

スルホン酸基を導入した新規ハイブリッド型メソポーラス材料

の調製と酸触媒能

東京工業大学資源化学研究所¹・東京工業大学総合理工学研究科²・東京大学大学院工学系研究科³・産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門⁴・新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)⁵
中島清隆¹・富田育義²・原亨和¹・堂免一成³・林繁信⁴・野村淳子^{1,5}

近年、架橋型有機シラン化合物[(RO)₃Si-R-Si(OR)₃]をシリカ源として用いて、シリカ骨格内に有機基を導入した有機-無機ハイブリッド型メソポーラス材料が報告された。この材料は、有機基が分子レベルで均一に導入した有機無機複合型シリカ骨格で形成されている。よって、有機官能基の有する特異的かつ多様な特性をシリカ骨格内に組み入れることができるため、触媒材料、吸着剤などの機能性材料として注目されている。

我々は、-CH=CH-基を導入したハイブリッド型メソポーラス材料 (Hybrid Mesoporous Ethenylene-silica: HME) を調製し、規則性の高い細孔構造を形成することに成功した。この材料は約 7 nm の円筒型メソ孔がハニカム状に配列した細孔構造を有しており、その表面積は約 700m²・g⁻¹である。図1

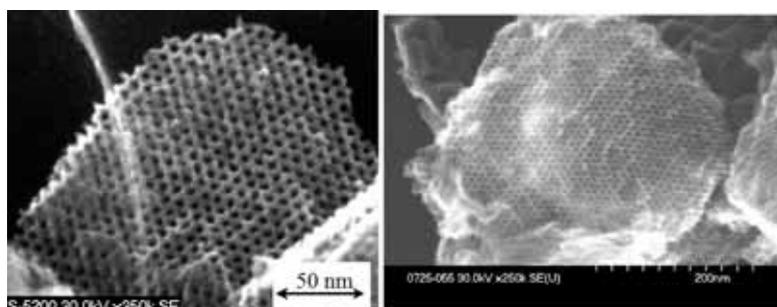


図1 -CH=CH-基導入したハイブリッドメソポーラスシリカの走査型電子顕微鏡像

にはこの材料の走査型電子顕微鏡像を示した。非常に均一な大きさのメソ孔が規則的に配列している様子が視覚的に確認できる。また、ハイブリッド型メソポーラス材料では表面に露出している官能基のみを化学修飾によって選択的に機能化できる可能性がある。

そこで、骨格表面にあるエチレン基を化学修飾して、酸触媒活性サイトとなるスルホン酸基を構築することを検討した。図2にはスルホン酸基を導入したハイブリッド型メソポーラス材料の合成経路を模式的に示した。まず、架橋型有機シラン化合物を原料に用いてエチレン基を導入したハイブリッド型メソポーラス材料を調製した。次に、ベンゾシクロブテンを用いた Diels-Alder 反応により骨格表面のエチレン基を修飾し、メソ細孔表面にフェニレン基を導入した。この修飾反応は効率良く進行しており、表面に露出しているエチレン部位の大部分は修飾されている。そして、この試料を濃硫酸中に導入してフェニレン基のスルホン化を行い、触媒活性サイトとなるスルホン酸基を導入することに成功した。二段階の化学修飾を行った試料の細孔構造を評価すると、未修飾の試料と大きな変化は見られなかったの

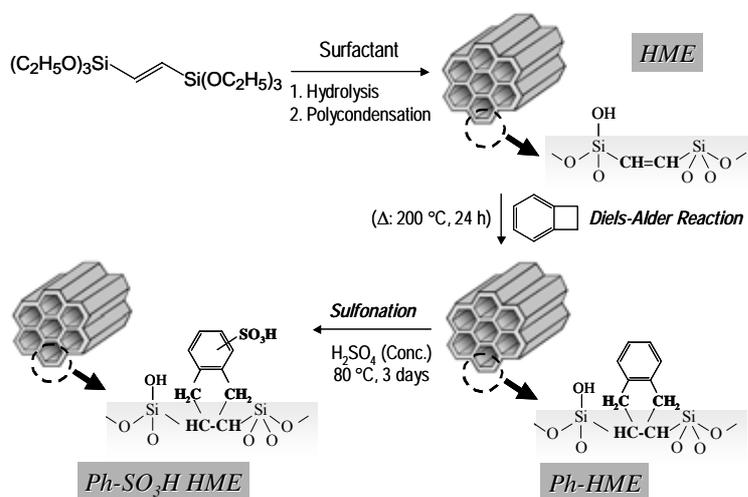


図2 スルホン酸基を有するメソ多孔性固体酸触媒の合成経路と表面有機官能基の変化

で、規則的な細孔構造を保持したまま骨格の機能化に成功したと言える。

このようにして調製したメソ多孔性固体酸触媒は繰り返し利用しても触媒活性の低下などは見られず、安定に機能する固体酸触媒であることが確認された。そして、制御されたナノ空間内にスルホン酸基を集積化した効果により、細孔内は酸濃度の高い特異的な反応場が生み出されていることが示唆されている。よって、特異的な空間反応場を提供する新規固体酸触媒として工業的にも新たな展開が期待されている。