

平成26年度 トピックス

微細構造解析プラットフォームにおける利用成果

³¹P MAS NMRを用いた層状金属酸化物の固体酸性の評価

(A-14-AT-0038)

東京大学大学院工学系研究科

高垣 敦

【目的】

層状ニオブモリブデン酸化物HNbMoO₆は、水を溶媒とした反応でも優れた活性を示す固体酸触媒である。HNbMoO₆触媒は、バイオマス由来資源のソルビトールの水中脱水反応において、高い転化率および目的生成物1,4-ソルビタンへの選択率を示す。本研究では、アルキル鎖長の異なる種々のシリル化剤を用いて、HNbMoO₆表面を修飾し、その酸触媒活性およびトリメチルホスフィンを探るプローブとした固体リンNMR(³¹P MAS NMR)による固体酸性の評価を行った。

【成果】

アルキル鎖長の異なるジメチルアルキルクロロシラン(C1, C8, C18) (図1)を用いて、シリル化を行った。XPSにより表面近傍のSi/Nb比はおおよそ0.1であった。XRDにより、いずれの試料においてもシリル化前後において層間距離の変化は見られなかった。シリル化がほぼNbMo酸化物表面にて進行していることがわかった。図2に各シリル化剤にて修飾した層状HNbMoO₆の³¹P MAS NMRスペクトルを示す。アルキル鎖長が長いC8およびC18では、結晶性トリメチルホスフィンオキシド(TMPO)に起因するシャープなシグナル(42 ppm)のみが観測された。一方、C1では、酸点に吸着したTMPOによるピークが見られた。強酸点によるピークは86 ppmに観測され、これはシリル化前の層状HNbMoO₆のときと同様であった。このように、シリル化の条件によって、TMPOとの反応性に大きな違いが見られた。これらの試料を用いて、ソルビトール(糖アルコール)の選択脱水反応を行った。ソルビトール転化率の序列は、C1 > C8 > C18となった(図3)。いずれの場合もソルビトールは層間にインターカレートできるが、表面修飾によりそれらの反応性が制御できることが示唆された。

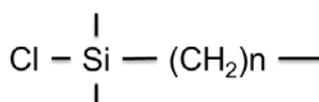


図1. ジメチルアルキルクロロシラン (n = 0 (C1), 7 (C8), 17 (C18))

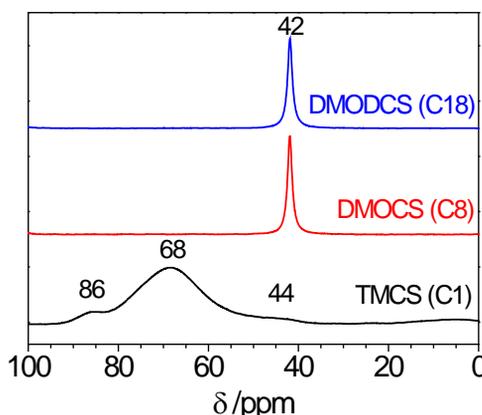


図2. シリル化したHNbMoO₆に吸着したTMPOの³¹P MAS NMRスペクトル

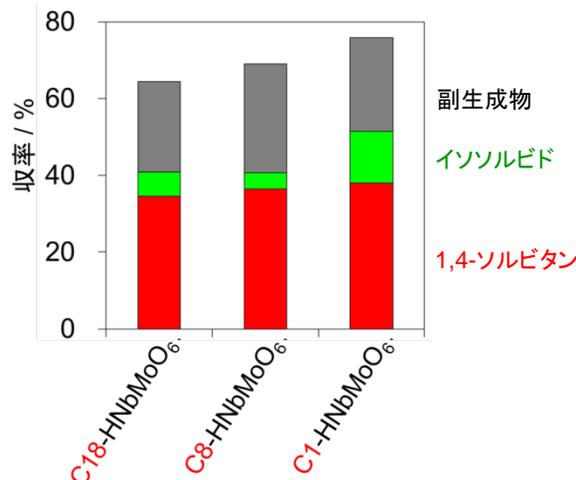


図3. シリル化HNbMoO₆を用いた水中ソルビトール脱水反応 (ソルビトール0.27 mmol, 触媒 50 mg, 水 3 mL, 160 °C, 18 h)