I 型の等温線を示した。さらに Saito-Foley 法による細孔径分布の解析結果から、823 K 以上で処理した触媒は直径約 0.6 nm に均一に制御されたマイクロ細孔のみを有していることが示された。



**Figure 1.**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra of a titanium-containing silsesquioxane.



**Figure 2.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of a titanium-containing silsesquioxane.

以上、チタン含有シルセスキオキサン **1** においては、まず Cp 基が 573 K 以下で分解し、その後 623 K 付近でシクロペンチル基が酸化分解するが、この時点では比表面積が極めて小さく、側鎖由来の炭素質によって細孔が閉塞しているものと見られる。その後、より高温領域で炭素質の酸化が進行することによって細孔の閉塞が解消され、比表面積が向上するものと考えられる。

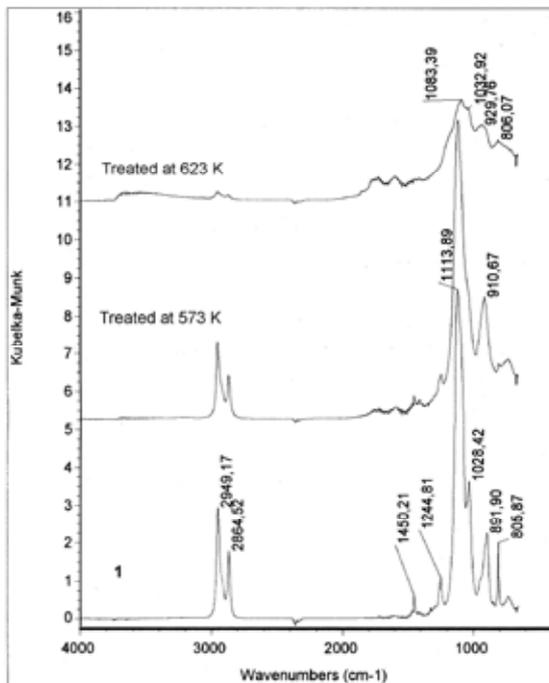


Figure 3. DRIFT spectra of a titanium-containing silsesquioxane.

Table 1. Surface areas of 1-based materials

Samples	BET surface area <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
1	< 2
1 treated at 623 K	< 2
1 treated at 673 K	100
1 treated at 723 K	158
1 treated at 823 K	359
1 treated at 923 K	278
1 treated at 1023 K	116

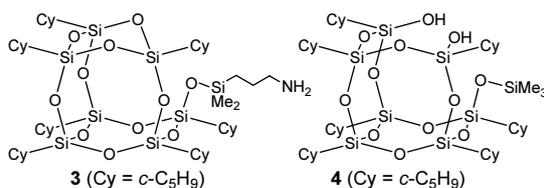
<sup>a</sup> Samples were evacuated at 473 K for 2 h.

## 2. 2. 酸化チタンとの複合化によるパイモーダル多孔質酸化物の調製

マイクロ細孔のみを有する多孔質酸化物を触媒として用いた場合、反応基質および生成物の細孔内拡散の制限によって反応の進行が妨げられる場合がある。そこで担体との相互作用が可能な部位を有するシルセスキオキサン配位子と酸化チタンとを複合化後に焼成して、メソ細孔とマイクロ細孔を併せ持つ触媒の調製を検討した。

シラノール基を有する不完全縮合シルセスキオキサン (**2**, 3.5 g, 4.0 mmol) のトルエン溶液 (30 cm<sup>3</sup>) に 3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン (0.75 cm<sup>3</sup>, 4.0 mmol) を室温で滴下後、85 °C で 18 時間反応させて、シルセスキオキサンアミン配位子 (**3**) を合成した<sup>[7]</sup>。酸化チタン (P-25) は日本エ

Scheme 2



アロジル製のものを使用し、以下に示した方法で 2 種の試料 (A, B, C) を調製した。試料 A: シルセスキオキサンジシラノール **4** (0.4 mmol) の EtOH (5.0 cm<sup>3</sup>) と THF (5.0 cm<sup>3</sup>) の混合溶液に 413 K で 1 日真空乾燥処理を施した酸化チタン (0.50 g) を加え、室温で 24 時間激しく攪拌後、乾燥空気流中 823 K で 2 h 焼成した。試料 B: ジシラノール **4** にかえてシルセスキオキサンアミン配位子 (**3**) を用い、試料 A と同様の手法で調製した。試料 C: アミン配位子 (**3**) に加えて 0.40 mmol の酢酸を添加し、試料 B と同様の手法で調整した。

表 2 に、得られた酸化物試料の窒素吸着測定の結果を示した。P-25 の比表面積 (47 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) と籠状シルセスキオキサンを 823 K で焼成して得られるシリカの比表面積 (**2** の場合 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) の単純な和からは約 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> の比表面積が見積もられるが、試料 **A** の場合にはこの計算値に近い

数値となったのに対して、試料 **B** および **C** はより大きな比表面積を有しており、担体とシルセスキオキサン間の相乗効果の存在が示唆された。図4には各試料の窒素吸脱着等温線を示したが、担体の P-25 は低圧部での吸着量が極めて少なく、粒子間隙に起因するマクロ細孔を有している。一方、シルセスキオキサンを担持し焼成することにより低圧部の吸着量が増大、細孔容積が低下し、さらにメソ細孔に起因すると思われるヒステリシスが認められた。こうした結果から、シルセスキオキサンの含浸担持時に P-25 の粒子間隙に起因するマクロ細孔が閉塞するが、焼成過程においてシルセスキオキサンが多孔質シリカに変換されるにもなって収縮し、幅広い細孔径分布を持つメソ細孔が新たに形成されたものと考えられる。細孔容積は  $A > B > C$  の順に小さくなったが、これは試料 **B**、**C** の場合には、シルセスキオキサン由来のシリカが P-25 の粒子間隙内に入り込んだことによるものと考えられる。

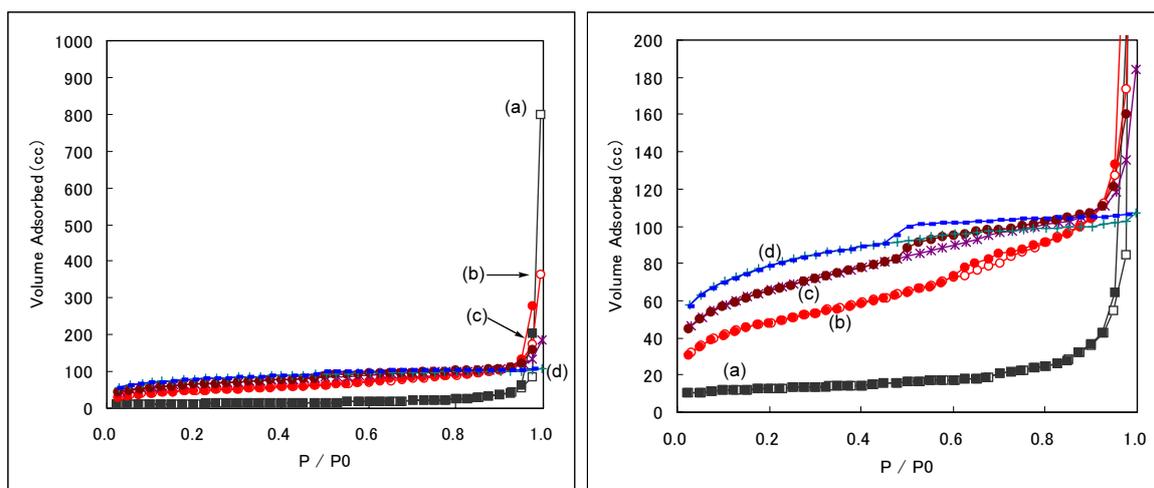
さらに、これらの酸化物について表面の状態を XPS によって分析した。表3に結果を示したが、試料のバルク組成は同一であるにもかかわらず、表面 Ti / Si 比は  $A > B > C$  の順に低下した。P-25 の表面がシルセスキオキサン由来のマイクロポーラスシリカで被覆されている場合には、観測される表面 Ti / Si 比は著しく小さくなるものと予測される。この結果から、試料 **C** および **B** においてはシリカが酸化チタン粒子の表面に高分散していることが示唆された。一方、試料 **A** の場合には酸化チタン表面から分離したシリカ粒子の形成が考えられる。なお、これらの試料について TEM 測定を実施したが、試料間の明確な差異を見出すには至っていない。これらの結果から、特に試料 **C** においては、配位子 **3** のアミノ基と酢酸によって形成されるアンモニウム基と酸化チタン表面間に強い相互作用が存在し、これが高分散したシリカ層の形成に寄与したものと推察される。

**Table 2.** Pore structure of the materials

Sample	Calcinations temp. (K)	BET S. A. (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>A</b>	823	177	365
<b>B</b>	823	237	180
<b>C</b>	823	285	110

**Table 3.** XPS results of the materials

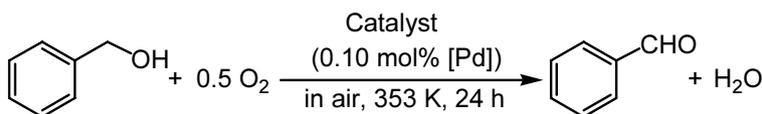
Sample	Calcinations temp. (K)	Ti (%)	Si (%)	O (%)	C (%)	N (%)	Ti / Si
<b>A</b>	823	12.11	17.97	66.47	3.17	0.28	0.647
<b>B</b>	823	8.93	18.97	66.05	5.69	0.37	0.471
<b>C</b>	823	5.23	19.96	57.21	16.90	0.70	0.262
P-25	-	26.36	-	61.18	12.46	-	-



**Figure 4.** Nitrogen adsorption / desorption isotherms of the oxides. (a) P-25, (b) sample A, (c) sample B, and (d) sample C.

### 2. 3. 多孔質酸化物触媒の水中での酸化触媒活性の検討

上述のバイモーダル酸化物に Pd 種を加えた触媒を調製し、ベンジルアルコールの空気酸化反応に対する活性を検討したところ、特に水溶媒中で高い活性を示した<sup>[7]</sup>。触媒は配位子 **3** (0.40 mmol)と Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.20 mmol)をトルエン中(20 cm<sup>3</sup>)、室温で終夜攪拌後、酸化チタン(0.50 g)に含浸担持し、溶媒を減圧留去後に 823 K で 4 時間焼成 (W/F = 0.20 mol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)して調製した。これらの触媒はいずれも水溶媒中での酸化反応に高活性を示し、触媒を回収・再利用しても活性劣化は殆ど認められなかった。中でも Pd に対して 5 等量の **3** を用いて調製した触媒が特に有効であり、87%の収率でベンズアルデヒドが選択的に得られた(表4)。触媒調製時にシルセスキオキサン配位子を用いなかった場合、有機溶媒中では同等の活性を示したのに対して、水溶媒中での触媒活性が大きく低下した。これは、シルセスキオキサン由来のシリカ層の形成が水中での触媒活性の向上に寄与していることを示しており、その原因として1)アルコールに対する親和性の高い酸化チタン表面と、親水性シリカ表面が高分散に存在していることによ



**Table 4.** Catalytic activities of Pd-containing porous oxide catalysts<sup>a</sup>

Run	Catalysts <sup>b</sup>	Solvent	Conv.(%) <sup>c</sup>	Yield (%) <sup>c</sup>
1	Pd- <b>3</b> (2)/TiO <sub>2</sub>	toluene	100	61
2	Pd- <b>3</b> (2)/TiO <sub>2</sub>	water	87	61
3	Pd- <b>3</b> (2)/TiO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	water	94	59
4	Pd- <b>3</b> (5)/TiO <sub>2</sub>	water	87	87
5	Pd/TiO <sub>2</sub> -823	toluene	97	67
6	Pd/TiO <sub>2</sub> -823	water	34	20

<sup>a</sup> Reaction conditions: catalyst 0.10 mol% as Pd, benzyl alcohol 5.0 mmol, solvent 3.0 cm<sup>3</sup>, 353 K, under air, 24 h.

<sup>b</sup> Number in the parenthesis shows molar ratio of **3** to Pd during the catalyst preparation.

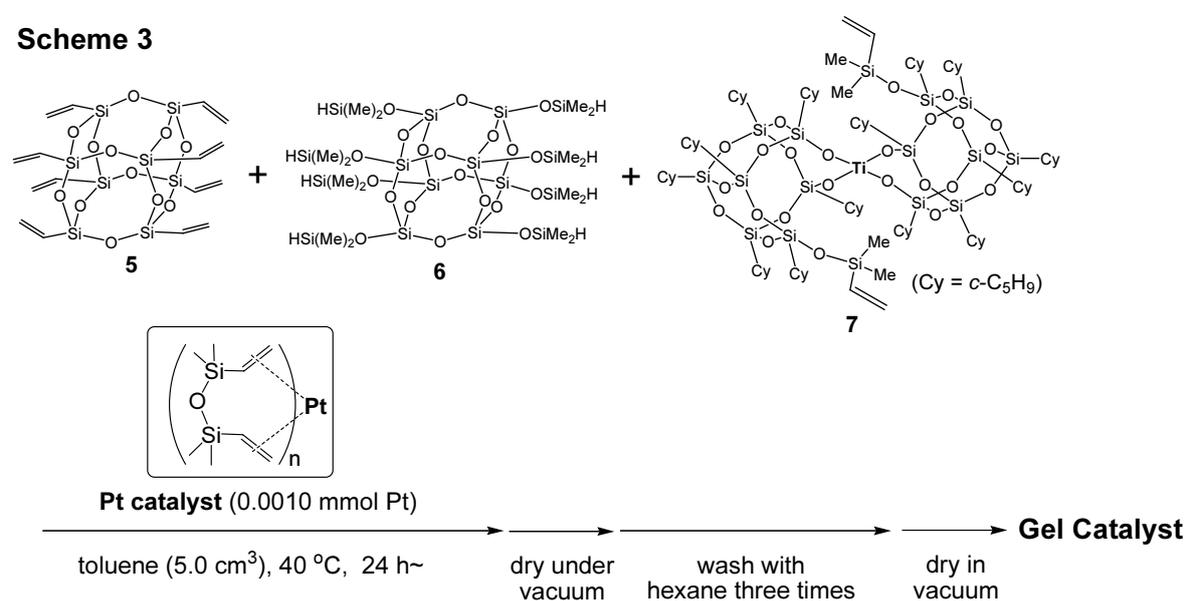
<sup>c</sup> Determined by GLC. <sup>d</sup> Reused catalyst, Pd 0.09 mol%.

る、反応基質の触媒活性点 (Pd 種) へのアクセスの向上、2) シルセスキオキサン由来のシリカ層と接触することによる Pd 種の電子状態および分散性の変化、等が考えられ、現在も完全酸化用光触媒としての機能開発の検討を続けている。

## 2. 4. 多孔質籠状シルセスキオキサンゲルの開発と水中での酸化触媒活性の検討

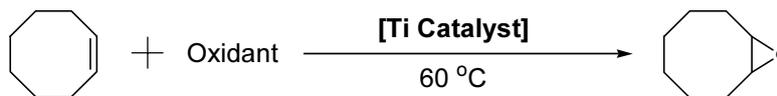
籠状シルセスキオキサンをヒドロシリル化反応によって連結することで、焼成を経なくても多孔質ゲルを調製できる<sup>[8]</sup>。そこで、こうした籠状シルセスキオキサンを主成分とするゲルにチタン架橋型シルセスキオキサンを導入し、シクロオクテンのエポキシ化反応に対する触媒活性に及ぼす影響について検討した<sup>[9]</sup>。

Scheme 3



ビニル基を 8 つ有する籠状シルセスキオキサン **5**、シリルヒドリド基を 8 つ有する籠状シリケート **6**、およびビニル基を 2 つ有するチタン架橋型シルセスキオキサン **7** のトルエン溶液に白金触媒を添加し、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$  でゲル化させた。ゲル化後は真空下で乾燥させた後にヘキサンで洗浄・乾燥させた (スキーム 3)。

ゲル触媒について、**5/6** 比を調整することによって、窒素吸脱着による表面積測定ではほとんど比表面積を示さない非多孔質のゲルから、 $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  以上の多孔質ゲルまで系統的に得られることがわかった。これらのゲル触媒は、水溶媒共存下、過酸化水素を酸化剤とするシクロオクテンのエポキシ化反応に対して優れた活性を示した。一方、有機化酸化物を酸化剤とする有機溶媒中でのエポキシ化反応にはほとんど触媒活性を示さず、水溶媒中での反応に特異的に活性を示す触媒であることが示された (表 5)。

**Table 5.** Effect of oxidant for the epoxidation of cyclooctene

Catalyst (BET S.A.(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ))	Ti (mol%)	Time (h)	Oxidant/solvent	Yield of epoxide (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
Gel without <b>7</b> <sup>a</sup>	0	4	<sup>t</sup> BuOOH / toluene <sup>d</sup>	0	-
Gel with <b>7</b> (434) <sup>b</sup>	1.0	4	<sup>t</sup> BuOOH / toluene <sup>d</sup>	6	1.5
Gel without <b>7</b> <sup>a</sup>	0	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / water <sup>e</sup>	0	-
Gel with <b>7</b> (434) <sup>b</sup>	0.30	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / water <sup>e</sup>	28	19
Gel with <b>7</b> (701) <sup>c</sup>	0.30	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / water <sup>e</sup>	62	42

<sup>a</sup> **5** 0.15 mmol, **6** 0.30 mmol, <sup>b</sup> **5** 0.40 mmol, **7** 0.50 mmol, **7** 0.10 mmol.

<sup>c</sup> **5** 0.40 mmol, **6** 0.50 mmol, **7** 0.030 mmol.

<sup>d</sup> Cyclooctene (0.33 mmol) in toluene (1.5 cm<sup>3</sup>), <sup>t</sup>BuOOH (0.33 mmol) in decane (0.6 cm<sup>3</sup>).

<sup>e</sup> Cyclooctene (16 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2.0 mmol, 33% aq. soln.).

## 結言

以上、シルセスキオキサンを前駆体として活用して、水中での有機物質の酸化反応に高活性を示す触媒を開発した。籠状シルセスキオキサンを酸化チタン等と複合化して制御された条件下で焼成することにより、径が均一に制御されたマイクロ細孔と、メソ細孔を併せ持つバイモーダル細孔構造を有する酸化物が得られた。また、遷移金属種を添加した触媒が水中での酸化反応に特異的な活性を示すことを見出した。さらに、シルセスキオキサンの焼成過程における構造の変化を追跡し、細孔構造の形成過程の解明を検討した。一方本研究を、籠状シルセスキオキサンを主成分とする多孔質有機・無機ハイブリッドゲル触媒の調製に展開し、水中でのエポキシ化反応に高活性を有する触媒を見出した。

## 参考文献

- [1] K. Wada and T. Mitsudo, *Catal. Survey Asia*, **9** (2005) 229.
- [2] 和田 健司, 籠状シルセスキオキサンの触媒への応用, ケイ素化合物の選定と最適利用技術 (分担執筆), 技術情報協会, (2006) 363.
- [3] 和田 健司, 光藤武明, *有機合成化学協会誌*, **64** (2006) 836.
- [4] 和田 健司, 金属含有シルセスキオキサンの触媒への応用, シルセスキオキサン材料の化学と応用展開(分担執筆), シーエムシー出版, (2007) 286.
- [5] K. Wada, M. Nakashita, M. Bundo, K. Ito, T. Kondo, and T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, (1998) 659.
- [6] K. Wada, K. Tada, N. Itayama, T. Kondo, and T. Mitsudo, *J. Catal.*, **228** (2004) 374.
- [7] K. Wada, K. Yano, T. Kondo, and T. Mitsudo, *Catal. Today*, **117** (2006) 242.
- [8] C. Zhang, F. Babonneau, C. Bonhomme, R. M. Laine, C. L. Soles, H. A. Hristov, and A. F. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 8380.
- [9] K. Wada, K. Wada, K. Yano, R. Tomoyose, and T. Mitsudo, *Proc. International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2007, Nanyang Technological University, Singapore*, 17 to 21 Dec., (2007).