

平成 28 年度 修士論文

ZrO₂ 薄層で修飾したメソポーラスシリカの合成とその触媒担体としての応用

Synthesis of mesoporous materials modified with thin layer of ZrO₂ and their application as catalyst support

首都大学東京

都市環境科学研究科 分子応用化学域

学修番号：15888416

氏名：竹内 一輝

指導教授 宍戸 哲也 教授

三浦 大樹 助教

目次

1. 緒言	4
2. 実験	8
2-1. 試薬.....	8
2-2. 分析装置.....	10
2-2-1. ガスクロマトグラフ	
2-2-2. XRD : X-Ray Diffraction	
2-2-3. 窒素吸着測定	
2-2-4. TEM : Transmission Electron Microscope	
2-2-5. XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy	
2-2-6. 低角度 X-Ray Diffraction	
2-2-7. FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy	
2-2-8. UV-vis	
2-2-9. 溶液 NMR : nuclear magnetic resonance	
2-2-10. GCMS	
2-3. 触媒担体調製.....	13
2-3-1. 担体の調製(SBA-15)	
2-3-2. 担体の調製(ZrO_2 /SBA-15 焼成なし)	
2-3-3. 担体の調製(ZrO_2 /SBA-15 500℃焼成)	
2-4. Ru 触媒の調製.....	15
2-4-1. 含浸法	
2-5. リン配位子の修飾.....	16
2-5-1. dppb の修飾	
2-5-2. $\text{P}(\text{Oct})_3$ の修飾	
2-6. 再利用実験.....	17
3. 結果と考察	18
3-1. 各種解析.....	18
3-1-1. XRD 測定 ～2-3-2.	
3-1-2. 窒素吸着測定 ～2-3-2.	
3-1-3. TEM ～2-3-2.	
3-1-4. ピリジン吸着 IR 測定 ～2-3-2.	
3-1-5. ピリジン吸着 IR 測定 (ブトキシドの加水分解の反応挙動の解明) ～2-3-2.	

3-1-6. XPS 測定	～2-3-2.
3-1-7. XRD 測定	～担体比較 2-3-2. VS 2-3-3.～
3-1-8. UV-vis	～2-3-2.
3-2. 結晶化温度の検討	31
3-2-1. XRD 測定	
3-2-2. 低角度 XRD 測定	
3-3. 触媒活性の検討	34
3-3-1. Ru 触媒の担体としての応用; カルボン酸と末端アルキンの反応	
3-3-2. 再現性の確認	
3-3-3. 再利用性の検討	
3-3-3. Ru 触媒の担体としての応用; methyl acrylate と diphenylacetylene の反応	
3-4. 反応機構の解明	38
3-4-1. XPS 測定	
3-4-2. 反応機構	
4. 結論	41
5. 参考文献	42

1. 緒言

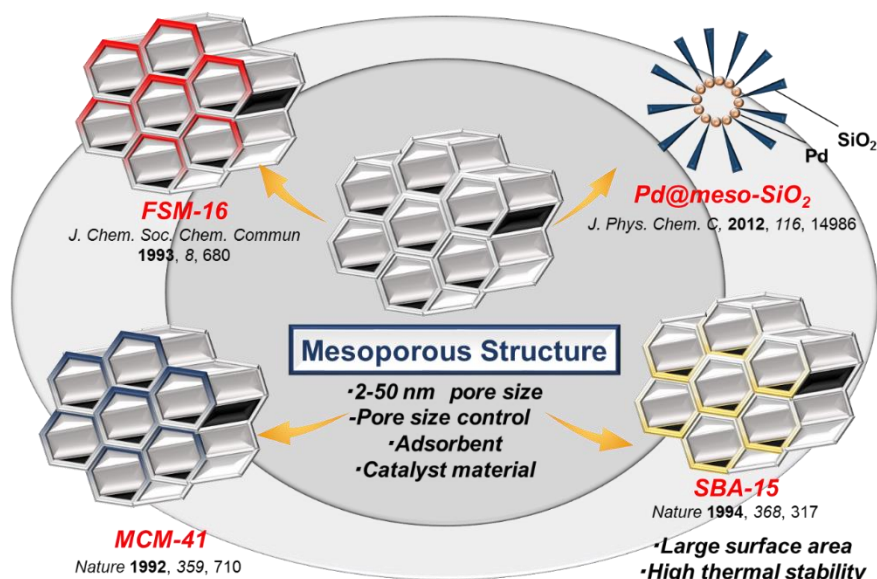


Fig. 1. History of mesoporous structure.

多孔体はその空孔の存在により、非常に大きな比表面積を有する。多孔体の空隙サイズは、材料や調製法により異なりそれらが発現する機能や性質も独自のものとなるため応用範囲は非常に広い(Fig. 1.)。ゼオライトは代表的な無機多孔質材料であり、細孔は1 nm以下である。これより大きな細孔を有する多孔体はメソポーラス材料^[1-7]と呼ばれている。その細孔径分布は非常に狭いのが特徴であり、組成や二次元六方構造、層状構造、立法構造など細孔構造は多様化しており細孔の空間的な配置も規則正しい物が多い。近年ではZr、Ti、Ta、Hf、Mnなどを基本材料としたメソポーラス構造体が報告されている^[8-19]。

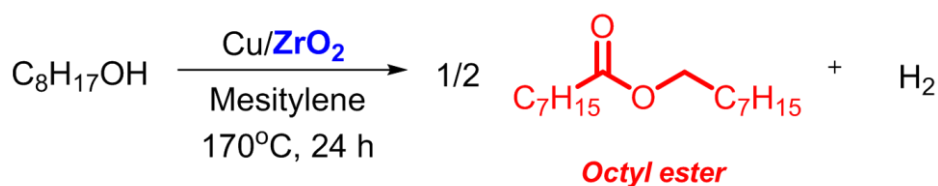
特に、メソポーラスシリカ(SiO_2)^[20-29]である SBA-15^[30-35]は二次元ヘキサゴナル構造のメソポーラス材料であり、その大きな比表面積と高い熱的安定性により触媒の担体として1992年に米Mobil社によって報告されたメソポーラス材料であるMCM-41^[36]、また1993年に早稲田大学、豊田中央研究所の研究グループにより報告されたFSM-16^[37]以降広く用いられてきた。SBA-15とMCM-41の違いは細孔サイズの均一性にある。SBA-15はメソポーラス体である一方でマイクロ孔を有するが、MCM-41はSBA-15よりも小さいメソ細孔を均一に有している。SBA-15と同等の細孔サイズを有するMCM-41を調製するためには界面活性剤の導入が必須であり調製手順が煩雑になるが、SBA-15の調製温度を高温(130°C)にするとマイクロ孔を持たないMCM-41と似たSBA-15を調製することが可能である^[38]。主要な先行研究のまとめをTable 1.に示した。

Table 1. Previous work about mesoporous materials.

Entry	Catalyst	Characteristic	Application	Effect of catalyst	Reference
1	MCM-41	<ul style="list-style-type: none"> • Using aluminosilicate • Small pore size 			<i>Nature</i> 1992 , 359, 22
2	SBA-15	<ul style="list-style-type: none"> • Cooperative • Condensation of a cationic species 			<i>Nature</i> 1994 , 368, 6469
3	Ru/High-surface-zirconia	<ul style="list-style-type: none"> • Specific area 191 m²g⁻¹ 	DMF conversion Reaction condition: T=200°C, C _{DMF} =2.61 gl ⁻¹ , pH 7.45, C _{cat} =3.33 gl ⁻¹ , P _{O₂} =2.0 Mpa and time 150 min	Up 10% DMF conversion	<i>Journal of Hazardous Materials</i> , 2008 , 156, 335
4	Ru/meso-Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Without any additional acid or base • High thermal stability 	• Benzene conversion Condition : 90°C	Ru/meso-Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ showed high activity than Ru/meso-ZrO ₂	<i>J. Phys. Chem. C</i> 2009 , 113, 4117
5	Ta ₂ O ₅ /SBA-5	<ul style="list-style-type: none"> • Surface properties of Ta₂O₅/SBA-5 was the same as those of meso-Ta₂O₅ • High thermal stability 		Band gap Ta ₂ O ₅ 4.0 eV meso-Ta ₂ O ₅ 4.3 eV Ta ₂ O ₅ /SBA-5 4.9 eV	<i>Catalyst Today</i> 2012 , 192, 197
6	Pd@meso-SiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • structural feature 	Suzuki cross coupling Condition : 80°C, ethanol 1 mL, iodobenzene 0.5 mmol, phenylboronic acid 1 mmol, K ₂ CO ₃ 1 mmol, catalyst 10 mg	Sharp shape selectivity was observed	<i>J. Phys. Chem. C</i> 2012 , 116, 14986
7	WO ₄ /SBA-15	hydrophobic/hydrophilic balance of reaction patterns on the selectivity patterns	Oxidation of sulfide or sulfone with 30% H ₂ O ₂ by 5 in water	Selective oxidation of sulfides in water was achieved	<i>ACS Catal.</i> 2013 , 3, 1657
8	Ru/Zr-SBA-15	Zirconia on SBA-15 led to generate of acidic site and helped to stabilize the supported Ru nanoparticles	Conversion of cellobiose Cellobiose 0.25 g Catalyst 0.05 g 140°C, 15 min, 5 Mpa H ₂	Complete conversion of cellobiose	<i>Microporous and Mesoporous Materials</i> 2014 , 198, 215
9	PMo ₁₂ -SBA-15	Influence of Pore size of SBA-15 on activity and selectivity	Propene oxidation	Selectivities towards oxidation products during propene oxidation were comparable and largely independent of the pore radii	<i>Microporous and Mesoporous Materials</i> 2015 , 8, 214
10	ZrO ₂ /SBA-15	Conformal grafting method	5-HMF productivity from glucose	High activity due to its acid sites	<i>ACS Catal.</i> 2015 , 5, 4345

一方で不均一系触媒は、均一系触媒と比べ高い安定性を持ち、再利用性に優れ容易に反応溶液と分離できるという利点を有している。中でも酸化ジルコニウム (ZrO_2) は高い熱安定性など^[39]から触媒の担体として有用である。 ZrO_2 の特徴として酸点・塩基点の双方を有しており、さらに $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも強い塩基点、 MgO よりも強い酸点であるということが挙げられる^[40]。これまでに Hutchings らはレブリン酸(LA)からの γ -バレルラクトン(GVL)合成反応に対し、上記の特徴を有する ZrO_2 を用いた Cu/ZrO_2 触媒が高い GVL 収率を示すことを報告している^[41]。

Scheme 1. Cu catalyzed dehydrogenation of alcohol.



我々は ZrO_2 担体に注目し、 ZrO_2 に銅を担持した触媒(Cu/ZrO_2)がアルコールの脱水素カップリング反応によるエステル合成反応に対し高活性を示すことを報告している(**Scheme 1.**)。これは、 ZrO_2 は他の触媒とことなり酸量・塩基量のペアサイトを多く有するという特徴的な酸塩基性質のためであると考えられる。

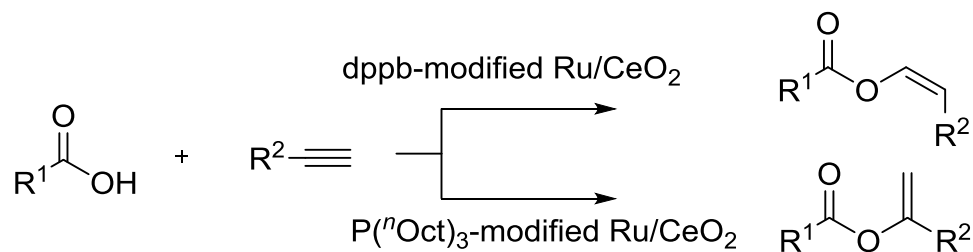
また ZrO_2 に Ru を担持した触媒が芳香族 C-H 結合の活性を伴う C-C 結合形成反応などに対して高活性かつ高再利用性を示すなど高環境調和型触媒として機能することを報告している。このため ZrO_2 は Ru 触媒^[42-49]の担体としても非常に有用であると考えられる。

しかし、汎用的な均一沈殿法などで調製される ZrO_2 はその表面積が $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 程度であり、より高表面積な ZrO_2 担体の合成が求められている。本研究では ZrO_2 の高比表面積化を目的に、 ZrO_2 薄層で修飾した SBA-15 の合成について検討した。これまでも ZrO_2 の高比表面積化については様々な研究が行われてきた。例えば Fujitani らのグループは比表面積を増加させた ZrO_2 修飾メソポーラス構造体が LA の水素化における GVL 合成に有用であることを報告している。報告の中では SBA-15 上に形成される単核 Zr オキサイド種が活性種として働き、担持量の増加に伴い凝集した ZrO_2 種を形成することで活性が低下すると述べている^[50]。つまり ZrO_2 の高比表面積化以外にも ZrO_2 の分散状態が活性に起因することを明らかにした。

また、不均一系触媒において反応の選択性を制御すること^[51-53]は有機合成化学において非常に重要でありこれまでに多くの研究が行われてきた。例えば、カルボン酸と末端アルキンのカップリング反応において、dppb を Ru 触媒に修飾させることで anti-Markovnikov 型の生成物が、 $\text{P}(\text{Oct})_3$ を修飾する事で、

Markovnikov 型の生成物を主生成物として得られると報告されている (Scheme 2.)^[54]。

Scheme 2. Effect of ligand on the selectivity for addition of carboxylic acid to terminal alkynes.



そこで、本研究では ZrO_2 薄層で修飾した SBA-15 ($\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$) の担体としての応用を目的に安息香酸とエチニルベンゼンのカップリング反応を検討し、 CeO_2 や ZrO_2 に Ru を担持した触媒では見られない特異な位置選択性が発現することを明らかとした。

2. 実験

2-1. 試薬

-----触媒調製用-----

Wako 85% Zirconium(IV) Butoxide 1-Butanol Solution

KANTO CHEMICAL 2-propanol, Dehydrated

ALDRICH Poly(ethyleneglycol)-block-poly(propyleneglycol)-block-poly(ethylene glycol)

Wako Hydrochloric Acid

TCI Tetraethyl Orthosilicate

Wako Methanol

Wako Tri-n-octylphosphine

Aldrich 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane

Aldrich Ruthenium(III)acetylacetonate

Aldrich Dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II)dimer

フルヤ金属 Ruthenium(III)chloride

Wako Cerium(III)NitrateHexahydrate

-----触媒反応用-----

TCI Ethynyl benzene

Wako Mesitylene

Wako Benzoic acid

Wako Biphenyl

TCI Ethynyl benzene

Wako Ethyl acetate

Wako Hexane

Wako Diethylether

Wako Tetrahydrofuran

Wako Methanol

KANTO CHEMICAL Chloroform-d+0.03% v/vTMS

TCI *m*-Anisic acid

TCI *p*-Toluic acid

TCI 1-Decyne

ALDRICH Diphenylacetylene

TCI Methylacrylate

Aldrich Sodium formate

Wako N,N-Dimethylacetamide(dehydrated)

2-2. 分析装置

2-2-1. ガスクロマトグラフ

島津製作所製GC-2014(カラム ; 島津製作所製 Fused silica capillary column CBP1, 0.22 mm i.d.×25 m、気化室温度; 300.0℃、注入モード; スプリット、キャリアガス; He、制御モード; 圧力、圧力; 122.9 kPa、全流量; 27.0 mL/min、カラム流量; 1.20 mL/min、線速度; 34.0 cm/sec、パージ流量; 3.0 mL/min、スプリット比; 19.0、空気ゲージ圧 ; 50 kPa、H₂ゲージ圧 ; 70 kPa、昇温プログラム ; 50 °C から 10 °C /min で 280 °C まで昇温、7 min保持、合計時間30 min)。

Fig. 2.に内標準物質と各種生成物のクロマトグラフを示した。

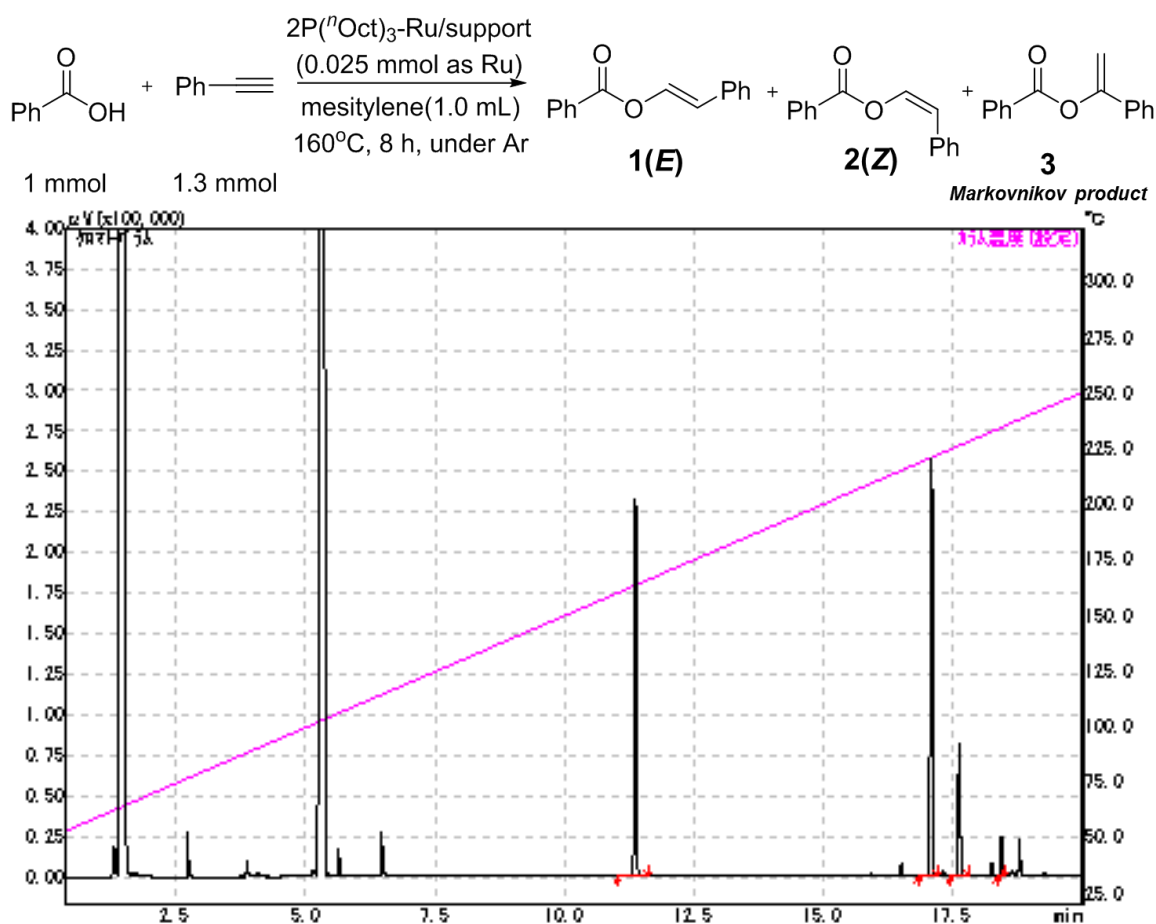


Fig. 2. The peak identification of gas chromatograph.

保持時間11 min付近にはbiphenylのピークが、17.5 min付近には生成物のピークが確認された。保持時間の短いピークからそれぞれ生成物3、2、1のピークである。

2-2-2. XRD : X-Ray Diffraction

Smart lab(株式会社リガクの XRD。管電圧:30 kV、管電流:40 mA。測定条件:連続法、サンプリング幅:0.01 degree スキャンスピード:10 degree min⁻¹、測定範囲 10-70 degree K_{α2} 線の除去はソフトウェア(PDXL ver. 2.1.3.6)を用いて行った。)。スリットは IS 1/2deg、RS1 20.0 mm、RS2 20.0 mm の条件で測定を行なった。

2-2-3. 窒素吸着測定

BELSORP-mini(株式会社日本ベル、前処理:573 K で 3 h 真空乾燥。比表面積は BET 法(Brunauer-Emmett-Teller)、平均細孔径は BJH 法(Barrett-Joyner-Halenda)を用いて算出した。比表面積及び細孔径を算出する際は、日本ベル株式会社のソフトウェア(BEL MasterTM ver.6.3.0.0)を用いて算出した。)

2-2-4. TEM : Transmission Electron Microscope

電界放出系電子顕微鏡 JEM-3200FS(日本電子株式会社、加速電圧 300 kV)。スパチュラの 1/3 程度の試料を専用の反応管に入れメタノールに溶解し、超音波洗浄機で五分間音波をかけ 20 min 静置させた。その上澄み溶液を濾紙の上に置いた TEM 用グリッド(日本電子株式会社製、支持膜付きグリッド Cu200 板)に 5 滴滴下した。ろ紙ごとシャーレに乗せ、ラップをかけてデシケーター内で終夜乾燥させた。

2-2-5. XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

JPX-9010MX(日本電子株式会社)。少量の ZrO₂ 修飾試料をカーボンテープ上に塗布した。前処理として、終夜真空処理を行った(<10⁻⁴ Pa)。X 線は Mg 管球の管電流 10 mA、管電圧 10 kV でフィラメントに電圧をかけた。スペクトル解析を日本電子株式会社のソフトウェア(SpecSurf: Analysis1.9.2)を用いた。

2-2-6. 低角度 X-Ray Diffraction

低角度 XRD は試料水平型強力 X 線回折装置 PINT-TTRⅢ(株式会社リガク)を用いて測定した。管電流 300 mA、管電圧:50 kV でフィラメントに電圧をかけ、連続法で、サンプリング幅 0.01 degree、スキャンスピード 1 degree min⁻¹ の条件で 0.8 or 0.9-5 degree の範囲を測定した。各スリットは DS/SS/RS=1/6 deg./1/6 deg./0.15 nm とした。

2-2-7. FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy

FT-IR-4200ST フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光株式会社、測定範囲 10

00-4000 cm^{-1})、加圧器を用いてセルフディスクを作成した。試料を試料台にセットし、 CaF_2 板を用いて蓋をした。前処理として終夜真空引きを行い、圧力測定器の値が 0.00 MPa となるようにした。BG 測定を行った。

前処理を行い、前処理後の試料の測定を行った。(前処理条件：4°C/min で昇温、200°C で 90 min 加熱、30°C に 1 min で降温)

ピリジンを吸着させるために 0.5 MPa の Py を室温で導入後 30 min 放置した。物理吸着している Py を取り除くために加熱を行い Py 吸着後の試料の測定を行った。(前処理条件：4°C/min で昇温、150°C で 20 min 加熱、30°C に 1 min で降温)

2-2-8. UV-vis

紫外可視近赤外線分光光度計(日本分光株式会社、V-670DS 型 低歪みマッチングセル付き)試料は拡散反射測定用セルに約 60 mg を充填して測定を行った。試料の前処理は行っていない。セル長 10 mm、測定範囲 500-200 nm、データ取り組み間隔 1 nm、UV/Vis バンド幅 1.0 nm、レスポンス Medium、走査速度 200 nm min^{-1} 、光源切替 340 nm

2-2-9. 溶液 NMR : nuclear magnetic resonance

JMN-ECS400 (400 MHz、 ^{13}C :100 MHz)、 ^1H NMR スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルは内部標準として、0.03% の Tetramethylsilane(TMS)を含む CDCl_3 に試料を溶解させ室温で測定した。

2-2-10. GCMS

島津製作所 GCMS-QP2010。キャピラリーカラムはCBP-10(i.d. 0.25 mm、長さ 30 m)を用いた。昇温プログラム：50°C から 250°C まで 10°C/min で昇温、17 min 保持)

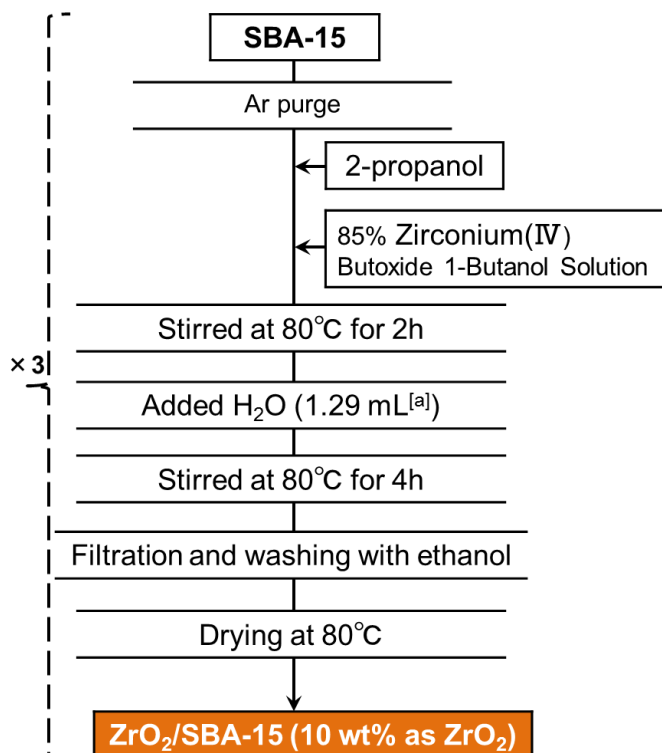
2-3. 触媒担体調製と各種解析

2-3-1. 担体の調製(SBA-15)

SBA-15 はゾルゲル法で調製した。500 mL ビーカーを用い、界面活性剤(P-12 3)15 g を純水 360 mL に溶解させ、TEOS 33 g を加えて 5 min 攪拌した。その後、36%の塩酸 60 mL を 30 min かけて滴下し、35°Cで 20 h、95°Cで 24 h 攪拌した。得られた白色の沈殿を吸引ろ過によって回収し、純水 500 mL で 30 min 洗浄した。この洗浄操作を 3 回繰り返した。得られた沈殿を 80°Cオーブンで一晩乾燥させた後、空気中にて 550°Cで 6 h 焼成した。

2-3-2. 担体の調製^[55](ZrO₂/SBA-15 焼成なし)

フラスコに SBA-15(1.0 g)、2-propanol(30 mL)、ZrO₂ の担持量が SBA-15 に対して 10 wt%となるように Zr(OC₄H₉)₄を加えた(10 wt% as ZrO₂)。最終的に沈殿物は 80°Cで 2 h 攪拌し H₂O^[56]を加えた後さらに 4 h 攪拌し、減圧ろ過後エタノールで洗浄(50 mL×1 回、30 min)、80°Cオーブンで一晩乾燥することで得た。この操作を三回繰り返し行い ZrO₂ 薄層で修飾した SBA-15 担体とした。以後、ZrO₂/SBA-15 と表記する。また本調製方法を最適化条件とした。



2-3-3. 担体の調製($\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 500°C焼成 in Air)

フラスコに SBA-15(1.0 g)、2-propanol(30 mL)、必要量の $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加えた (10 wt% as ZrO_2)。最終的に沈殿物は 80°C で 2 h 攪拌し H_2O を加えた後さらに 4 h 攪拌し、減圧ろ過後エタノールで洗浄(50 mL×1 回、30 min)、80°C オープンで一晩乾燥し air 下で 500°C、3 h 焼成することで得た。この操作を三回繰り返し $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ とした。

2-4. Ru 触媒の調製

2-4-1. 含浸法

Ru 前駆体： $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ のメタノール溶液に $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ を加え室温で含浸した。30 min 後、含浸皿のラップを外し溶媒を留去した。溶媒が少なくなったら、スターラーチップを取り出し含浸棒とスパチュラを用いて攪拌を行った。80℃のオーブンで終夜乾燥させ、空气中 10℃/min で昇温、400℃で 30 分焼成し担持 Ru 触媒とした。

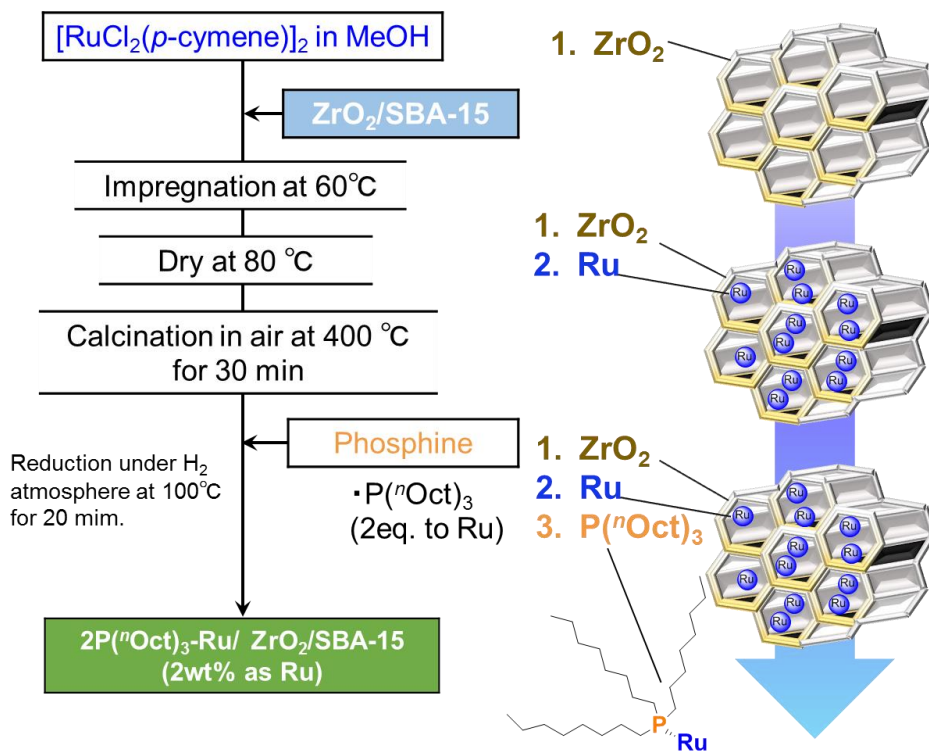
2-5. リン配位子の修飾

2-5-1. dppb(1,4-ビスジフェニルホスフィノブタン)の修飾

反応管に Ru 触媒(125 mg)、dppb(22 mg、ALDRICH)を加える。冷却付き反応装置の温度を 110℃に設定した。実測値は 100℃。反応管を H₂ 置換し、装置に置き 20 min 攪拌を行った。その後装置から反応管を取り出し、空気中で 10 min 冷却することで dppb 修飾 Ru 触媒とした。ルテニウムに対するホスフィンのモル比を 2 として修飾を行っている。以後、調製した担体を 2dppb-Ru/ZrO₂/SBA-15 と表記する。

2-5-2. P(ⁿOct)₃(トリ-n-オクチルホスフィン)の修飾

反応管に Ru 触媒(125 mg)、P(ⁿOct)₃ (22 mL)を加える。冷却付き反応装置の温度を 110℃に設定した。実測値は 100℃。反応管を H₂ 置換し、装置に設置し 20 min 攪拌を行った。その後装置から反応管を取り出し、空気中で 10 min 冷却することで P(ⁿOct)₃-Ru 触媒とした。ルテニウムに対するホスフィンのモル比を 2 として修飾を行っている。以後、調製した担体を 2 P(ⁿOct)₃-Ru/ZrO₂/SBA-15 と表記する。



2-6. 再利用実験

反応終了後、触媒をジエチルエーテルで洗浄・ろ過を三回繰り返し、80℃で乾燥させ空気中で 400℃、30 min 焼成することで触媒を回収した。その後、水素雰囲気下で $P(n\text{Oct})_3$ を修飾し、 $P(n\text{Oct})_3\text{-Ru/ZrO}_2\text{/SBA-15}$ を再び反応に用いた。

3. 結果と考察

3-1. 各種解析

3-1-1. XRD 測定 ～2-3-2.

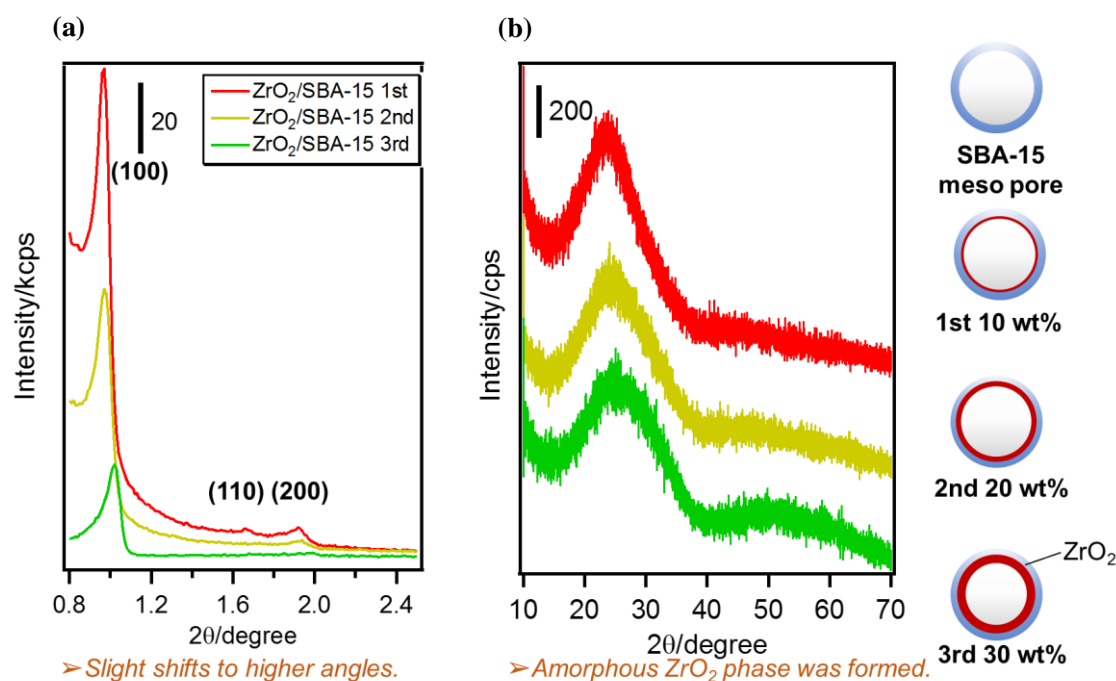


Fig. 3. (a)Low angle X-Ray powder diffraction patterns and (b) X-Ray powder diffraction patterns of ZrO₂/SBA-15 support prepared by 2-3-4.

調製した ZrO₂/SBA-15 の(a)低角度 XRD パターン、(b)高角度 XRD パターンを **Fig. 3.**に示す。上から順に ZrO₂ の修飾を一回、二回、三回と増加させている。低角度 XRD パターンより SBA-15 の二次元ヘキサゴナル構造の(100)、(110)、(200)各面のピークが 0.9°、1.7°、1.9° に確認された。ZrO₂ の修飾を行った後でもピークトップの高角度側への大きな移動は確認されなかった。このことより修飾を行った後でも細孔の中心間距離は縮まることなく規則正しい構造が維持されていることが確認された。また高角度 XRD パターンより、SBA-15 上の ZrO₂ は結晶化せずにアモルファスな状態で存在していることが確認された。

Table 2. Center-to-center distance of thin layer ZrO₂ modified SBA-15.

Sample	Center-to-center distacne
SBA-15	10.85 nm
ZrO ₂ /SBA-15	10.51 nm
ZrO ₂ /SBA-15	10.51 nm
ZrO ₂ /SBA-15	10.00 nm

Table 2.に低角度 XRD パターンから算出した細孔の中心間距離の縮まりを算出した結果を示した。修飾前の SBA-15 の細孔中心間距離が 10.85 nm であったのに対し、修飾を行うにつれ最大で 0.85 nm 細孔間距離が収縮した。これは、修飾や乾燥を繰り返すにつれて僅かではあるが規則正しい構造が歪んだことに起因していると考えられる。

Table 3. Wall thickness of thin layer ZrO₂ modified SBA-15.

Sample	Wall thickness
SBA-15	1.95 nm
ZrO ₂ /SBA-15	2.16 nm
ZrO ₂ /SBA-15	2.36 nm
ZrO ₂ /SBA-15	2.40 nm

Table 3.に修飾した ZrO₂ 層の厚みを示した。これは **Table 2.**の結果と窒素吸着測定による細孔径分布の結果から算出している。ZrO₂ の修飾回数の増加に伴い、壁の厚さが増加するのが確認された。一回目の修飾の際の ZrO₂ 薄層の厚さは 2.1

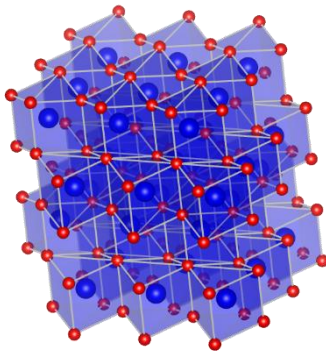


Fig. 4. Structure of tetragonal ZrO₂.

2.2 Å^[57])

Åであった。**Fig. 4.**に tetragonal ZrO₂ の結晶構造を示す(ZrO₂=50 wt%の際の結晶化した ZrO₂ の結晶構造が tetragonal)。Zr は 8 つの O 原子と 1 ユニットを形成しており、VESTA より算出した ZrO₂ 一層あたりの厚さは 3.6 Å と算出された。Zr が最表面に露出した構造(O-Zr-O)の一層の厚さは 1.8 Å となり実際値に近い値をとる、つまり SBA-15 上で O-Zr-O の構造で存在していると考えられる。二層目、三層目に関しても同様に積層していくと考えられる。(Zr-O 長の参考文献値;

3-1-2. 窒素吸着測定～2-3-2.

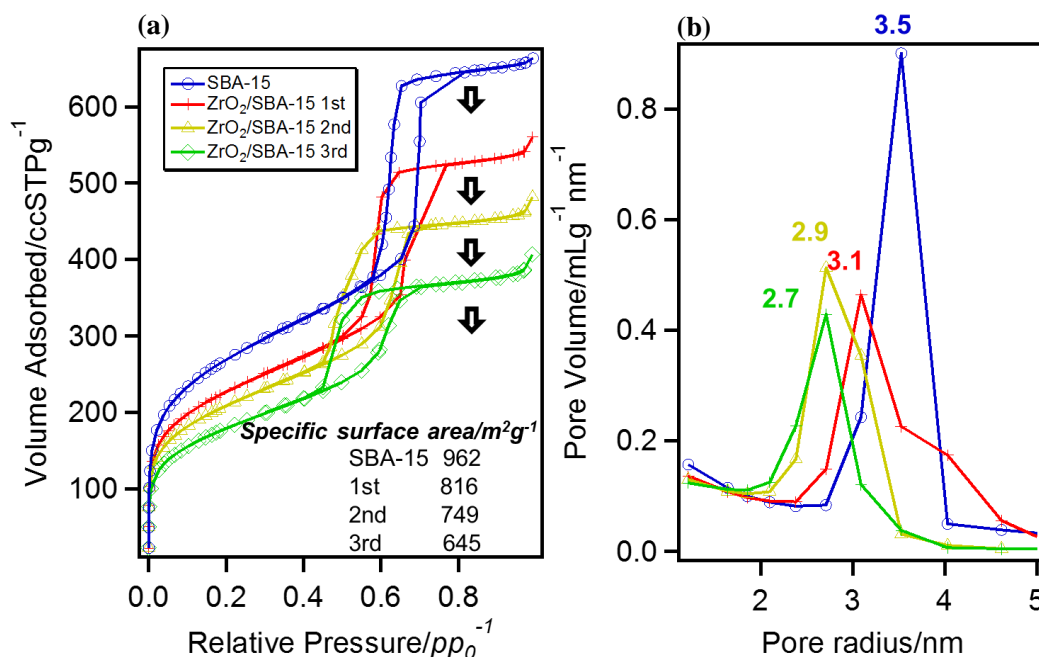


Fig. 5. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves (deduced from the desorption branches) of ZrO₂/SBA-15.

調製した ZrO₂/SBA-15 の窒素吸着等温線と BJH 法から算出した平均細孔径分布を **Fig. 5.**に示す。等温線はいずれもメソポーラス構造体に独特なIV型を示し、ヒステリシスにも大きな差は見られなかった。そのため修飾反応は細孔表面で均一に進行していることが確認された。またメソ孔に由来する窒素吸着量が修飾を繰り返すにつれて減少した。これは ZrO₂ 層が新たに修飾されることにより、メソ孔容積が減少することに起因していると考えられる。同様に低圧部に現れるミクロ孔由来の窒素吸着量についても同様に減少していることが確認された。また得られた等温線から算出した BET 比表面積は修飾前の SBA-15 が 962 m²g⁻¹であったのに対し、修飾回数に応じて 816, 749, 645 m²g⁻¹と減少した。また平均細孔半径は修飾前が 3.5 nmであったのに対し、修飾回数に応じて 3.1、2.9、2.7 nm と 0.2 nm ずつ減少した。これらの平均細孔径の分布は修飾によって変化せず、平均細孔径のみが小さくなったことから、細孔内が均一に修飾されたと考えられる。

t -plot より算出した $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ の外表面積と内表面積を **Table 4.**に示した。 ZrO_2 の修飾を繰り返し行なった後でも外表面積の大きな減少は確認されなかった。これは ZrO_2 の修飾は主に **SAB-15** の細孔内部で均一に進行していることを支持するデータである。

Table 4. External surface area and Internal surface area calculated by t -plot.

	External surface area/m ² g ⁻¹	Internal surface area/m ² g ⁻¹
SBA-15	7	943
$\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 1st	20	798
$\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 2nd	18	734
$\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 3rd	20	623

3-1-3. TEM～2-3-2.

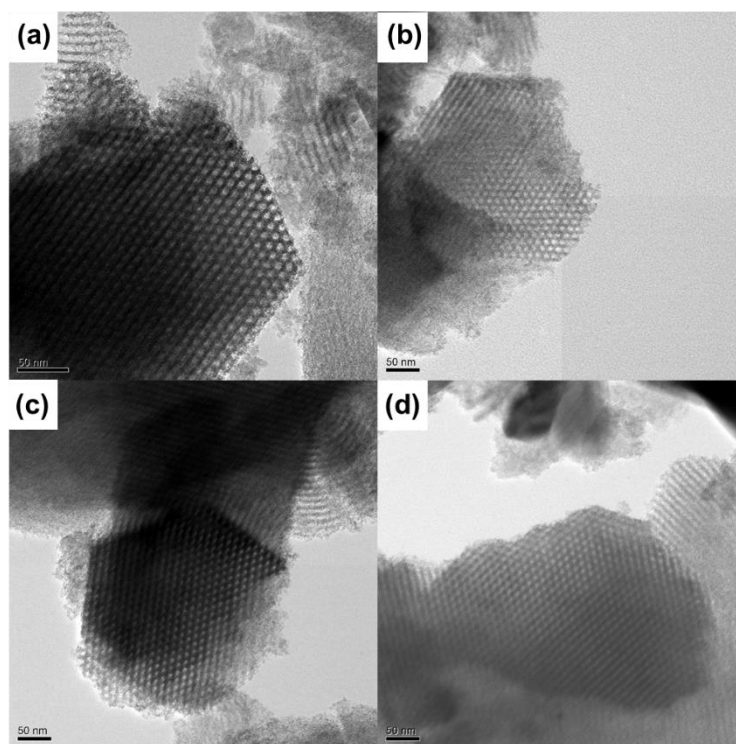


Fig. 6. TEM images (a) SBA-15 modified ZrO_2 1 time. (b) SBA-15 modified ZrO_2 2 time. (c) SBA-15 modified ZrO_2 3 times. (d) Ru/ ZrO_2 /SBA-15; pore diameter=5.4 nm(average vale)

調製した ZrO_2 /SBA-15 の TEM 画像を **Fig. 6.**に示した。(d)の Ru 触媒の調製方法は **2-4-1. 含浸法**(前駆体に $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ を用いている)参照。三回の修飾を行った後でもメソポーラス構造が維持されていることが確認された。これより細孔外端を ZrO_2 が覆うことなく細孔内部まで ZrO_2 によって修飾されていることが示唆された。また(d)において平均細孔径を算出するために 20 個の細孔サイズを測った。その結果平均細孔径は 5.4 nm であった。これは **3-1-2. 窒素吸着測定**の結果とよく一致していた。

3-1-4. ピリジン吸着 IR 測定～2-3-2.

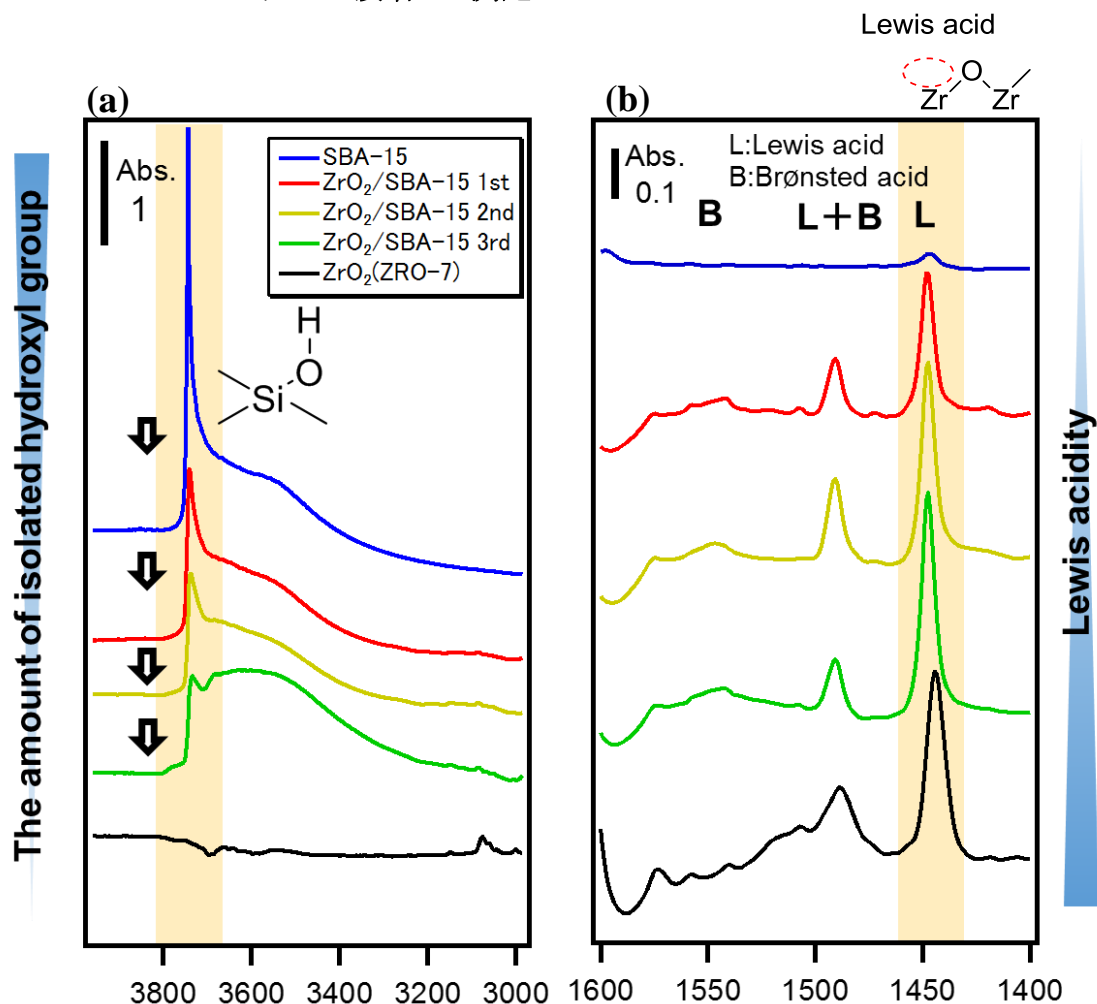


Fig. 7. IR spectra of SBA-15 and ZrO₂/SBA-15 (a) after pretreatment at 200°C for 90 min. (b) after Pyridine adsorbed.

SBA-15 を ZrO₂ で三回修飾し、その反応挙動を FT-IR により調べた(**Fig. 7.**)。ZrO₂ 修飾における SBA-15 表面の孤立シラノール基の挙動の変化を観測した。前処理後の IR を左図に示す。前処理条件は **2-2-7. FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy** 参照。

3750 cm⁻¹ 付近の表面に存在する孤立シラノール由来の吸収ピーク強度が修飾を重ねる度に減少し、3 回目の修飾後にはほとんどの吸収ピークが消失した。これは ZrO₂ による SBA-15 表面の化学吸着によって孤立シラノール基が減少し、3 回の修飾によって表面上はほぼ ZrO₂ によって完全に修飾されたことを示唆している。

またピリジン吸着後の IR スペクトルを右図に示す。Py 吸着後のスペクトルから前処理後のスペクトルを減算している。修飾を行っていない SBA-15 の IR スペクトルからは SBA-15 上にはほぼ酸点が存在していないことが確認された。

ZrO₂を修飾することで SBA-15 を測定したときには観測されなかった 1450 cm⁻¹ に Lewis 酸由来のスペクトルが観測された。また修飾回数を増加させることで ZrO₂ の Lewis 酸由来のスペクトルのピーク強度は増加したが、ZrO₂ の導入量に対しピーク強度の増加幅は少なかった。

3-1-5. ピリジン吸着 IR 測定(ブトキシドの加水分解の反応挙動の解明) ～2-3-2.

調製した担体 $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ が水を加える段階で加水分解が進行しているかを確認するために各過程(図の番号 **1, 2, 3, 4**)での IR 測定を行った(**Fig. 8.**)

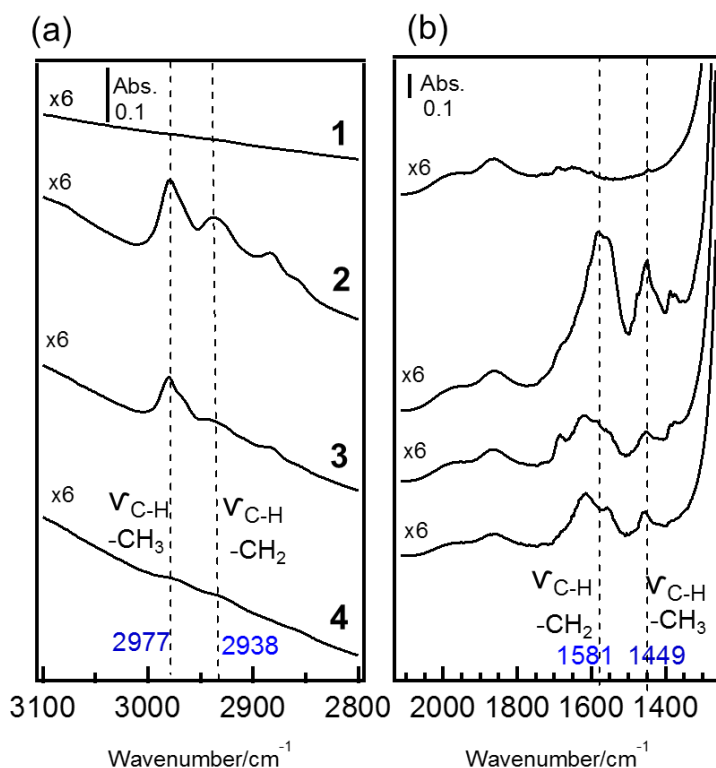


Fig. 8. IR spectra of (1) SBA-15 as made. (2) after Zr butoxide added. (3) after H_2O added. (4) after calcined.

1. 修飾前の SBA-15

2. フラスコに酸化物担体(1.0 g)、2-propanol(30 mL)、必要量の $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加えた(10 wt% as ZrO_2)。攪拌を 80°C で 2 h 行い、減圧ろ過後エタノールで洗浄(50 mL×1 回、30 min)、 80°C オープンで一晩乾燥することで得られる。

3. フラスコに酸化物担体(1.0 g)、2-propanol(30 mL)、必要量の $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加えた(10 wt% as ZrO_2)。攪拌を 80°C で 2 h 行い H_2O を加えた後さらに 4 h 攪拌し、減圧ろ過後エタノールで洗浄(50 mL×1 回、30 min)、 80°C オープンで一晩乾燥することで得られる。

4. フラスコに酸化物担体(1.0 g)、2-propanol(30 mL)、必要量の $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加えた(10 wt% as ZrO_2)。攪拌を 80°C で 2 h 行い H_2O を加えた後さらに 4 h 攪拌し、減圧ろ過後エタノールで洗浄(50 mL×1 回、30 min)、 80°C オープンで一晩乾燥した。さらに焼成(条件: 400°C , 3 h, in Air, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温)を行うことで得られる。

2 の過程で $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を加える事で SBA-15 では観測されなかったピークが観測された。これは SBA-15 上にジルコニウムブトキシドが吸着したことにより出現したピークであると考えられる。2997 cm^{-1} : $-\text{CH}_3$ 由来の C-H 伸縮振動のピーク 2938 cm^{-1} : $-\text{CH}_2$ 由来の C-H 伸縮振動のピーク 1581 cm^{-1} : $-\text{CH}_2$ 由来の C-H 変角振動のピーク 1449 cm^{-1} : $-\text{CH}_3$ 由来の C-H 変角振動のピーク

3 の過程で水を加える事により 2 で出現したピークが小さくなっていることが観測された。これは水を加える事でアルコキシドの加水分解が進行し、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 由来の振動が観測されなくなったためであると考えられる。水を加えても完全にピークが消失しないのは、加水分解されずに残存するアルキル基由来のピークであると考えられる。以下に考えられる修飾メカニズムを示した(Fig. 9)。

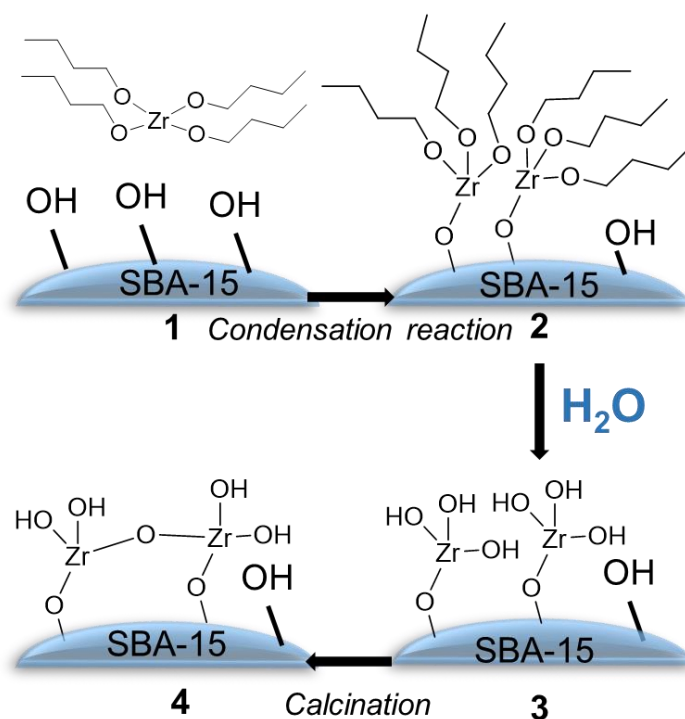


Fig. 9. Possible reaction mechanism of hydrolysis.

3-1-6. XPS 測定 ～2-3-2.

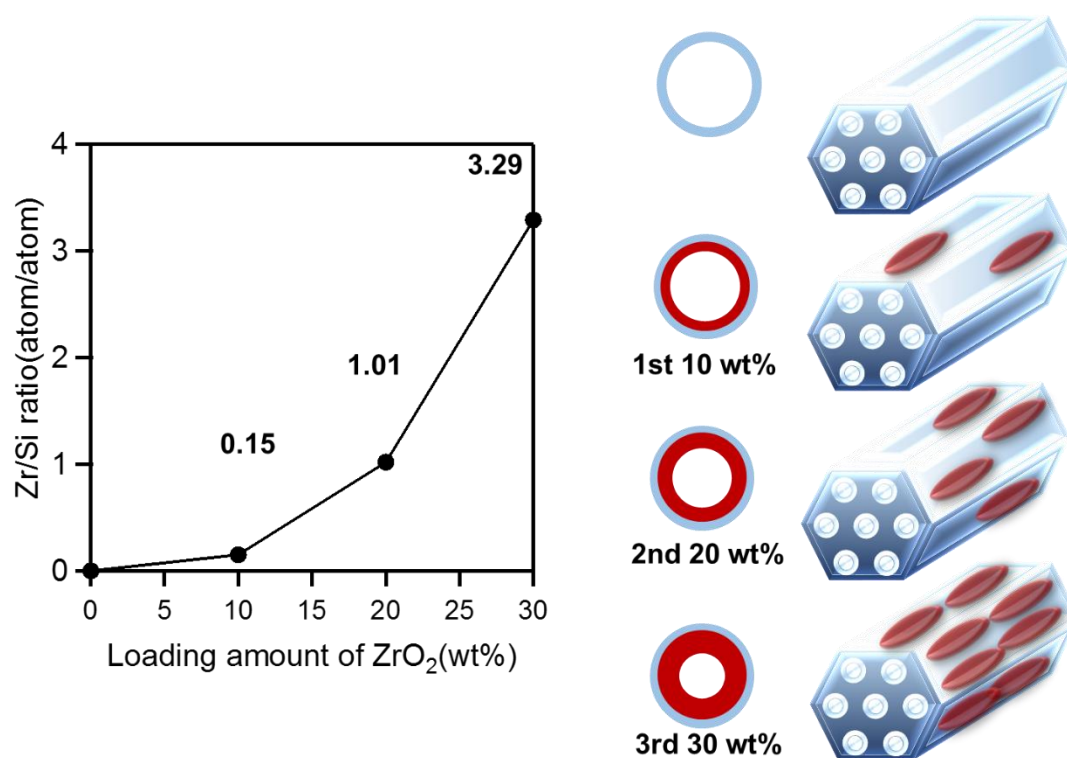


Fig. 10. Surface Zr/Si ratio calculated by XPS.

XPS 測定から Zr/Si 比を算出しそれを縦軸に、ZrO₂ の担持量横軸に取ったグラフを **Fig. 10.** に示した。その結果 Zr/Si 比は一回目の修飾で 0.15 二回目の修飾で 1.01 三回目の修飾で 3.29 となり修飾の回数が増えるにつれて表面の ZrO₂ が増加していることが確認された。Zr/Si 比が 3.29 と大きい値をとった理由は SiO₂ の脱出電子が ZrO₂ の修飾回数の増加で層の厚みが増加することにより観測されづらくなっているためであると考えられる。右側には修飾のモデル図を示した。

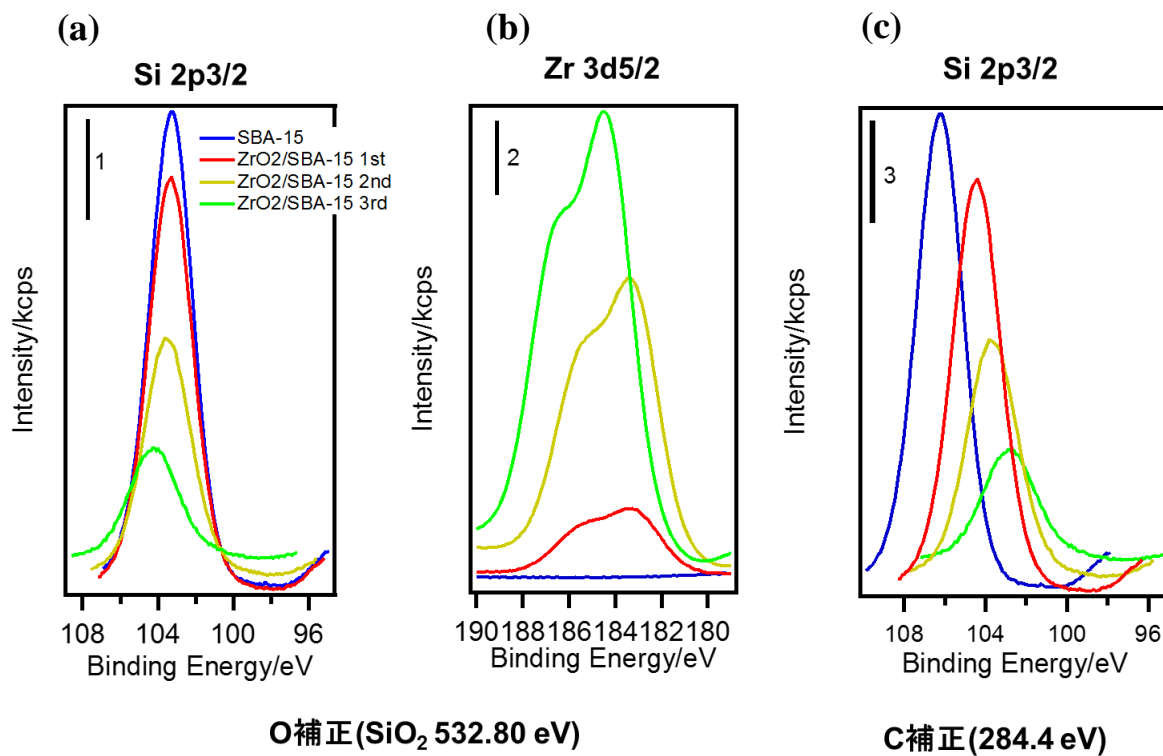


Fig. 11. XP spectra around at (a)Si 2p_{3/2} states (b)Zr 3d_{5/2} of SBA-15 (c)Si 2p_{3/2} states supported Ru catalyst.

Fig. 11.に SBA-15 と ZrO₂/SBA-15 の XPS スペクトルを示した。(a)と(b)は SiO₂ の O 補正を行い^[58]、(c)は C テープの C 補正を行なっている^[59]。C 補正の場合はピークトップの大きな移動が確認されたため O 補正を行うことにした。

二回の修飾を行なった場合、Si、Zr 共にピークトップの大きな移動は確認されなかったため電子の移動は起こっていないと考えられる。しかし三回目の修飾でピークトップの大きな移動が確認された。原因として ZrO₂ から担体への電子移動が生じている可能性が考えられる。

3-1-7. 担体比較 XRD 測定 ～2-3-2. VS 2-3-3.～

ZrO₂/SBA-15 を調製する際に焼成を行った担体(a) (2-3-3. 担体の調製 (ZrO₂/SBA-15 500 °C 焼成))と行っていない担体(b) (2-3-2. 担体の調製 (ZrO₂/SBA-15 焼成なし))に対して Ru 前駆体として[RuCl₂(*p*-cymene)]₂を用いて調製した触媒 Ru/ZrO₂/SBA-15(2-4-1. 含浸法)の XRD パターンを Fig. 12.に示す。

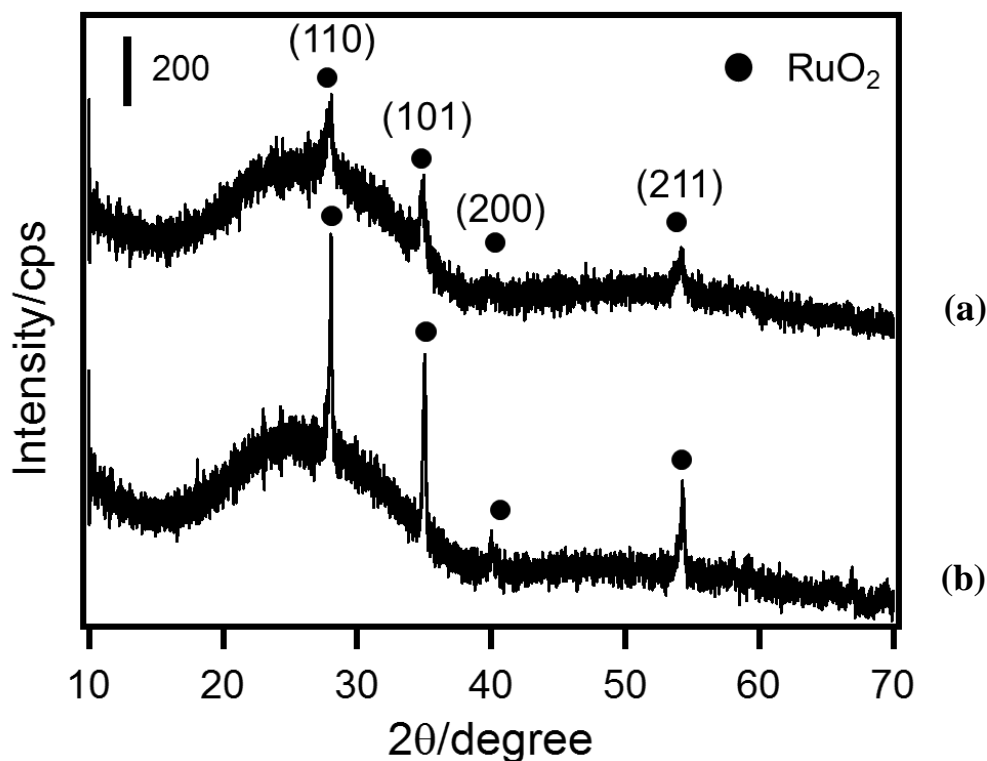


Fig. 12. Wide angle X-Ray powder diffraction patterns of Ru/ZrO₂/SBA-15 support prepared by 2-3-4 and 2-3-5.

いずれの XRD パターンも RuO₂ 由来の回折線が確認された。焼成を行っていない担体の方が鋭いピークが観測されたことから、Ru は焼成を行っていない担体を用いた場合の方が凝集して Ru の結晶を形成していることが示唆された。またシェラー式を用いて RuO₂ の(110)面から算出した結晶子径は(a)12.8 nm (b)32.2 nm と焼成を行なって調製した担体を用いた場合の方が小さい値となった。

3-1-8. UV-Vis ～2-3-2.

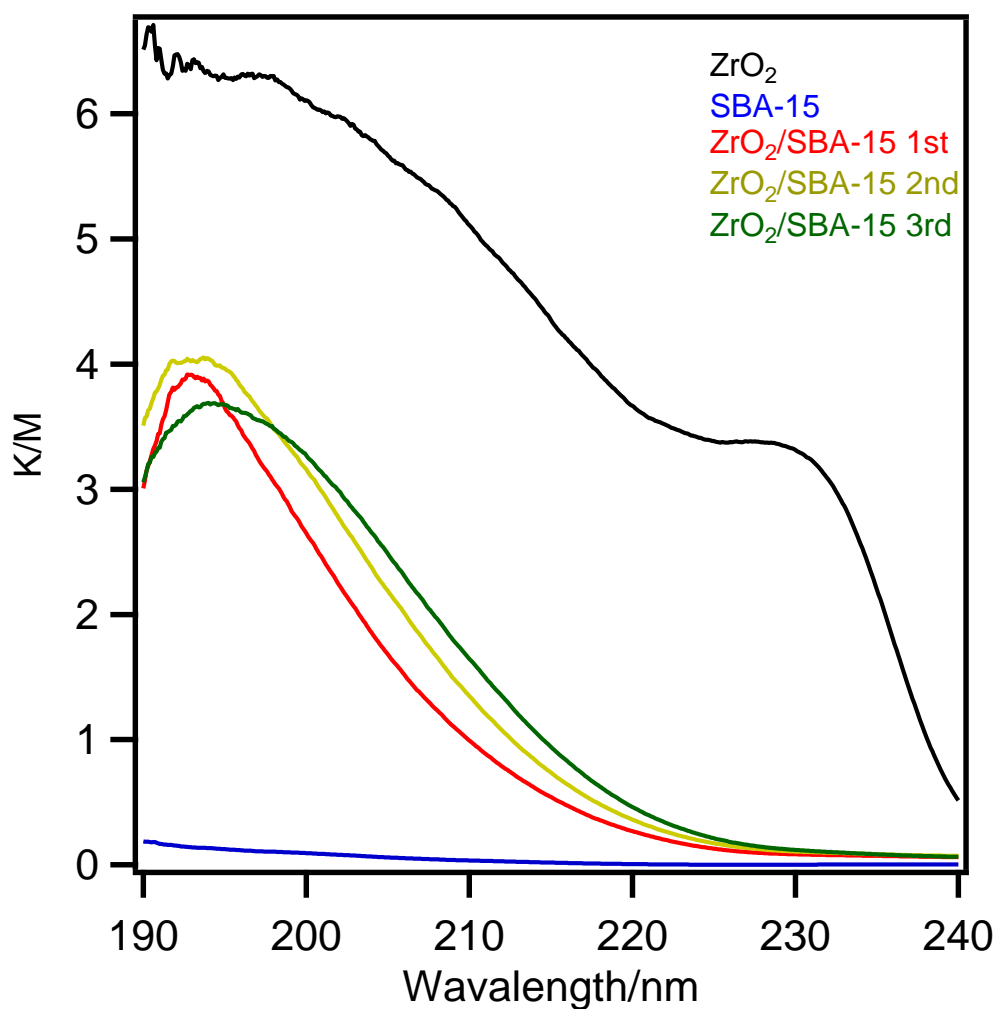


Fig. 13. UV-vis spectra of SBA-15 modified different loading amount of ZrO₂.

ZrO₂(ZRO-7)、SBA-15、ZrO₂/SBA-15 の UV-Vis スペクトルを **Fig. 13.**に示した。ZrO₂/SBA-15 のスペクトルからは 190-200 nm^[60]付近にブロードな吸収が確認された。このピークは SBA-15 からは確認されず、O²⁻から高分散した Zr⁴⁺への電荷移動遷移^[61]に起因するものであると考えられる。

3-2. 結晶化温度の検討

3-2-1. XRD 測定

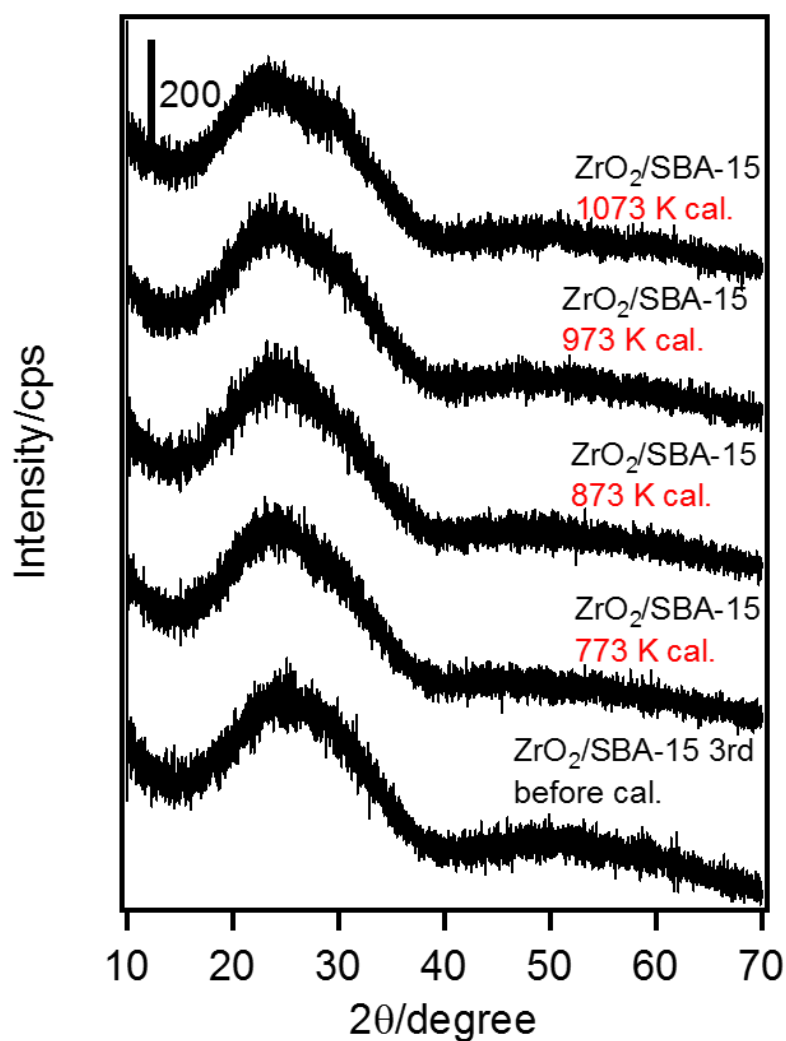


Fig. 14. Wide angle X-Ray powder diffraction patterns of Ru/ZrO₂/SBA-15 prepared by 2-3-4.

フラスコに酸化物担体(1.0 g)、2-propanol(30 mL)、必要量の Zr(OC₄H₉)₄ を加えた(10 wt% as ZrO₂)。最終的に沈殿物は 80℃で 2 h 攪拌し H₂O を加えた後さらに 4 h 攪拌し、減圧ろ過後エタノールで洗浄(50 mL×1 回、30 min)、80℃オーブンで一晩乾燥することで得られる。この操作を三回繰り返し行い ZrO₂/SBA-15 担体とした。結晶化温度を検討するために上記法で調製した担体を 773 K、873 K、973 K、1073 K で焼成した。XRD パターンを **Fig. 14.**に示した。一番下には焼成を行う前の ZrO₂/SBA-15 のスペクトルを示している。結晶化した ZrO₂ 由来の回折線は確認されなかった。SBA-15 上の ZrO₂ はアモルファス状で存在している

と考えられる。また焼成を行った後の XRD パターンからも結晶化した ZrO_2 由来の回折線は確認されなかった。これより $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ は高温焼成によって構造が壊れることなくメソポーラス構造を維持することが可能であり、さらに本調製方法を用いることで高温でもアモルファスな状態を保つことが可能な担体を調製することが可能であることが確認された。

3-2-2. 低角度 XRD 測定

調製した $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ の低角度 XRD パターンを **Fig. 15.**に示す。

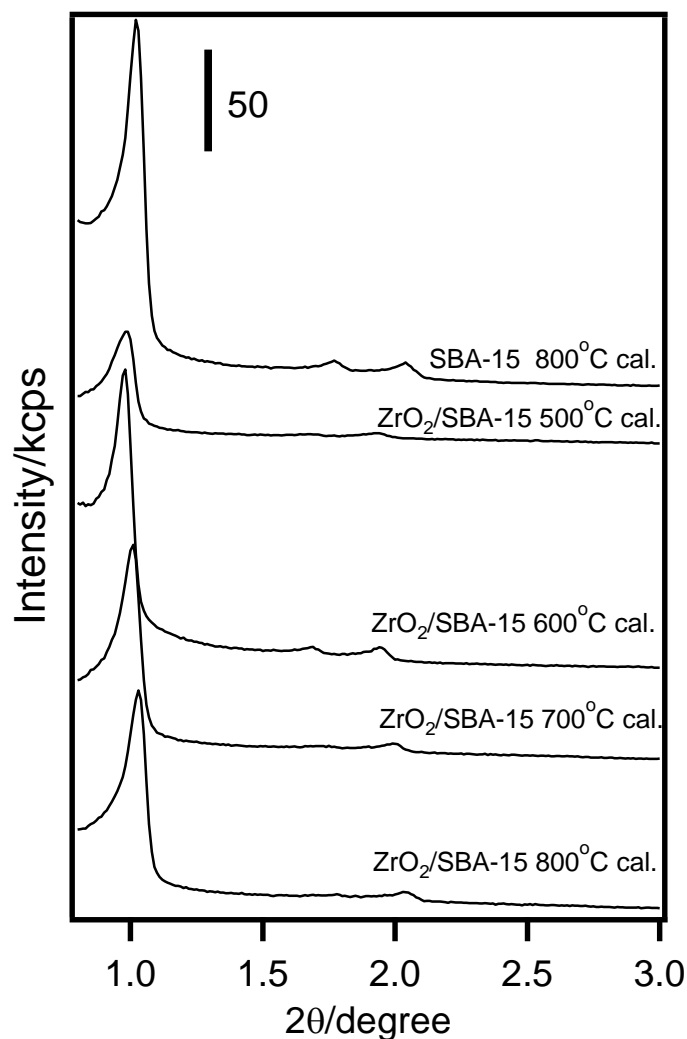


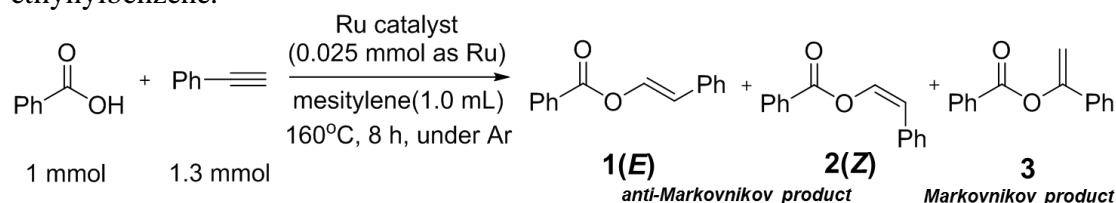
Fig. 15. Low angle X-Ray powder diffraction patterns of $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ support prepared by 2-3-4.

上から順に SBA-15、**2-3-2. 担体の調製**($\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 焼成なし)で調製した $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ を 500°C、600°C、700°C、800°Cで焼成した $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ のスペクトルを示している。いずれのスペクトルからも SBA-15 のメソ孔由来である(100)、(110)、(200)面のピークが 0.9°、1.7°、1.9° に確認された。SBA-15 を 800°Cで焼成した際も同様にメソ孔の存在が確認された。高温焼成でも構造が崩れていないことが示唆された。 ZrO_2 を修飾したことによる耐熱温度の検討を行う際には SBA-15 の規則的構造が崩れる温度まで焼成温度を上昇させる必要がある。

3-3. 触媒活性の検討

3-3-1. Ru 触媒の担体としての応用; カルボン酸と末端アルキンの反応

Table 5. Activity of ruthenium catalysts for the addition of benzoic acid to ethynylbenzene.



Entry	Catalyst	Yield 1+2+3(%)	
		1+2+3	1/2/3
1	Ru/SBA-15	0	-
2	Ru/CeO ₂	63	70/24/6
3	Ru/ZrO ₂	88	60/35/5
4	Ru/ZrO ₂ /SBA-15 ^[a]	6	24/7/69
5	Ru/ZrO ₂ /SBA-15	33	60/21/19
6	2dppb-Ru/CeO ₂	85	4/96/0
7	2dppb-Ru/ZrO ₂	64	4/84/12
8	2dppb-Ru/ZrO ₂ /SBA-15	61	2/86/12
9	2P(ⁿ Oct) ₃ -Ru/CeO ₂	61	11/63/26
10	2P(ⁿ Oct) ₃ -Ru/ZrO ₂	50	7/62/31
11	2P(ⁿ Oct) ₃ -Ru/ZrO ₂ /SBA-15	59	5/23/72

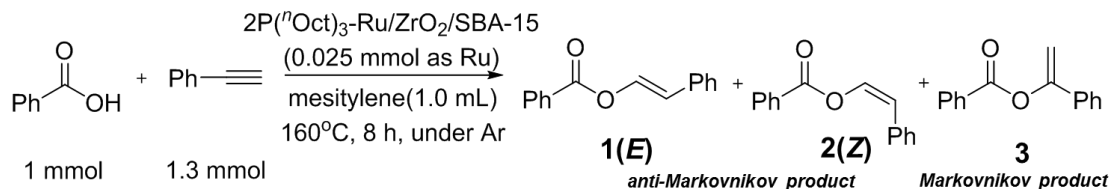
[a] Calcined at 500°C in the preparation process of modified Zirconia

上図に種々の Ru 触媒を用いて安息香酸とエチニルベンゼンのカップリング反応^[45]を検討した結果を示す(**Table 5.**)。反応条件は式中に記載している。左の縦軸に化合物 **1+2+3** の合計収率を、右の縦軸に **1** と **2** と **3** の選択性をとっている。Ru/SBA-15 を用いて反応を検討したところ反応は全く進行しなかった。これより反応の活性種はルテニウムオキシソ(Ru=O)種でありその存在は必要不可欠であることが確認された。Ru/CeO₂ や Ru/ZrO₂ を用いて反応を検討した結果、anti-Marcovnikov 型の生成物が主生成物として得られた。一方で Ru/ZrO₂/SBA-15 を用いて反応を検討した結果 Marcovnikov 型の生成物が主生成物として得られた。また ZrO₂/SBA-15 を調製する際に 500°C で焼成した担体を持いた場合よりも焼成を行わずに調製した担体を用いた場合の方が **1+2+3** の合計収率は高い値となったため以後焼成を行わずに調製した ZrO₂/SBA-15 を担体として用いた。活性向上のために dppb を修飾した触媒を用いた結果いずれの触媒も修飾以前よりも

高い活性を示し、さらに選択性の変化も確認され Markovnikov 型の Z 体が主生成物として得られた。2dppb-Ru/ZrO₂/SBA-15 を用いた場合、Ru/CeO₂ や Ru/ZrO₂ を用いた場合と同様の高い収率で生成物が得られた。次に配位子として P(ⁿOct)₃ を選択して反応を検討した。その結果、2P(ⁿOct)₃- Ru/ZrO₂/SBA-15 を用いて反応を検討した場合、化合物 **1+2+3** の合計収率は 59% まで向上し、**1:2:3**=5%:23%:72% と Markovnikov 型の化合物が高い選択性で得られた。

3-3-2. 再現性の確認

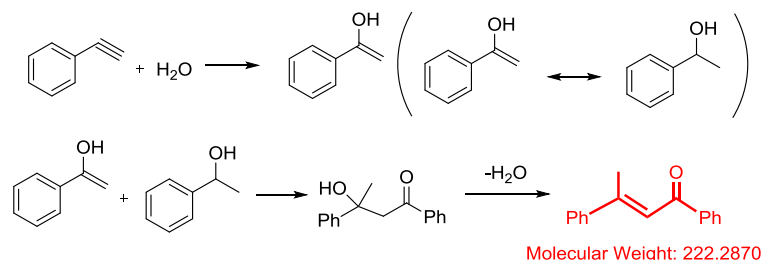
Table 6. Reproducibility of ruthenium catalysts for the addition of benzoic acid to ethynylbenzene.



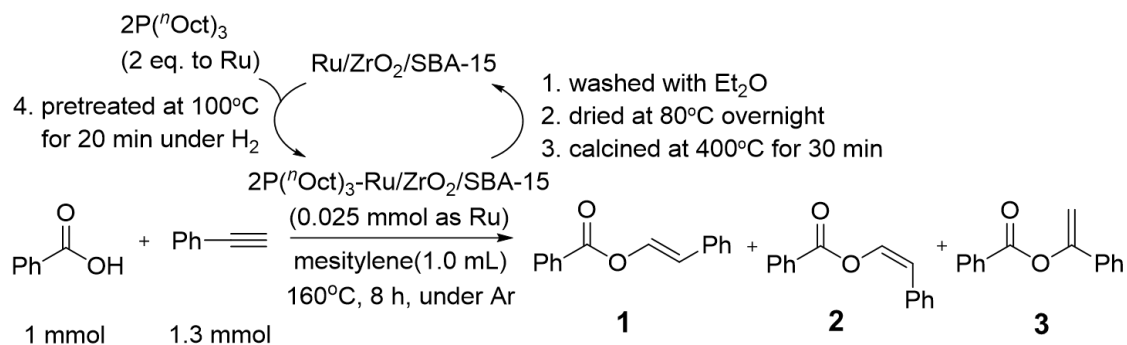
Entry	Yield 1+2+3(%)	
	1+2+3	1/2/3
1	59	5/23/72
2	17	10/26/64
3	24	14/17/69
4	12	3/40/57

3-3-1. Ru 触媒の担体としての応用の項で検討した $2\text{P}^{(n)\text{Oct}}_3\text{-Ru/ZrO}_2\text{/SBA-15}$ について再現性の検討を行った (Table 6.)。条件は同様、左の縦軸に化合物 **1+2+3 の合計収率を、右の縦軸に **1** と **2** と **3** の選択性をとっている。その結果、三回とも **1+2+3** の合計収率は低い値に留まった。原因として、加えている $\text{P}^{(n)\text{Oct}}_3$ と $\text{Ru/ZrO}_2\text{/SBA-15}$ の混合が均一にできておらず Ru に配位していないことが原因であると考えられる。また上記以外にも複数回再現性検討の実験を行ったが、目的生成物(**1+2+3**)と副生成物のピークが重なり定量出来なかった。副生成物として以下の反応によって生成する化合物が考えられる (Scheme 3.)。**

Scheme 3. Considerable mechanism of by-product formation.



3-3-3. 再利用性の検討



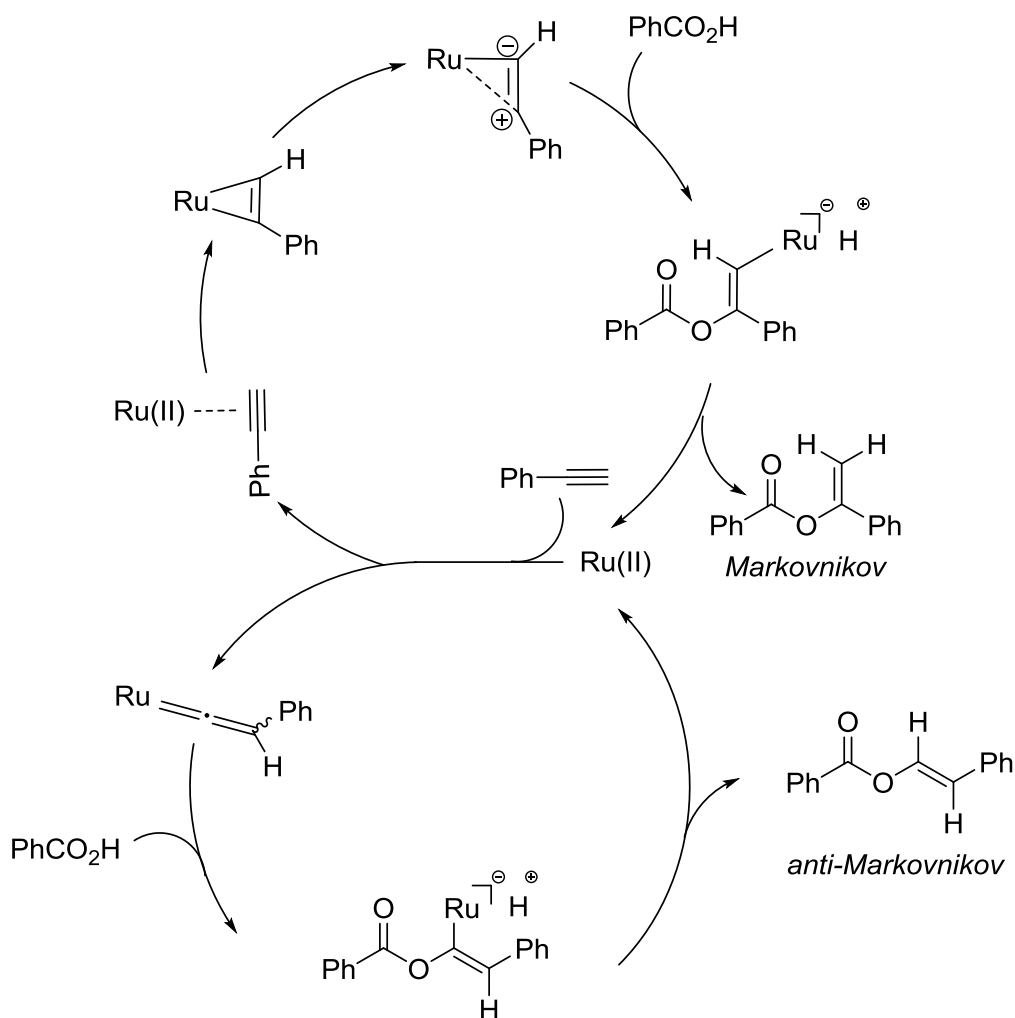
1 st run : 59% (1 : 2 : 3 = 5 : 23 : **72**), 125 mg as Ru/ZrO₂/SBA-15
 2 nd run : 15% (1 : 2 : 3 = 19 : 21 : **60**), 122 mg as Ru/ZrO₂/SBA-15
 3rd run : 5% (1 : 2 : 3 = 1 : 12 : **87**), 100 mg as Ru/ZrO₂/SBA-15

Scheme 4. Recycling of Ru/ZrO₂/SBA-15 catalyst.

触媒の再利用実験について検討を行った結果を示す(**Scheme 4.**)。これまでの検討で一番高い活性を示した触媒について検討した。再利用を二回繰り返しおこなったところ活性は大きく低下した。これは再現性が取れていないことが原因であると考えられる。しかし、Markovnikov 型の化合物を高選択的に得られた。

3-4. 反応機構の解明

3-4-1. XPS 測定



Scheme 5. Possible reaction route to Markovnikov product.

Ru/ZrO₂/SBA-15 を用いて安息香酸とエチニルベンゼンのカップリング反応を検討した際に、Ru/ZrO₂や Ru/CeO₂を用いた場合とは異なり、Markovnikov 型の化合物を選択的に合成することが明らかになった。**Scheme 5.**に本反応の考えられる反応機構を示した。ひとつ目はマルコフニコフ型の化合物が生成する A のルートであり、アルキンが Ru 種に配位し、カルボキシレート求核剤がイータアルキンに付加する。二つ目はアンチマルコフニコフ型の化合物が生成する B のルートでありルテニウムビニリデン種を中間体として経由するルートである。選択性の違いはアルキンの電子状態が異なることによる Ru への配位方向が変化することに起因する。選択性を制御する要因は以下の二つが考えられる。①Ru からの ZrO₂/SBA-15 界面への電子移動②メソポーラス構造由来の基質選択性。

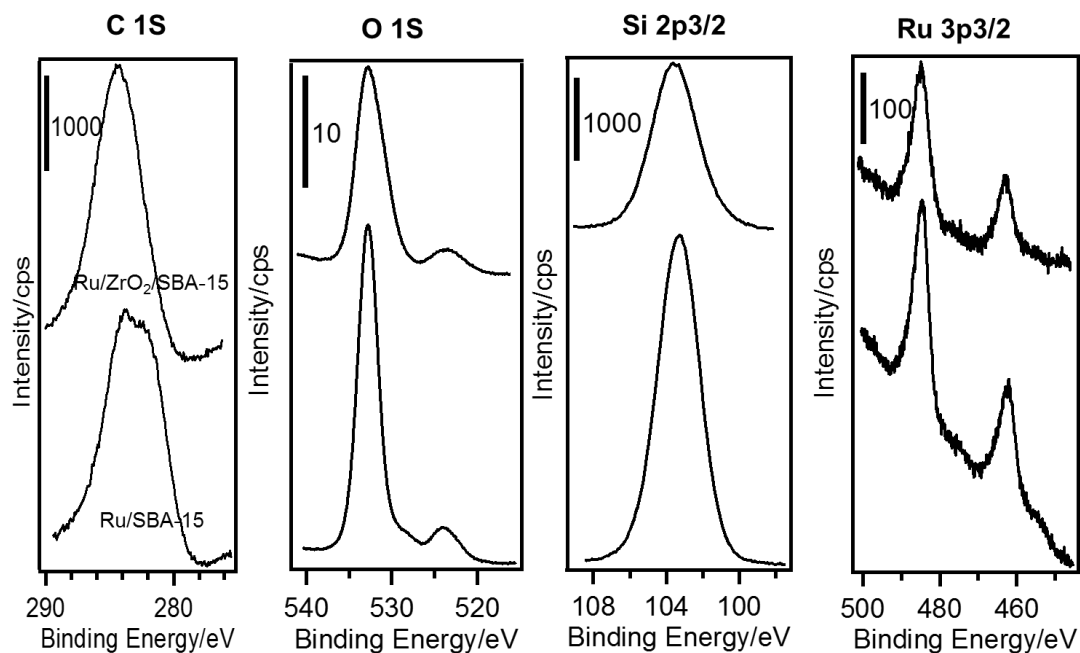


Fig. 16. XPS spectra around at Ru 3p states of SBA-15 supported Ru catalyst.

そこで今回は①Ru からの $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 界面への電子移動を確認するために XPS 測定により Ru の電子状態を確認した。**Fig. 16.**に Ru/SBA-15 と Ru/ $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ の XPS スペクトルを示した。 SiO_2 の O 補正を行った^[58]。

左からそれぞれ C 1s 軌道、O 1s 軌道、Si 2p_{3/2} 軌道、Ru 3p_{3/2} 軌道を示している。Zr 3d_{5/2} 軌道は測定していない。各グラフとも上線が Ru/ $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 、下線が Ru/SBA-15 を示している。Ru 3p_{3/2} 軌道を見るとピークトップの移動は確認されないことから $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 界面が存在することによる電子移動は起こっていないことが示唆された。もしも Ru から $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 界面への電子移動が起こっている場合にはピークトップが左にシフトすることが考えられる。そのため Markovnikov 型の化合物を選択的に合成することの原因として②空間的自由度の低いメソ細孔内に活性な Ru 種が存在することで基質であるアルキンの配位形態が変化したことに起因するものと考えられる。

3-4-2. 反応機構

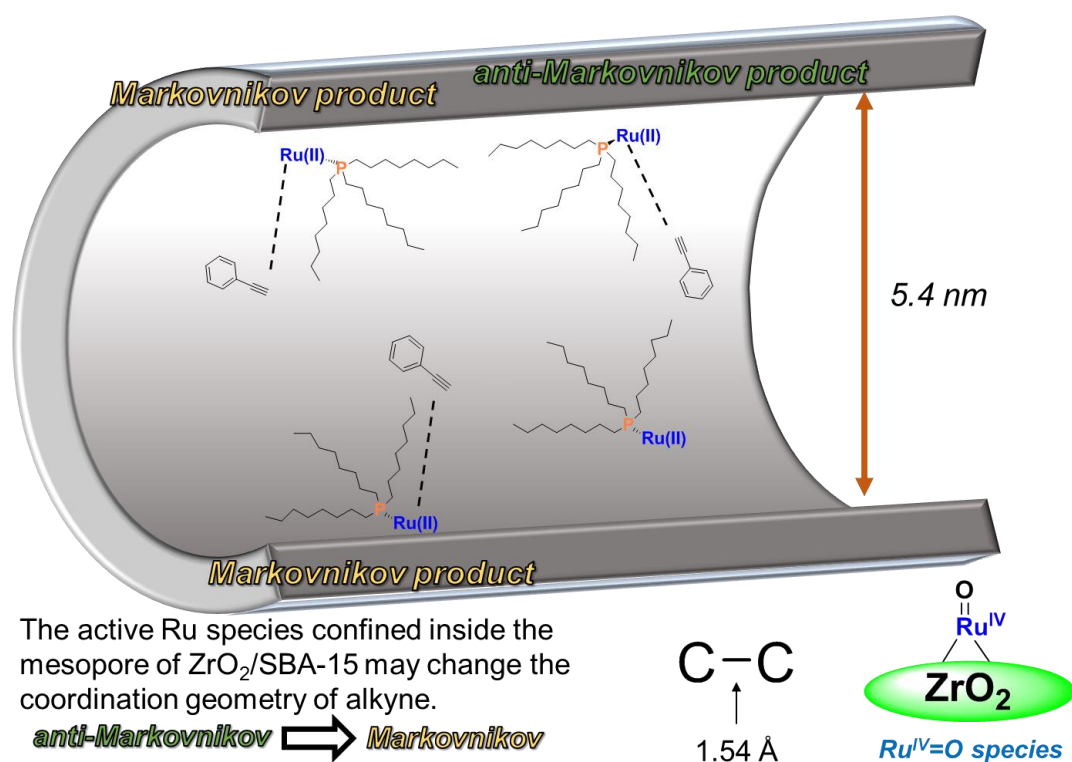


Fig. 17. Possible mechanism of selectivity change.

以上のことに基づき本反応の考えられる反応メカニズムを示す(**Fig. 17.**)。細孔のサイズは窒素吸着測定より 5.4 nm、炭素炭素単結合は 1.54 Åであることを考慮するとこのように示すことが出来る(P から C 末端まで約 1.7 Å)。反応性の違いは活性な Ru 種にトリオクチルホスフィンが配位することによるものであると考えられる。そのため空間的自由度の低い細孔内に活性な Ru 種が存在することでトリオクチルホスフィンが配位しやすくなり、アルキンの配位形態が変化し反応の選択性に差が生じたと考えられる。

4. 結論

$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ の加水分解反応によって SBA-15 上を薄層 ZrO_2 で複数回修飾した。本調製法で調製した担体は、3 回の修飾を繰り返した後でも規則正しい構造が維持されており、表面上がほぼ ZrO_2 によって修飾されたことが各種解析より確認された。目的とした ZrO_2 の高比表面積化に成功したと考えたため触媒としての応用を目的に Ru 触媒を調製し安息香酸とエチニルベンゼンのカップリング反応に対して検討を行った。結果、Ru/CeO₂ あるいは Ru/ZrO₂ を用いた際に anti-Markovnikov 型の生成物が主生成物として得られるのに対し、リン配位子である $\text{P}^n(\text{Oct})_3$ を修飾した Ru/ZrO₂/SBA-15 を反応に用いた場合、Markovnikov 型の生成物が 72% という高い選択性で主生成物として得られた。これは空間的自由度の低いメソ細孔内に活性な Ru 種が存在することで基質であるアルキンの配位形態が変化したことで選択性に違いが生じたと考えられる。以上を結論とする。

5. 参考文献

- [1] J. Jarupatrakorn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8380–8388
- [2] 柴崎 裕二、野村淳子、有機合成化学協会誌、Vol. 66 No. 12 2008
- [3] Q. Yuan, L. L. Li, S. L. Lu, H. H. Duan, Z. X. Li, Y. X. Zhu, C. H. Yan, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 4117–4124
- [4] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988
- [5] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–320.
- [6] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426–430.
- [7] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3126–3136.
- [8] T. Sun, J. Y. Ying, *Nature* **1997**, *389*, 704–706.
- [9] D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 209–214.
- [10] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 874–881.
- [11] J. S. Reddy, A. Sayari, *Catal. Lett.* **1996**, *38*, 219–223.
- [12] M. S. Wong, D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nanostruct. Mater.* **1997**, *9*, 165–168.
- [13] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014–2017.
- [14] P. Liu, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1997**, 577–578.
- [15] D. M. Antonelli, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 488–492.
- [16] D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 315–319.
- [17] Y. Wang, X. Tang, L. Lin, W. Huang, Y. R. Hachon, A. Gedanken, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1183–1186.
- [18] Y. Takahara, J. N. Kondo, T. Takata, D. Lu, K. Domen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1200–1206.
- [19] Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science* **1997**, *276*, 926–929.
- [20] 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. Shepard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [21] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191
- [22] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138–1143;

- [23] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387–1388.
- [24] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321–323.
- [25] C.Y. Chen, S. L. Burkette, H.X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27–34.
- [26] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 523–529.
- [27] P. Behrens, *Angew. Chem.* 1996, 108, 561 ± 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515–518.
- [28] H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1997**, 386, 692–695.
- [29] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, 377, 320–323.
- [30] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, 368, 317.
- [31] S. Mu, D. Li, B. Hou, L. Jia, J. Chen, Y. Sun, *Energy Fuels*, **2010**, 24, 3715–3718
- [32] S. Chen, L. Jang, S. Cheng, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4174–4180
- [33] J. N. Kondo, A. Iguchi, M. Tanaka, H. Imai, T. Yoshiko, T. Tatsumi, *Catalysis Today*, **2012**, 192, 197–202
- [34] L. Wang, R. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 21264–21272
- [35] F. A. Pasha, K. W. Huang, L. Emsley, J. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17943–17951
- [36] C. T. Kreage, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710–712
- [37] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 8, 680
- [38] A. Sayari, M. Jaroniec, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2002**, 141, 395–402
- [39] R. Yamaguchi, *Sekiyu Gakkaishi*, **1993**, 36, 250267
- [40] K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catalysis Today*, **1994**, 20, 185–198
- [41] D. R. Jones, S. Iqbal, S. Ishikawa, C. Reece, L. M. Thomas, P. J. Miedziak, D. J. Morgan, J. K. Edwards, J. K. Bartley, D. J. Willocka, G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 6022
- [42] X. F. Dong, J. Fan, X. Y. Shi, K. Y. Liu, P. M. Wang, J. F. Wei, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 779, 55–61
- [43] M. Hu, J. H. Fan, Y. Liu, X. H. Ouyang, R. J. Song, J. He. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 1–5
- [44] H. Miura, K. Tsutsui, K. Wada, and T. Shishido, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1654–1657
- [45] H. Miura, S. Shimura, S. Hosokawa, S. Yamazoe, K. Wada, M. Inoue, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2837–2843
- [46] H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Sai, T. Kondo, M. Inoue, *Chem. Commun.*

2009, 4112–4114

- [47] H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *Chem Cat Chem* **2010**, 2, 1223–1225
- [48] M. Nishiumi, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3045–3052
- [49] H. Miura, K. Takeuchi, T. Shishido, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 278.
- [50] Y. Kuwahara, W. Kaburagi, T. Fujitani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87, 1252–1254
- [51] T. Okuhara, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3641–3666
- [52] Z. Chen, Z. M. Cui, F. Niu, L. Jiang, W. G. Song, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6524–6526
- [53] Z. Chen, Z. M. Cui, P. Li, C. Y. Cao, Y. L. Hong, Z. Y. Wu, W. G. song, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 14986–14991
- [54] M. Nishiumi, H. Miura, K. Wada, S. Hosokowa, M. Inoue, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1753–1759
- [55] Y. Li, N. Sun, L. Li, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, W. Huang, *Materials*, **2013**, 6, 981–999
- [56] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, J. Li, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 39, 381–392
- [57] D. Tian, C. Zeng, H. Wang, H. Luo, X. Cheng, C. Xiang, Y. Wei, K. Li, X. Zhu, *Journal of alloys and Compounds*, **2016**, 671, 209
- [58] M. T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 2132
- [59] C. J. Powell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2012**, 185, 1
- [60] C. K. Krishnan, T. Hayashi, M. Ogura, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2131.
- [61] X. Y. Liu, L. B. Sun, F. Lu, T. T. Li, X. Q. Liu. L. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 1623–1631

以上