

《 解 説 》

ヒドロシリル化反応を用いた
メソポーラスシリカの有機修飾法

釘田強志

帝京科学大学生命環境学部環境科学科

高い構造規則性と比表面積を持つシリカメソ多孔体MCM-41の表面に、各種の有機官能基を導入することで、高機能触媒または吸着剤を合成する試みが盛んに行われている。

本研究では、MCM-41表面水酸基をメトキシ化した後、水素化アルミニウムリチウムで還元することにより、固体表面にSi-H基を導入したHSi-MCM-41を合成し、これと種々のオレフィンとのヒドロシリル化反応により、MCM-41表面に様々な有機基を導入することに成功した。さらに、フェニル基を導入したMCM-41を濃硫酸で処理し、強酸性基であるフェニルスルホン酸に変換することで、固体酸の合成にも成功した。

合成した酸性基導入MCM-41の水溶媒に対する安定性を検討したところ、従来の有機修飾法である、シランカップリング反応を経由し導入したアルキルスルホン酸と比較して、高い安定性を有していることが明らかとなった。これは、本研究で導入したMCM-41の表面酸性基が、シリカ表面とSi-Cで結合しているためであり、このことは、本法で調製した触媒の回収、再利用が可能であることを示唆する。

キーワード：メソポーラスシリカ、MCM-41、固体酸、ヒドロシリル化

1. はじめに

メソポーラスモレキュラーシーブMCM-41は、規則的な一次元のナノ細孔と1000 m²/g以上という高い比表面積、ならびに高い耐熱性を有するシリカ多孔体である。そのため、触媒や吸着剤としての利用が期待されており、同時にこのナノ細孔内を高選択合成の反応場、いわゆるナノフラスコとして用いる研究も盛んに行われている¹⁻⁵⁾。このようなナノ細孔を高活性または高選択性の触媒や吸着剤として用いるためには、細孔内表面の高機能化が不可欠であり、その一つの方法である有機修飾による有機官能基の導入は、均一系触媒が有する多様な機能を固体の細孔内表面に発現させられる点で非常に重要な方法で

ある。

有機修飾には主に一置換トリアルコキシシランが用いられているが、その導入法は、メソポーラスシリカ合成の際直接シリカ源に加える共縮合法⁶⁻⁸⁾と、焼成後のシリカ表面水酸基と縮合させるGrafting法^{9,10)}に分けられる。しかしながらこれらの方法で導入した有機基には、① 固体表面とシロキサン(Si-O-Si)結合を挟んで存在しているため、加水分解を受けやすい、② 共縮合法においては耐熱性が低い、③ Grafting法においては、表面水酸基3個または2個に対し一分子のトリアルコキシシランが反応するため官能基の導入量が少ない、などの問題点がある。

もし有機官能基を、MCM-41細孔内表面のケイ素原子に直接炭素-ケイ素結合で導入できれば、高い耐加水分解性と耐熱性をもつ高機能性メソポーラスシリカが合成でき、ナノ細孔内を用いた有機合成触媒としての用途が飛躍的に拡大すると考えられる。そこで、MCM-41細孔内表面に直接ケイ素-炭素結

受理日：2009年4月28日

〒409-0193 山梨県上野原市八ッ沢2525

帝京科学大学生命環境学部環境科学科

e-mail: kugita@ntu.ac.jp

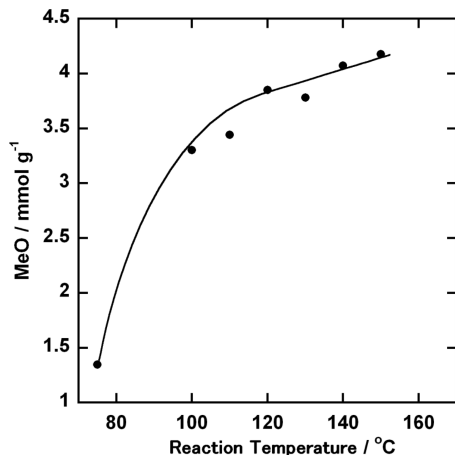


図1 MCM-41表面水酸基のメトキシ化に対するメタノールとの処理温度の影響

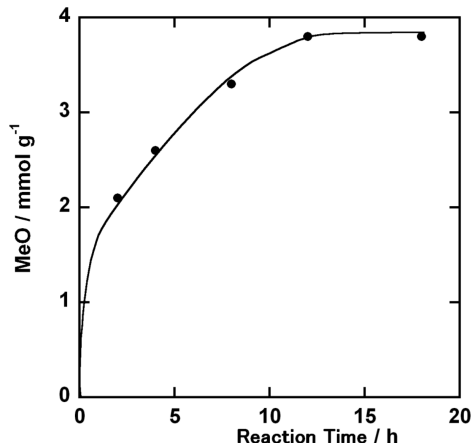


図2 MCM-41表面水酸基のメトキシ化に対するメタノールとの処理時間の影響

合を形成する方法の確立ならびに、導入した有機基末端への各種触媒活性点導入の検討を行っている。ここでは、ヒドロシリル化法を用いたシリカ表面の有機修飾法の詳細と酸性基導入について述べる。

2. MCM-41 表面Si-H基の形成

MCM-41 表面にヒドロシリル化法で有機基を導入するためには、シリカ表面にSi-H基を形成させる必要がある。Si-H形成法としては、Si-ハロゲンまたはSi-アルコキシ結合を還元処理する方法があるが、Si-ハロゲン結合は加水分解性が高く取り扱いが困難なため、ここではSi-アルコキシ結合の水素化アルミニウムリチウムによる還元法について説明する¹¹⁾。

シリカをアルコールで処理すると、比較的容易に表面シラノール基がアルコキシ化される¹²⁾。図1にMCM-41をメタノールで24時間処理した場合の、処理温度と処理後のシリカ表面メトキシ基の量との関係を示した。メトキシ基の量は、元素分析における炭素量により算出した。処理温度75℃にはオイルバスを、それ以上の温度での処理にはオートクレーブを用いている。従って一概には評価できないが、少なくとも温度上昇に従ってメトキシ化が早く進行していることがわかる。ただし、150℃、24時間処理では、MCM-41のシロキサン骨格の開裂によるメトキシ化も同時に起きていることが、重メタノールを用いた検討で明らかとなっている。そこで、処理温度130℃に固定しメトキシ化の経時変化を調べ

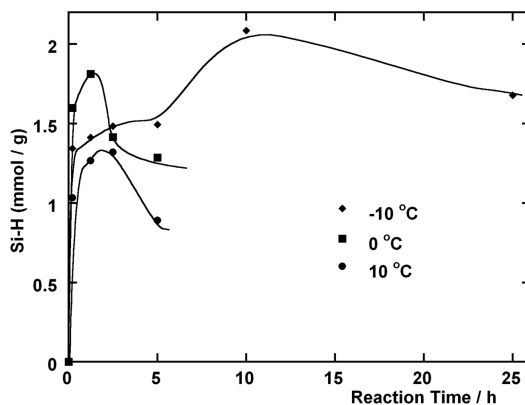


図3 MeO-MCM-41のLiAlH₄による水素化

た。図2に示すように、およそ12時間でメトキシ基の導入量は最大に達し、その後はほとんど変化しなかった。最大導入量は、3.8 mmol/gであった。これは1 nm²あたりに約2.3個のメトキシ基が存在していることを意味する。

メトキシ化したMCM-41、MeO-MCM-41の水素化は、水素化アルミニウムリチウムのジエチルエーテル飽和溶液での処理によって行った。図3に処理温度、10、0、-10℃における、得られたMCM-41表面のSi-H基量の変化を示す。Si-H基の定量は、赤外吸収スペクトルのSi-H伸縮振動ピーク(2250 cm⁻¹)の面積より行った。定量のための検量線作成には、標準物質としてトリス(トリメチルシロキ

表1 各種オレフィンとのヒドロシリル化反応により有機修飾したMCM-41

R-MCM-41 R =	導入量 (mmol/g)	BET比表面積 (m ² /g)	密度 (nm ²)
C ₂ H ₅ -	0.97	997	0.59
C ₆ H ₁₃ -	0.93	903	0.62
C ₈ H ₁₇ -	0.78	896	0.52
C ₁₀ H ₂₁ -	0.72	854	0.51
C ₁₂ H ₂₅ -	0.7	839	0.50
C ₁₄ H ₂₉ -	0.65	804	0.49
C ₁₆ H ₃₃ -	0.35	803	0.26
C ₁₈ H ₃₇ -	0.3	758	0.24
C ₂₀ H ₄₁ -	0.31	744	0.25
(CH ₃) ₂ C-C ₂ H ₄ -	0.75	668	0.68
C ₄ H ₉ (C ₃ H ₇)CH-	0.27	956	0.17
C ₆ H ₁₃ (CH ₃)CH-	0.62	795	0.47
C ₅ H ₁₁ (C ₄ H ₉)CH-	0.28	474	0.36
C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ -	0.35	786	0.27
BrCF ₂ CF ₂ C ₂ H ₄ -	0.24	593	0.24
cyc-C ₆ H ₁₁	0.46	652	0.42
Grafted* C ₆ H ₁₃ -	0.52	776	0.40

反応条件；オレフィン過剰量，無溶媒，150℃（オートクレーブ），24 h

*；ヘキシルトリメトキシシランを用いたシランカップリング法による

シ) シラン，(Me₃SiO)₃SiH，を用いた。その結果，いずれの温度で処理した場合でも，反応初期に急激にSi-H基が生成し，その後緩やかに増加し，一定時間経過後は減少することが分かった。これは，生成したSi-H基の分解が起きているためであろう。そのため，これまでのところ-10℃，10時間の処理でSi-H基の生成量は，約2 mmol/gにとどまっている。

3. オレフィンとのヒドロシリル化反応

HSi-MCM-41とオレフィンとのヒドロシリル化反応には，おもに塩化白金酸を触媒として用い，種々の反応条件で検討を行っている。一例として，オレフィン過剰，無溶媒，150℃オートクレーブ中，24時間，条件下での各種オレフィンとの反応結果を表1に示す。有機基の鎖長が長くまた，枝分かれした構造の方が導入量が低くなる傾向にある。これは，前駆物質の細孔内の拡散性の低下，または反応の際

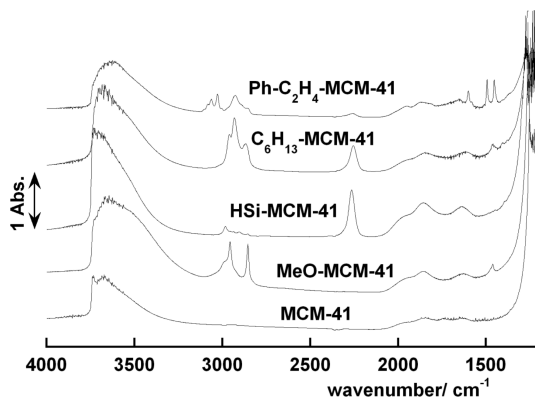


図4 各種MCM-41サンプルのFT-IRスペクトル

の固体表面との立体障害のためであると考えられる。また，電子吸引性のフルオロ基を有する置換基は，ヒドロシリル化の反応性を低下させるため，導入量が低くなっている。

4. キャラクターゼーション

各種処理を行ったMCM-41サンプルのIRスペクトルには，それぞれ特徴的な吸収が現れ，相当する表面修飾が施されていることを確認できる。図4にシリカMCM-41，MeO-MCM-41，HSi-MCM-41ならびにR-MCM-41の一例としてC₆H₁₃-MCM-41およびPh-C₂H₄-MCM-41のIRスペクトルを示す。

まず，メタノール処理後のIRスペクトルでは，シリカMCM-41の孤立水酸基に由来する3800 cm⁻¹のピークが減少し，2950ならびに2850 cm⁻¹付近にメチル基のC-H伸縮振動が観測された。このことより，表面水酸基がメトキシ化されたことが分かった。これを水素化アルミニウムリチウムで処理した後のスペクトルでは，このMeO-MCM-41のC-H伸縮振動が消失し，新たに2250 cm⁻¹にSi-H結合に特徴的な伸縮振動ピークが現れた。さらに，1-ヘキセンとのヒドロシリル化反応後のスペクトルでは，Si-H基が減少し，新たに2900 cm⁻¹付近にC-H伸縮振動由来のピークが観測され，ヘキシル基が導入できたことが分かった。反応条件を変えることで，よりSi-H基のピークを減少させ，ヘキシル基の導入量を増やすことが可能である。また，スチレンとの処理後のスペクトルには，同じくSi-H基の減少に伴い，3050ならびに2900 cm⁻¹付近に，それぞれフェニル基ならびにアルキル基のC-H伸縮振動由来のピーク

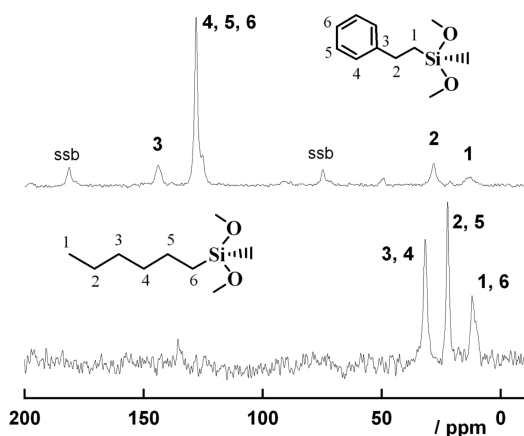


図5 C_6H_{13} -MCM-41 と $Ph-C_2H_4$ -MCM-41 の ^{13}C CP/MAS NMR

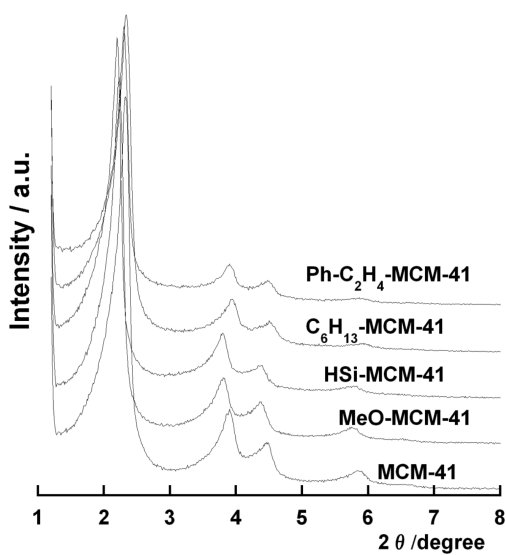


図6 各種MCM-41 サンプルのXRDパターン

クが現れ、フェニルエチル基が結合していることが分かった。ヘキシル基ならびにフェニルエチル基の導入は、図5に示した ^{13}C CP MAS NMR スペクトルからも確認できる。

最後に、図6に各MCM-41 サンプルのXRDパターンを示す。いずれの場合も、規則的な六方構造に由来するパターンが観測され、構造が保たれていることが分かる。

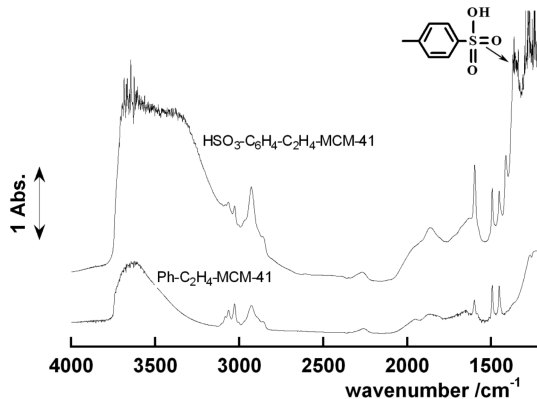


図7 $Ph-C_2H_4$ -MCM-41 および $HSO_3-C_6H_4-C_2H_4$ -MCM-41 のFT-IR スペクトル

5. 酸性基の導入

$Ph-C_2H_4$ -MCM-41 のフェニル基を濃硫酸でスルホン化することで、固体酸性を付与する試みを行った。室温で12時間、 $Ph-C_2H_4$ -MCM-41 を濃硫酸で処理した後、ろ液が中性になるまで純水で洗浄した。濃硫酸処理後のIR スペクトルでは図7に示すとおり、 1350 cm^{-1} 付近にスルホ基のS=Oの伸縮振動が観測され、スルホン化が進行していることが明らかとなった。

そこで、得られた固体酸MCM-41の酸量を酸-塩基滴定法で求めた。滴定には、0.01 M 水酸化ナトリウム水溶液を用い、フェノールフタレインを指示薬として行った。その結果、得られたフェニルスルホン酸MCM-41、 $HSO_3-C_6H_4-C_2H_4$ -MCM-41、の酸交換容量は 1.3 mmol/g であった。以前、P. A. Jacobsらは、MCM-41へ3-メルカプトプロピル基をシランカップリング法で導入し、これを過酸化水素で処理してスルホン化した。このとき得られた固体酸の酸交換容量は、 0.7 mmol/g と報告しており¹³⁾、ヒドロシリル化法を経由した方法は、より高密度に有機基を導入でき、酸交換容量も大きいことが明らかとなった。

6. 水溶媒に対する安定性

導入した有機基の水溶媒での安定性について検討した。合成した $HSO_3-C_6H_4-C_2H_4$ -MCM-41 と従来のシランカップリング法でスルホ基を導入した $HSO_3-C_3H_6$ -MCM-41 (graft) とをそれぞれ、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ならびに $100\text{ }^\circ\text{C}$ の純水中に懸濁し、所定時間経過後ろ

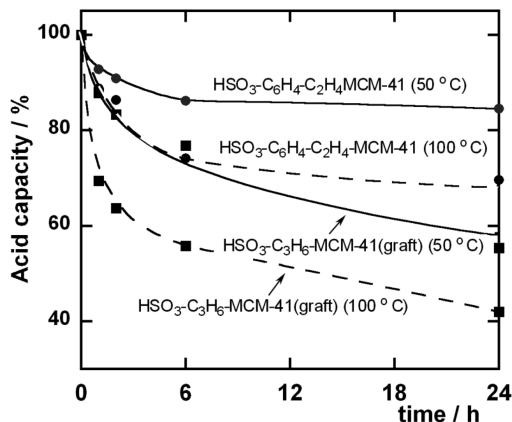


図8 有機スルホン酸導入MCM-41の水溶液に対する安定性

過した。ろ液を0.01 Mの水酸化ナトリウムで滴定し、遊離のスルホ基の量を算出した。その結果を、縦軸に差し引き求めた固体表面の酸性基残存量をとり、経時時間に対する変化として図8に示す。まず50 °Cにおいては、シランカップリング法で導入した有機基は、2時間で既に約20%、24時間では40%も遊離しているのに対し、ヒドロシリル化法で導入した有機基の遊離の割合は6時間で15%と少なく、24時間経過してもその値は変化しなかった。100 °Cにおいては、初期段階での遊離の割合は増加し、6時間後に70%近くまで減少したが、24時間後はほとんど変化しなかった。一方、シランカップリング法で導入した有機基は、時間経過とともに直線的に減少し続け、24時間後では40%のみ残存する結果となった。

7. まとめ

MCM-41表面水酸基をメトキシ化した後、水素化アルミニウムリチウムで処理してSi-H基に変換した。これに、各種オレフィンとのヒドロシリル化反応を行い、相当する有機基の導入に成功した。また、得られたフェニルメチル基導入MCM-41を濃硫酸処理

し、フェニルスルホン酸に変換し、固体酸性の付与にも成功した。

導入した有機酸性基の水熱安定性について検討したところ、従来の有機修飾法であるシランカップリング法で導入した有機基と比較して、非常に安定であることが分かった。これは、ヒドロシリル化法で導入した有機基がシリカ表面Si原子と直接Si-Cで結合しているためであると考えられる。

しかしながら本修飾法における、メトキシ基からSi-H基への変換過程の最適条件は、これまでのところ-10 °C、10時間程度であるが、得られたHSi-MCM-41中のSi-H基の量は、前駆体中のメトキシ基に対して、約50%程度にとどまっている。今後、より高密度の有機基を導入するために、反応条件を検討することが重要な課題である。

文 献

- 1) J. H. Clark, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 791 (2002).
- 2) A. P. Wight and M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **102**, 3589 (2002).
- 3) A. Corma and H. Garcia, *Chem. Rev.*, **103**, 4307 (2003).
- 4) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, and M. S. Wong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 56 (1999).
- 5) C. P. Mehnert, D. W. Weaver, and J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12289 (1998).
- 6) D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1996 (1961).
- 7) J. G. C. Shen, R. G. Herman, and K. Klier, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9975 (2002).
- 8) J. A. Melero, G. D. Stucky, R. van Grieken, and G. Morales, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1664 (2002).
- 9) X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemmer, *Science*, **276**, 923 (1997).
- 10) L. Mercier and T. Pinnavia, *Chem. Mater.*, **12**, 188 (2000).
- 11) T. Kugita and H. Higuchi, *Chem. Lett.*, **35**, 906 (2006).
- 12) K. Yamamoto and Y. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 459 (2001).
- 13) 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).

Synthesis of Organo-functionalized Mesoporous Silica by Hydrosilylation Reaction

Tsuyoshi Kugita

Department of Material Science, Teikyo University of Science & Technology

The organic functionalized mesoporous molecular sieves, MCM-41 or SBA-15, have received much attention in terms of the application of such materials in the fields of catalysis and adsorption. The organofunctional groups introduced by the common methods connected to the silica surface by Si-O-Si bonds. Hence they are easily leached by the hydrolysis in an aqueous solution. On the other hand, Si-C bonds have a good thermal and solvolytic stability as compared with Si-O-Si bonds on the surface of silica. One of the most effective and elegant methods for Si-C bond formation is the hydrosilylation reaction, because the hydrosilylation reaction can incorporate a wide range of functional groups by use of the corresponding alkenes.

We have investigated the Si-H bond formation onto the surface of MCM-41 by the reduction of a methoxylated MCM-41 and the functionalization of several alkyl and phenyl groups by hydrosilylation reactions with corresponding olefins. Furthermore, MCM-41 with phenethyl sulfonic acid functionalized MCM-41 was prepared by treatment of phenethyl group introduced to MCM-41 with conc. sulfuric acid. The characterization and stability of the resulting material were also investigated.

Keywords: Mesoporous silica, MCM-41, Solid acid, Hydrosilylation