

日本—欧州 国際共同研究「超空間制御による機能材料」 2019 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	グリーンケミストリーに基づく触媒反応を実現する新規多次元大細孔ゼオライト触媒の創製
研究課題名（英文）	Scientific Upgrading of Novel Multi-dimensional Microporous Catalysts for Green Chemical Reactions
日本側研究代表者氏名	窪田 好浩
所属・役職	横浜国立大学・教授
研究期間	2019 年 4 月 1 日 ~ 2022 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
窪田 好浩	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授	新規な規則性多孔体の創製
稲垣 怜史	横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授	触媒活性点分布の制御

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

初年度は Ti-MCM-68 および関連材料（MSE トポロジー）の効率よい調製法の開発と触媒性能評価（日本）、分光学的評価（フランス）、理論計算（ブルガリア）の検討を共同で行う。そして、フェノールの過酸化水素酸化において高い活性とパラ選択性が発現する理由について、日本側がすでにもっている作業仮説を検証する。

3. 日本側研究チームの実施概要

アルミノシリケートである Al-MCM-68 の骨格内から酸処理で Al を脱離させ、TiCl₄ の蒸気を用いて気相で Ti 導入を行う従来の調製法に代わり、「四塩化チタン水溶液」（TiCl₄ を過剰量の水と反応させて得た溶液）を用いて液相での Ti 導入を検討した。

Al-MCM-68 の水熱合成を常法で行った後、650°C で 10 h 焼成し有機の構造規定剤を除去した。この試料を 13.4 mol/L の濃硝酸中で 24 h 加熱還流することで、脱 Al 体である deAl-MCM-68 を得た。次に、deAl-MCM-68 に対して四塩化チタン溶液 (Ti として 16.3wt% を含む水溶液；以下 Ti⁴⁺/H₂O とする) を加え、Ar 雰囲気下室温で 1 h 攪拌し、[Ti]-MCM-68_Ti⁴⁺/H₂O を得た。これを 650°C で 4 h 熱処理し、[Ti]-MCM-68_Ti⁴⁺/H₂O_cal を得た。また、比較のために従来の気相 TiCl₄ 処理を経て [Ti]-MCM-68、[Ti]-MCM-68_cal を得た。フェノールの酸化反応は、30wt% H₂O₂(aq)、触媒、フェノールを耐圧容器中 100°C で 10 min 攪拌し行った。反応終了後、反応液に対して十分なアセチル化処理を施して誘導化し、GC(FID) で分析した。未反応の過酸化水素は、ヨウ素滴定により定量した。

調製したサンプルは MSE 型骨格構造を保持していた。DR UV-vis スペクトルにおいて、[Ti]-MCM-68_Ti⁴⁺/H₂O は 210 nm 付近のピークに加え 250 nm 付近のピークが観測された。これは加熱処理後にも変化はなく、四配位 Ti 種の open site、(HO)Ti(OSi)₃ の存在が示唆された。また ICP-AES 分析から、従来法と同程度の Ti が導入されていることがわかった。

[Ti]-MCM-68_Ti⁴⁺/H₂O の触媒性能は、そのままでは TS-1 と同等程度にとどまったが、650°C で熱処理すると触媒が疎水的となり、収率が飛躍的に向上した。最高値は、操作が煩雑な気相法を経た [Ti]-MCM-68_cal を凌ぐ値である。本プロジェクトで注目している高性能 MSE 型触媒 Ti-YNU-2 に匹敵する触媒性能でもあり、簡便な液相法でこのレベルを実現できたことには大きな意義がある。熱処理によって、残存していたシラノールの脱水縮合が進行して触媒が疎水的になり、基質のアクセスが容易になることが触媒性能の向上に寄与したものと考えられる。