

## 《 解 説 》

## くり返し使えるメソポーラス固体酸触媒

野村淳子\*, 中島清隆\*\*

\*東京工業大学資源化学研究所, \*\*豊田中央研究所

Bis(triethoxysilyl)ethylene ((EtO)<sub>3</sub>-Si-CH=CH-Si(OEt)<sub>3</sub>) を出発原料とし、二次元ヘキサゴナル (2D-hex) 構造を有するハイブリッドメソポーラスエチレン-シリカ (HME) を調製した。次いでメソ孔表面に露出した-CH=CH-基に、反応性に富むベンゾシクロブテンを反応させ、フェニレン基がC-C結合を介して細孔内表面で突出した材料を創った (Ph-HME)。細孔内表面に存在するフェニレン基は容易にスルホン化することができ、安定でかつ効率の良い固体酸触媒を調製することができた (Ph-SO<sub>3</sub>H HME)。反応結果でPh-SO<sub>3</sub>H HMEは、ピナコール転位反応、液相ベックマン転位反応、フリーデル・クラフツァシル化反応およびアルキル化反応、オレフィンの直接水和反応、そしてカルボン酸とアルコールからのエステル生成反応に対し、いずれも他の酸触媒と比較して高い酸触媒活性を示した。また、反応溶液へのイオン成分の流出もなく反応後も反応前と同じ構造を保っていることも確認された。その結果、くり返しの反応においても失活は観られず安定した触媒活性を示した。

## 1. はじめに

メソポーラス材料を触媒として用いる試みは、高表面積の担体として用いることに始まった。しかし初期に報告されたFSM-16<sup>1)</sup>およびMCM-41<sup>2)</sup>のメソポーラスシリカはイオン性界面活性剤を構造鋳型とし、薄い (<2 nm) 無機骨格 (壁) で構築されていたため、触媒担体として用いるのには耐熱性に問題が残された。次いで中性の界面活性剤を用いることで厚い (>4 nm) のメソポーラスシリカが合成され、耐熱性が著しく向上した<sup>3)</sup>。触媒反応では「担体効果」といわれるほど、同じ金属や金属酸化物を高分散に担持しても担体によって触媒特性が異なることが多い。従って、担体としてのバリエーション、またはその材料自体の特性を求めてメソポーラス材料の調製はシリカ以外の酸化物へと広まった。たとえば酸特性を持たせるため、固体酸であるアモルファスシリカアルミナに習ったメソポーラスシリカー

アルミナ<sup>2,4)</sup>や、メソポーラスアルミナ<sup>5)</sup>の調製が試みられた。同様に、塩基特性を期待した酸化マグネシウムや酸化カルシウムを無機骨格としたメソポーラス材料も調製された<sup>6)</sup>。同時に、様々なメソポーラス金属酸化物の開発が盛んに行われてきた<sup>7)</sup>。特に、遷移金属酸化物あるいは複合酸化物骨格を有する材料<sup>8)</sup>は、それぞれ個々に特有なバルクおよび表面特性を示すため、触媒としてのみならず新規なデバイス材料として期待されている。しかし期待される物性をアモルファスのメソポーラス構造を保ったまま発現させるためには、結晶化が必至である。アモルファスのメソポーラス構造を保ったままの無機骨格の結晶化<sup>9)</sup>にはいくつかの成功例はあるものの、遷移金属酸化物あるいは複合酸化物は個性派揃いであるため、それらの手法はまだ一般的ではない。

メソポーラス材料開発の中で最近広く試みられているのは、有機基がハイブリッドしたメソポーラスシリカ材料 (Hybrid Mesoporous Material, HMM) の合成<sup>10)</sup>と、それらの有機基を既に確立された有機化学の反応を用いて修飾し機能化する研究である。固体表面の修飾法といえば、これまでは酸化物の表面水酸基、特にシリカ表面のシラノール (Si-OH) にシリル化反応によって活性点を固定化する方法に

受理日：2006年10月4日

〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259, R1-10

東京工業大学資源化学研究所

e-mail: jnomura@res.titech.ac.jp

限られていた。これに比較して有機部位の反応による修飾法は極めて多様である。このため、HMM類は高表面積で多岐にわたる機能化が可能な、新たな固体材料として注目されている。

HMMは有機部位がトリアルコキシシリル(-Si(OR)<sub>3</sub>)基で終結した、あるいは挟まれた原料から作られ、様々な有機部位、様々なメソ孔の配列構造を有するものが既に報告されている<sup>11)</sup>。有機部位の修飾法では、シリコンに結合したベンゼン環をスルホン化して水素原子を-SO<sub>3</sub>H基に代えたり<sup>12)</sup>、シリコンに結合したアルキルチオールを酸化してアルキルスルホン酸基をメソポーラス材料の表面に出現させる<sup>13-19)</sup>など、置換反応や官能基の酸化・還元反応を用いることが多い。

一方で、付加反応による表面修飾を行ったメソポーラス材料も最近報告されている。一例を示すと、メソポーラスシリカをブタノール中で還流処理し、表面水酸基(Si-OH)をブトキシ基(Si-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)へと変換する。その後、適当な還元剤(LiAlH<sub>4</sub>)を作用させて細孔表面にSi-Hを形成させ、そこへ末端オレフィンを有する有機化合物を反応させSi-C結合を介してアルキル基を固定化する修飾法がある(Hydrosilylation)<sup>20)</sup>。私達はそれとは反対の反応、すなわち不飽和結合が固体表面に存在する系で有機化合物を付加反応させることによって、細孔表面に突出したベンゼン環(フェニレン基)を固定化し、Si-C結合に束縛されないフェニレン基を構築し、さらに修飾することでHMMを機能化することを考えた。そのためまず、bis(triethoxysilyl)ethylene((EtO)<sub>3</sub>-Si-CH=CH-Si(OEt)<sub>3</sub>)<sup>21)</sup>を出発原料とし、二次元ヘキサゴナル(2D-hex)構造を有するハイブリッドメソポーラスエチレンシリカ(Hybrid Mesoporous Ethylene-silica, HME)を調製した<sup>22,23)</sup>。2D-hexの構築は、X線回折(XRD)や窒素の吸脱着特性、透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)などで、各修飾時でのHMEの構造変化が明確に解析できるため必至であった。次いでメソ孔表面に露出した-CH=CH-基に反応性に富むベンゾシクロブテン(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)を反応させ、フェニレン基がC-C結合を介して表面に固定化した材料を創った(Ph-HME)。その結果、HMEの細孔内表面に存在するフェニレン基を容易にスルホン化することができ、安定でかつ効率の良い固体酸触媒を調

表1 HMEの構造特性

	Surfactant	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>por</sub> /mL·g <sup>-1</sup>	Pore size /nm	d(100) /nm	Pore wall /nm
HME	(a)P123	652	1.27	6.8	9.3	3.9
	(b)Brij76	1167	1.37	4.0	5.7	2.6
	(c)Brij56	1203	1.18	3.0	5.3	3.1
	(d)C <sub>18</sub> TMA	1040	1.35	3.3	4.5	1.9

P123: H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>70</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>OH  
 Brij76: C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH  
 Brij56: C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH  
 C<sub>18</sub>TMA: [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl

製することができた(Ph-SO<sub>3</sub>H HME)<sup>24,25)</sup>。

本稿ではまず、同じ2D-hex構造を有するが細孔径と壁の厚みの異なるHMEの調製法と機能化過程の詳細を述べ、最終的に得られたメソポーラス固体酸触媒(Ph-SO<sub>3</sub>H HME)の反応結果、反応前後の物性評価および繰り返し実験の結果について著す。

## 2. 2D-hex構造を有する(O)<sub>1.5</sub>Si-CH=CH-Si(O)<sub>1.5</sub>ユニットからなるHME

HMEの原料であるbis(triethoxysilyl)ethylene((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si-CH=CH-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)は文献<sup>21)</sup>に従って、vinyltriethoxsilane(CH<sub>2</sub>=CH-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)をRu系触媒(RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)の存在下で還流して得た。収率は約80%で、幾何異性体比は(E)/(Z)=86/14であった。この原料と各種構造鑄型剤を最適化した条件のもと熟成し<sup>22-25)</sup>、溶媒抽出により型剤を除去すると、構造鑄型剤によって様々な2D-hex構造を有するHMEが得られる<sup>22,23)</sup>。用いた構造鑄型剤と得られたHMEの物性値を表1にまとめて示す。どの構造鑄型剤を用いても同等の細孔容積を有するHMEが得られるが、細孔径と細孔壁の厚さに顕著な違いが現れている。P123(H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>70</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>OH)を用いた場合、得られたHMEは大きな径の細孔と厚い壁で構築されている。他の構造鑄型剤で調製したHMEは比較的小さな細孔を有しており、細孔壁はC<sub>18</sub>TMA([CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cl)を用いたHMEで極端に薄くなった。従って、耐熱・耐酸性を考慮しC<sub>18</sub>TMAで調製したHMEはこのあとのベンゼン環の固定およびスルホン化は行わなかった。他の3種類のHMEはいずれもPh-SO<sub>3</sub>H HMEまでの修飾を行った。

ベンゼン環の固定およびスルホン化を行った後に

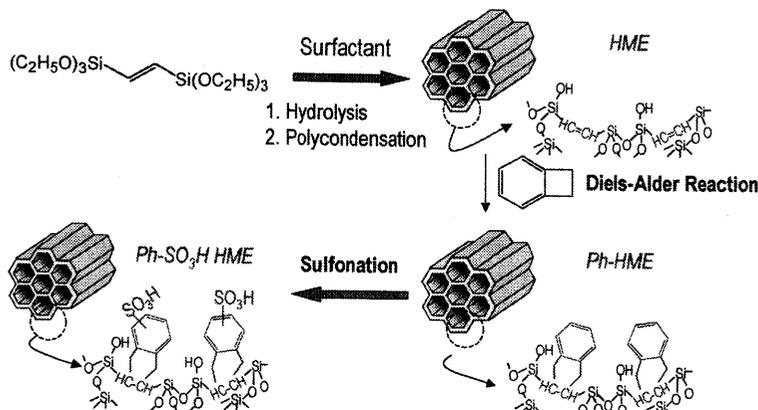


図1 Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの合成略図

得られるそれぞれのPh-SO<sub>3</sub>H HMEの酸量および細孔径は、構造鑄型剤がP123, Brij76, Brij56の順に酸量が1.44 mmol・g<sup>-1</sup>, 1.36 mmol・g<sup>-1</sup>, 1.32 mmol・g<sup>-1</sup>で、細孔径は6.8 nm, 2.8 nm, 1.9 nmとなった。酸量には優位な差が観られないが、出発物質であるHMEに観られた細孔径の違いが最終的な固体酸触媒であるPh-SO<sub>3</sub>H HMEにも顕著に現れた。このため、酢酸とエタノールのエステル化反応という小さな分子の反応ではすべての固体酸触媒で同等の活性を示したが、アニソールのベンジルアルコールによるFriedel-Craftsアルキル化およびピナコール転位反応など、比較的大きな分子の反応では細孔径の小さいBrij76とBrij56から得られたPh-SO<sub>3</sub>H HMEではNafionやAmberlyst-15と同程度の活性で、P123を用いて調製されたPh-SO<sub>3</sub>H HMEと比較して活性が低かった。従って以下、P123を構造鑄型剤として調製したPh-SO<sub>3</sub>H HMEについての結果を示す。

### 3. HMEのベンゾシクロブテンとの反応によるベンゼン環の固定とスルホン化

HMEの修飾は2段階で行った。図1で示した様に、HMEを直接ベンゾシクロブテン中に混入し、密閉系で200℃で24時間加熱すると、表面に露出したエチレン部が反応し、ベンゼン環がC-C結合を通して固定化される。この反応は、ベンゾシクロブテンが加熱条件で反応性の高いオルトキノジメタンに変化し、これがDiels-Alder反応により骨格表面のエチレン基に付加する機構で進行する(図2)。この反応を用いた利点は、未反応のベンゾシクロブテンや

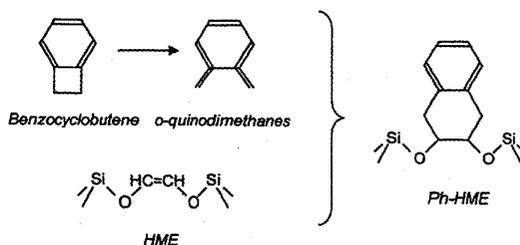


図2 ベンゾシクロブテンによるHMEの修飾

分子間反応により生成する副生成物がクロロホルムとアセトンでの洗浄で容易に分離できることである。Ph-HME構造の生成は、<sup>13</sup>C CP-MAS NMRおよび<sup>29</sup>Si CP-MAS NMR観測で確認した。表面に露出している-CH=CH-基は臭素化滴定で全体の約20%と見積もられ、これは臭素化前後での<sup>1</sup>H NMRの変化から見積もった値と一致した<sup>22)</sup>。一方、表面に露出した-CH=CH-基のベンゾシクロブテンとの反応は、反応前後の試料(HMEとPh-HME)の<sup>1</sup>H MAS NMRのピーク面積の変化および熱重量分析(Thermo-gravimetry, TG)で有機部位に由来する質量減少の変化から、ほぼ100%で進行していることがわかった。

次に、スルホン化はPh-HMEを濃硫酸中80℃で3日間処理することで行い、同温度で6時間水洗することを2回繰り返し洗浄した。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの構造もPh-HMEと同様に<sup>13</sup>C CP-MAS NMRおよび<sup>29</sup>Si CP-MAS NMR観測で確認した<sup>24)</sup>。酸量は中和滴定より1.44 mmol・g<sup>-1</sup>と見積もられた。この単

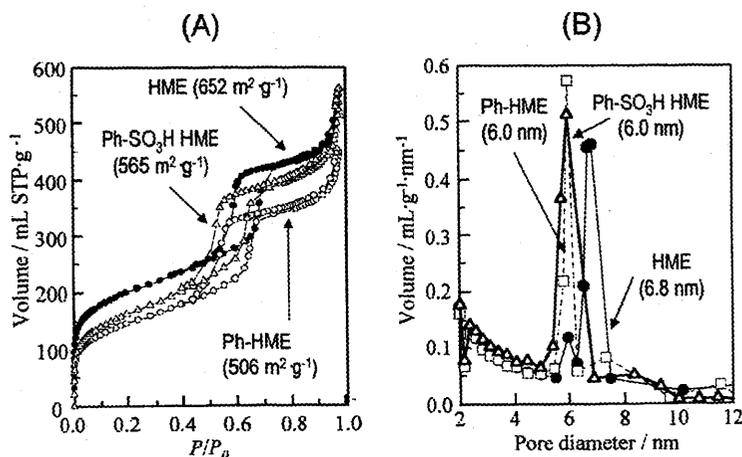


図3 HME, Ph-HME, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの窒素ガス吸着等温線と細孔径分布

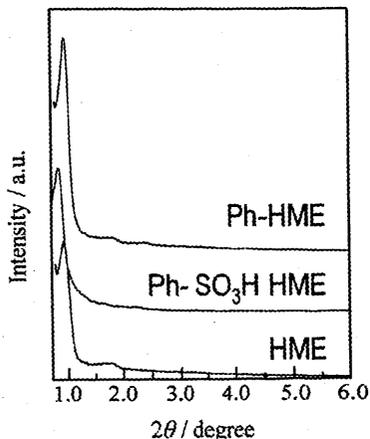


図4 HME, Ph-HME, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの小角XRDパターン

位重量あたりの酸量は他の酸触媒（硫酸，パラトルエンスルホン酸およびアンバーリスト-15）と比較すると小さいが，アルミニウムを多く含むゼオライトとほぼ同程度である（表3）。

修飾前のHME，ベンゼン環固定化後のPh-HME，スルホン化処理後のPh-SO<sub>3</sub>H HMEの物性を比較した（図3，4および表2）。先ず窒素の吸・脱着等温線（図3）では，修飾することで表面積が多少減少するがいずれも高表面積を保ち2D-hex構造のメソポーラス材料に特徴的なIV型の等温線を維持していることがわかる。HMEがPh-HMEになる際に表面積が減少するのはベンゾシクロブテンとの反応の際加熱した結果，マイクロ孔が消失したためであると

表2 HME, Ph-HME, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの構造特性

	$S_{\text{GET}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V$ / $\text{mL g}^{-1}$	$D$ / nm	$d(100)$ / nm	Lattice Constant / nm	Wall thickness / nm
HME	652	0.73	6.8	9.3	10.7	3.9
Ph HME	506	0.70	6.0	9.0	10.4	4.4
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	565	0.78	6.0	10.2	11.8	5.8

考えられる。細孔径分布では表面にベンゼン環が固定化された際に0.8 nm減少している。この値は，熱処理の際の骨格収縮による全体の構造変化と，修飾後に生成した表面に突出した有機基の存在による減少の両方の効果の現れである。細孔径自体には変化はあるが，その分布はHME，Ph-HME，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEで変化がない。このことから，HMEの構造を保ったまま均一に反応が進行しPh-HMEとPh-SO<sub>3</sub>H HMEが調製されたことがわかる。XRDのデータから格子定数を見積もると，Ph-HMEからPh-SO<sub>3</sub>H HMEになる際に熱処理の影響で減少している。しかしスルホ基を導入した後で格子定数が増加している原因については，今のところわかっていない。余談ではあるが，HME，Ph-HME，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEのTGで吸着水を見つめると，それぞれ10%，6%，13%となった。このことからHMEからPh-HMEになる際に表面が疎水的になり，スルホン化してスルホ基を導入することではじめのHMEより親水的になったことがわかる。

#### 4. Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの酸触媒機能と安定性

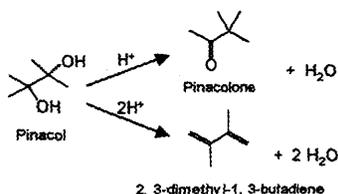
調製したPh-SO<sub>3</sub>H HMEの酸触媒特性を調べるた

表3 触媒の酸量と酸触媒反応

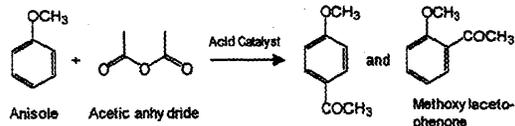
Catalyst	Acid Amount / mmol·g <sup>-1</sup>	Ethyl acetate formation	Pinacol rearrangement	Beckmann rearrangement	Friedel Crafts acylation	Friedel Crafts alkylation	Olefin hydration
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	1.44	○	○	○	○	○	○
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.4		○		○	○	○
<i>p</i> -TsOH <sup>(1)</sup>	5.80		○		○	○	○
Nafion NR50	0.80	○	○	○	○	○	○
Nafion SAC <sup>(2)</sup>	0.17					○	○
Amberlyst-15	4.60	○	○		○	○	○
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	0.30	○			○	○	
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1.05		○		○	○	
H-ZSM-5 <sup>(3)</sup>	0.39		○	○	○		○
H-Mordenite <sup>(4)</sup>	0.63 <sup>(7)</sup>				○		
H-Y <sup>(5)</sup>	2.55 <sup>(7)</sup>				○		
H-Beta <sup>(6)</sup>	1.16 <sup>(7)</sup>			○	○	○	

<sup>(1)</sup> *p*-toluic sulfonic acid<sup>(2)</sup> Nafion; 10-20 wt% dispersed on amorphous silica.<sup>(3)</sup> JRC-Z5-90H<sup>(4)</sup> JRC-Z-HM20<sup>(5)</sup> JRC-Z-HY5.6<sup>(6)</sup> JRC-Z-HB25<sup>(7)</sup> Estimated from SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio

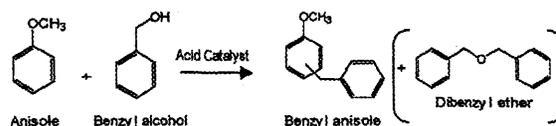
## (1) Pinacol rearrangement



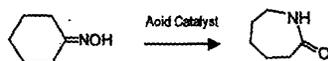
## (3) Friedel-Crafts acylation



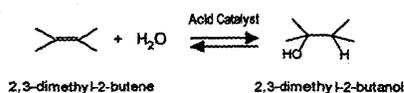
## (4) Friedel-Crafts alkylation



## (2) Beckmann rearrangement



## (5) Olefin hydration



## (6) Ethyl acetate formation

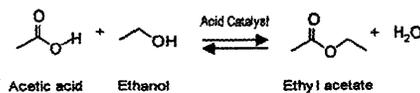


図5 酸触媒反応のスキーム

めに、いくつかの触媒反応の結果を他の触媒と比較した。試した触媒反応、比較した酸触媒およびそれらの酸量を表3にまとめた。今回の実験では触媒量を0.2 gとしているため、用いる酸触媒によって酸量に違いがある。液体酸としては濃硫酸とパラトルエンスルホン酸、均一系酸触媒としてはプロトン型

のヘテロポリ酸、樹脂の酸としてはナフィオンとアンバーリスト、そして固体酸としては含水ニオブ酸と種々のゼオライトを用いて比較した。なお、表中マルで記したのは各触媒で実際に行った反応である。用いた酸触媒反応のスキームを図5にまとめた。以下、図5中(1)から順を追って結果を示す。

表4 酸触媒上でのピナコール転位反応

Catalyst	Acid amount / mmol·g <sup>-1</sup>	Conversion / %	Selectivity of Pinacolone / %	TOF / min <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.4	98.4	71.7	0.21
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	1.44	92.0	83.5	3.24
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1.05	70.5	90.8	3.27
Amberlyst 15	4.6	69.5	83.5	0.88
p-TsOH	5.8	42.8	74.4	0.28
Nafion NR50	0.80	42.2	88.2	2.30
Nafion SAC13	0.17	40.8	83.3	13.4
H-ZSM5	0.39	2.5	90.9	0.18

Catalyst, 0.20 g (preheated at 150 °C for 1 h); substrate, pinacol 5.0 g (42.3 mmol); solvent, neat; temperature, 130 °C; reaction time, 2 h; analysis, GC-FID (Capillary column, DB-FFAP).

#### 4.1 ピナコール転位反応

この反応は、二価のアルコールが酸によって脱水・転位する反応である。主な生成物はピナコロンであるが、二つの水酸基が同時に脱水縮合する反応が併発すると、副生成物として2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンが得られる。表4からもわかる通り、濃硫酸では非常に高い転化率で反応が進行し、パラトルエンスルホン酸やヘテロポリ酸など均一系酸触媒中でも進行した。一方固体酸を用いた場合、この反応はナフィオンやアンバーリストなどの強い酸点を有する触媒を用いないと起こらないことが知られていた。参考のため、含水ニオブ酸では反応は進行しなかった。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEを固体酸触媒として用いると、転化率はナフィオンやアンバーリストを越え、酸量は一桁少ないにもかかわらず濃硫酸にほぼ匹敵するだけの活性を示した。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの酸点が効率良く働いていることは、ターンオーバー数の値が大きいことに表れている。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEが良い固体酸触媒になったのは、反応物であるピナコールがジオールであるため、Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの親水性な空間反応場が反応に適していたということが一因ではないかと考えられる。

#### 4.2 液相ベックマン転位反応

6-ナイロンの原料となるε-カプロラクタムをシクロヘキサンノンオキシムから得る際に用いる反応で、現行の古いプロセスでは濃硫酸中で発煙硫酸を触媒として用いている。この反応系は収率が98%以上で安定しているため長い間使われてきたが、中和過程

を必要とし大量の硫酸を副生成物として排出するなどの理由でグリーンケミストリーの観点からも問題視され、固体酸触媒への移行が望まれている。これに答えて住友化学ではシリカゼオライトを触媒とした気相ベックマン転位反応が開発され、実用化されている。この触媒を用いて液相の反応条件で反応を行うと十分な転化率が得られないため、反応温度を上げた気相反応によって行っている。私達はあえて液相反応でPh-SO<sub>3</sub>H HMEを用いたベックマン転位反応を行った。

表5では、Ph-SO<sub>3</sub>H HME、ナフィオンそしてゼオライトを用いて液相ベックマン転位反応を行った結果を比較した。いずれの触媒もε-カプロラクタムの選択率は80%程で違いは見られなかったが、シクロヘキサンノンオキシムの転化率ではPh-SO<sub>3</sub>H HMEが高い値を示した。これは実用化にはほど遠い結果ではあるが、高活性を示したという事実からPh-SO<sub>3</sub>H HMEの優れた酸触媒能が確認できた。

#### 4.3 フリーデル・クラフツアシル化反応

芳香族のアシル化反応であるフリーデル・クラフツアシル化反応は、ハロゲン化アシルまたはカルボン酸や無水カルボン酸をアシル化剤とし、酸触媒の存在下で進行する。酸触媒として塩化アルミニウム、塩化鉄などのルイス酸を用いると、これらが生成物であるアリルケトンと錯体形成し失活してしまうため、等モル量以上の触媒が必要となる。したがって、ルイス酸触媒は再利用することが困難で、さらに多量の廃棄物を産出してしまうことが問題点である。

表5 酸触媒上でのベックマン転位反応

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity		
		$\epsilon$ -caprolactam	Cyclohexanone	5-hexenenitrile
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	31.6	78.6	21.4	-
Nafion-H (NR50)	17.7	81.9	18.1	-
H-Beta (JRC-Z-HB25)	8.8	77.2	22.8	-
H-ZSM5 (JRC-Z5-90H)	3.0	78.8	21.2	-

Total conversion and selectivity is measured at 20 h after the reaction started. Catalyst, 0.2 g (preheated at 150 °C for 1 h); cyclohexene oxime, 0.2 g; DMF, 20 mL; internal standard, *n*-decane (0.1 mL); reaction temperature, 130 °C.

表6 酸触媒上でのフリーデル・クラフツアシル化反応

Catalyst	Yield / %	Selectivity of <i>p</i> -MOAP* / %	Mass balance / %	TOF** /min <sup>-1</sup>
Amberlyst-15	> 99	97.1	97.0	0.28
Ph-SO <sub>3</sub> H HME	90.3	97.5	100	0.68
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	38.3	96.1	98.3	0.42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.7	95.0	100	0.005
H-ZSM5	11.2	100	100	0.29
Nafion-H (NR50)	7.7	97.2	100	0.12
<i>p</i> -TsOH	4.9	100	100	0.009

Catalyst, 0.20 g (preheated at 150 °C for 1 h); substrate, anisole (40 mmol) and acetic anhydride (10 mmol); solvent, neat; internal standard, *n*-decane; temperature, 70 °C; reaction time, 2 h; analysis, GC-FID (Capillary column, DB-FFAP).

\* Para-methoxyacetophenon

\*\* Initial rates per acid site

一方、プレnstテッド酸はカルボン酸や無水カルボン酸をアシル化剤とする反応に有効である。そこで、私達はPh-SO<sub>3</sub>H HME触媒で無水酢酸によるアニソールのアシル化反応を行い、様々なプレnstテッド酸触媒を用いたときの結果と比較した(表6)。

反応成績が良かったのはアンバーリストとPh-SO<sub>3</sub>H HMEであとの触媒では収率が大きく下回った。ナフイオンで活性が低かったことより、ナフイオン触媒では反応液中、(a)酸点での無水酢酸からのアシルイオン生成、あるいは(b)生成したアシルイオンが酸点から遊離しておこるアニソールとの反応、のいずれかが効率良くサイクルしていないことが示唆される。マスバランスを観ると、酸強度が強いアンバーリストやヘテロポリ酸では反応収支が合わず、触媒上でのコーキングが起きていると考えられる。一方で活性が高く強酸として考えられるPh-SO<sub>3</sub>H

HMEでは100%となり、効率よく反応が進行していることがターンオーバー数が一番大きいことからわかる。

#### 4.4 フリーデル・クラフツアルキル化反応

アルキル化反応の場合もアシル化反応と同様に、他アルキル化剤としてハロゲン化物を反応物として用いることが多いが、オレフィン類やアルコールなども広く用いられている。触媒はプレnstテッド酸、ルイス酸のいずれでも進行し、モノアルキル化に加えてジアルキル化も併発する。ここではベンジルアルコールによるアニソールのアルキル化を検討した。この反応では、酸触媒によってベンジルカチオンが生成しこれが中間体となるため、同時に副生成物としてジベンジルーエテルも得られる(図5)。

結果を比較すると(表7)、Ph-SO<sub>3</sub>H HMEは他の

表7 酸触媒上でのフリーデル・クラフツアルキル化反応

Catalyst	Conversion / %	Selectivity of Benzyl anisole / %	Mass balance / %	TOF* / min <sup>-1</sup>
<b>Ph-SO<sub>3</sub>H HME</b>	<b>71.9</b>	<b>85.7</b>	<b>100</b>	<b>0.19</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49.6	90.4	80	0.02
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	47.8	98.5	83	0.11
Amberlyst-15	34.9	82.4	100	0.03
Nafion-NR50	32.0	87.1	100	0.12
Nafion-SAC	16.5	83.4	100	0.28
p-TsOH	0.8	63.3	89	0.001

\* Initial rates per acid site

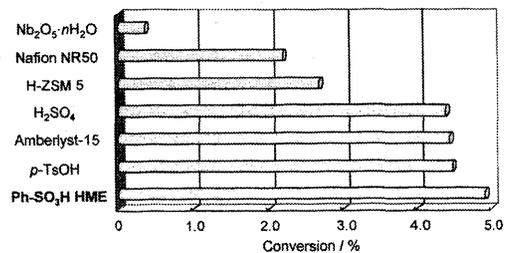
Catalyst, 0.20 g (preheated at 150 °C for 1 h); substrate, anisole (100 mmol) and benzyl alcohol (10 mmol); solvent, neat; internal standard, *n*-decane; temperature, 70 °C; reaction time, 4 h; analysis, GC-FID (Capillary column, DB-FFAP).

固体酸触媒は元より均一系酸触媒（濃硫酸，パラトルエンスルホン酸，ヘテロポリ酸）より優れた触媒能を示していることがわかる。しかもマスバランスは均一系酸触媒では100%を大きく下回り，コーキングが起きている一方で，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEでは100%となり触媒がきれいにサイクルしていることが確認できた。今後は反応物が反応性の高いアニソールではなく，ベンゼンやトルエンなどより反応の進行しにくい物質のアルキル化について検討すべきであると考えている。

#### 4.5 オレフィン水和反応

オレフィンの直接水和反応では，固体リン酸やゼオライトを用いてエチレンからエタノールを得る気相反応系が大規模に実用化されており，低温・加圧の条件で行われている。プロピレン，ブテン類およびシクロヘキセンの直接水和反応は液相で行われ，ゼオライトやヘテロポリ酸が触媒として用いられている。この反応の問題点は，反応物であるオレフィンの重合が併発し触媒が失活することと，酸点への水の吸着によって触媒機能が抑えられてしまうことである。これらの問題点が存在する中で，オレフィンの水和反応にたいしてのPh-SO<sub>3</sub>H HMEの固体酸触媒特性を調べた。反応は，70°Cでの2,3-ジメチル-2-ブテンの直接水和反応で評価した。

結果は，どの酸触媒を用いても転化率の値自体が低かったため，比較しやすくするため図6に棒グラフで示した。試した触媒の中ではPh-SO<sub>3</sub>H HMEの転化率が最も高かったが，さらに様々なオレフィンや酸触媒について広く実験を追加し，Ph-SO<sub>3</sub>H



Catalyst, 0.2 g (preheated at 150 °C for 1 h); substrates, 2, 3-dimethyl-2-butene (1.5 mL) and water (7.5 mL); solvent, neat; reaction temperature, 70 °C; reaction time, 5 h; analysis, GC-FID

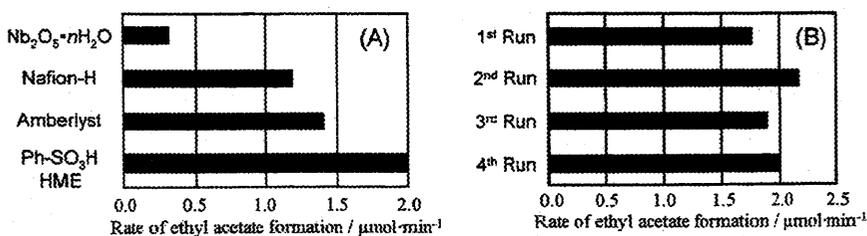
図6 酸触媒上での2,3-ジメチル-2-ブテンの水和反応

HMEの本当のオレフィンの直接水和反応特性を明らかにしていく予定である。

#### 4.6 酢酸エチル生成のくり返し反応

酢酸とエタノールからの酢酸エチル生成反応は，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEを調製して最初にテスト反応として行った（図7(A)）。含水ニオブ酸は酸強度が他の触媒に比べて弱いため，活性は低かった。Ph-SO<sub>3</sub>H HMEはナフィオンやアンバーリストなど，強い固体酸触媒より高い触媒活性を示した。

HMMにスルホ基を固定化する方法は，アルキルチオールで修飾した後に酸化する方法など，他の手法もあり酸触媒反応の結果も報告されている<sup>13-19</sup>。しかし多くの場合，反応中に反応溶液中へのスルホ基の流出が観られ固体酸触媒としての安定性に欠ける。そこで，Ph-SO<sub>3</sub>H HMEの安定性について調べる目的で酢酸エチル生成反応をくり返し行った。図



Catalyst, 0.2 g (preheated at 150 °C for 1 h);  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1.0 mol;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.1 mol; reaction temperature, 70 °C

図7 酢酸エチル生成の経時変化。(A) 固体酸触媒の比較, および (B) Ph-SO<sub>3</sub>H HME 上での繰り返し反応

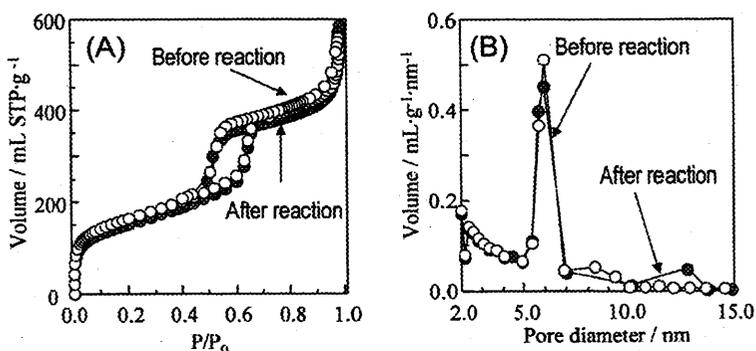


図8 酢酸エチル生成反応前後のPh-SO<sub>3</sub>H HMEの窒素ガス吸着等温線 (A)と細孔径分布 (B)

7(A)の比較反応とは別途, 反応後にPh-SO<sub>3</sub>H HMEを回収し水で十分に洗浄した後, 乾燥および前処理を行ってから次の反応を行い, これを4回繰り返した。活性は同じ触媒量に換算して示した。図7(B)で示した様に, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEは安定した活性を示し, さらに4回目の反応が終わった試料のキャラクタリゼーションを行うと(図8), 反応前後でほとんど変化はなく2D-hexのメソポーラス構造が保たれているのがわかる。酸量は, 反応前後でそれぞれ1.44  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ および1.41  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ で, 反応後の溶液中にイオン成分は検出されなかった。なお, 他の反応についても酸量の変化は測定しており, 反応前後でもほとんど変化が無い事が確認できている。したがって, Ph-SO<sub>3</sub>H HMEはくり返し使える安定な固体酸触媒であるといえる。

## 5. おわりに

本稿では有機基とハイブリッドしたメソポーラスシリカを修飾して構築した機能材料の一例として,

Ph-SO<sub>3</sub>H HME 固体酸触媒を紹介させていただいた。著者らはこれまで遷移金属酸化物骨格のメソポーラス材料の調製を行ってきたが, この材料で初めてシリカ系のメソポーラス材料を扱った。早い時期からエチレン基 (-CH=CH-) を入れてそこに付加反応で有機基を固定化しようという狙いはあったが, 具体的には何をどう反応させたら良いかわからなかった。そこへ原著論文では共著者となっていたいただいた同じキャンパスの富田先生に「ベンゾシクロブテン」という初めて聞く化合物を使うというアイデアをいただき, 無事目的としたメソポーラス触媒をつくることができた。はじめに述べた様に, 有機化学は既に確立した学問で, 多岐多様な反応が知られている。シリコンと結合した有機基の反応性は純粋な有機化合物のそれと全く同じという訳ではない。しかし, ちょっとした工夫とアイデアで, ある程度自由に有機反応を応用することは十分に可能である。今後もこの分野で, 固体酸触媒に限らずまだまだ様々な材料が生まれる可能性に期待している。ま

た、「アーツ」というような斬新な物質も生まれるかもしれない。

## 6. 謝辞

なかなかハイブリッドメソポーラス材料の調製に踏み入ることができなかった著者に、一番始めに「とっととハイブリッド材料をやれ!」と、非常に強いプッシュをしていただいた当時の上司である堂免先生と、反応の分野でお世話いただいている富田先生、そして固体NMRの測定と解析をご指導くださった産総研の林先生に、この場を借りて深く感謝したい。この研究を通じて、もう自分一人だけのアイデアでは新しいものをつくったり、新しいことを見つけるのが難しくなってきたことを実感した。(年齢と時代、両方の原因です。そして能力。)

なお、この研究は新エネルギー産業技術総合開発機構の平成15年度産業技術研究助成事業の助成によって行われた。

## 文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990); S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993); S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 3) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, H. G. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998); D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 4) D. Zhao and D. Goldfarb, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 181 (1995); R. Schmidt, H. Junggreen, and M. Stöcker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1996); A. A. Romero, M. D. Alba, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 193 (1998).
- 5) M. Yada, M. Machida, and T. Kijima, *Chem. Commun.*, 769 (1996); W. S. Valenge, J. L. Guth, F. Kolenda, S. Lacombe, and Z. Gabelica, *Micro. Meso. Mater.*, **35**, 597 (2000); S. A. Bagashaw and T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1102 (1996); S. Cabrera, J. E. Haskouri, J. Alamo, A. Beltran, D. Beltran, S. Mendioroz, M. D. Marcos, and P. Amoros, *Adv. Mater.*, **11**, 379 (1999); Z. Zhang, R. W. Hicks, T. R. Pauly, and T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1592 (2002).
- 6) W.-C. Li, A.-H. Lu, C. Weidenthaler, and F. Schüth, *Chem. Mater.*, **16**, 5676 (2004); Z. Y. Wu, Q. Jiang, Y. M. Wang, H. J. Wang, L. B. Sun, L. Y. Shi, J. H. Xu, Y. Wang, Y. Chun, and J. H. Zhu, *Chem. Mater.*, **18**, 4600 (2006).
- 7) F. Schüth, *Chem. Mater.*, **13**, 3184 (2001).
- 8) D. M. Antonelli and J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **34**, 2014 (1995); U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, and F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 541 (1996); P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998); P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **11**, 2813 (1999).
- 9) T. Katou, B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2382 (2003); D. Li, H. Zhou, and I. Honma, *Nature Mater.*, **3**, 65 (2004).
- 10) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999); T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999); B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- 11) A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **19**, 1403 (2000); A. Sayari and S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **13**, 3151 (2001).
- 12) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 13) W. M. Van Rhijn, D. E. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, and P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 317 (1998).
- 14) M. H. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **10**, 467 (1998).
- 15) W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, and P. A. Jacobs, *J. Catal.*, **182**, 156 (1999).
- 16) D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christensen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 2448 (2000).
- 17) J. G. C. Shen, R. G. Herman, and K. Klier, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9975 (2002).

- 18) Q. Yang, M. P. Kapoor, and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9694 (2002).
- 19) D. Das, J.-F. Lee, and S. Cheng, *J. Catal.*, **223**, 152 (2004).
- 20) T. Kugita and H. Higuchi, *Chem. Lett.*, **35**, 906 (2006).
- 21) B. Marciniec, H. Maciejewski, and L. Rzejak, *J. Organomet. Chem.*, **362**, 273 (1989).
- 22) K. Nakajima, D. Lu, J. N. Kondo, I. Tomita, S. Inagaki, M. Hara, S. Hayashi, and K. Domen, *Chem. Lett.*, **32**, 950 (2003).
- 23) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, and J. N. Kondo, *J. Mater. Chem.*, **15**, 21362 (2005).
- 24) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, and J. N. Kondo, *Adv. Mater.*, **17**, 1839 (2005).
- 25) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, and J. N. Kondo, *Catal. Today*, **116**, 151 (2006).

---

### Repeatedly Reusable Mesoporous Solid Acid Catalyst

Junko N. Kondo\* and Kiyotaka Nakajima\*\*

\*Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology,

\*\*Toyota Central R&D Labs., Inc.

A hybrid mesoporous silica (HME) with ethynylene (-CH=CH-) groups and 2 dimensional hexagonal (2D-hex) structure is synthesized from bis(triethoxysilyl)ethylene ((EtO)<sub>3</sub>-Si-CH=CH-Si(OEt)<sub>3</sub>) in the presence of structure directing reagent. The ethynylene sites exposed on the surface were reacted with benzocyclobutene to produce surface-protruded phenylene groups, which were stabilized through C-C bonds onto the surface (Ph-HME). The phenylene groups in Ph-HME were easily sulfonated by treatment with concentrated sulfonic acid to construct a stable and strong solid acid catalyst (Ph-SO<sub>3</sub>H HME). Ph-SO<sub>3</sub>H HME showed higher catalytic activity than other acid catalysts in Pinacol rearrangement, Beckmann rearrangement, Friedel-Crafts acylation and alkylation, olefin hydration and ether formation from carbonic acid and alcohol. No leaching of sulfur into the reaction solutions nor decrease of Ph-SO<sub>3</sub>H HME in the amount of sulfur was observed, in addition to the preservation of the original 2D-hex mesoporous structure. As a result, no deactivation was observed during repeated reactions, and Ph-SO<sub>3</sub>H HME demonstrated stable activity for a repeat use.

Keywords: Hybrid Mesoporous Material, Ordered mesoporous structure, Solid acid catalyst, Acid-catalyzed reactions, Repeat use