

# 規則性多孔体表面への銅-ピリジン錯体の固定化と フェノールの酸化重合反応

(京大院工)岩重 朝仁・人見 穰・ 穴戸 哲也・田中 庸裕

近年、ナノメートルサイズの均一な大きさの孔(細孔)が規則的に配列した規則性メソ多孔体と呼ばれる様々な物質が合成されています。例えば細孔の壁がシリカからなるメソポーラスシリカとしてはMCM-41, FSM-16, SBA-15などが知られています。これら規則性メソ多孔体は、細孔内の立体構造により生成物の立体配向を制御することを可能とするユニークな触媒担体として着目を集めています。細孔内の立体構造を制御するために、また様々な機能を付与するために、しばしば“化学修飾”という方法により様々な金属、金属酸化物、有機物などを細孔の内壁表面に導入することが行われます。しかし、多くの場合、化学修飾は外壁や細孔の開口部に施されてしまい均一な細孔を保持すること、また導入した物質の細孔内における均質な分布を得ることは困難でした。本研究では、リンカー部位を持たず剛直な修飾基となる3-トリエトキシシリルピリジン(Fig. 1)を用いて、メソポーラスシリカFSM-16のメソ細孔の表面水酸基を修飾し、塩基性性質を有し、且つ、金属イオンが配位可能な均一なメソ細孔空間の構築に成功しました。

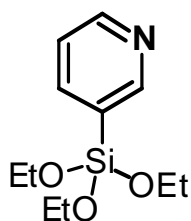


Fig.1 3-トリエトキシシリルピリジン

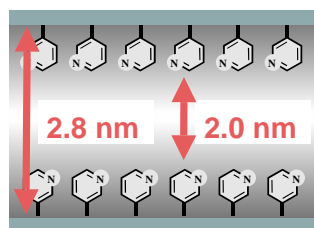


Fig.2 3-トリエトキシシリルピリジン修飾FSM-16のメソ細孔空間のモデル

FSM-16(細孔直径約3 nm)の細孔の内壁には、表面水酸基(-OH)が存在しており、この水酸基と3-トリエトキシシリルピリジンのエトキシ基(-OEt)を相互作用させることによって“化学修飾”を施し、細孔内壁の表面にピリジル基を導入しました。様々な分析の結果、“化学修飾”を行ってもFSM-16のメソ細孔構造が維持されていること、メソ細孔の直径は

導入されたピリジル基の大きさ(約0.4 nm)に相当する分だけ未修飾のFSM-16と比較して減少することが確認されました。これらのことから、Fig.2に示すようにFSM-16の細孔内壁表面に均一にピリジル基が配列したメソ細孔空間が形成されたことがわかりました。これまでこのような均質な“化学修飾”は、ほとんど報告例がありません。また、ピリジル基は塩基性を示すために、このメソ細孔空間は、均一な大きさ且つ塩基性を備えた特異な反応場として機能することが期待されます。本研究では、さらに導入したピリジル基に銅イオンを配位させた銅-ピリジン錯体を細孔内壁に固定化することにも成功しました。

フェノール類の位置選択的な重合反応は、汎用エンブラのひとつであるポリフェニレンエーテルの合成法として有用ですが、これまで位置選択的な重合反応は実現されていません。今回、調製に成功した銅-ピリジン錯体固定化FSM-16の一次元メソ細孔空間を利用し、2,5-ジメチルフェノールの分子状酸素による重合反応を行ったところ、均一系銅-ピリジン錯体触媒で反応を行った場合と比較して得られるポリマーの分岐度が低下し、より直線的なすなわち位置選択的なポリマーが得られることがわかりました。この結果は、細孔内部が特異な反応場として有効に機能し、生成物の立体配向を制御可能であることを示しています。

現在、当研究室では、今回構築した均一な大きさ且つ塩基性を備えた特異な反応場を利用し、種々の塩基触媒反応への適用を検討しています。