HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Hf-Betaゼオライトの迅速合成および移動水素化反応に対する触媒作用の定量的理解
Author(s)	中村，太一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15133号
Issue Date	2022-09-26
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15133
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/91167
Type	doctoral thesis
File Information	Nakamura_Taichi.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Hf-Beta ゼオライトの迅速合成および移動水素化反応に対する触媒作用の定量的理解

(A rapid synthesis of Hf-Beta zeolite and understanding its catalytic function for transfer hydrogenation)

北海道大学大学院環境科学院

中村太一

目次

第 1 章　序論 1

1.1 ゼオライト 2

1.2 メタロケイ酸塩ゼオライト 5

1.3 メタロケイ酸塩ゼオライトの合成法 6

1.4 メタロケイ酸塩ゼオライトの活性点とそのキャラクタリゼーション 8

1.5 メタロケイ酸塩ゼオライトの触媒特性 11

1.6 Hf 含有ゼオライト Beta 12

1.7 本研究の目的と論文の構成 14

1.8 参考文献 16

第 2 章　含水量を調整した前駆体ゲルを用いた Hf-Beta ゼオライトの迅速合成とその Lewis 酸触媒特性 29

2.1 緒言 30

2.2 実験 33

2.2.1 *BEA 型ゼオライト種結晶の調製 33

2.2.2 含水量の異なる前駆体ゲルを用いた Hf-Beta の合成 33

2.2.3 フッ化物法による Hf-，Sn-，Zr-Beta の直接合成 34

2.2.4 キャラクタリゼーション 36

2.2.5 触媒反応 38

2.3 結果と考察 40

2.3.1 前駆体ゲルの含水量が Hf-Beta の結晶性・Hf 導入・触媒活性に及ぼす影響 40

2.3.2 H_2O/SiO_2 = 1.4 および 6.4 の前駆体ゲルを用いた Hf-Beta の結晶化過程 42

2.3.3 種結晶添加による Hf-Beta の迅速合成 52

2.3.4 さまざまなカルボニル化合物の MPV 還元に対する Hf-Beta の触媒性能 58

2.4 結論 62

2.5 参考文献 63

第 3 章　Hf-Beta に形成される Hf 種の同定と定量 71

3.1 緒言 72

3.2 実験 75

3.2.1 Hf-Beta と HfO_2/Si-Beta の合成 75

3.2.2 CD_3CN 吸着 IR-TPD 法による Hf-HF-104 と HfO_2/Si-Beta の Hf 種の定量分析 75

3.2.3 水和された Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定 78

3.3 結果と考察 79

3.3.1 Hf-HF-104 と HfO_2/Si-Beta の構造と組成 79

3.3.2 CD_3CN 吸着 IR-TPD 法による Hf-HF-104 と HfO_2/Si-Beta の酸性質評価およびモル吸光係数の算出 81

3.3.3 水和させた Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定 95

3.3.4 CD_3CN 吸着 IR による Hf 種の定量 105

3.4 結論 108

3.5 参考文献 109

第 4 章　合成条件が Hf-Beta の Hf 種および触媒特性に与える効果の定量的評価 117

4.1 緒言 118

4.2 実験 119

4.2.1 Hf-Beta の合成 119

4.2.2 CD_3CN 吸着 IR-TPD 法による Hf-Beta の酸性質評価 120

4.2.3 触媒反応 121

4.3 結果と考察 122

4.3.1 前駆体ゲルの含水量が Hf-Beta に形成される Hf 種に及ぼす影響 122

4.3.2 仕込み Hf 量が Hf-Beta に形成される Hf 種に及ぼす影響 133

4.4 結論 141

4.5 参考文献 143

第 5 章　総括 146

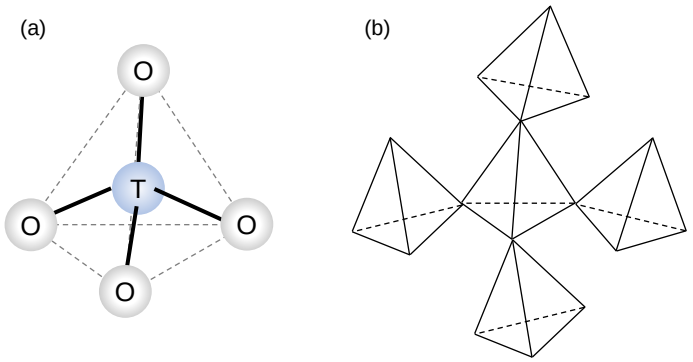
謝辞 150

第 1 章

序論

1.1 ゼオライト

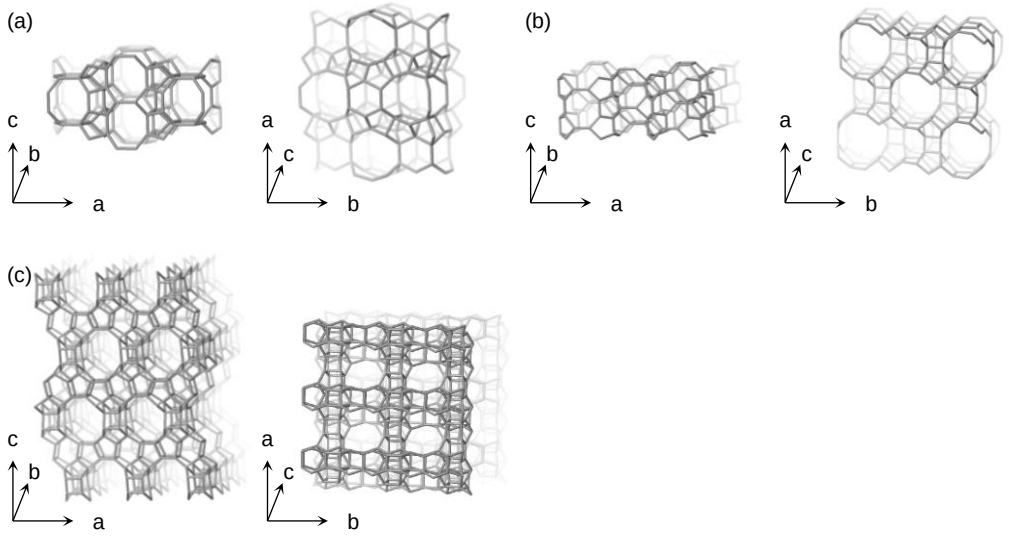
ゼオライトは，結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称で，構造の基本単位は四面体構造をもつ[SiO_4]および[AlO_4] (あわせて TO_4 と表記する)である (Scheme 1-1a). 1 つの TO_4 単位が，4 つの頂点酸素をそれぞれ隣の 4 つの TO_4 単位と共有することにより，3 次元的に連結し結晶を構築する (Scheme 1-1b). ゼオライトの最大の特徴は規則的なミクロ細孔を結晶構造内に有していることである. ミクロ細孔の開口径はゼオライトの種類によって異なり，0.4 - 0.8 nm 程度である．ゼオライトは，開口径より小さな分子はその細孔内に進入しえるが大きな分子は細孔内には進入できない，という分子ふるい作用をもつ．[1]



Scheme 1-1. (a) TO_4 tetrahedra and (b) connection of TO_4 tetrahedra sharing vertex.

ゼオライトは構造および組成が多様であるため，様々な観点から異なる分類が可能である．国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association, IZA)は，構造が明ら

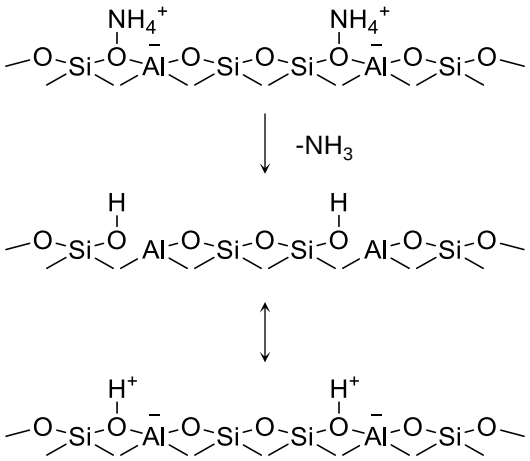
かにされたゼオライトの構造を，アルファベット 3 文字を用いた構造コードで表記している．例えば，酸素 10 員環，8 員環が交差した 2 次元細孔を形成するフェリエライトは FER，酸素 12 員環，8 員環が交差した 2 次元細孔を形成するモルデナイトは MOR と表記される (Schemes 1-2a,b)．ベータ (Beta)ゼオライトは構造コード*BEA で表される (Scheme 1-2c)．c 軸方向に正方形に近い断面を有する酸素 12 員環 (0.55×0.55 nm)のらせん細孔と，a 軸および b 軸方向に直線的な酸素 12 員環 (0.76×0.64 nm)が交差して 3 次元細孔を形成し，その細孔の交差点は大きな空間となる．そのため，かさ高い置換基を有する芳香族化合物などの大きな分子でも細孔内に取りこむことが可能である．[2]



Scheme 1-2. Crystal structures of (a) FER, (b) MOR and (c) *BEA zeolites.

3 価の Al 原子が 4 価の Si 原子を同型置換すると，Al 原子は形式電荷-1 をも

つ．この負電荷が合成の際に用いられる Na^+などのカチオンによって補償されることによりゼオライト全体の電気的中性が保たれる．Na^+が存在する位置をイオン交換サイトといい，ここに存在するイオンは容易に交換可能である．例えば，アンモニウムイオンを含む溶液に浸すと，Na^+が溶出し，アンモニウムイオンがイオン交換サイトに固定される．アンモニウムイオンで交換されたゼオライトを，400 °C 以上で加熱するとアンモニウムイオンが分解されてアンモニアが脱離し，イオン交換サイトに H^+が残存した H^+型ゼオライトが得られる．この H^+は Brønsted 酸点として作用する (Scheme 1-3).



Scheme 1-3. Appearance of Brønsted acid sites in zeolite.

ゼオライトの代表的な触媒反応として， ethylbenzene や cumene の合成反応が知られている．Styrene の合成原料である ethylbenzene，phenol や acetone の原料である cumene は，$AlCl_3$ などの Friedel-Crafts 触媒を用いた液相法によって製造されていた．

1980 年代に ZSM-5 を触媒とした合成法が商業化され，1990 年代には MCM-22 を用いた液相反応によるプロセスが開発，商業化されている．[1,3,4] これらの反応に限らず，工業的に行われている液相均一系触媒をゼオライト触媒で代替する試みは数多くなされている．それは，一般的に，液相均一系触媒反応では，溶媒と触媒の分離，触媒の後処理などに大きな労力を要することが多いためである．目的生成物への触媒の混入は，その生成物の機能や安全性を著しく低下させる恐れがある．ゼオライトは，反応終了後における生成物から分離・回収でき，触媒性能の劣化がない場合は再利用可能である．劣化がある場合でも，焼成などの比較的容易な方法で再生できる．このようにゼオライトは，液相均一系触媒と比較して，環境面，安全面，経済面において非常に有利に働く．

1.2 メタロケイ酸塩ゼオライト

Al 以外のヘテロ金属原子が Si 原子を同型置換したゼオライトはメタロケイ酸塩ゼオライトと総称される．ゼオライト骨格内に取り込めるヘテロ金属原子は多様で，これまでに B [5,6]，Hf [7-11]，Ga [12,13]，Fe [6,12]，Nb [14]，Ta [14]，Sn [15-17]，Ti [6,17]，V [5]，Zr [12,17,18]，Zn [12] などが導入されたメタロケイ酸塩ゼオライトが報告されている．ゼオライト骨格内のヘテロ金属原子は 4 つの-O-Si≡ によって囲まれ高度に孤立しているため，通常の担持金属種にはない触媒機能を発揮する．例えば，Ti を含む MFI 型ゼオライトである TS-1 は，過酸化水素分解をほとんど起こすことなく様々な液相酸化反応を進行させるのに

対し，Ti-O-Ti 結合を有するアナターゼ型 TiO_2 は過酸化水素分解活性が高く，酸化活性は低いため，過酸化水素を用いた液相酸化反応の優れた触媒とはならない．そのため，メタロケイ酸塩ゼオライトの効率的な合成法の開発やその触媒特性に関する研究が盛んに行われている．

1.3 メタロケイ酸塩ゼオライトの合成法

メタロケイ酸塩ゼオライトは一般的にフッ化物法によって直接合成される．[14-16,18,19] フッ化物法では，ケイ素源，金属源，構造規定剤，フッ化水素酸が原料として用いられ，これらの原料を混合して得られた水性母ゲルを水熱合成することによってゼオライトを結晶化させる．フッ化物法では，結晶性が高く，高活性なメタロケイ酸塩ゼオライトが得られるが，数週間におよぶ長い結晶化時間を要する．また，tetraethyl orthosilicate などのシリコンアルコキシドをケイ素源として使用する場合は，加水分解によって生成するアルコールを前駆体ゲルから除去する必要がある．

ポスト合成法はメタロケイ酸塩ゼオライトを簡便かつ短時間で合成できる合成法として研究されてきた．[14,20-28] はじめに，Al を含むゼオライトを鉱酸で処理して脱アルミニウムし，Al 原子の元あった位置に欠陥サイトを有するゼオライトを調製する．その後，この欠陥サイトに金属源を反応させてゼオライト骨格にヘテロ金属原子を導入する．この合成法は，煩雑な実験操作が不要であり，合成期間は長くても数日以内であ

る．しかし，ポスト合成法によって合成されたメタロケイ酸塩ゼオライトは，フッ化物法で合成されたゼオライトと比較して，多くの欠陥サイトを有し親水性であることが一因となって，MPV 還元やアルドール縮合，糖の異性化などの有機合成反応に対して低活性である．[14,22,25,26,28]

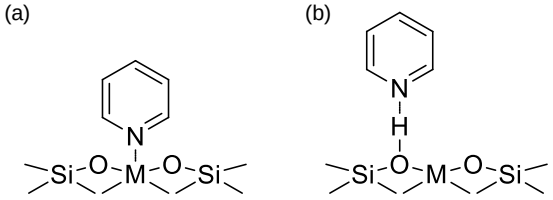
このような背景から，結晶性が高く高活性なメタロケイ酸塩ゼオライトを簡便かつ効率よく合成する方法の開発が精力的に行われている．[29-38] 例えば，Sn-Beta を合成する際に前駆体ゲルの含水量を減らすことによって結晶化期間を短縮できることをいくつかの研究グループが報告している．[30,31,33-35,37,38] Yakimov らは，Si/Sn = 100 の Sn-Beta の合成において，前駆体ゲルの H_2O/SiO_2 比を 6.8 から 5.6 に下げることによって結晶化期間を 60 d から 16 d に短縮でき，H_2O/SiO_2 比は骨格内 Sn の化学状態に影響を与えないことを報告した．[33] Yang らは Sn-Beta の合成で H_2O/SiO_2 = 4.5 および 7.5 の前駆体ゲルを使用し，結晶化と Lewis 酸性サイトの変化を詳細に調査している．[38] H_2O/SiO_2 = 4.5 の前駆体ゲルを用いることで，結晶化速度が上昇した．また，十分に結晶化した Sn-Beta の Lewis 酸性サイトの数は前駆体ゲルの含水量に依存しないことを報告した．これまでに報告された合成方法を他のメタロケイ酸塩ゼオライト合成に適用できれば，従来よりも合成期間が短縮され，手順が簡素化されることが期待される．

1.4 メタロケイ酸塩ゼオライトの活性点とそのキャラクタリゼーション

メタロケイ酸塩ゼオライトの活性点の構造解析および活性点を定量する手法として固体 NMR 測定[15,39-43]，プローブ分子を用いた NMR[42,44-47]，FT-IR 測定[42,48-53] が挙げられる．Sn-Beta に関する研究で広く用いられる固体 NMR 測定は，試料を溶媒に溶かさずに測定可能なだけでなく，固体特有の化学情報を固体状態のまま得られる利点がある．しかし，ヘテロ金属の種類によっては測定が困難であるため，すべてのメタロケイ酸塩ゼオライトで利用できる分析法でない．また，プローブ分子として pyridine や trimethyl phosphine，trimethyl phosphine oxide (TMPO)の化学吸着を利用して，ゼオライトの酸性質を ^{31}P MAS NMR で解析する分析法もある．[45-47] この手法は ^{31}P 核を感度良く測定できるが，水がゼオライト中のヘテロ金属原子に競争吸着するため，水を除去する操作を要する．

塩基性プローブ分子を用いた IR 測定もゼオライトの酸性質を調べる際に，よく用いられている分析手法である．例えば，pyridine をプローブ分子に用いて酸性質を評価する方法はゼオライトに限らず固体酸に広く用いられている．[52,53] この方法は，1400 – 1700 cm^{-1} の赤外吸収領域に明瞭に観測される pyridine 分子が酸点に吸着することによって芳香環面内振動の波数が敏感に変化することに基づく (Scheme 1-4). すなわち，ゼオライト表面の酸点との作用状態の違いによって，pyridine は Brønsted 酸点に吸着して pyridinium ion (PyB)，Lewis 酸点に吸着・配位結合 (電子対を受容)して配位

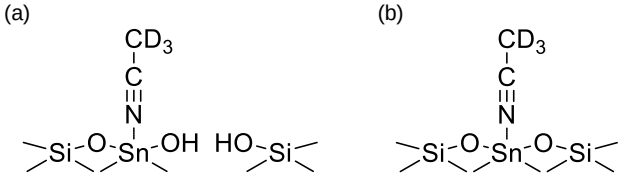
pyridine (PyL)にそれぞれ変化する．IR スペクトル上の吸収帯は異なる波数に現れ，それぞれ PyB が 1540 – 1545 cm^{-1}，PyL が 1450 – 1455 cm^{-1} に現れる．既知の吸光係数を用いて，PyL のピークエリアからヘテロ金属原子に吸着した pyridine の量を算出し，メタロケイ酸塩ゼオライトのヘテロ金属原子に由来する Lewis 酸点を定量できる．



Scheme 1-4. Adsorption of pyridine on Lewis and Brønsted acid sites. M: Metal ion.

FT-IR で酸性質を評価するために用いられるプローブ分子として pyridine のほかに deuterated acetonitrile (CD_3CN)がよく用いられる．[48-51] メタロケイ酸塩ゼオライト中のヘテロ金属原子は，骨格内では部分的に加水分解された open サイト，加水分解されていない closed サイトに加え骨格外サイトも同時に存在することが知られており，Boronat らは Sn-Beta の framework の T1，T5，T9 サイトに Sn が導入された 3 つのモデルでそれぞれの open，closed サイトへのアセトニトリルの吸着の理論計算を行っている．[48] T1，T5，T9 サイトに導入された closed サイトへのアセトニトリルの吸着エネルギーはそれぞれ 3.0，-2.3，-0.3 kcal mol^{-1}，open サイトへのアセトニトリルの吸着エネルギーはそれぞれ-8.2，-9.2，-9.2 kcal mol^{-1} である．また，Sn open サイトにアセトニトリ

ルが吸着した複合体の Sn-N の距離は closed サイトで計算された距離よりも 0.1 – 0.3Å 短く，C≡N 伸縮振動の周波数シフトは 10 – 23 cm^{-1} 大きくなる．以上より，CD_3CN は Sn-Beta の closed サイトよりも open サイトにより強く配位することを示している．CD_3CN 吸着 IR 測定により吸着サイトを区別して観測できる (Scheme 1-5)．Sn-Beta の open サイト，closed サイトに吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動に関連する吸収バンドは，気相アセトニトリルに対してそれぞれ高波数側に 51，43 cm^{-1} シフトし，2316，2308 cm^{-1} に 2 つの吸収バンドを与える．実際，Sn-Beta に対して CD_3CN を用いた IR 測定を行うと，Sn 原子は Sn-Beta の骨格内で open, closed サイトの 2 種類の構造で存在すること，これらのサイトに吸着した CD_3CN はそれぞれ 2316, 2308 cm^{-1} に観測される．さらに, open site に吸着した CD_3CN に帰属される 2316 cm^{-1} のピーク強度とケトンの Baeyer-Villiger 酸化の初速度が正の相関を示すことから，open site が活性点であると提案している．Gounder らは pyridine および CD_3CN 吸着 IR 測定を組み合わせて，Sn-Beta の全 Lewis 酸，open サイト，closed サイトを定量しており，[50] CD_3CN 吸着 IR 測定はゼオライトの Lewis 酸点，活性点を定量するのに有用な方法である．



Scheme 1-5. Adsorption of CD_3CN on (a) open and (b) closed sites in Sn-Beta.

1.5 メタロケイ酸塩ゼオライトの触媒特性

1.1 で述べた通り，ゼオライトは分子サイズレベルの均一な細孔をもつが，通常，結晶子径は数 μm の大きさであり，外表面積は数 $m^2\ g^{-1}$ にすぎない．このため，活性点の大部分は細孔内に存在し，反応物や生成物の大きさがゼオライト細孔と同程度の場合，細孔と分子形状の幾何学的関係により反応の速度や選択性が影響を受ける．特定の分子の拡散や特定の反応の進行がこのような立体的因子によって阻害されることで，発現する反応の選択性を形状選択性といい，これを利用して様々な触媒反応に利用されている．

メタロケイ酸塩ゼオライトの骨格内の孤立したヘテロ金属原子は触媒活性点として機能する．カルボニル化合物の化学反応に対して優れた触媒作用を示し，ファインケミカルズ合成触媒として非常に期待されている．例えば，MFI 型ゼオライトの骨格に Ti^{4+}が導入された TS-1 は，過酸化水素を酸化剤とする各種有機化合物の酸化に有効な触媒として機能し，アルカンの酸化 [54] やアルケンのエポキシ化 [55] を優れた過酸化水素有効利用効率で進行させる．***BEA** 型ゼオライトの骨格に Zr^{4+}が導入された Zr-Beta は，cinnamaldehyde や levulinic acid の MPV 還元に対して高活性，生成物選択性を示し，再焼成すると再利用できる．[18,22,56] また，Zr-Beta に Ag を担持した Ag/Zr-Beta は ethanol から butadiene を合成する反応に対して高活性であり，気相流通反応にも応用できる．[57-59] Sn-Beta は 1.4 で触れたように，H_2O_2 を利用した環状ケトンの Baeyer-Villiger 酸化で

ケトンの酸化のみを選択的に進行させる．[16,37,48] また，アルデヒド・ケトンの MPV 還元[60,61]，単糖の異性化[62,63] など様々な有機合成反応に対しても高い触媒活性を示す．このように 4 価のヘテロ金属原子が導入されたメタロケイ酸塩ゼオライトは，形状選択性を備える再利用可能な固体 Lewis 酸触媒として特に期待されている．

1.6 Hf 含有ゼオライト Beta

近年，メタロケイ酸塩ゼオライトのなかでも，Hf^{4+}が***BEA** 型ゼオライトの骨格に組み込まれた Hf-Beta が注目されている．Hf-Beta は，MPV 還元[7-9]，アルドール縮合[10,64,65]，N-アルキル化反応[11]，糖異性化[66] といった有機合成反応に対して優れた触媒特性を示す．特に，furfural や methyl levulinate などの MPV 還元に対しては Ti，Zr，Sn を含むメタロケイ酸塩ゼオライト Beta よりも高い触媒活性を示すことが報告されている．[7-9] さらに，Hf-Beta を用いたアルドール縮合では，格子酸素によって α-水素が引き抜かれ，エノラート中間体を経て進行することが明らかにされており，Hf 原子と格子酸素がそれぞれ Lewis 酸点-Brønsted 塩基点として協働するペアサイトを形成することによって高活性を示す．[64,65]

これまでに報告された Hf-Beta のほとんどが，フッ化物法により直接合成されている．[7-11] フッ化物法代替の合成法として，脱アルミニウムしたゼオライト Beta に hafnocene dichloride を含浸することによって Hf-Beta を調製するポスト合成法が報告さ

れている．[27] この合成方法では，extra-framework Hf 種が顕著に生成し，この Hf 種を除去するために濃硝酸による酸処理が必要である．従って，高活性な Hf-Beta の短期間かつ簡便な合成法の開発が望まれている．

Hf-Beta を用いた触媒反応は精力的に行われているが，Hf-Beta の活性サイトのキャラクタリゼーションや合成条件が結晶化および触媒特性に及ぼす影響に関する報告は少ない．1.4 で述べたように，固体 NMR は直接対象の原子の情報を得られる有用な手法である．しかし，Hf-Beta においては，測定対象となる ^{177}Hf, ^{179}Hf の天然存在比が 18.6, 13.6%と低いこと，スピン量子数が 7/2, 9/2 で四極子相互作用が発生すること，Hf-Beta 中の Hf 含有量が少ないことが大きな障害となり適用が難しい．最近，CD_3CN 吸着 IR が Hf-Beta の酸性質評価に用いられており [10,11,67], Johnson らは Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定を行い，open サイト，closed サイトに吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動のモル吸光係数を求め，Hf-Beta の open サイト，closed サイトを定量した．[67] さらに，open サイトが cyclohexanone と 2-butanol の MPV 反応の活性サイトであることが示された．Hf-Beta の酸性質評価および活性サイトを議論する際にも CD_3CN 吸着 IR 測定は有用なツールとなる．しかし，ゼオライト骨格外に形成された Hf 種の同定・定量には至っておらず，合成法や合成条件が生成する Hf 種に及ぼす影響を定量的に評価した報告例はない．

1.7 本研究の目的と論文の構成

本博士論文では，結晶性が高く高活性な Hf-Beta を簡便かつ短期間で合成可能な合成法を確立することを第一の目的とした. Hf-Beta 中に形成される Hf 種の同定とその定量方法を確立することを第二の目的とした．これらをふまえ，新規合成法によって合成した Hf-Beta の Hf 種を同定・定量し，合成条件が形成される Hf 種および触媒特性に与える影響を定量的に理解することを目指した.

本論文は 5 章から構成される.

第 1 章では， メタロケイ酸塩ゼオライトおよび Hf-Beta の概要を述べ，研究目的を示した.

第 2 章では, 含水量を調整した前駆体ゲルを水熱処理することによって Hf-Beta を短時間で合成した．前駆体ゲルの含水量が Hf-Beta の結晶化およびゼオライト骨格への Hf 導入，触媒活性に及ぼす影響を詳細に検討した.

第 3 章では，Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定を行い，Hf-Beta の Hf 種を同定した．併せて，CD_3CN が吸着したサンプルの TPD 測定を行い，各 Hf 種の酸強度の推定と定量を行った.

第 4 章では，第 3 章で確立した CD_3CN 吸着 IR-TPD 法を用いて，第 2 章で合成した Hf-Beta の各 Hf 種を定量し，触媒作用の定量的な理解を試みた．また，Hf-Beta を合成する際の前駆体ゲルの含水量，仕込み Hf 量が Hf の化学状態に与える影響につ

いて調べた.

第 5 章では，本博士論文の結論と展望を述べた.

1.8 参考文献

(1) 小野嘉夫・八嶋建明編,「ゼオライトの科学と工学」2000 年

(2) Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J D; Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J. The Framework Topology of Zeolite Beta. *Zeolites* **1988**, *8* (5), 446–452. https://doi.org/10.1016/s0144-2449(88)80219-7.

(3) 田中庸裕・山下弘巳編著,「触媒化学ー基礎から応用まで」2017 年

(4) 岩澤康裕・小林修・富重圭一・関根泰・上野雅晴・唯美津木著.「化学の指針シリーズ　触媒化学」2019 年

(5) Sen, T.; Chatterjee, M.; Sivasanker, S. Novel Large-Pore Vanadium Alumino- and Boro-Silicates with BEA Structure. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, No. 2, 207–208. https://doi.org/10.1039/C39950000207.

(6) Scarano, D.; Zecchina, A.; Bordiga, S.; Geobaldo, F.; Spoto, G.; Anic, E.; Ricerche, C.; Pietro, S. Fourier-Transform Infrared and Raman Spectra of Pure and Al-, B-, Ti- and Fe-Substituted Silicalites: Stretching-Mode Region. **1993**, *89* (22), 4123–4130.

(7) Lewis, J. D.; Van De Vyver, S.; Crisci, A. J.; Gunther, W. R.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Román-Leshkov, Y. A Continuous Flow Strategy for the Coupled Transfer Hydrogenation and Etherification of 5-(Hydroxymethyl)Furfural Using Lewis Acid Zeolites. *ChemSusChem* **2014**, *7* (8), 2255–2265. https://doi.org/10.1002/cssc.201402100.

(8) Luo, H. Y.; Consoli, D. F.; Gunther, W. R.; Román-Leshkov, Y. Investigation of the Reaction Kinetics of Isolated Lewis Acid Sites in Beta Zeolites for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Methyl Levulinate to γ-Valerolactone. *J. Catal.* **2014**, *320* (1), 198–207. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.10.010.

(9) Koehle, M.; Lobo, R. F. Lewis Acidic Zeolite Beta Catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Furfural. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (9), 3018–3026. https://doi.org/10.1039/c5cy01501d.

(10) Wang, Y.; Lewis, J. D.; Román-Leshkov, Y. Synthesis of Itaconic Acid Ester Analogues via Self-Aldol Condensation of Ethyl Pyruvate Catalyzed by Hafnium BEA Zeolites. *ACS Catal.* **2016**, *6* (5), 2739–2744. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00561.

(11) Rojas-Buzo, S.; Concepción, P.; Corma, A.; Moliner, M.; Boronat, M. *In-Situ*-Generated Active Hf-Hydride in Zeolites for the Tandem N-Alkylation of Amines with Benzyl Alcohol. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8049–8061. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01739.

(12) El-Malki, E. M.; Van Santen, R. A.; Sachtler, W. M. H. Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 Cavities by Sublimation: Identification of Acid Sites. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (22), 4611–4622. https://doi.org/10.1021/jp990116l.

(13) Park, S.; Sato, G.; Nishitoba, T.; Kondo, J. N.; Yokoi, T. Synthesis of Ga-Containing CON-Type Material and Its Catalytic Performance in Methanol-to-Olefins Reaction. *Catal. Today*

2020, *352* (November 2019), 175–182. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.008.

(14) Corma, A.; Llabrés I Xamena, F. X.; Prestipino, C.; Renz, M.; Valencia, S. Water Resistant, Catalytically Active Nb and Ta Isolated Lewis Acid Sites, Homogeneously Distributed by Direct Synthesis in a Beta Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (26), 11306–11315. https://doi.org/10.1021/jp902375n.

(15) Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; Valencia, S. Sn-Zeolite Beta as a Heterogeneous Chemoselective Catalyst for Baeyer-Villiger Oxidations. *Nature* **2001**, *412* (6845), 423–425. https://doi.org/10.1038/35086546.

(16) Otomo, R.; Kosugi, R.; Kamiya, Y.; Tatsumi, T.; Yokoi, T. Modification of Sn-Beta Zeolite: Characterization of Acidic/Basic Properties and Catalytic Performance in Baeyer-Villiger Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (8), 2787–2795. https://doi.org/10.1039/c6cy00532b.

(17) Wolf, P.; Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I. Post-Synthetic Preparation of Sn-, Ti- and Zr-Beta: A Facile Route to Water Tolerant, Highly Active Lewis Acidic Zeolites. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (11), 4514–4519. https://doi.org/10.1039/c3dt52972j.

(18) Zhu, Y.; Chuah, G.; Jaenicke, S. Chemo- and Regioselective Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer Reactions Catalyzed by Al-Free Zr-Zeolite Beta. *J. Catal.* **2004**, *227* (1), 1–10. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.05.037.

(19) Blasco, T.; Camblor, M. A.; Corma, A.; Esteve, P.; Guil, J. M.; Martínez, A.; Perdigón-Melón,

J. A.; Valencia, S. Direct Synthesis and Characterization of Hydrophobic Aluminum-Free Ti−Beta Zeolite. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (1), 75–88. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp973288w.

(20) Oumi, Y.; Manabe, T.; Sasaki, H.; Inuzuka, T.; Sano, T. Preparation of Ti Incorporated y Zeolites by a Post-Synthesis Method under Acidic Conditions and Their Catalytic Properties. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *388* (1–2), 256–261. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.063.

(21) Li, P.; Liu, G.; Wu, H.; Liu, Y.; Jiang, J. G.; Wu, P. Postsynthesis and Selective Oxidation Properties of Nanosized Sn-Beta Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (9), 3663–3670. https://doi.org/10.1021/jp1076966.

(22) Wang, J.; Okumura, K.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K. Post-Synthesized Zirconium-Containing Beta Zeolite in Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction: Pros and Cons. *Applied Catalysis A: General*. 2015, pp 112–120. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.001.

(23) Dijkmans, J.; Demol, J.; Houthoofd, K.; Huang, S.; Pontikes, Y.; Sels, B. Post-Synthesis Snβ: An Exploration of Synthesis Parameters and Catalysis. *J. Catal.* **2015**, *330*, 545–557. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.023.

(24) Dijkmans, J.; Dusselier, M.; Janssens, W.; Trekels, M.; Vantomme, A.; Breynaert, E.; Kirschhock, C.; Sels, B. F. An Inner-/Outer-Sphere Stabilized Sn Active Site in β-Zeolite: Spectroscopic Evidence and Kinetic Consequences. *ACS Catal.* **2016**, *6* (1), 31–46.

https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01822.

(25) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I. Ag-Promoted ZrBEA Zeolites Obtained by Post-Synthetic Modification for Conversion of Ethanol to Butadiene. *ChemSusChem* **2016**, *9* (16), 2216–2225. https://doi.org/10.1002/cssc.201600572.

(26) Yang, X.; Bian, J.; Huang, J.; Xin, W.; Lu, T.; Chen, C.; Su, Y.; Zhou, L.; Wang, F.; Xu, J. Fluoride-Free and Low Concentration Template Synthesis of Hierarchical Sn-Beta Zeolites: Efficient Catalysts for Conversion of Glucose to Alkyl Lactate. *Green Chem.* **2017**, *19* (3), 692–701. https://doi.org/10.1039/c6gc02437h.

(27) Iida, T.; Ohara, K.; Román-Leshkov, Y.; Wakihara, T. Zeolites with Isolated-Framework and Oligomeric-Extraframework Hafnium Species Characterized with Pair Distribution Function Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (12), 7914–7919. https://doi.org/10.1039/c8cp00464a.

(28) Cho, H. J.; Gould, N. S.; Vattipalli, V.; Sabnis, S.; Chaikittisilp, W.; Okubo, T.; Xu, B.; Fan, W. Fabrication of Hierarchical Lewis Acid Sn-BEA with Tunable Hydrophobicity for Cellulosic Sugar Isomerization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *278* (November 2018), 387–396. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.046.

(29) Xia, Q. H.; Tatsumi, T. Crystallization Kinetics of Nanosized Tiß Zeolites with High Oxidation Activity by a Dry-Gel Conversion Technique. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *89* (1),

89–98. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.034.

(30) Kang, Z.; Zhang, X.; Liu, H.; Qiu, J.; Yeung, K. L. A Rapid Synthesis Route for Sn-Beta Zeolites by Steam-Assisted Conversion and Their Catalytic Performance in Baeyer-Villiger Oxidation. *Chem. Eng. J.* **2013**, *218*, 425–432. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.019.

(31) Kang, Z.; Zhang, X.; Liu, H.; Qiu, J.; Han, W.; Yeung, K. L. Factors Affecting the Formation of Sn-Beta Zeolites by Steam-Assisted Conversion Method. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *141* (1), 519–529. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.053.

(32) Zhu, L.; Zhang, J.; Wang, L.; Wu, Q.; Bian, C.; Pan, S.; Meng, X.; Xiao, F. S. Solvent-Free Synthesis of Titanosilicate Zeolites. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (27), 14093–14095. https://doi.org/10.1039/c5ta02680f.

(33) Yakimov, A. V.; Kolyagin, Y. G.; Tolborg, S.; Vennestrøm, P. N. R.; Ivanova, I. I. Accelerated Synthesis of Sn-BEA in Fluoride Media: Effect of H_2O Content in the Gel. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4367–4374. https://doi.org/10.1039/c6nj00394j.

(34) Meng, Q.; Liu, J.; Xiong, G.; Liu, X.; Liu, L.; Guo, H. Aerosol-Seed-Assisted Hydrothermal Synthesis of Sn-Beta Zeolite and Its Catalytic Performance in Baeyer–Villiger Oxidation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *266*, 242–251. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.040.

(35) Meng, Q.; Liu, J.; Xiong, G.; Li, X.; Liu, L.; Guo, H. The Synthesis of Hierarchical Sn-Beta

Zeolite via Aerosol-Assisted Hydrothermal Method Combined with a Mild Base Treatment. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *287*, 85–92. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.059.

(36) Luo, Y.; Zhu, Y.; Pan, J.; Chen, X. Fast Synthesis of Hierarchical Al-Free Ti-BEA Plate-like Nanocrystals from Low-Templated Dry Gel via a Steam-Assisted Conversion Method. *Green Chem.* **2020**, *22* (5), 1681–1697. https://doi.org/10.1039/c9gc03869h.

(37) Meng, Q.; Liu, J.; Xiong, G.; Liu, L.; Guo, H. Fast Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Sn-Beta Zeolite with High Sn Content in Fluoride Media. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *294*, 109915. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109915.

(38) Yang, X.; Wang, L.; Lu, T.; Gao, B.; Su, Y.; Zhou, L. Seed-Assisted Hydrothermal Synthesis of Sn-Beta for Conversion of Glucose to Methyl Lactate: Effects of the H_2O Amount in the Gel and Crystallization Time. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (24), 8437–8444. https://doi.org/10.1039/d0cy01625j.

(39) Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Hwang, S. J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; Davis, M. E. Metalloenzyme-like Catalyzed Isomerizations of Sugars by Lewis Acid Zeolites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (25), 9727–9732. https://doi.org/10.1073/pnas.1206708109.

(40) Bermejo-Deval, R.; Gounder, R.; Davis, M. E. Framework and Extraframework Tin Sites in

Zeolite Beta React Glucose Differently. *ACS Catal.* **2012**, *2* (12), 2705–2713. https://doi.org/10.1021/cs300474x.

(41) Wolf, P.; Liao, W. C.; Ong, T. C.; Valla, M.; Harris, J. W.; Gounder, R.; van der Graaff, W. N. P.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M.; Ferrini, P.; Dijkmans, J.; Sels, B.; Hermans, I.; Copéret, C. Identifying Sn Site Heterogeneities Prevalent Among Sn-Beta Zeolites. *Helv. Chim. Acta* **2016**, *99* (12), 916–927. https://doi.org/10.1002/hlca.201600234.

(42) Bates, J. S.; Bukowski, B. C.; Harris, J. W.; Greeley, J.; Gounder, R. Distinct Catalytic Reactivity of Sn Substituted in Framework Locations and at Defect Grain Boundaries in Sn-Zeolites. *ACS Catal.* **2019**, *9* (7), 6146–6168. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01123.

(43) Dai, W.; Lei, Q.; Wu, G.; Guan, N.; Hunger, M.; Li, L. Spectroscopic Signature of Lewis Acidic Framework and Extraframework Sn Sites in Beta Zeolites. *ACS Catal.* **2020**, *10* (23), 14135–14146. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02356.

(44) Gunther, W. R.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Roman-Leshkov, Y. Interrogating the Lewis Acidity of Metal Sites in Beta Zeolites with ^{15}N Pyridine Adsorption Coupled with MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (50), 28533–28544. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07811.

(45) Lewis, J. D.; Ha, M.; Luo, H.; Faucher, A.; Michaelis, V. K.; Román-Leshkov, Y. Distinguishing Active Site Identity in Sn-Beta Zeolites Using ^{31}P MAS NMR of Adsorbed

Trimethylphosphine Oxide. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 3076–3086. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03533.

(46) Zheng, A.; Huang, S. J.; Liu, S. Bin; Deng, F. Acid Properties of Solid Acid Catalysts Characterized by Solid-State ^{31}P NMR of Adsorbed Phosphorous Probe Molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (33), 14889–14901. https://doi.org/10.1039/c1cp20417c.

(47) Seo, Y.; Cho, K.; Jung, Y.; Ryoo, R. Characterization of the Surface Acidity of MFI Zeolite Nanosheets by ^{31}P NMR of Adsorbed Phosphine Oxides and Catalytic Cracking of Decalin. *ACS Catal.* **2013**, *3* (4), 713–720. https://doi.org/10.1021/cs300824e.

(48) Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Renz, M.; Valencia, S. Determination of the Catalytically Active Oxidation Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolites, and Their Optimisation by the Combination of Theoretical and Experimental Studies. *J. Catal.* **2005**, *234* (1), 111–118. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.05.023.

(49) Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Navarro, M. T.; Renz, M.; Valencia, S. Reactivity in the Confined Spaces of Zeolites: The Interplay between Spectroscopy and Theory to Develop Structure-Activity Relationships for Catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2009**, pp 2876–2884. https://doi.org/10.1039/b821297j.

(50) Harris, J. W.; Cordon, M. J.; Di Iorio, J. R.; Vega-Vila, J. C.; Ribeiro, F. H.; Gounder, R. Titration and Quantification of Open and Closed Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolites That

Catalyze Glucose Isomerization. *J. Catal.* **2016**, *335*, 141–154. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.024.

(51) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I.; Yakimov, A. V. Revisiting Acidity of SnBEA Catalysts by Combined Application of FTIR Spectroscopy of Different Probe Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (21), 11437–11447. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02206.

(52) Buzzoni, R.; Bordiga, S.; Ricchiardi, G.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Bellussi, G. Interaction of Pyridine with Acidic (H-ZSM5, H-β, H-MORD Zeolites) and Superacidic (H-Nafion Membrane) Systems: An IR Investigation. *Langmuir* **1996**, *12* (4), 930–940. https://doi.org/10.1021/la950571i.

(53) Barzetti, T.; Selli, E.; Moscotti, D.; Forni, L. Pyridine and Ammonia as Probes for FTIR Analysis of Solid Acid Catalysts. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **1996**, *92* (8), 1401–1407. https://doi.org/10.1039/ft9969201401.

(54) Khouw, C. B.; Dartt, C. B.; Labinger, J. A.; Davis, M. E. Studies on the Catalytic-Oxidation of Alkanes and Alkenes by Titanium Silicates. *Journal of Catalysis*. 1994, pp 195–205. https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1285.

(55) Liu, X.; Wang, X.; Guo, X.; Li, G. Effect of Solvent on the Propylene Epoxidation over TS-1 Catalyst. *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 505–509. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.077.

(56) Wang, J.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K. Zirconium-Beta Zeolite as a Robust Catalyst for the

Transformation of Levulinic Acid to γ-Valerolactone via Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction. *RSC Advances*. 2014, pp 13481–13489. https://doi.org/10.1039/c4ra01120a.

(57) Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Ivanova, I. I. With Open Arms: Open Sites of ZrBEA Zeolite Facilitate Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol. *ACS Catal.* **2015**, *5* (8), 4833–4836. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01024.

(58) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I. Ag-Promoted ZrBEA Zeolites Obtained by Post-Synthetic Modification for Conversion of Ethanol to Butadiene. *ChemSusChem* **2016**, *9* (16), 2216–2225. https://doi.org/10.1002/cssc.201600572.

(59) Kots, P. A.; Zabilska, A. V.; Khramov, E. V.; Grigoriev, Y. V.; Zubavichus, Y. V.; Ivanova, I. I. Mechanism of Zr Incorporation in the Course of Hydrothermal Synthesis of Zeolite BEA. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (19), 11978–11985. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01548.

(60) Corma, A.; Domine, M. E.; Nemeth, L.; Valencia, S. Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley Reaction). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (13), 3194–3195. https://doi.org/10.1021/ja012297m.

(61) Corma, A.; Domine, M. E.; Valencia, S. Water-Resistant Solid Lewis Acid Catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer Reactions Catalyzed by Tin-Beta Zeolite. *J. Catal.* **2003**, *215* (2), 294–304. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00014-9.

(62) Bermejo-Deval, R.; Orazov, M.; Gounder, R.; Hwang, S. J.; Davis, M. E. Active Sites in Sn-

Beta for Glucose Isomerization to Fructose and Epimerization to Mannose. *ACS Catal.* **2014**, *4* (7), 2288–2297. https://doi.org/10.1021/cs500466j.

(63) Tang, B.; Li, S.; Song, W. C.; Yang, E. C.; Zhao, X. J.; Guan, N.; Li, L. Fabrication of Hierarchical Sn-Beta Zeolite as Efficient Catalyst for Conversion of Cellulosic Sugar to Methyl Lactate. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (9), 3796–3808. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07061.

(64) Van De Vyver, S.; Odermatt, C.; Romero, K.; Prasomsri, T.; Román-Leshkov, Y. Solid Lewis Acids Catalyze the Carbon-Carbon Coupling between Carbohydrates and Formaldehyde. *ACS Catalysis*. **2015**, pp 972–977. https://doi.org/10.1021/cs5015964.

(65) Lewis, J. D.; Van De Vyver, S.; Román-Leshkov, Y. Acid-Base Pairs in Lewis Acidic Zeolites Promote Direct Aldol Reactions by Soft Enolization. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (34), 9835–9838. https://doi.org/10.1002/anie.201502939.

(66) Botti, L.; Kondrat, S. A.; Navar, R.; Padovan, D.; Martinez-Espin, J. S.; Meier, S.; Hammond, C. Solvent-Activated Hafnium-Containing Zeolites Enable Selective and Continuous Glucose–Fructose Isomerisation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59* (45), 20017–20023. https://doi.org/10.1002/anie.202006718.

(67) Johnson, B. A.; Di Iorio, J. R.; Román-Leshkov, Y. Identification and Quantification of Distinct Active Sites in Hf-Beta Zeolites for Transfer Hydrogenation Catalysis. *J. Catal.*

2021, *404*, 607–619. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.026.

第 2 章

含水量を調整した前駆体ゲルを用いた Hf-Beta ゼオライトの迅速合成とその Lewis 酸触媒特性

2.1 緒言

Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)還元は，穏やかな条件下でアルデヒドやケトンから対応するアルコールを生成する有用な反応である．一般的に，MPV 還元にはアルミニウムアルコキシド [1-3] や金属錯体 [3,4] といった均一系 Lewis 酸触媒が用いられている．また，層状複水酸化物 [5]，金属酸化物 [6,7]，担持金属触媒 [3,8]，ゼオライト [9-19] など，さまざまな種類の不均一系触媒が MPV 還元のための触媒として研究されてきた．中でも，Ti^{4+}，Zr^{4+}，Sn^{4+}，Hf^{4+}といった 4 価のヘテロ金属原子を含み***BEA** 型の骨格構造を有するメタロケイ酸塩ゼオライト Beta が形状選択性, 耐水性を備え, 再利用可能な Lewis 酸触媒として特に期待されている．最近，Hf-Beta は furfural や methyl levulinate などの MPV 還元に対して Ti，Zr，Sn を含むメタロケイ酸塩ゼオライト Beta よりも高い触媒活性を示すことが報告されている．[17-19]

これまでに報告された Hf-Beta のほとんどが，鉱化剤としてフッ化水素酸を使用するフッ化物法によって直接合成されている．[17-21] この合成法では，結晶性が高く，高活性な Hf-Beta が得られるが，数週間におよぶ長い結晶化時間を要する．また，tetraethyl orthosilicate などのシリコンアルコキシドをケイ素源として使用する場合，加水分解によって生成するアルコールを前駆体ゲルから除去する必要がある．

フッ化物法を代替する合成法として，脱アルミニウムしたゼオライト Beta に hafnocene dichloride を含浸することによって Hf-Beta を調製するポスト合成法が報告さ

れている．[22] この合成方法では，extra-framework Hf 種が顕著に生成し，この Hf 種を除去するために濃硝酸による酸処理が必要である．

Hf-Beta の合成方法は限定されているが，他のメタロケイ酸塩ゼオライト Beta では簡便かつ短期間で合成する方法が開発されている．[23-32] 例えば，Sn-Beta を合成する際に前駆体ゲルの含水量を減らすことによって結晶化期間を短縮できることをいくつかの研究グループが報告している．[24,25,27-29,31,32] Yakimov らは，Si/Sn = 100 の Sn-Beta の合成において，前駆体ゲルの H_2O/SiO_2 比を 6.8 から 5.6 に下げることによって結晶化期間を 60 day から 16 day に短縮でき，H_2O/SiO_2 比は骨格内 Sn の化学状態に影響を与えないことを報告した．[27] Yang らは Sn-Beta の合成で H_2O/SiO_2 = 4.5 および 7.5 の前駆体ゲルを使用し，結晶化と Lewis 酸サイトの変化を詳細に調査している．[32] H_2O/SiO_2 = 4.5 の前駆体ゲルを用いることで，結晶化速度が上昇した．また，十分に結晶化した Sn-Beta の Lewis 酸サイトの数は前駆体ゲルの含水量に依存しないことを報告した．これまでに報告された合成方法を他のメタロケイ酸塩ゼオライト合成に適用できれば，従来よりも合成期間が短縮され，手順が簡素化されることが期待される．しかし，最終生成物中のヘテロ金属原子の化学状態に対する水の影響は金属ごとに異なる可能性があり，開発された合成方法が他のメタロケイ酸塩ゼオライトにそのまま適用できるとは限らない．

本章では，fumed silica をケイ素源とした前駆体ゲルを用いて Hf-Beta を短時間で合成することを目的とした．また，前駆体ゲルの含水量がゼオライトの結晶化および

ゼオライト骨格への Hf 導入に及ぼす影響を詳細に検討した.

2.2 実験

2.2.1 *BEA 型ゼオライト種結晶の調製

***BEA** 型ゼオライト種結晶は，Al-Beta を酸処理することで得た．1000 mL ナスフラスコにフットボール型撹拌子，Al-Beta (CP-814E，Si/Al = 13，Zeolyst International) 10 g，7.2 mol L^{-1} HNO_3 水溶液 500 mL を加え，80 °C，24 h 加熱撹拌した．その後，懸濁液を吸引ろ過し，得られた固体を Milli-Q 水 500 mL で洗浄し，60 °C で一晩乾燥させた．得られたサンプルを 1 mol L^{-1} KOH 水溶液に溶解し，ICP-AES によって元素分析した結果，Si/Al = 1152 であった．このようにして脱アルミニウムしたゼオライト Beta (DeAl-Beta)を種結晶として用いた．

2.2.2 含水量の異なる前駆体ゲルを用いた Hf-Beta の合成

ケイ素源として fumed silica を用いて H_2O/SiO_2 比が異なる前駆体ゲルから Hf-Beta を合成した．50 mL テフロンビーカーに撹拌子，tetraethylammonium hydroxide 水溶液 (TEAOH，Sigma-Aldrich，35wt.% in H_2O) 7.56 g，hafnium chloride ($HfCl_4$, Sigma-Aldrich, 98wt.%) 0.107 g を加え，60 °C で 1 h 加熱撹拌して $HfCl_4$ を溶解させた．混合物を室温まで自然冷却し，fumed silica (Aerosil® 300，日本アエロジル株式会社) 2.0 g を撹拌しながら加えた．この時点で，SiO_2 の 1wt.%に当たる種結晶を任意で添加した．得られた懸濁液をさらに室温で 2 h 撹拌した後，ammonium fluoride (NH_4F，富士フイルム和光純薬株

式会社, 97%) 0.67 g を加え前駆体ゲルを得た. Fumed silica に含まれる水を考慮すると，得られたゲルのモル組成は 1.0 SiO_2: 0.55 TEAOH: 0.01 $HfCl_4$: 0.55 NH_4F: 8.7 H_2O であった．前駆体ゲルを 60 °C の乾燥器内で加熱し，ゲル中の水を蒸発させてゲルの含水量を調整した．加熱の前後でゲルの重量を測定し，加熱中の重量減少が水の蒸発によるものと仮定して，最終的な前駆体ゲルの含水量を計算した．いくつかの前駆体ゲルを差動型示差熱天秤 Thermo PlusTG8120 (株式会社リガク)によって熱重量分析し，上記の含水量の推定が正しいことを確認した. また, 代表的な前駆体ゲルとして選んだ $H_2O/SiO_2 = 6.4$ および 1.4 の前駆体ゲルの体積は，それぞれ 7.5，4.6 mL であった．前駆体ゲルを 100 mL テフロン内筒容器に入れ，ステンレス製のオートクレーブに移した．結晶化は，定温乾燥器 OF-450V (アズワン株式会社)内で静置下，180 °C で加熱し行った．結晶化後，固体サンプルを吸引ろ過により回収し，ethanol (富士フイルム和光純薬株式会社，min. 99.5%)と Milli-Q 水で洗浄し，60 °C の乾燥器内で一晩乾燥させた．乾燥後の白色粉末を, 電気炉 FO300 (ヤマト科学株式会社)を用いて空気中で 650 °C (昇温速度 3 °C min^{-1}), 6 h 焼成した．異なる結晶化期間のサンプルは別々の合成バッチで調製した.

2.2.3 フッ化物法による Hf-，Sn-，Zr-Beta の直接合成

既報を参考にフッ化物法によって Hf-，Sn-，Zr-Beta を水熱合成した．[33] 50 mL テフロンビーカーに撹拌子，35 wt.% TEAOH 水溶液 22.720 g，Milli-Q 水 6.856 g，金属

源を所定量加え，60 °C，30 min 加熱撹拌し金属源を溶解させた．金属源は $HfCl_4$，tin (IV) chloride pentahydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$，富士フイルム和光純薬株式会社，98.0wt.%)，zirconium oxychloride octahydrate ($ZnOCl_2 \cdot 8H_2O$，富士フイルム和光純薬株式会社，99.0wt.%)を用いた．溶液を室温まで自然冷却し，tetraethyl orthosilicate (TEOS，富士フイルム和光純薬株式会社，min. 95.0%) 20.833 g (0.1 mol)を加え，乾燥器内で 70 °C で加熱撹拌した． TEOS の加水分解により生成する ethanol と溶媒である水の一部を揮散させるため，撹拌中は溶液全体の質量変化をモニターし，ethanol 0.4 mol (18.4 g)と溶媒である水 0.4 mol (7.2 g)に相当する合計 25.6 g の重量減少が確認された時点で加熱撹拌を終了した．溶液を室温まで自然冷却し，hydrofluoric acid (HF，和光純薬工業株式会社，46 – 48wt.% in H_2O) 2.174 g を加えると高粘度のゲルが生成した．得られたゲルのモル組成は 1.0 SiO_2: 0.54 TEAOH: 0.5 HF: 8.0 H_2O であった．金属の仕込み組成はそれぞれ Si/Hf = 130，Si/Sn = 160，Si/Zr = 100 とした．このゲルをテフロン棒でよく撹拌し白色粉末を得た．乳鉢を用いてグラインドした白色粉末を PTFE 内筒オートクレーブに入れ，乾燥器内で 150 °C，21 day 加熱した．得られた粉末を ethanol と Milli-Q 水で洗浄しながら吸引ろ過し，洗浄後の粉末を 60 °C の乾燥器内で一晩乾燥させた．乾燥後，電気炉を用いて空気中で 650 °C (昇温速度 3 °C min^{-1})，6 h 焼成した．このように合成した Hf-，Sn-，Zr-Beta をそれぞれ Hf-HF-166，Sn-HF-146，Zr-HF-161 と表記する．HF-166，Sn-HF-146，Zr-HF-161 の金属含有量，比表面積を Table 2-1 に示す．

Table 2-1. Metal content and specific surface area of metallosilicate zeolite samples.

Sample	Si/Metal ratio (-)		Metal content	S_{BET} [b]
	Input	Product [a]	(wt.%)	(m^2 g^{-1})
Hf-HF-166	130	166	1.8	620
Sn-HF-146	150	146	1.3	607
Zr-HF-161	130	161	0.9	640

[a] Si/Metal ratio determined by ICP-AES.

[b] Specific surface area calculated by the BET method.

2.2.4 キャラクタリゼーション

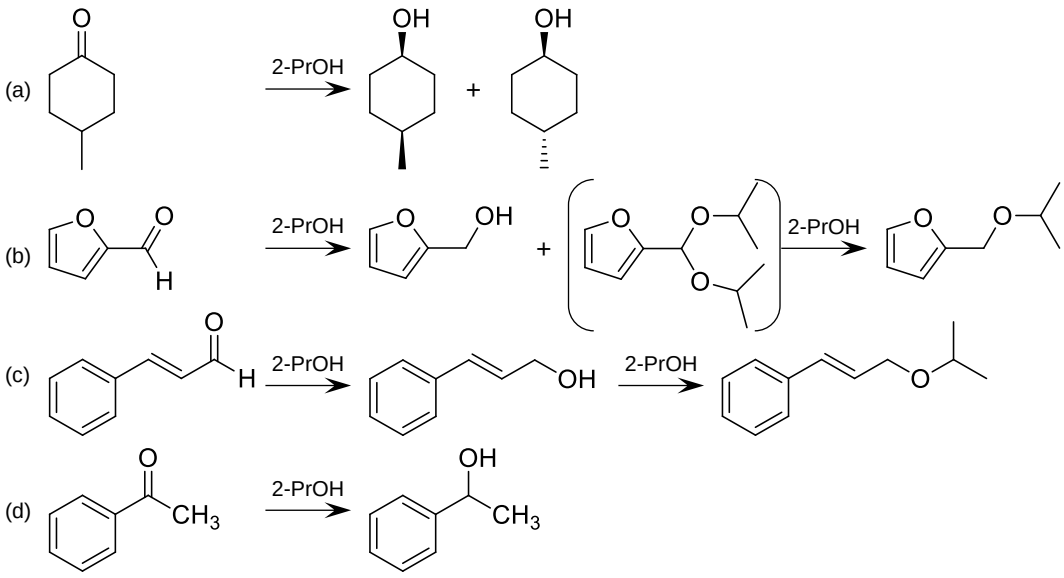
合成したサンプルの粉末 X 線回折パターンは，デスクトップ X 線回折装置 MiniFlex (株式会社リガク，X 線源 Cu Kα 線，X 線出力 30 kV，15 mA)を用いて $2\theta = 5$ - 40°の範囲で測定した．合成したサンプルの粒子形態は，電界放出型走査型電子顕微鏡 S-4800 (日立ハイテクノロジーズ株式会社)を用いて観察した．試料台に貼り付けたカーボンテープ上にサンプルを付着させ，加速電圧 1.0 kV，エミッション電流 10 mA で観察した．合成したサンプルの窒素吸脱着等温線は自動比表面積/細孔分布測定装置 BELSORP-mini (マイクロトラック・ベル株式会社)を用いて-196 °C で測定した．試料管にサンプル 20 mg を入れ，窒素気流中 (50 mL min^{-1})，室温で 15 分間保持した後，400 °C

で 1 h 前処理を行った．前処理後に，室温まで降温し，-196 °C における窒素吸脱着等温線を測定した．得られた窒素吸着等温線を BET 法で解析して比表面積を算出した．合成したサンプルの元素分析は ICP-AES により行った．50 mL ポリビーカーにサンプル 9 mg と 1 mol L^{-1} KOH 水溶液 5 mL を加え，100 °C，30 分間加熱しサンプルを溶解させた．サンプルが溶解した溶液 0.5 mL と Milli-Q 水 49.5 mL を別の 50 mL ポリビーカーに加え測定溶液とした．ICPE-9000 (島津製作所)を用いて測定溶液中の元素分析を行なった．Si 標準液 (1010 mg L^{-1}，Aldrich Chemical Company, Inc.)，Hf 標準液 (1000 mg L^{-1}，ACROS ORGANICS)を用い，Si 濃度 0.5 – 10 mg L^{-1}，Hf 濃度 0.05 – 1.0 mg L^{-1} に調製した標準溶液を調製し, 検量線を作製した. この検量線を用いて各元素の濃度を算出した.

CD_3CN をプローブ分子に用いた FT-IR 測定によって合成したサンプルの酸性質を調べた．サンプル 45 mg を錠剤成型器で直径 2 cm の円形ペレットに成型し，窓板に CaF_2 板を用いた IR セルにセットした．真空中で 400 °C まで昇温し (10 °C min^{-1})，1 h 前処理を行った. 30 °C まで自然降温後バックグラウンドスペクトルを測定し, CD_3CN を導入圧 5 Pa でサンプルに吸着させた. 吸着後のスペクトルを測定し, 真空排気した. この CD_3CN 導入，吸着後のスペクトル測定，真空排気の操作を CD_3CN の導入圧を上昇させながら繰り返し行った．CD_3CN 導入圧は 5，10，20，50，100，200，500，1000 Pa とした．IR 測定はフーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4600 (日本分光株式会社)を用いて，測定範囲 4000 – 400 cm^{-1}，分解能 2.00 cm^{-1}，積算回数 64 回の条件で測定した.

2.2.5 触媒反応

合成したサンプルの触媒性能は，4-methylcyclohexanone (MCHOne，東京化成工業株式会社，>98.0%)，furfural (Sigma-Aldrich，99%)，cinnamaldehyde (富士フイルム和光純薬株式会社，98.0wt.%)，acetophenone (富士フイルム和光純薬株式会社，98.5wt.%)と2-propanol (2-PrOH，富士フイルム和光純薬株式会社，min. 99.7%)の MPV 還元によって評価した (Scheme 2-1)．MCHOne と 2-PrOH の MPV 還元は次のように行った．スクリューキャップ付き試験管に撹拌子，粉末状の触媒サンプル 25 mg，MCHOne 5 mmol，2-PrOH 130 mmol, 内標準物質として *o*-xylene (富士フイルム和光純薬株式会社, min. 98.0%) 0.15 mmol を加え，70 °C，1 h 加熱撹拌して反応させた．反応後，試験管を 10 min 氷冷し，遠心分離後の上澄み液を GC-FID で分析した．前もって作成した検量線を用いて，各成分のピークエリアから内部標準法により成分濃度を算出した. ガスクロマトグラフは GC-2025 (島津製作所)，カラムは SH-Rtx-Wax (島津製作所，30 m，0.25 mmID，0.50 μmdf)を用いた.



Scheme 2-1. MPV reduction of (a) MCHOne, (b) furfural, (c) cinnamaldehyde, and (d) acetophenone with 2-PrOH.

2.3 結果と考察

2.3.1 前駆体ゲルの含水量が Hf-Beta の結晶性・Hf 導入・触媒活性に及ぼす影響

ゲルの含水量を H_2O/SiO_2 = 1.4 – 7.6 に調整した前駆体ゲルを 180 °C で 72 h 加熱し，ゲルの含水量が Hf-Beta の結晶化に及ぼす影響を調べた．650 °C で焼成したサンプルの XRD パターンを Figure 2-1 に示す．H_2O/SiO_2 = 1.4 – 6.4 の前駆体ゲルから得られた生成物は***BEA** 型ゼオライトに帰属される回折パターンを示した．含水量が少ないゲルを用いることで，従来のフッ化物法で要する 21 day よりも短期間で Hf-Beta の合成に成功した．H_2O/SiO_2 = 6.8，7.6 の前駆体ゲルからは非晶質な生成物が得られ，含水量の多いゲルでは結晶化が十分に進行しなかった．

Figure 2-2 にゲルの含水量と，Hf 含有量および MCHOne の MPV 還元に対する触媒活性の関係を示す．ただし，結晶化が不十分であった H_2O/SiO_2 = 6.8，7.6 のサンプルは除いてある．含水量の増加に伴い Hf 含有量は増加しており，ゼオライトへの Hf の導入においてゲル中の水が重要な役割を果たしていることが示唆された．Hf 含有量の増加に伴って触媒活性が上昇した. Hf 含有量が多く高活性な Hf-Beta を合成するには含水量の多いゲルを用いる必要があることが示された．

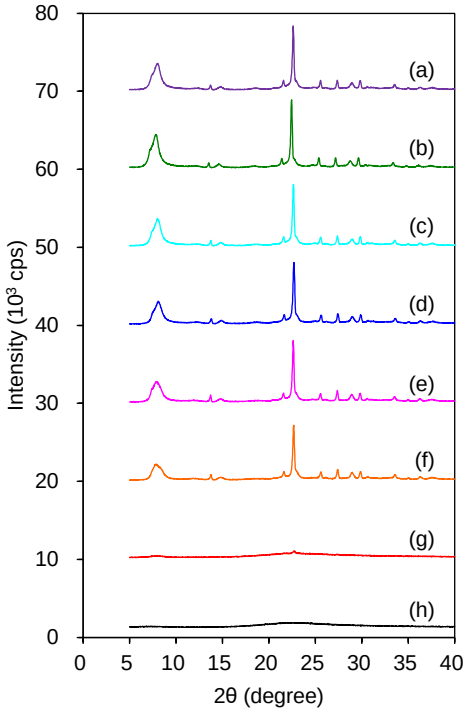


Figure 2-1. XRD patterns of calcined samples synthesized from precursor gel with H_2O/SiO_2 of (a) 1.4, (b) 2.2, (c) 3.3, (d) 4.5, (e) 5.5, (f) 6.4, (g) 6.8 and (h) 7.6.

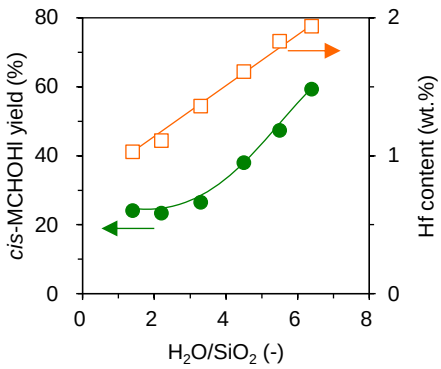


Figure 2-2. Influence of water content of precursor gel on Hf content (□) and catalytic activity (●) of Hf-Beta. Crystallization time was 72 h. *cis*-MCHOH = *cis*-4-methylcyclohexanol.

2.3.2 H_2O/SiO_2 = 1.4 および 6.4 の前駆体ゲルを用いた Hf-Beta の結晶化過程

H_2O/SiO_2 = 1.4，6.4 に調整した前駆体ゲルを 180 °C で所定時間加熱し，含水量の異なるゲルからの Hf-Beta の結晶化過程を追跡した．H_2O/SiO_2 = 1.4 の前駆体ゲルを用いた合成では，回折線強度は低いものの 8 h の水熱合成後に 7.9，22.7°に***BEA** 型構造の(101)面，(302)面の回折線が観測された (Figure 2-3a)．水熱合成時間を 16 h に延長すると回折線強度が急上昇した．さらに 72 h まで延長しても回折パターンにさらなる変化はみられなかった．一方，H_2O/SiO_2 = 6.4 の前駆体ゲルを用いた場合，24 h で回折線が初めて観測され，72 h で結晶性の高いサンプルが得られた (Figure 2-3b).

これ以降，サンプルを Hf-*x*-*y* と表記する．ここで，*x* と *y* はそれぞれ前駆体ゲルの H_2O/SiO_2 比と水熱合成時間 (h)を意味する．

H_2O/SiO_2 = 1.4，6.4 の前駆体ゲルについて，それぞれ Hf-1.4-16，Hf-6.4-72 の回折線強度を基準とした相対結晶化度の時間変化を Figure 2-4a に示す．どちらの前駆体ゲルから合成した場合も，相対結晶化度の上昇が始まる前に誘導期がみられ，H_2O/SiO_2 = 1.4 では 4 h 程度のごく短い誘導期がみられた．相対結晶化度が上昇する際の曲線の傾きにも違いがあり，H_2O/SiO_2 = 1.4 では結晶化が急速に進行した．H_2O/SiO_2 = 1.4，6.4 ではそれぞれ 16，72 h 以降で相対結晶化度が常に 90%以上であった．得られた固体の収率は前駆体ゲルの含水量，水熱合成時間によらず常に約 90%であった．したがって，H_2O/SiO_2 = 1.4，6.4 の前駆体ゲルを用いた合成では，それぞれ 16，72 h の時点で結晶化

が完了していると考えられる.

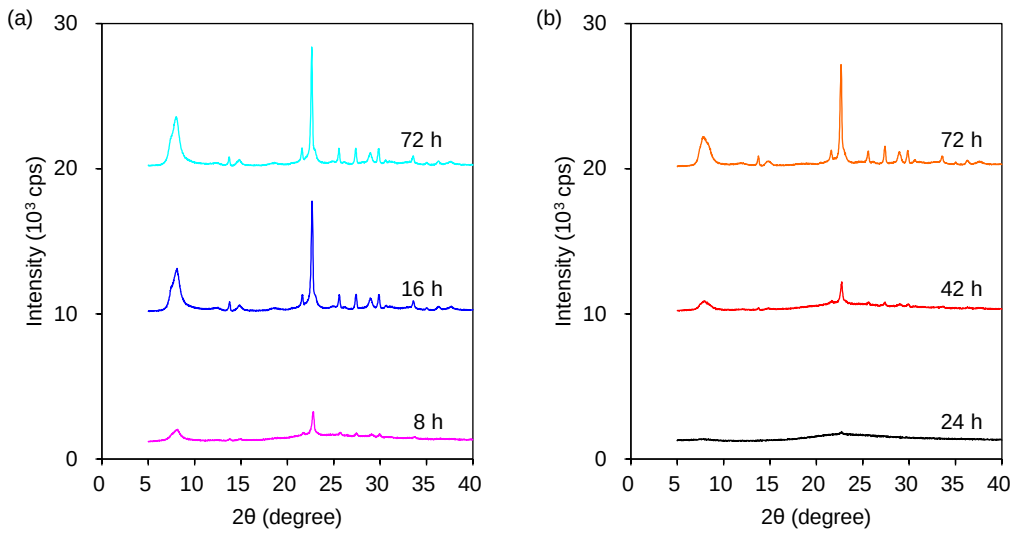


Figure 2-3. XRD patterns of calcined samples synthesized from precursor gel with H_2O/SiO_2 = (a) 1.4 and (b) 6.4 at different crystallization periods.

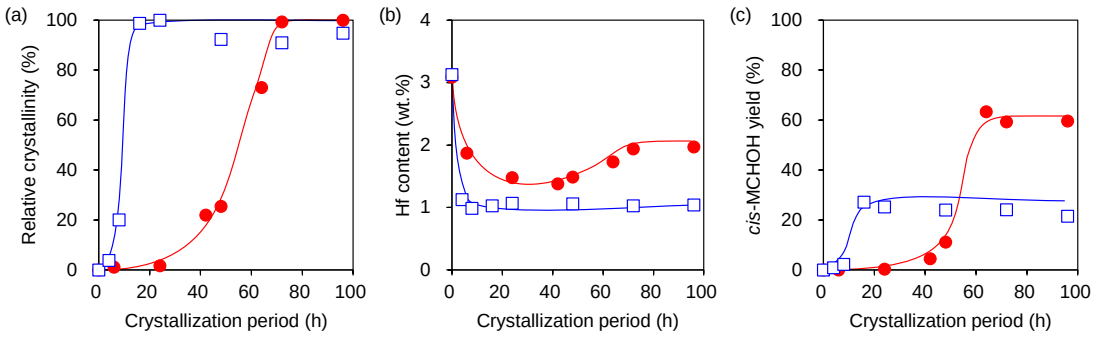


Figure 2-4. Temporal changes in (a) relative crystallinity, (b) Hf content, and (c) catalytic activity for MPV reduction in course of crystallization of Hf-Beta from precursor gel with H_2O/SiO_2 = 1.4 (□) and 6.4 (●). *cis*-MCHOH = *cis*-4-methylcyclohexanol.

H_2O/SiO_2 = 1.4，6.4 の前駆体ゲルから合成したサンプルの Hf 含有量の時間変化を Figure 2-4b に示す．H_2O/SiO_2 = 1.4，6.4 の前駆体ゲルを水熱処理する前に焼成したサンプル (結晶化時間 0 h)の Hf 含有量はそれぞれ 3.1，3.0 wt.%であり，仕込みの Hf はほぼ全てサンプル中に導入されていた．H_2O/SiO_2 = 1.4 では水熱合成開始後直ちに Hf 含有量が 1.0 wt.%に低下し，その後は変化しなかった．H_2O/SiO_2 = 6.4 の前駆体ゲルの水熱合成においても初期に Hf 含有量が 1.4 wt.%にまで低下した．ところが，42 h 以降は一転して Hf 含有量が増加し，結晶化と Hf の導入が同時に進行している様子がみられた．水熱合成時間 72 h 以降では，Hf 含有量は 1.9 wt.%で変化しなかった．

定量できていない Hf の所在を明らかにするため，Hf-1.4-72，Hf-6.4-42，Hf-6.4-72 の合成後に PTFE ポット内に残った液体の元素分析を行なったが，液体から Hf は検出されなかった．サンプルの Hf 含有量はサンプルを KOH 水溶液に溶解させ，ICP-AES により元素分析している．これより，定量できない Hf は溶解性の Hf 種ではなく，主として KOH 水溶液には溶解しない不溶性 Hf 種として固体中に混在していると推測される．

Yakimov らは, Sn-Beta の合成では Sn 含有量は前駆体ゲルの含水量に依存せず，仕込み通りに導入されることを報告している．[27] 対照的に，今回の Hf-Beta の合成において Hf 含有量は前駆体ゲルの含水量に強く依存し，含水量が多いと多くの Hf がゼオライトに取り込まれた．Hf-Beta 合成過程のゲル・溶液の pH は，NH_4F 添加前のゲルで

は約 12，Hf-1.4-72，Hf-6.4-72 合成後に PTFE 容器内に残った液体では 9 – 10 であった．Rai によって，Hf は pH > 9 では$[Hf(OH)_5]^-$や $Hf[(OH)_6]^{2-}$を形成し溶解するが，pH = 9 – 12 における HfO_2 の溶解度は SnO_2 よりも 10^{-2} – 10^{-1} 程度に低いことが報告されている．[34,35] 今回のような塩基性の合成系において，Hf は Sn よりも溶解しにくく，合成中の pH の低下に伴って Hf が析出し不溶性種を容易に形成すると予想される．そのため，Hf は前駆体ゲルの含水量が多いほど不溶性種を形成せずゼオライトに導入され，結果として Hf 含有量が多い Hf-Beta が得られたと推測した．

H_2O/SiO_2 = 1.4，6.4 どちらの前駆体ゲルから合成した場合でも，結晶化が不十分なサンプルは触媒活性を示さなかった (Figure 2-4c)．十分に結晶化した Hf-1.4-16 は触媒活性を示し，*cis*-MCHOH 収率は 27%を与えた．さらに水熱合成時間を延長したサンプルでも触媒活性は変化しなかった．H_2O/SiO_2 = 6.4 のゲルを用いたときには，結晶化が急激に進行した 42 h 以降のサンプルで触媒活性が発現した．その後，Hf 含有量の増加に伴って活性が上昇し，水熱合成時間 64 h 以降の Hf 含有量の多い Hf-Beta では *cis*-MCHOH 収率は 60%に達した．

ここで，アルコール生成物の幾何異性体に着目すると，代表的な均一系触媒である aluminum isopropoxide では熱力学的に有利な *trans* 体が優先的に生成したが (Table 2-2，Entry 1)，合成した Hf-Beta ではいずれのサンプルでも熱力学的に不利な *cis* 体が生成した (Enttries 2 – 4)．*cis* 体は *trans* 体に比べてコンパクトな遷移状態を経て生成する

ため，***BEA** 型の細孔内では *cis* 体が優先して生成することが知られている．[36] これらの結果は合成した Hf-Beta の細孔内で MCHOne の MPV 還元が形状選択的に進行したことを明示しており，活性点はゼオライト細孔内に形成されたと判断できる．

Table 2-2. Hf content, specific surface area, and catalytic activity of Hf-Beta samples.

Entry	Sample	Hf content[a]	S_{BET}[b]	MCHOH yield (%)		TON[c]
		(wt.%)	(m^2 g^{-1})	*cis*	*trans*	(-)
1	$Al(^iPr)_3$	-	-	22	41	-
2	Hf-1.4-72	1.0	626	24	1	888
3	Hf-4.5-72	1.6	611	38	1	864
4	Hf-6.4-72	1.9	566	59	2	1091

[a] Hf content determined by ICP-AES.

[b] Specific surface area calculated by the BET method.

[c] Turnover number calculated as total amount of MCHOH (mol) per amount of Hf (mol) in a catalyst.

前駆体ゲルの含水量や水熱処理時間が Hf-Beta の酸性質に及ぼす影響を CD_3CN 吸着 IR によって調べた．CD_3CN 導入圧を変化させて行った実験から，いずれの Hf-Beta

でも Lewis 酸サイトへの吸着は CD_3CN 導入圧 200 Pa で飽和した (Figure 2-5). Figure 2-6a には，導入圧 200 Pa において Hf-1.4-72，Hf-4.5-72，Hf-6.4-72 に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動の赤外吸収バンドのスペクトルを示す．Figure 2-7 に示すように，これらのスペクトルは 2313，2307，2300，2292，2284，2275，2265 cm^{-1} の 7 つの吸収ピークでカーブフィッティングできた．2313，2307 cm^{-1} の吸収ピークは Lewis 酸 Hf サイトであるそれぞれ open Hf サイト，closed Hf サイトに吸着した CD_3CN に帰属される．[21] いずれのサンプルでも観測されている 2275 cm^{-1} の吸収ピークはシラノール基に吸着した CD_3CN，2265 cm^{-1} のピークは物理吸着した CD_3CN に帰属される．[39,40] 2300 および 2284 cm^{-1} の吸収ピークはそれぞれ extra-framework Hf 種，Hf-OH に吸着した CD_3CN に帰属される．これらの吸収ピークの帰属は第 3 章で詳細に述べる．

Hf-1.4-72，Hf-4.5-72，Hf-6.4-72 の 2313 および 2307 cm^{-1} のピークのトータルエリアはそれぞれ 1.5，1.7，4.3 cm^{-1} であった．前駆体ゲルの含水量が増加するにつれて，Lewis 酸 Hf サイトが多く形成された．Hf-1.4-72 および Hf-6.4-72 の Hf 原子当たりの TON はそれぞれ 888 および 1091 であった (Table 2-2, Entries 2 and 4). これは前駆体ゲルの含水量が増加するにつれて，Hf 含有量が増加するだけでなく，活性サイトとして機能する Hf の割合も増加することを示唆している. つまり, H_2O リッチな条件下では，比較的多くの Hf がゼオライト骨格に取り込まれるとともに効率的に Lewis 酸サイトが形成されることを示している.

水熱処理中の Lewis 酸 Hf サイトの形成挙動を調べるために，Hf-6.4-42 と Hf-6.4-72 の CD_3CN 吸着 IR スペクトルを比較した (Figure 2-6b). 両サンプルに Lewis 酸 Hf サイトに由来する吸収ピークが観測され，2313 および 2307 cm^{-1} のピークのトータルエリアはそれぞれ 1.6，4.3 cm^{-1} であった．Lewis 酸性 Hf サイトの数は 42 h 以降に大幅に増加しており，これは相対結晶化度および Hf 含有量の増加と一致していた (Figure 2-4a and b).

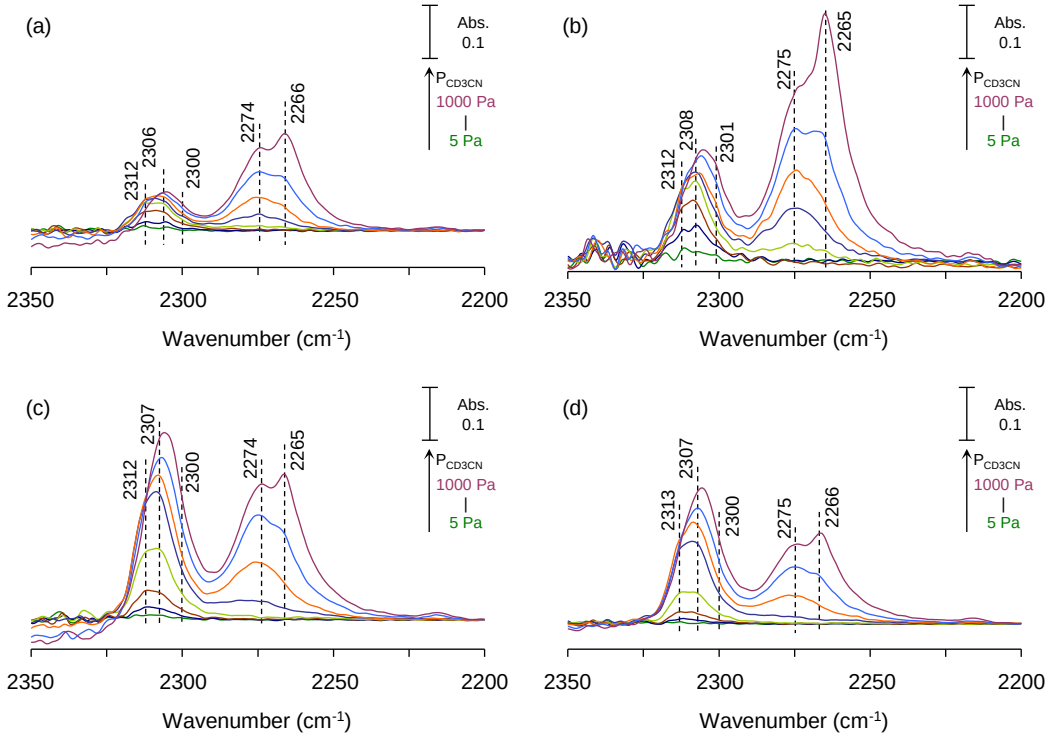


Figure 2-5. FT-IR spectra of CD_3CN adsorbed on (a) Hf-1.4-72, (b) Hf-4.5-72, (c) Hf-6.4-72 and (d) Hf-HF-166. Dosing pressure of CD_3CN was changed from 5 to 1000 Pa. –: 5, –: 10, –: 20, –: 50, –: 100, –: 200, –: 500, –: 1000 Pa.

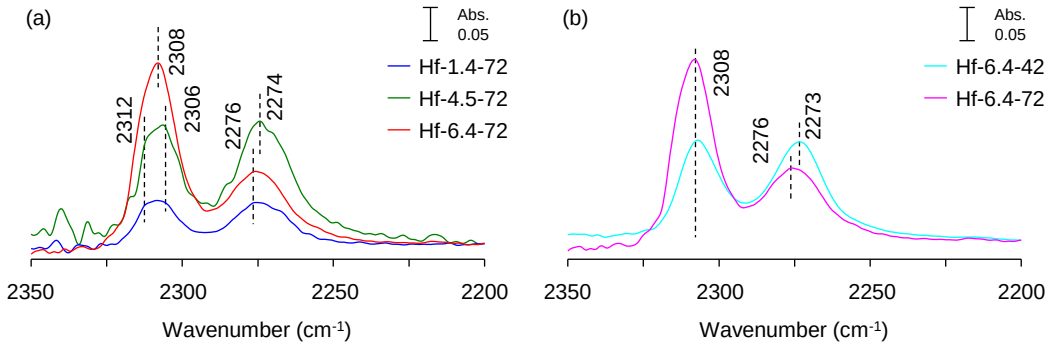


Figure 2-6. FT-IR spectra of CD_3CN adsorbed on (a) synthesized from precursor gel with different water content and (b) synthesized in different crystallization periods. Dosing pressure of CD_3CN was fixed at 200 Pa.

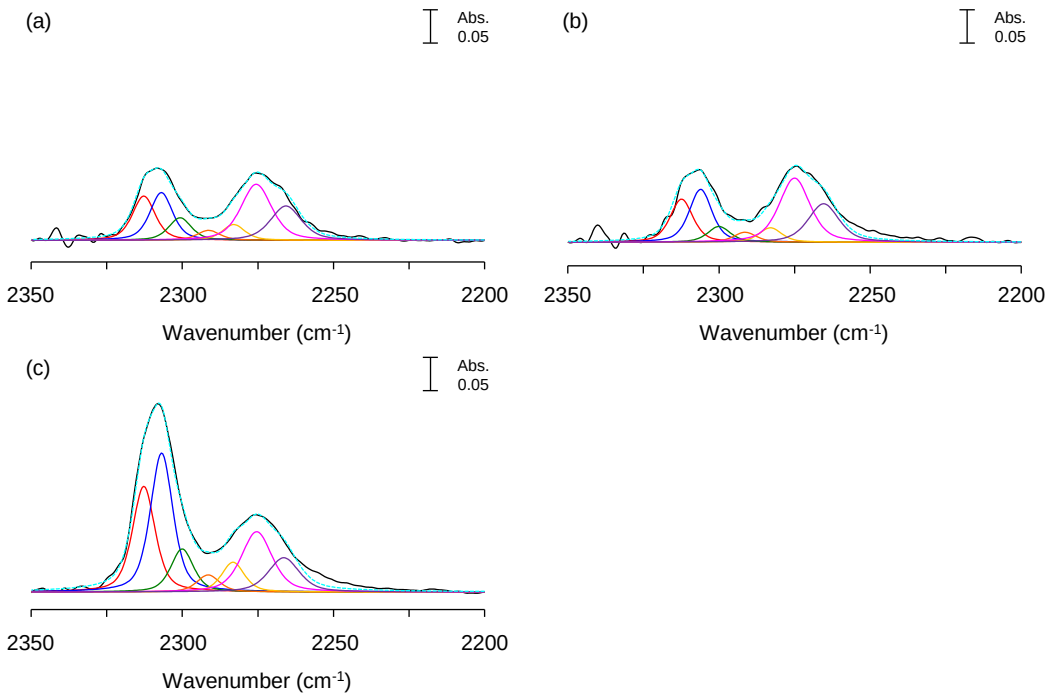


Figure 2-7. Deconvoluted FT-IR spectra of CD_3CN adsorbed on (a) Hf-1.4-72, (b) Hf-4.5-72, and (c) Hf-6.4-72. Dosing pressure of CD_3CN was fixed at 200 Pa. –: Raw, –: Syn., –: 2313 cm^{-1}, –: 2307 cm^{-1}, –: 2300 cm^{-1}, –: 2292 cm^{-1}, –: 2284 cm^{-1}, –: 2275 cm^{-1}, –: 2265 cm^{-1}.

これまでの結果に基づいて推測した水熱処理中における前駆体ゲル中の水の役割を Figure 2-8 に示す．一般的に，水性の前駆体ゲルは水熱処理中に固体と水溶液に分離し，溶液に溶解したメタロケイ酸塩種がケイ酸塩とともに固体 (核)上に堆積して結晶化が進行する．今回の合成において，前駆体ゲルの含水量に関係なく，Hf 含有量は水熱処理を開始してすぐに減少し，相対結晶化度が上昇するまでに誘導期が存在した (Figure 2-4)．弱塩基性溶液への Hf 種の溶解度が低いため，溶液中の Hf 種の一部が沈殿し，最終的に extra-framework Hf 種が生成したと考えられる．このような extra-framework Hf 種は，ICP-AES で定量できないため，水熱処理開始直後のサンプルでは Hf 含有量が減少した．誘導期は，核成長に十分濃度の核の形成に要した期間と考えられる．

前駆体ゲルの含水量が少ない場合 (H_2O/SiO_2 = 1.4)には，Hf 種の沈殿が顕著であり，溶液中のごくわずかな Hf がゼオライト骨格に組み込まれ，Hf 含有量の低いゼオライトが生成した (Figure 2-8a)．一方，前駆体ゲルの含水量が多い場合 (H_2O/SiO_2 = 6.4)は，誘導期に Si リッチな核が形成され，その後に溶液中の Hf 種がハフノケイ酸塩 ($HfF_x(OH)_{4-x}$)の形で核に堆積し，Hf がゼオライト骨格に効率的に導入された (Figure 2-8b)．前駆体ゲルの含水量が多い場合には，比較的多くの Hf 種が溶解し，沈殿する Hf の量が減少するため Hf 含有量の多い Hf-Beta が結晶化した．合成初期に Si リッチな核が形成し，ヘテロ金属原子の取り込みとともに成長する，という同様の結晶化メカニズムが他のメタロケイ酸塩ゼオライトについて提案されている．[41-43]

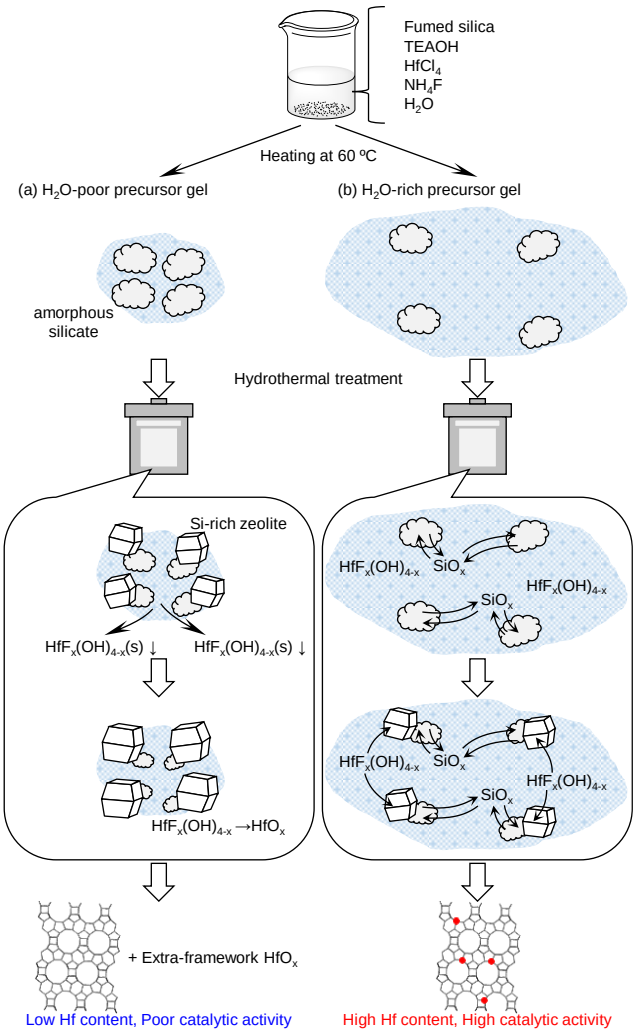


Figure 2-8. Plausible mechanism for crystallization of Hf-Beta from (a) H_2O-poor or (b) H_2O-rich precursor gel.

2.3.3 種結晶添加による Hf-Beta の迅速合成

H_2O/SiO_2 = 1.4 および 6.4 の前駆体ゲルに fumed silica の 1wt.%分の DeAl-Beta を種結晶として添加することによって，Hf-Beta の結晶化を加速させることを試みた．種結晶を添加して合成したサンプルはサンプル名の末尾に-seed と付記する．

H_2O/SiO_2 = 1.4，6.4 の前駆体ゲルの水熱合成では，それぞれ 3，12 h で初めて ***BEA** 型の回折パターンが観測され，誘導期が大幅に短縮された (Figures 2-9，10a)．種結晶によって水熱処理中の核形成が促進されたため, 核形成にかかる誘導期が短縮したと考えられる．

H_2O/SiO_2 = 6.4 の前駆体ゲルの場合，相対結晶化度は 12 h で急激に増加し，種結晶の添加によって核成長も加速された (Figure 2-10a)．種結晶を用いた合成における固体の収率は約 90%であり, これは種結晶を添加しない合成とほぼ同じであった. Hf 含有量は 6 h で 1.8wt.%まで減少したが，12 h 以降は増加に転じ，24，36 h では 2.3wt.%であった (Figure 2-10b)．種結晶を添加しない合成でも，Hf 含有量が一度減少し，その後結晶化の進行とともに増加する挙動が観測された (Figure 2-4b)．種結晶を添加すると，結晶化途中および最終的な Hf 含有量がわずかに高くなった．種結晶添加によって，fumed silica のみによって形成されるケイ酸塩種とは異なった種が溶液内に生成すると考えられる．このようなケイ酸塩種が Hf と縮合しハフノケイ酸塩を形成しやすいために，ゼオライト骨格に導入される Hf の量が増加したと推測した．触媒活性は結晶化時

間 12 h 以降の結晶性の高い Hf-Beta で発現し (Figure 2-10c)，*cis*-MCHOH 収率は最大で 79%に達した．これは従来のフッ化物法で合成した Hf-HF-166 よりも高い触媒活性であった．一方，$H_2O/SiO_2 = 1.4$ の前駆体ゲルの合成では，種結晶の添加によって Hf 含有量と触媒活性は増加しなかった．

Hf-6.4-24-seed の CD_3CN 吸着 IR スペクトルでは，Lewis 酸性 Hf サイトとシラノール基に由来する吸収ピークが主に観測された (Figure 2-11). Lewis 酸性 Hf サイトに由来する吸収ピークのピークエリアは 5.7 cm^{-1} であった．$H_2O/SiO_2 = 6.4$ の前駆体ゲルに種結晶を添加することによって，非常に短期間で高活性な Hf-Beta を合成することに成功した．

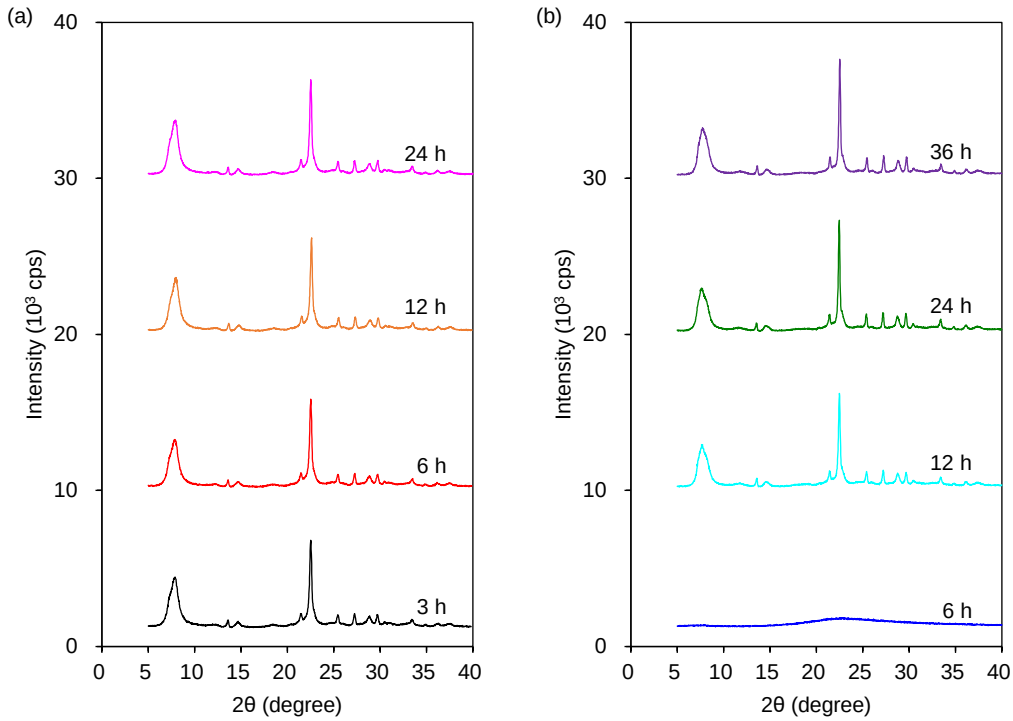


Figure 2-9. XRD patterns of calcined samples synthesized from precursor gel containing seed crystal with H_2O/SiO_2 = (a) 1.4 and (b) 6.4 at different crystallization periods.

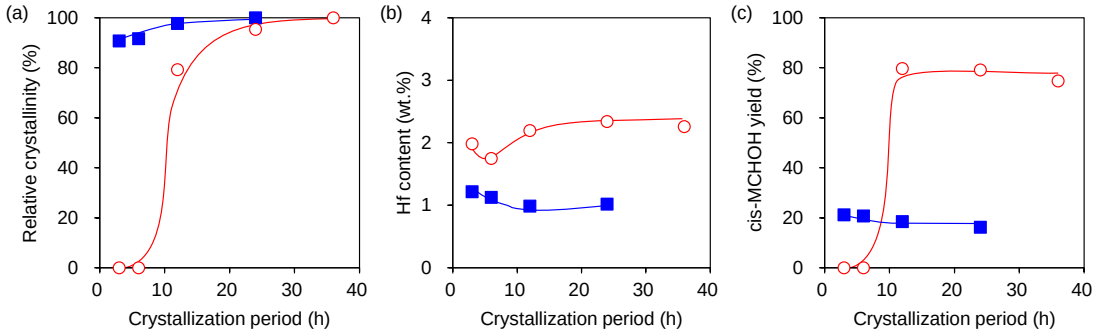


Figure 2-10. Temporal changes in (a) relative crystallinity, (b) Hf content, and (c) catalytic activity for MPV reduction in course of crystallization of precursor gel containing seed crystal with H_2O/SiO_2 = 1.4 (■) and 6.4 (○). Relative crystallinity was calculated from intensity of the diffraction line at 22.7°, based on those of Hf-1.4-24-seed and Hf-6.4-36-seed, respectively. *cis*-MCHOH = *cis*-4-methylcyclohexanol.

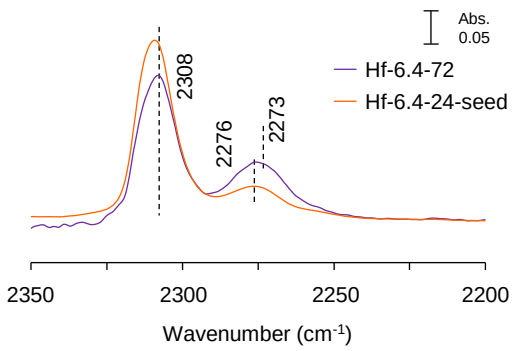


Figure 2-11. FT-IR spectra of CD_3CN adsorbed on Hf-6.4-72 and Hf-6.4-24-seed. Dosing pressure of CD_3CN was 200 Pa.

代表的な 4 つのサンプルの粒子形態を SEM で観察した．Hf-1.4-72 では丸みを帯びた八面体形の粒子が観測され (Figure 2-12a)，Hf-6.4-72 では Beta ゼオライトに典型的な切頂八面体形の粒子が観測された (Figure 2-12b)．粒子のサイズは両サンプルともに約 10 μm であった．Hf-1.4-12-seed は不均一な表面をもつ球状粒子であった (Figure 2-12c)．Hf-6.4-24-seed では，主に切頂八面体形の粒子が形成され，ランダムな形状の粒子もわずかに観察された (Figure 2-12d)．Hf-1.4-12-seed，Hf-6.4-24-seed の粒子サイズは，種結晶の添加によって約 1 μm まで縮小した．種結晶が核形成を促進したため，成長したゼオライト結晶の粒子サイズが縮小したと考えられる．

Hf-6.4-72 は，Hf-1.4-12-seed よりも粒子サイズが大きいにもかかわらず高い触媒活性を示した (Figures 2-4c，2-10c)．また，Hf-1.4-72 と Hf-1.4-12-seed は，粒子サイズが大きく異なるにもかかわらず同等の触媒活性を示した．これらの結果は，触媒活性が粒子サイズとは関係なく，Hf 含有量および Hf の状態に支配されることを示唆している．

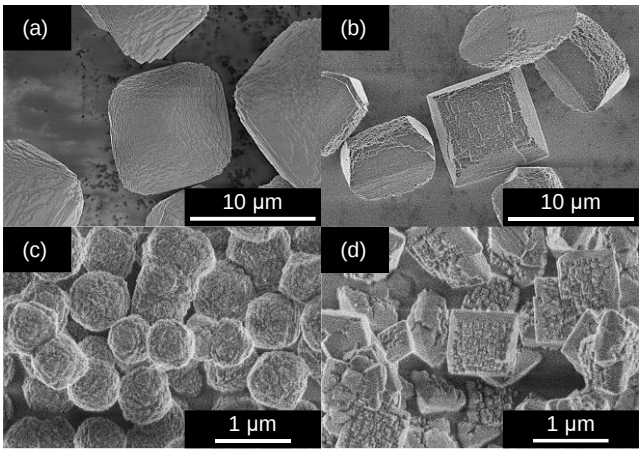


Figure 2-12. SEM images of Hf-Beta. (a) Hf-1.4-72, (b) Hf-6.4-72, (c) Hf-1.4-12-seed, and (d) Hf-6.4-24-seed.

2.3.4 さまざまなカルボニル化合物の MPV 還元に対する Hf-Beta の触媒性能

Hf-1.4-72，Hf-6.4-72，Hf-6.4-24-seed およびフッ化物法により合成したメタロケイ酸塩ゼオライト Beta (Hf-HF-166，Sn-HF-146，Zr-HF-161)の触媒性能を MPV 還元により比較した. これまでの MCHOne に加え, furfural, cinnamaldehyde, acetophenone も MPV 還元の基質として使用した．Furfural の反応では，furfuryl alcohol に加えて対応するアセタールも生成した．このアセタールの収率は，どの触媒でも 8%程度であり，これは触媒なしで反応を行った場合と同じであった．アセタール化は触媒の有無に関係なく MPV 還元と並行して進行したため，アセタールの収率は考慮せず触媒活性を評価した．Cinnamaldehyde の MPV 還元では対応するエーテルが生成し，cinnamyl alcohol とそのエーテルのトータル収率を生成物収率とした．MCHOne と acetophenone の MPV 還元では，対応するアルコールが唯一の生成物であった．なお，Figure 2-13 に示す MCHOne の反応結果は，転化率，生成物収率を抑えるために標準の反応条件より触媒量を減らした反応結果である．

Hf-6.4-72 および Hf-6.4-24-seed は，どの基質に対しても Hf-1.4-72 よりはるかに高い生成物収率を与えた．Hf-6.4-72 および Hf-6.4-24-seed が高い触媒活性を示した要因として両サンプルの Lewis 酸性 Hf サイトが多かったことが挙げられる (Figures 2-6, -11)．これら 2 つの Hf-Beta は，共役エノンである cinnamaldehyde の MPV 還元に対しても高い触媒活性を示した. Acetophenone は他の基質よりも反応性が著しく低く長い反応

時間を要したが，Hf-6.4-72 および Hf-6.4-24-seed は acetophenone の MPV 還元に対しても高い触媒活性を示した．

MCHOne を除く 3 つの基質の MPV 還元に対する Hf-HF-166，Sn-HF-146，Zr-HF-161 の触媒活性は，Hf-HF-166 > Zr-HF-161 > Sn-HF-146 の序列となった．概して，Hf-Beta は MPV 還元に対して高活性を示した．Hf-HF-166, Zr-HF-161, Sn-HF-146 の furfural の MPV 還元における金属原子当たりの TON は，それぞれ 840, 355, 62 であった (Table 2-3)．これらのゼオライトの MPV 還元を促進する活性サイトが共通して骨格内ヘテロ金属原子であることを考慮すると [12-19]，Hf-HF-166 の高い TON は Hf が MPV 還元に極めて高活性であることを示している．Ti-，Sn-，Zr-Beta の MPV 還元に対する触媒作用は，金属と基質間の電子供与/逆供与を含む複雑な機構をとり，基質に強く依存して変化することが報告されている [15]．このような複雑な電子効果は，Sn-Beta が MCHOne の MPV 還元に対して特異的に高い触媒活性を示す一因であると考えられる．

Hf-6.4-72 および Hf-6.4-24-seed は，従来のフッ化物法で合成された Hf-HF-166 と同等もしくはわずかに上回る触媒活性を示した．これは，本合成法が Hf 含有量が多く高活性な Hf-Beta を効率的に合成できる優れた方法であることを示している．

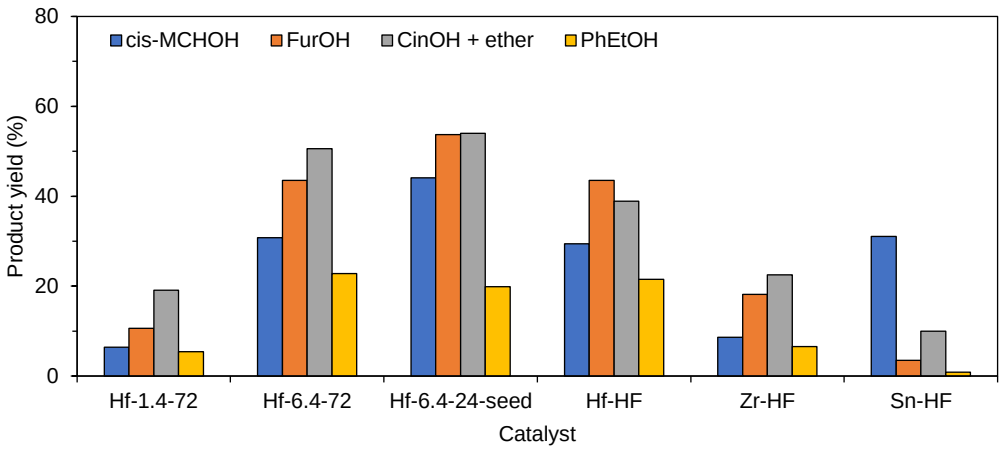


Figure 2-13. Catalytic activity of Hf-Beta and other metallosilicate zeolite Beta for MPV reduction. *cis*-MCHOH = *cis*-4-methylcyclohexanol, FurOH = Furfuryl alcohol, CinOH = Cinnamyl alcohol, PhEtOH = 1-phenylethanol. Reaction conditions for MCHOne: Catalyst, 15 mg; MCHOne, 5 mmol; 2-PrOH, 10 mL; Temperature, 70 °C; Time, 1 h. Reaction conditions for furfural: Catalyst, 25 mg; Furfural, 5 mmol; 2-PrOH, 10 mL; Temperature, 70 °C; Time, 1 h. Reaction conditions for cinnamaldehyde: Catalyst, 100 mg; cinnamaldehyde, 5 mmol; 2-PrOH, 10 mL; Temperature, 70 °C; Time, 1 h. Reaction conditions for acetophenone: Catalyst, 50 mg; Acetophenone, 5 mmol; 2-PrOH, 10 mL; Temperature, 70 °C; Time, 24 h.

Table 2-3. Metal content and catalytic activity of metallosilicate zeolite samples.

Sample	Metal content[a] (wt.%)	FurOH yield[b] (%)	TON[c] (-)
Hf-1.4-72	1.0	11	381
Hf-6.4-72	1.9	44	771
Hf-6.4-24-seed	2.3	54	807
Hf-HF-166	1.8	44	840
Zr-HF-161	0.9	18	355
Sn-HF-146	1.3	4	62

[a] Metal content determined by ICP-AES.

[b] Yield of furfuryl alcohol.

[c] Turnover number calculated as total amount of FurOH (mol) per amount of metal (mol) in a catalyst.

2.4 結論

ケイ素源として fumed silica を用いて含水量の異なる前駆体ゲルを調製し，これを水熱処理することによって Hf-Beta を合成した．含水量が少ない前駆体ゲルを用いた場合には，***BEA** 型ゼオライトの結晶化期間が大幅に短縮された．しかし，Hf の弱塩基性溶液に対する溶解度が低く，水熱処理中の顕著な Hf 種の沈殿によって，Hf のゼオライト骨格への導入量が少なくなるため，含水量が少ない前駆体ゲルから合成した Hf-Beta は MPV 還元に対して低活性であった．したがって，Hf 含有量が多く高活性な Hf-Beta を合成するためには，含水量が比較的多い前駆体ゲルを用いる必要がある．

前駆体ゲル中の水は，水熱処理中に Hf 種の沈殿を抑制し，核形成期間中に Hf 種をハフノケイ酸塩種の形で保持する役割があることを提案した．適当な含水量 ($H_2O/SiO_2 = 6.4$)の前駆体ゲルを用いることにより，従来のフッ化物法で要する合成期間よりもはるかに短い期間で高活性な Hf-Beta を合成することに成功した．また，種結晶を添加することにより，結晶化期間は 24 h までさらに短縮された．Hf 含有量の多い Hf-6.4-72 および Hf-6.4-24-seed は，数種のカルボニル化合物の MPV 還元に対して非常に高い触媒活性を示し，フッ化物法で合成したメタロケイ酸塩ゼオライトよりも高い触媒活性を示した．本合成法は，Hf 含有量が多く高活性な Hf-Beta を短期間かつ煩雑な操作を最小限に抑え合成できる優れた合成法である．

2.5 参考文献

(1) Akamanchi, K. G.; Noorani, V. R. Truly Catalytic Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) Reduction. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (28), 5085–5088. https://doi.org/10.1016/00404-0399(50)0946A-.

(2) Anwander, R.; Palm, C.; Gerstberger, G.; Groeger, O.; Engelhardt, G. Enhanced Catalytic Activity of MCM-41-Grafted Aluminium Isopropoxide in MPV Reductions. *Chem. Commun.* **1998**, *5* (17), 1811–1812. https://doi.org/10.1039/a802996b.

(3) Campbell, E. J.; Zhou, H.; Nguyen, S. B. T. Catalytic Meerwein-Pondorf-Verley Reduction by Simple Aluminum Complexes. *Org. Lett.* **2001**, *3* (15), 2391–2393. https://doi.org/10.1021/ol0162116.

(4) Hua, Y.; Guo, Z.; Han, H.; Wei, X. N,N,O-Tridentate Mixed Lithium-Magnesium and Lithium-Aluminum Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activities. *Organometallics* **2017**, *36* (4), 877–883. https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00921.

(5) Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. Catalytic Transfer Hydrogenation of Citral on Calcined Layered Double Hydroxides. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *206* (1), 95–101. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00588-3.

(6) Liu, S. H.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K. Hydrous Zirconia as a Selective Catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Cinnamaldehyde. *J. Catal.* **2002**, *206* (2), 321–330.

https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3480.

(7) Chia, M.; Dumesic, J. A. Liquid-Phase Catalytic Transfer Hydrogenation and Cyclization of Levulinic Acid and Its Esters to γ-Valerolactone over Metal Oxide Catalysts. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (44), 12233–12235. https://doi.org/10.1039/c1cc14748j.

(8) Zhu, Y.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K. Supported Zirconium Propoxide - A Versatile Heterogeneous Catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction. *J. Catal.* **2003**, *218* (2), 396–404. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00160-X.

(9) Creyghton, E. J.; Ganeshie, S. D.; Downing, R. S.; Van Bekkum, H. Stereoselective Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer Reactions Catalysed by Zeolite BEA. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *115* (3), 457–472. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00351-2.

(10) Van Der Waal, J. C.; Kunkeler, P. J.; Tan, K.; Van Bekkum, H. Zeolite Titanium Beta: A Selective Catalyst in the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer Reactions. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *110*, 1015–1024. https://doi.org/10.1016/s0167-2991(97)81066-x.

(11) Kunkeler, P. J.; Zuurdeeg, B. J.; Van Der Waal, J. C.; Van Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; Van Bekkum, H. Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity. *J. Catal.* **1998**, *180* (2), 234–244. https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2273.

(12) Corma, A.; Domine, M. E.; Valencia, S. Water-Resistant Solid Lewis Acid Catalysts:

Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer Reactions Catalyzed by Tin-Beta Zeolite. *J. Catal.* **2003**, *215* (2), 294–304. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00014-9.

(13) Zhu, Y.; Chuah, G.; Jaenicke, S. Chemo- and Regioselective Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer Reactions Catalyzed by Al-Free Zr-Zeolite Beta. *J. Catal.* **2004**, *227* (1), 1–10. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.05.037.

(14) Zhu, Y.; Chuah, G. K.; Jaenicke, S. Selective Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of α, β-Unsaturated Aldehydes over Zr-Zeolite Beta. *J. Catal.* **2006**, *241* (1), 25–33. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.008.

(15) Boronat, M.; Corma, A.; Renz, M.; Viruela, P. M. Predicting the Activity of Single Isolated Lewis Acid Sites in Solid Catalysts. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (27), 7067–7077. https://doi.org/10.1002/chem.200600478.

(16) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I.; Tolborg, S.; Taarning, E. Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer Reaction of Crotonaldehyde with Ethanol over Zr-Containing Catalysts. *J. Catal.* **2014**, *316*, 121–129. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.019.

(17) Lewis, J. D.; Van De Vyver, S.; Crisci, A. J.; Gunther, W. R.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Román-Leshkov, Y. A Continuous Flow Strategy for the Coupled Transfer Hydrogenation and Etherification of 5-(Hydroxymethyl)Furfural Using Lewis Acid Zeolites. *ChemSusChem* **2014**, *7* (8), 2255–2265. https://doi.org/10.1002/cssc.201402100.

(18) Luo, H. Y.; Consoli, D. F.; Gunther, W. R.; Román-Leshkov, Y. Investigation of the Reaction Kinetics of Isolated Lewis Acid Sites in Beta Zeolites for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Methyl Levulinate to γ-Valerolactone. *J. Catal.* **2014**, *320* (1), 198–207. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.10.010.

(19) Koehle, M.; Lobo, R. F. Lewis Acidic Zeolite Beta Catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Furfural. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (9), 3018–3026. https://doi.org/10.1039/c5cy01501d.

(20) Wang, Y.; Lewis, J. D.; Román-Leshkov, Y. Synthesis of Itaconic Acid Ester Analogues via Self-Aldol Condensation of Ethyl Pyruvate Catalyzed by Hafnium BEA Zeolites. *ACS Catal.* **2016**, *6* (5), 2739–2744. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00561.

(21) Rojas-Buzo, S.; Concepción, P.; Corma, A.; Moliner, M.; Boronat, M. *In-Situ*-Generated Active Hf-Hydride in Zeolites for the Tandem N-Alkylation of Amines with Benzyl Alcohol. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8049–8061. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01739.

(22) Iida, T.; Ohara, K.; Román-Leshkov, Y.; Wakihara, T. Zeolites with Isolated-Framework and Oligomeric-Extraframework Hafnium Species Characterized with Pair Distribution Function Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (12), 7914–7919. https://doi.org/10.1039/c8cp00464a.

(23) Xia, Q. H.; Tatsumi, T. Crystallization Kinetics of Nanosized Tiß Zeolites with High

Oxidation Activity by a Dry-Gel Conversion Technique. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *89* (1), 89–98. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.034.

(24) Kang, Z.; Zhang, X.; Liu, H.; Qiu, J.; Yeung, K. L. A Rapid Synthesis Route for Sn-Beta Zeolites by Steam-Assisted Conversion and Their Catalytic Performance in Baeyer-Villiger Oxidation. *Chem. Eng. J.* **2013**, *218*, 425–432. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.019.

(25) Kang, Z.; Zhang, X.; Liu, H.; Qiu, J.; Han, W.; Yeung, K. L. Factors Affecting the Formation of Sn-Beta Zeolites by Steam-Assisted Conversion Method. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *141* (1), 519–529. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.053.

(26) Zhu, L.; Zhang, J.; Wang, L.; Wu, Q.; Bian, C.; Pan, S.; Meng, X.; Xiao, F. S. Solvent-Free Synthesis of Titanosilicate Zeolites. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (27), 14093–14095. https://doi.org/10.1039/c5ta02680f.

(27) Yakimov, A. V.; Kolyagin, Y. G.; Tolborg, S.; Vennestrøm, P. N. R.; Ivanova, I. I. Accelerated Synthesis of Sn-BEA in Fluoride Media: Effect of H_2O Content in the Gel. *New J. Chem.* **2016**, *40* (5), 4367–4374. https://doi.org/10.1039/c6nj00394j.

(28) Meng, Q.; Liu, J.; Xiong, G.; Liu, X.; Liu, L.; Guo, H. Aerosol-Seed-Assisted Hydrothermal Synthesis of Sn-Beta Zeolite and Its Catalytic Performance in Baeyer–Villiger Oxidation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *266*, 242–251. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.040.

(29) Meng, Q.; Liu, J.; Xiong, G.; Li, X.; Liu, L.; Guo, H. The Synthesis of Hierarchical Sn-Beta Zeolite via Aerosol-Assisted Hydrothermal Method Combined with a Mild Base Treatment. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *287*, 85–92. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.059.

(30) Luo, Y.; Zhu, Y.; Pan, J.; Chen, X. Fast Synthesis of Hierarchical Al-Free Ti-BEA Plate-like Nanocrystals from Low-Templated Dry Gel via a Steam-Assisted Conversion Method. *Green Chem.* **2020**, *22* (5), 1681–1697. https://doi.org/10.1039/c9gc03869h.

(31) Meng, Q.; Liu, J.; Xiong, G.; Liu, L.; Guo, H. Fast Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Sn-Beta Zeolite with High Sn Content in Fluoride Media. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *294*, 109915. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109915.

(32) Yang, X.; Wang, L.; Lu, T.; Gao, B.; Su, Y.; Zhou, L. Seed-Assisted Hydrothermal Synthesis of Sn-Beta for Conversion of Glucose to Methyl Lactate: Effects of the H_2O Amount in the Gel and Crystallization Time. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10* (24), 8437–8444. https://doi.org/10.1039/d0cy01625j.

(33) Otomo, R.; Kosugi, R.; Kamiya, Y.; Tatsumi, T.; Yokoi, T. Modification of Sn-Beta Zeolite: Characterization of Acidic/Basic Properties and Catalytic Performance in Baeyer-Villiger Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (8), 2787–2795. https://doi.org/10.1039/c6cy00532b.

(34) Rai, D.; Xia, Y.; Hess, N. J.; Strachan, D. M.; McGrail, B. P. Hydroxo and Chloro

Complexes/Ion Interactions of Hf^{4+} and the Solubility Product of HfO_2(Am). *J. Solution Chem.* **2001**, *30* (11), 949–967. https://doi.org/10.1023/A:1013337925441.

(35) Rai, D.; Yui, M.; Schaef, H. T.; Kitamura, A. Thermodynamic Model for SnO_2(Cr) and SnO_2(Am) Solubility in the Aqueous Na^+-H^+-OH^--Cl^--H_2O System. *J. Solution Chem.* **2011**, *40* (7), 1155–1172. https://doi.org/10.1007/s10953-011-9723-1.

(36) Van Der Waal, J. C.; Creyghton, E. J.; Kunkeler, P. J.; Tan, K.; Van Bekkum, H. Beta-Type Zeolites as Selective and Regenerable Catalysts in the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Carbonyl Compounds. *Top. Catal.* **1997**, *4* (3–4), 261–268. https://doi.org/10.1023/a:1019160827175.

(37) Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Renz, M.; Valencia, S. Determination of the Catalytically Active Oxidation Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolites, and Their Optimisation by the Combination of Theoretical and Experimental Studies. *J. Catal.* **2005**, *234* (1), 111–118. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.05.023.

(38) Bates, J. S.; Bukowski, B. C.; Harris, J. W.; Greeley, J.; Gounder, R. Distinct Catalytic Reactivity of Sn Substituted in Framework Locations and at Defect Grain Boundaries in Sn-Zeolites. *ACS Catal.* **2019**, *9* (7), 6146–6168. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01123.

(39) Wichterlová, B.; Tvarůžková, Z.; Sobalík, Z.; Sarv, P. Determination and Properties of Acid Sites in H-Ferrierite: A Comparison of Ferrierite and MFI Structures. *Microporous*

Mesoporous Mater. **1998**, *24* (4–6), 223–233. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00167-X.

(40) Penzien, J.; Abraham, A.; Van Bokhoven, J. A.; Jentys, A.; Müller, T. E.; Sievers, C.; Lercher, J. A. Generation and Characterization of Well-Defined Zn^{2+} Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (13), 4116–4126. https://doi.org/10.1021/jp0373043.

(41) Fan, W.; Duan, R. G.; Yokoi, T.; Wu, P.; Kubota, Y.; Tatsumi, T. Synthesis, Crystallization Mechanism, and Catalytic Properties of Titanium-Rich TS-1 Free of Extraframework Titanium Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10150–10164. https://doi.org/10.1021/ja7100399.

(42) Tolborg, S.; Katerinopoulou, A.; Falcone, D. D.; Sádaba, I.; Osmundsen, C. M.; Davis, R. J.; Taarning, E.; Fristrup, P.; Holm, M. S. Incorporation of Tin Affects Crystallization, Morphology, and Crystal Composition of Sn-Beta. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (47), 20252–20262. https://doi.org/10.1039/c4ta05119j.

(43) Kots, P. A.; Zabilska, A. V.; Khramov, E. V.; Grigoriev, Y. V.; Zubavichus, Y. V.; Ivanova, I. I. Mechanism of Zr Incorporation in the Course of Hydrothermal Synthesis of Zeolite BEA. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (19), 11978–11985. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01548.

第 3 章

Hf-Beta に形成される Hf 種の同定と定量

3.1 緒言

Hf^{4+}が***BEA** 型ゼオライトの骨格に組み込まれた Hf-Beta は，MPV 還元[1-3]，アルドール縮合[4-7]，N-アルキル化反応[8]，糖異性化[9] といった有機合成反応に対して優れた触媒特性を示す．Hf^{4+}はゼオライト骨格内で 4 つの Si^{4+}と O^{2-}を介して結合した closed サイト，closed サイトのうち 1 つの-O-Si≡が加水分解され-O-H となった open サイトと呼ばれる構造をとる．Open，closed サイトは Zr^{4+}，Sn^{4+}を含むメタロケイ酸塩ゼオライト Beta においてもその存在が報告されており[10-12], これらのサイトが種々の方法で調べられ触媒作用との関連性が議論されてきた.

Zr-Beta 中の Zr 原子の Lewis 酸性質の評価には，プローブ分子を用いた IR 測定がよく利用されている．Ivanova らは Zr-Beta の CO 吸着 IR 測定によって，pyridine や CD_3CN といったプローブ分子では判別不可能であった open サイト，closed サイトを判別することに成功している．[12] Zr-Beta 中の各 Zr サイトを CO 吸着 IR によって定量し，エタノールからブタジエンを合成する反応に対して，open サイトが高活性を示すことを報告した．[13-15]

Sn-Beta 中の Sn 原子，Lewis 酸性サイトのキャラクタリゼーションは，^{119}Sn NMR[16-21] やプローブ分子を用いた NMR[20,22,23]，FT-IR[10,11,20,24,25] などさまざまな方法で行われている．特に CD_3CN 吸着 IR による Sn-Beta 中の Sn 種のキャラクタリゼーションが広く行われている．Boronat らは Sn-Beta 中の Sn 原子は，ゼオライト骨格内で open,

closed サイトを形成し，CD_3CN は closed サイトよりも open サイトにより強く吸着することを報告した．[10] また，open サイトに吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動の吸収ピークのピークエリアとケトンの Bayer-Villiger 酸化の初速度が正の相関を示すことから，open サイトが活性サイトであると提案されている．Harris らは Sn-Beta 中の open, closed サイトに吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動のモル吸光係数を求め，CD_3CN 吸着 IR スペクトルの吸収ピークエリアから open，closed サイトを定量した．[24]

最近では，CD_3CN 吸着 IR は Hf-Beta の酸性質評価でも用いられている．[6,8,26] Johnson らは Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定を行い，open サイト，closed サイトに吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動のモル吸光係数を求め，Hf-Beta の open サイト，closed サイトを定量した．[26] これは Hf-Beta の open サイト，closed サイトの定量としては初の報告であり，open サイトが cyclohexanone と 2-butanol の MPV 反応の活性サイトであることが示された．

このように Hf-Beta の酸性質評価および触媒活性サイトを議論する際にも CD_3CN 吸着 IR 測定は有用なツールとなる．しかし，前章で述べたように，Hf は Sn などより extra-framework 種となりやすいが，ゼオライト骨格外の Hf 種 (extra-framework HfO_x 種)の同定・定量はできていない．Hf-Beta 中に形成される Hf 種の同定およびその定量方法が確立されれば，合成法や合成条件が生成する Hf 種に及ぼす影響を定量的に評価できるようになり，触媒作用などとの関連性も明らかになるため，その意義は非常

に大きい.

本章では, Hf-Beta の Hf 種の同定とその定量を目的とした. Hf-Beta および HfO_2 が混在している Si-Beta (HfO_2/Si-Beta)の CD_3CN 吸着 IR 測定を行い，Hf 種の同定を図った．CD_3CN を吸着させた Hf-Beta，HfO_2/Si-Beta の TPD 測定と CD_3CN 吸着 IR 測定を組み合わせ，各 Hf 種の酸強度の推定とモル吸光係数の算出，定量を行った.

3.2 実験

3.2.1 Hf-Beta と HfO_2/Si-Beta の合成

2.2.3 と同様の方法で，フッ化物法により Hf-Beta を合成した．1.0 SiO_2: 0.54 TEAOH: 0.0125 $HfCl_4$: 0.5 HF: 8.0 H_2O のモル組成のゲルを 150 °C，21 day 加熱し，得られた粉末を洗浄，乾燥させた後，電気炉を用いて空気中で 650 °C (昇温速度 3 °C min^{-1})，6 h 焼成した．ICP-AES 測定による元素分析より，Si/Hf = 104 (160 $\mu mol_{-Hf}\ g^{-1}$)であった．この Hf-Beta を Hf-HF-104 と表記する．

固相混錬法により HfO_2/Si-Beta を合成した．DeAl-Beta 1 g と $HfCl_4$ 0.533 g をメノウ乳鉢に加え，空気中，室温で 10 min 混錬した．得られた粉末を電気炉を用いて空気中で 650 °C (昇温速度 3 °C min^{-1})，6 h 焼成した．合成した Hf-HF-104 と HfO_2/Si-Beta に対して XRD 測定，ICP-AES 測定，窒素吸脱着等温線測定を行った．

3.2.2 CD_3CN 吸着 IR-TPD 法による Hf-HF-104 と HfO_2/Si-Beta の Hf 種の定量分析

CD_3CN 吸着 IR 測定と CD_3CN 昇温脱離法 (TPD)を組み合わせた IR-TPD 法によって，合成した Hf-Beta と HfO_2/Si-Beta の酸性質を調べた．CD_3CN 吸着 IR 測定後のサンプルを加熱し，サンプルから脱離した CD_3CN を FID によって検出した．Figure 3-1 に本実験で用いた装置の概要を示す．

サンプル 45 mg を錠剤成型器で直径 2 cm の円形ペレットに成型し, 窓板に CaF_2 板を用いた IR セルにセットした．真空中で 450 °C まで昇温し (10 °C min^{-1})，1 h 前処理を行った．30 °C まで自然降温後バックグラウンドスペクトルを測定し，CD_3CN を導入圧 5 Pa に設定しサンプルに吸着させた．圧力が一定になり，サンプルへの吸着が飽和したことを確認してスペクトルを測定した. 測定後, IR セル内を真空排気した. IR 測定はフーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4600 (日本分光株式会社)を用いて，測定範囲 4000 – 400 cm^{-1}，分解能 2.00 cm^{-1}，積算回数 64 回の条件で測定した.

IR スペクトルを測定した後，IR セルのコックを開き，IR セル内に空気を導入して大気圧とした. 真空ラインから N_2 流通ラインに切り替え, IR セルの下流に GC-FID (GC-14B，島津製作所)を接続した．N_2 を 50 mL min^{-1} で流通しながら，サンプルペレットを 10 °C min^{-1} で 30 °C から 450 °C へと昇温し，流出ガスを FID でモニターした．前もって作成した CD_3CN の検量線 (Figure 3-2)を用いて，TPD プロファイルのピークエリアから脱離した CD_3CN を定量した．TPD 測定を終えたサンプルに対して，改めて真空排気前処理から上記と同様の操作を行い，CD_3CN 吸着量が異なる複数の状態での IR スペクトル，TPD プロファイルを取得した.

CD_3CN 吸着 IR スペクトルの解析は測定・解析用ソフトウェア JASCO スペクトルマネージャ (日本分光株式会社)のスペクトル解析およびカーブフィッティングを用いて行った．CD_3CN 吸着後のスペクトルとバックグラウンドスペクトルの差スペク

トルに対して，2200 から 2400 cm^{-1} に線形ベースラインを引き，半値幅が 8 から 12 cm^{-1} の Gauss-Lorentz 複合関数 (Gauss/(Gauss+Lorentz) = 0.5)で各吸収ピークのカーブフィッティングを行った．

CD_3CN 吸着 IR スペクトルの波形分離により求めた各 IR ピークエリア (IA (cm^{-1})), モル吸光係数 (IMEC (cm μmol^{-1}))と以下の(1)式を用いて，各 Hf サイトを定量した．D および W は IR スペクトル測定に用いた円形ペレットの断面積 (cm^2)，質量 (g)である．

$$\text{Hf Site Density} = \frac{\text{IA}}{\text{IMEC}} \times \frac{\text{D}}{\text{W}} \quad (1)$$

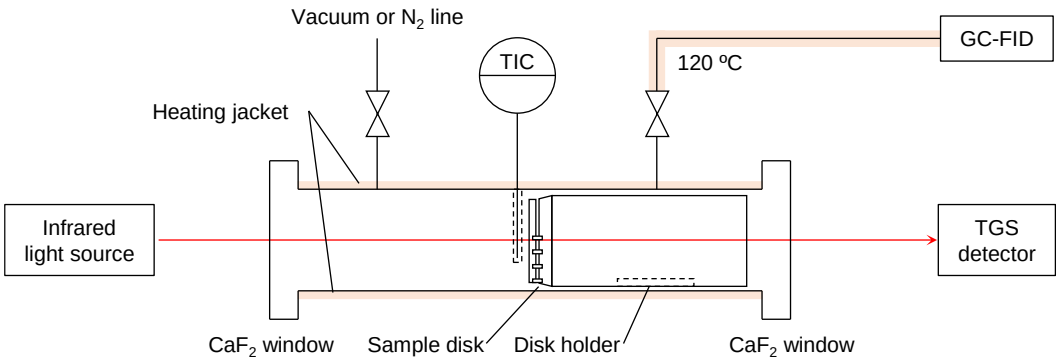


Figure 3-1. Apparatus for IR-TPD measurement.

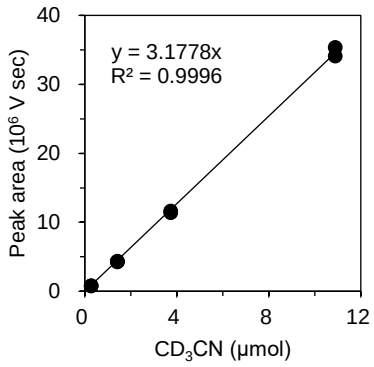


Figure 3-2. Calibration curve for CD_3CN with FID.

3.2.3 水和された Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定

水和された Hf-Beta 中の Hf の化学状態を調べるために，水和された Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定を行った．サンプルのペレット成型，前処理，バックグラウンド測定は 3.2.2 と同様の手順で行った．バックグラウンド測定後，任意の導入圧 (100，200，400 Pa)の水蒸気を IR セル内に導入し，サンプルを水和させた．IR セル内の圧力が安定した後，真空排気し IR セル内の水蒸気を除去した後にスペクトルを測定した．次に，この水和された Hf-Beta に対して CD_3CN 吸着 IR 測定を行った．CD_3CN を導入圧 5 Pa に設定し水和された Hf-Beta に吸着させた．吸着後のスペクトルを測定し，真空排気した．この CD_3CN 導入，吸着後のスペクトル測定，真空排気の操作を CD_3CN の導入圧を上昇させながら行った．IR スペクトルはすべて測定範囲 4000 – 400 cm^{-1}，分解能 2.00 cm^{-1}，積算回数 64 回の条件で測定した．

3.3 結果と考察

3.3.1 Hf-HF-104 と HfO_2/Si-Beta の構造と組成

Figure 3-3 に合成したサンプルおよび HfO_2 の XRD パターンを示す．Hf-HF-104 と HfO_2/Si-Beta は，***BEA** 型ゼオライトに帰属される回折パターンを示した．Hf-HF-104 では HfO_2 や不純物の回折線は観測されなかった．一方，HfO_2/Si-Beta では 28.2，31.7° に HfO_2 に帰属される回折線が観測され，Si-Beta と HfO_2 の結晶が混在していた．Table 3-1 に合成したサンプルの Hf 含有量と比表面積を示す．Hf 含有量は，Hf-HF-104 では仕込みの 77%，HfO_2/Si-Beta では仕込みの 1%と算出され，定量できない Hf は不溶性 Hf 種としてサンプル中に混在していると考えられる．特に HfO_2/Si-Beta 中の Hf は仕込み Hf のほとんどすべてが不溶性 Hf 種であり, 主に HfO_2 として導入されたと推測される．

Hf-HF-104 および Si-Beta の比表面積はそれぞれ 601，600 $m^2\ g^{-1}$ とゼオライト Beta に特徴的な高い比表面積を示した．しかし，HfO_2/Si-Beta の比表面積は 464 $m^2\ g^{-1}$ と 23%も低下した．これは HfO_2/Si-Beta のゼオライト細孔内に不溶性 Hf 種の一部が形成したことが原因として考えられる．

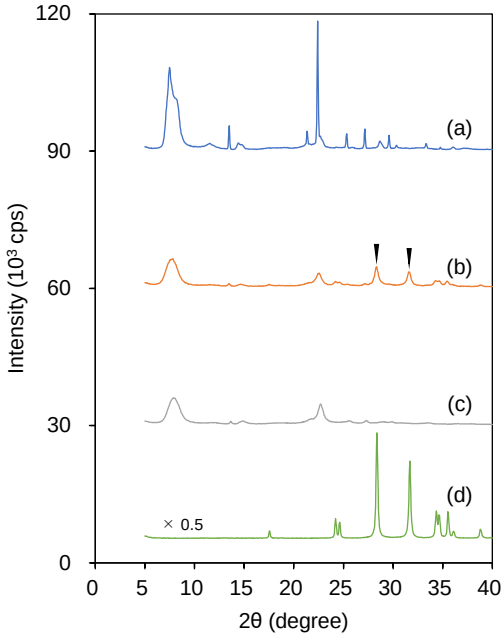


Figure 3-3. XRD patterns of (a) Hf-HF-104, (b) HfO_2/Si-Beta, (c) Si-Beta, and (d) HfO_2.

Table 3-1. Hf content and specific surface area of samples.

Sample	Si/Hf (-)		Hf content (μmol g^{-1})		S_{BET}[b]
	Input	Product[a]	Input	Product[a]	(m^2 g^{-1})
Hf-HF-104	80	104	208	160	601
HfO_2/Si-Beta	10	1202	1664	14	464
Si-Beta	-	-	-	-	600

[a] Hf content determined by ICP-AES.

[b] Specific surface area calculated by the BET method.

3.3.2 CD_3CN 吸着 IR-TPD 法による Hf-HF-104 と HfO_2/Si-Beta の酸性質評価およびモル吸光係数の算出

Figure 3-4a に Hf-HF-104 の CD_3CN 吸着 IR スペクトルを示す．低導入圧で CD_3CN を導入すると 2313，2307，2300 cm^{-1} に吸収ピークが観測された．導入圧の上昇に伴い，これらのピーク強度が増加し，2300 cm^{-1} より低波数の 2292 cm^{-1} 付近にショルダーピークが観測された．2313 および 2307 cm^{-1} の吸収ピークはそれぞれゼオライト骨格内の open Hf サイト，closed Hf サイトに吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動に帰属される．[6,8,26] さらに CD_3CN の導入圧を上げると，2275，2265 cm^{-1} にそれぞれシラノール基に吸着した CD_3CN, 物理吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動の吸収ピークが観測された．[27,28]

Figure 3-4b に HfO_2/Si-Beta の CD_3CN 吸着 IR スペクトルを示す．2320 – 2350 cm^{-1} の吸収バンドは IR セル外の光路における CO_2 の非対称伸縮振動である．CD_3CN を導入すると 2300 cm^{-1} に吸収ピークが観測され，導入圧の上昇に伴いピーク強度が増加した. 2300 cm^{-1} の吸収ピークは HfO_2/Si-Beta では HfO_2 が多く形成されていることから，ゼオライト骨格外に生成した Hf 種 (Extra-framework HfO_x 種)に吸着した CD_3CN と考えられる．TiO_2 や ZrO_2 などの金属酸化物に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動の吸収ピークが 2302 cm^{-1} や 2296 cm^{-1} といった同じ波数域に観測されている．[29,30] Extra-framework HfO_x 種への CD_3CN の吸着が飽和すると，新たに 2284 cm^{-1} に吸収ピークが観測され，

さらに 2274 cm^{-1} にシラノール基由来の吸収ピークが観測された．

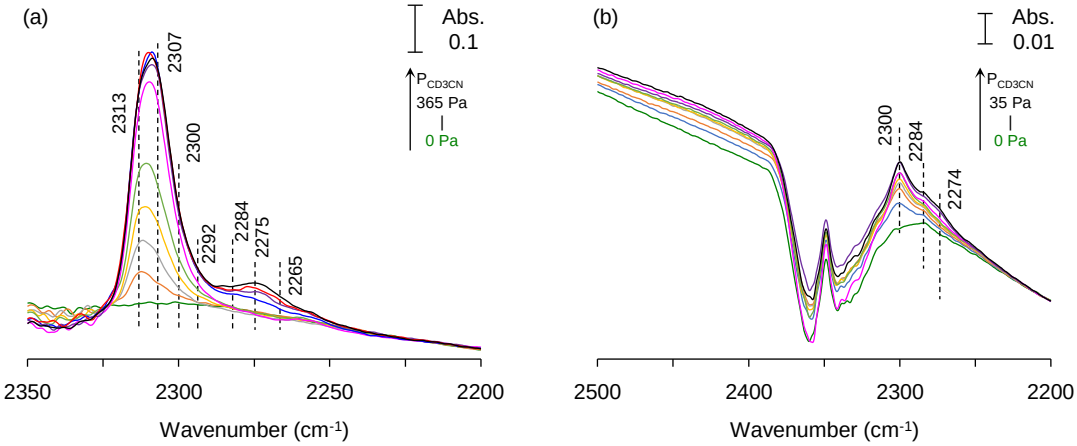
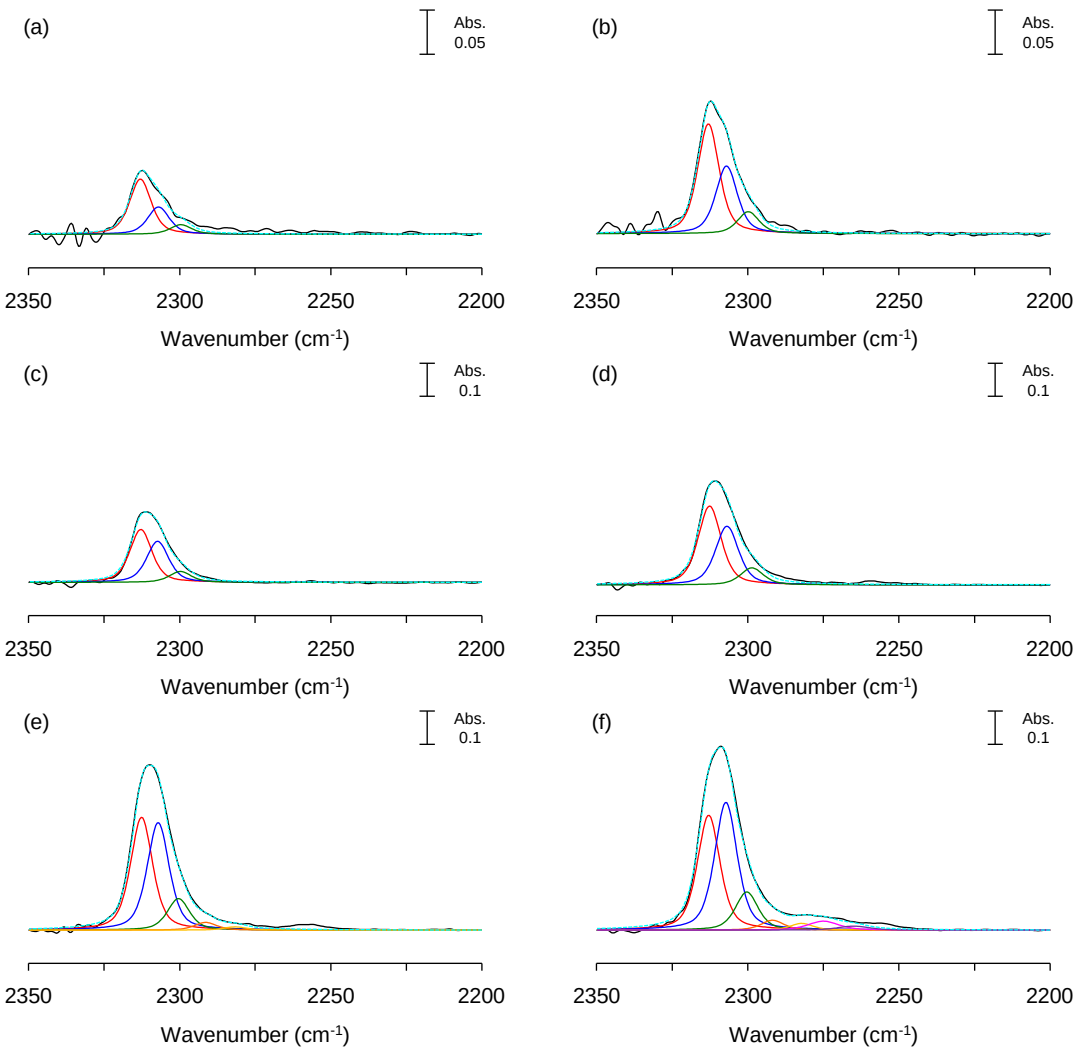


Figure 3-4. FT-IR spectra of CD_3CN adsorbed on (a) Hf-HF-104 and (b) HfO_2/Si-Beta.

Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定では，5 種の Hf 種由来の吸収ピーク (2313，2307，2300，2292，2284 cm^{-1})に加えて，シラノール基 (2275 cm^{-1})，物理吸着 (2265 cm^{-1})由来の吸収ピークが観測された．各吸収ピークのピークエリアを求めるため，CD_3CN 吸着後のスペクトルとバックグラウンドスペクトルの差スペクトルに対してカーブフィッティングを行った．Figure 3-5 に Hf-HF-104 の CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルのカーブフィッティングした結果を示す．Hf-HF-104 の CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルは 7 つの波形でよくフィットした．


(a)
Abs.
0.05
2350
2300
2250
2200
Wavenumber (cm-1)
(b)
Abs.
0.05
2350
2300
2250
2200
Wavenumber (cm-1)
(c)
Abs.
0.1
2350
2300
2250
2200
Wavenumber (cm-1)
(d)
Abs.
0.1
2350
2300
2250
2200
Wavenumber (cm-1)
(e)
Abs.
0.1
2350
2300
2250
2200
Wavenumber (cm-1)
(f)
Abs.
0.1
2350
2300
2250
2200
Wavenumber (cm-1)

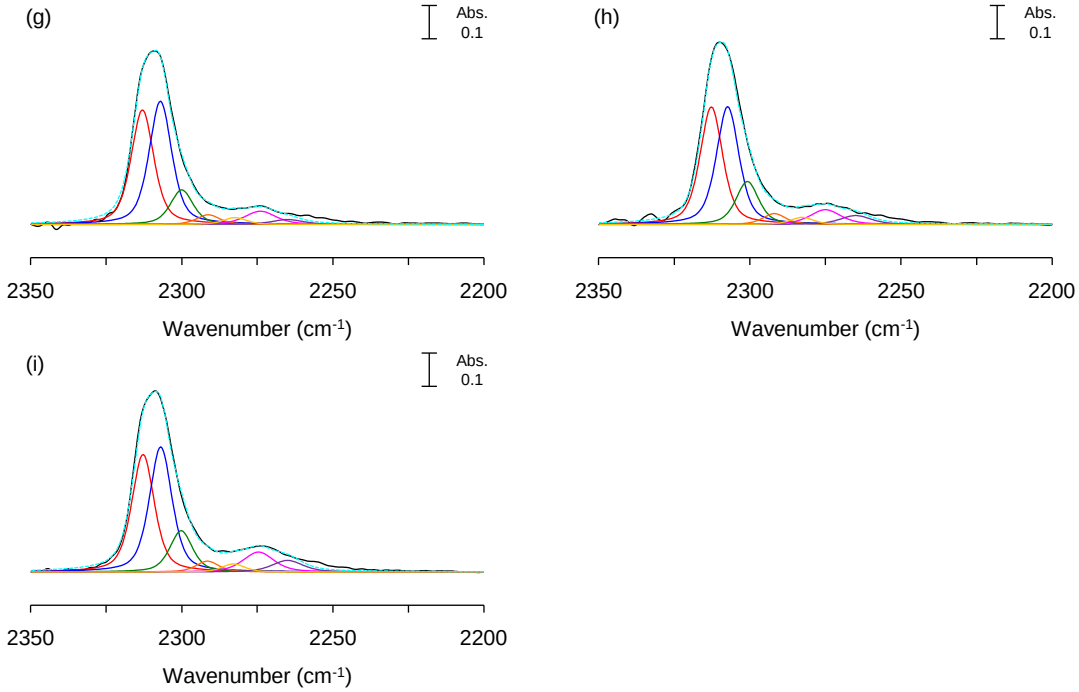


Figure 3-5. Curve fitting of difference spectra of CD_3CN adsorbed on Hf-HF-104. Dosing pressure of (a) 35, (b) 65, (c) 105, (d) 155, (e) 215, (f) 285, (g) 305, (h) 365, and (i) 370 Pa. –: Raw, –: Syn., –: 2313 cm^{-1}, –: 2307 cm^{-1}, –: 2300 cm^{-1}, –: 2292 cm^{-1}, –: 2284 cm^{-1}, –: 2275 cm^{-1}, –: 2265 cm^{-1}.

Figure 3-6a に Hf-HF-104 の TPD プロファイルを示す．CD_3CN 導入圧 35 Pa (Figure 3-6a –)では，CD_3CN は 200 °C から脱離し始め 400 °C で脱離し終えた．このとき，CD_3CN 吸着 IR スペクトルは open Hf サイト，closed Hf サイトが主な吸収ピークであったことから，これらの Hf 種は 400 °C まで CD_3CN を保持する強い酸点であると推定できる．CD_3CN 導入圧が上昇するとピークトップは低温側にシフトしており，酸強度が弱い Hf 種に CD_3CN が吸着し始めたと考えられる．CD_3CN 導入圧 215 Pa (Figure 3-

6a –)では CD_3CN は 70 °C から脱離し始めた．この CD_3CN 導入圧では 2292，2284 cm^{-1} の IR 吸収ピークが観測されており，これらの吸収ピークに帰属される Hf 種は open Hf サイト, closed Hf サイトと比べて酸強度がはるかに弱い Hf 種であることが示唆された．さらに CD_3CN 導入圧が上昇した TPD プロファイルでは，昇温開始直後から CD_3CN の脱離ピークがみられ，これらはシラノール基上の吸着種と物理吸着種に由来すると考えられる．

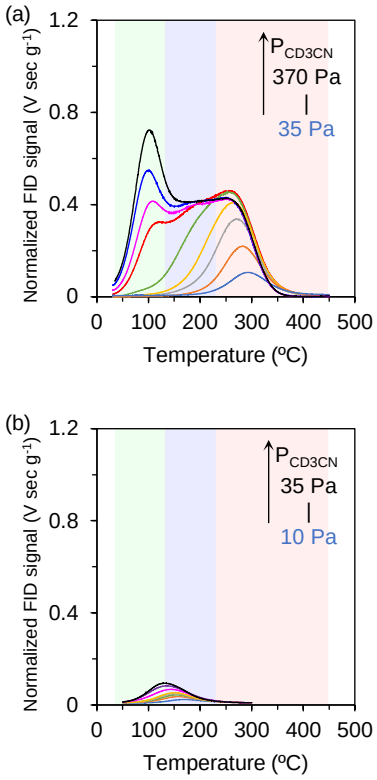


Figure 3-6. Normalized CD_3CN-TPD profiles of (a) Hf-HF-104 and (b) HfO_2/Si-Beta with dosing pressure varied.

Figure 3-7a に CD_3CN 導入圧の上昇に伴う Hf-HF-104 の各吸収ピークのピークエリアの変化を示す．低導入圧では，主として 2313，2307 cm^{-1} の吸収ピークで構成されており，次いで 2300 cm^{-1} の吸収ピークもみられた．CD_3CN は open Hf サイト，closed Hf サイトに優先的に吸着した．CD_3CN の導入圧 250 Pa 程度まで，導入圧の上昇に伴ってこれらの吸収ピークのピークエリアも増加した．さらに CD_3CN の導入圧が上昇しても open Hf サイト，closed Hf サイト，extra-framework HfO_x 種由来のピークエリアは変わらず，これらの Hf サイトへの CD_3CN の吸着が飽和したことがわかる．CD_3CN の導入圧 215 Pa で 2292，2284 cm^{-1} の吸収ピークが新たに観測された．Open Hf サイト，closed Hf サイト，extra-framework HfO_x 種への CD_3CN の吸着が飽和した後，シラノール基，物理吸着由来の吸収ピークが観測された．

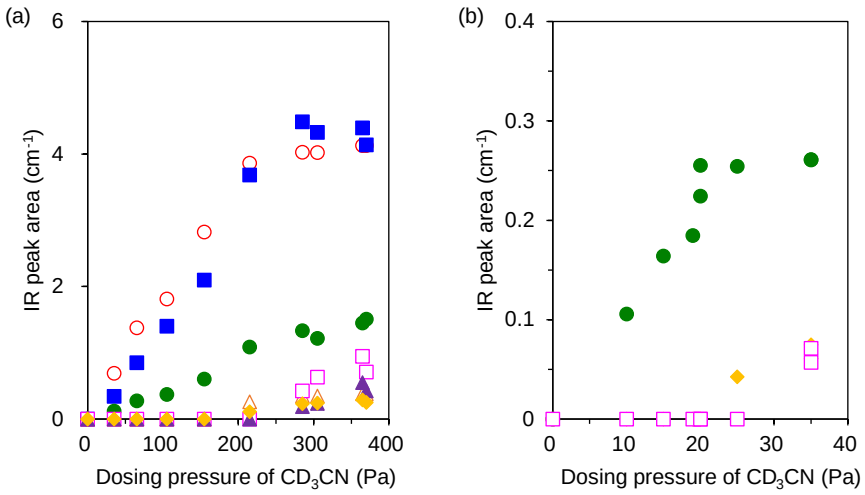


Figure 3-7. IR peak areas for 2313 cm^{-1} (○), 2307 cm^{-1} (■), 2300 cm^{-1} (●), 2292 cm^{-1} (△), 2284 cm^{-1} (♦), 2275 cm^{-1} (□) and 2265 cm^{-1} (▲) with increasing CD_3CN dosed on (a) Hf-HF-104 and (b) HfO_2/Si-Beta.

Figure 3-6b に HfO_2/Si-Beta の TPD プロファイルを示す．CD_3CN 導入圧 10 Pa (Figure 3-6b –)では，CD_3CN は 100 °C から脱離し始め 250 °C で脱離し終えた．Extra-framework HfO_x 種は CD_3CN を 250 °C まで保持できる酸点であることがわかった．脱離温度のピークトップは CD_3CN 導入圧が上昇すると低温側にシフトし，脱離開始温度もより低温になった．CD_3CN 導入圧 25 Pa (Figure 3-6b –)以上の TPD プロファイルでは，昇温開始直後から脱離がみられた．

HfO_2/Si-Beta の CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルも同様にカーブフィッティングを行った (Figure 3-8)．2320 – 2380 cm^{-1} の吸収バンドは測定中のセル外の光路の CO_2 濃度変動によるものとして，2200 から 2400 cm^{-1} に線形ベースラインを引いてフィッティングを行った．HfO_2/Si-Beta の CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルは 2300，2284，2275 cm^{-1} の 3 つの波形でよくフィットした．

CD_3CN 導入圧の上昇に伴う HfO_2/Si-Beta の各吸収ピークのピークエリアの変化を解析した (Figure 3-7b)．CD_3CN 導入圧が 20 Pa までは extra-framework HfO_x 種とみられる 2300 cm^{-1} の吸収ピークが単独でみられ，それ以上吸着量が増加すると extra-framework HfO_x 種への CD_3CN の吸着が飽和し, 2284, 2275 cm^{-1} に吸収ピークが現れた．

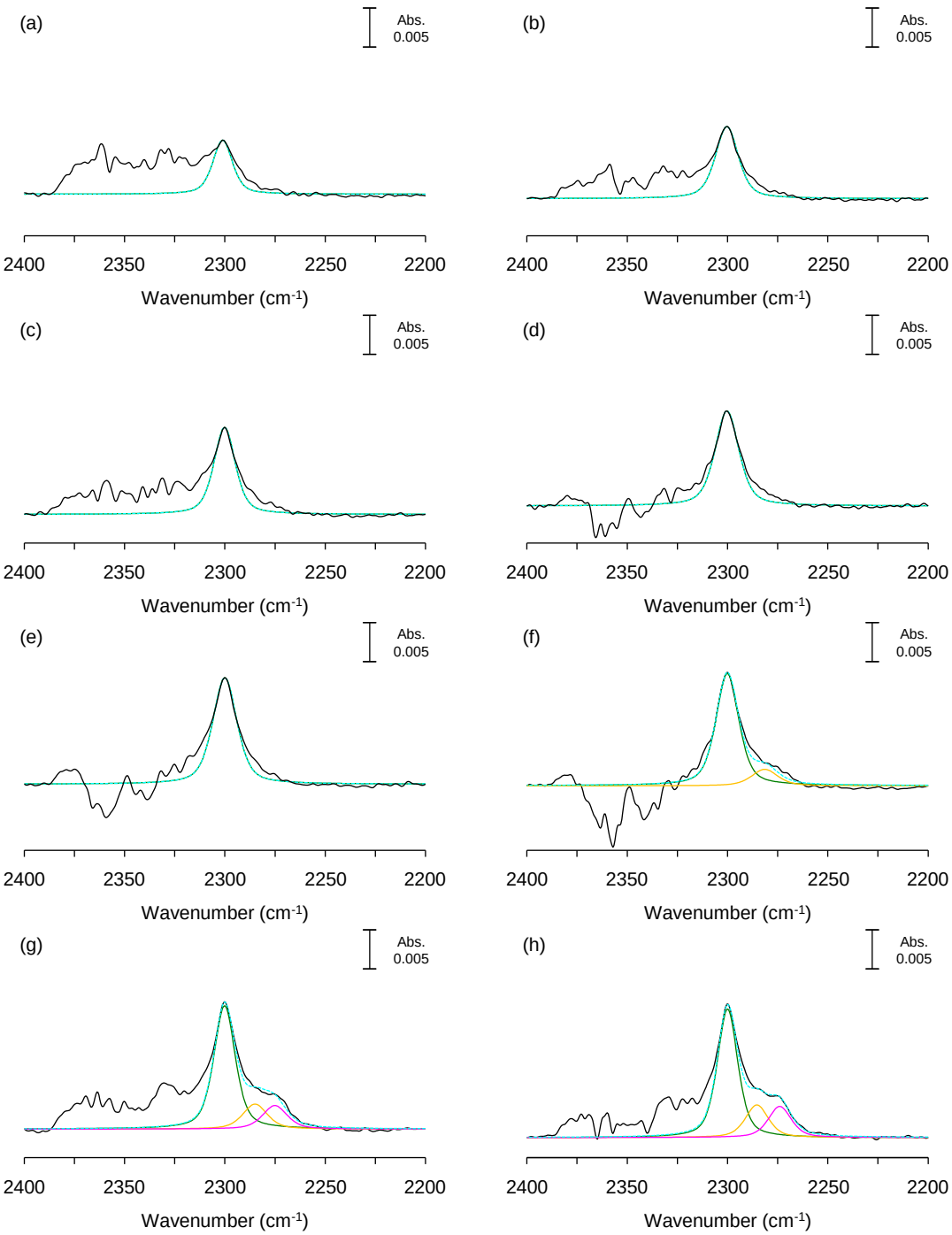


Figure 3-8. Curve fitting of FT-IR difference spectra of CD_3CN adsorbed on HfO_2/Si-Beta. Dosing pressure of (a) 10, (b) 15, (c) 19, (d) 20, (e) 20, (f) 25, (g) 35, and (h) 35 Pa. –: Raw, –: Syn., –: 2300 cm^{-1}, –: 2284 cm^{-1}, –: 2275 cm^{-1}.

これまでの結果から，5 種類の Hf 種由来の吸収ピーク (2313，2307，2300，2292，2284 cm^{-1})のモル吸光係数 (IMEC)を求めた．この際，シラノール基のモル吸光係数 $IMEC_{2275}$ は既報の 1.35 cm μmol^{-1} を用いた．[26] HfO_2/Si-Beta に吸着した CD_3CN の IR 吸収ピークエリアと(2)式に基づいて，Excel のソルバーを用いた最小二乗法により $IMEC_{2300}$ = 2.74 cm μmol^{-1}，$IMEC_{2284}$ = 2.24 cm μmol^{-1} と決定できた．Hf-HF-104 の 2313，2307，2300 cm^{-1} の吸収ピークのみが観測された導入圧域での CD_3CN の IR 吸収ピークエリアと(3)式に基づいて同様の解析により $IMEC_{2313}$ = 5.28 cm μmol^{-1}，$IMEC_{2307}$ = 4.87 cm μmol^{-1} と決定できた．

$$\frac{IA_{2300}}{IMEC_{2300}} + \frac{IA_{2284}}{IMEC_{2284}} + \frac{IA_{2275}}{IMEC_{2275}} = \frac{\text{Amount of } CD_3CN}{D} \quad (2)$$

$$\frac{IA_{2313}}{IMEC_{2313}} + \frac{IA_{2307}}{IMEC_{2307}} + \frac{IA_{2300}}{IMEC_{2300}} = \frac{\text{Amount of } CD_3CN}{D} \quad (3)$$

Hf-HF-104 の CD_3CN-TPD プロファイルを 100，180，280 °C をピークトップとする低温，中温，高温ピークでカーブフィッティングし (Figure 3-9)，それぞれのピークエリアから各温度域で脱離した CD_3CN 量を求めた (Figure 3-10)．CD_3CN 全脱離量が少ないときには主として高温で脱着が観測された．CD_3CN 全脱離量が 3.1 μmol 程度で高温での脱離は横ばいになり，中温での脱離が拡大した．さらに CD_3CN 全脱離量が増加すると，中温，低温での脱離が並行して拡大した．

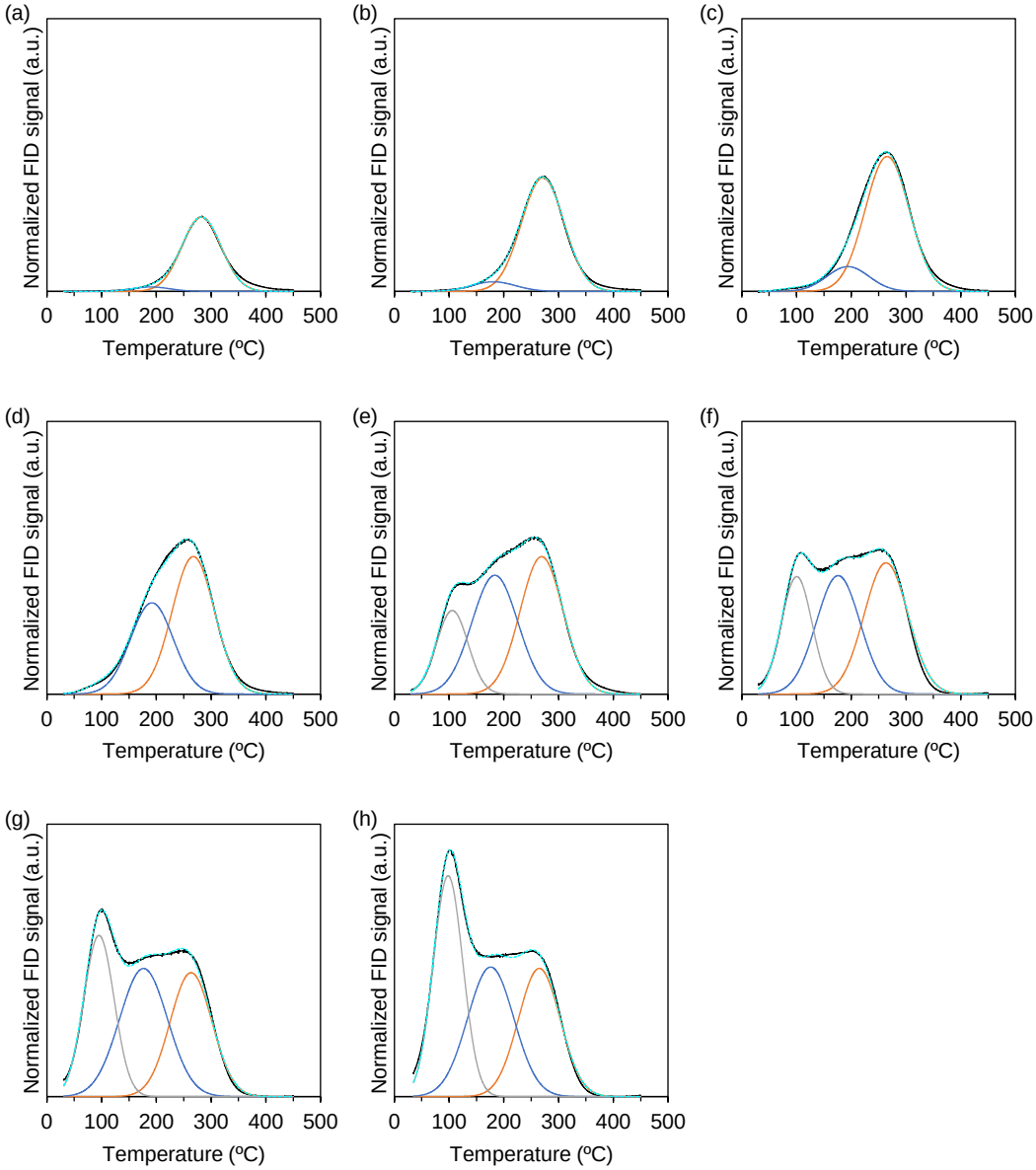


Figure 3-9. Curve fitting of CD_3CN-TPD profiles of Hf-HF-104. Dosing pressure of (a) 65, (b) 105, (c) 155, (d) 215, (e) 285, (f) 305, (g) 365, and (h) 370 Pa. –: Raw, –: Syn., –: High temperature, –: Middle temperature, –: Low temperature.

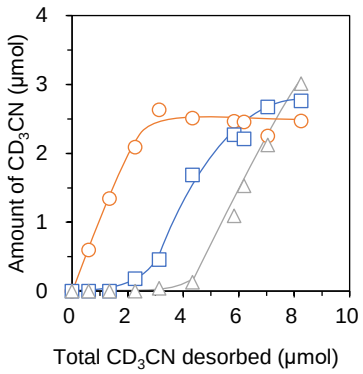


Figure 3-10. Amount of CD_3CN desorbed from Hf-HF-104 at high (○), middle (□) and low (△) temperatures.

CD_3CN 吸着 IR スペクトルの各吸収ピークのピークエリアと各温度域で脱離した CD_3CN 量の関係から，各 IR 吸収ピークからの脱離がどの温度域の脱離ピークに対応するか検討し (Figure 3-11)，各 Hf サイトの酸強度を推定することとした．Figure 3-11a に 2313，2307 cm^{-1} の吸収ピークのトータルエリアと高温で脱離した CD_3CN の量の関係を示す.

2313，2307 cm^{-1} の吸収ピークのトータルエリアが増加すると CD_3CN の脱離量も増加したが，トータルエリア 4.9 cm^{-1} 以降は CD_3CN の脱離量は横ばいになった (Figure 3-11a)．2300 cm^{-1} の吸収ピークエリア，2300 cm^{-1} 未満の吸収ピークのトータルエリアはそれぞれのピークエリアが一定程度に増加して以降で中温および低温で脱離した CD_3CN の量と良い相関を示した (Figures 3-11b,c)．これらの結果から，open，closed Hf サイトは高温域で CD_3CN を脱離する酸強度の強い Hf サイトであり, extra-framework

HfO_x 種は中温域，2292，2284 cm^{-1} に観測される Hf サイトは低温域で CD_3CN を脱離する酸強度の弱い Hf サイトであると言える．

酸強度の強い open，closed Hf サイトが完全に被覆されていないときには，これらのサイトよりも酸強度の弱い Hf サイトから脱離した CD_3CN が空の open，closed Hf サイトに再吸着し，中・低温域で検出されずに高温域で検出される CD_3CN が多くなると予想できる．このため，open，closed Hf サイトのトータルエリアが最大値にまで達していないときに高温域で検出される CD_3CN 量が本来よりも多くカウントされ，被覆率が上昇したときに検出される CD_3CN 量が横ばいに見えるようになったと考えた．同時に，2300 cm^{-1} の吸収ピークエリア，2300 cm^{-1} 未満の吸収ピークのトータルエリアが小さいときに中・低温域で検出される CD_3CN が少なかったと考えた．

CD_3CN 吸着 IR-TPD により，Hf-Beta の Hf サイトの酸強度の序列は，open Hf サイト，closed Hf サイト ＞extra-framework HfO_x 種 ＞2292，2284 cm^{-1} に吸収ピークが観測される Hf 種であることがわかった．

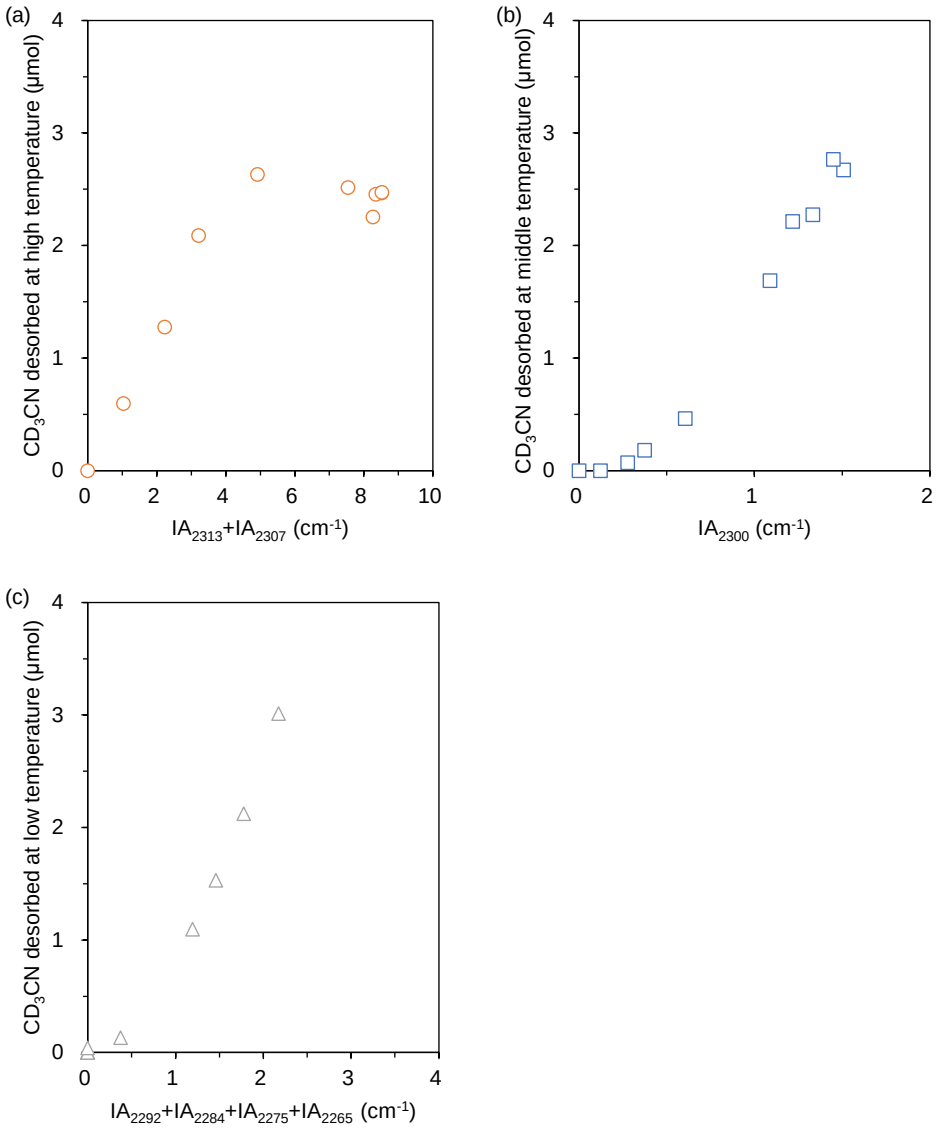


Figure 3-11. Relationship between the IR peak area of each Hf site and the amount of CD_3CN desorbed in each temperature region. (a) Total IR peak area of 2313 and 2307 cm^{-1} vs. high temperature region. (b) IR peak area of 2300 cm^{-1} vs. middle temperature region. (c) Total IR peak area of 2292, 2284, 2275, and 2265 cm^{-1} vs. low temperature region.

3.3.3 水和させた Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定

Figure 3-12 に前処理後 30 °C まで降温させて取得した Hf-HF-104 の O-H 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す．3747 cm^{-1} に外表面のシラノール基，3738 cm^{-1} に内部シラノール基の O-H 伸縮振動が観測された．[31] さらに 3694，3598 cm^{-1} にも O-H 伸縮振動由来と考えられる吸収ピークが観測された．これらの吸収ピークは Hf の導入によって形成された O-H 伸縮振動と推測され，水蒸気を導入し，これら吸収ピークの挙動を調べることで吸収ピークを帰属できる可能性があると考えた．そこで水和させた Hf-HF-104 の IR 測定，CD_3CN 吸着 IR 測定を行い，Hf-HF-104 に観測され帰属できていない吸収ピークの同定を図った．

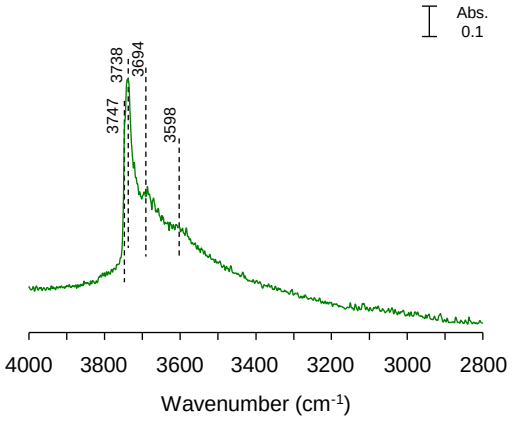


Figure 3-12. FT-IR spectrum of dry Hf-HF-104 in the region of O-H stretching vibration.

Figure 3-13 に水和させた Hf-HF-104 の IR スペクトルを示す．Figure 3-13 内の 0 Pa のスペクトルは水和させていない Hf-HF-104 のスペクトルを示している．1601 cm^{-1} に H_2O の O-H 変角振動が観測されており (Figure 3-13a)，Hf-HF-104 に水が物理吸着した状態であることが確認された．O-H 伸縮振動領域 (Figure 3-13b)では，3747 cm^{-1} に外表面のシラノール基，3738 cm^{-1} に内部シラノール基の O-H 伸縮振動が水蒸気導入後も引き続き観測された．3694，3598 cm^{-1} にも吸収ピークが観測されており，水蒸気を 100 Pa 導入させると 3694 cm^{-1} のピーク強度が顕著に増加した. 水蒸気の導入圧を上げると，3694 cm^{-1} のピーク強度がさらに増加し，3305，3187 cm^{-1} に新たなブロードなピークが観測された．Sn-OH の O-H 伸縮振動が 3668 cm^{-1} [32-36]，Zr-OH の O-H 伸縮振動が 3655 cm^{-1} [37,38] に観測されることから，Hf-HF-104 の 3694 cm^{-1} の吸収ピークは Hf-OH の O-H 伸縮振動と推測される．Hf-OH の吸収ピークのピーク強度の増加は Hf-OH が生成したことを意味しており，この原因として Hf 種の加水分解および骨格内 Hf 原子の水和が考えられる．Scheme 3-1 に Hf 種の加水分解および骨格内 Hf 原子の水和による Hf-OH の推定生成機構を示す．Open Hf サイト，closed Hf サイトが加水分解された場合，Hf-OH と同時に Si-OH，シラノール基も生成するが，水蒸気の導入によりシラノール基由来の吸収ピークはほとんど変わらなかった．そのため，Hf 種の加水分解は open Hf サイト，closed Hf サイトではなく，主に extra-framework HfO_x 種の加水分解であったと推測される．Hf サイトに H_2O が吸着すると，Hf 原子に結合した骨格内 O 原子の孤立電子対

が H_2O の H 原子に求核攻撃し，Hf-OH と架橋 OH 基が生成すると考えられる．3598 cm^{-1} の吸収ピークは，Al-Beta の架橋 OH 基 (Al-O(H)-Si)の O-H 伸縮振動が 3610 cm^{-1} に観測されることから [31,39,40]，架橋 OH 基 (Hf-O(H)-Si)の O-H 伸縮振動と推測した．

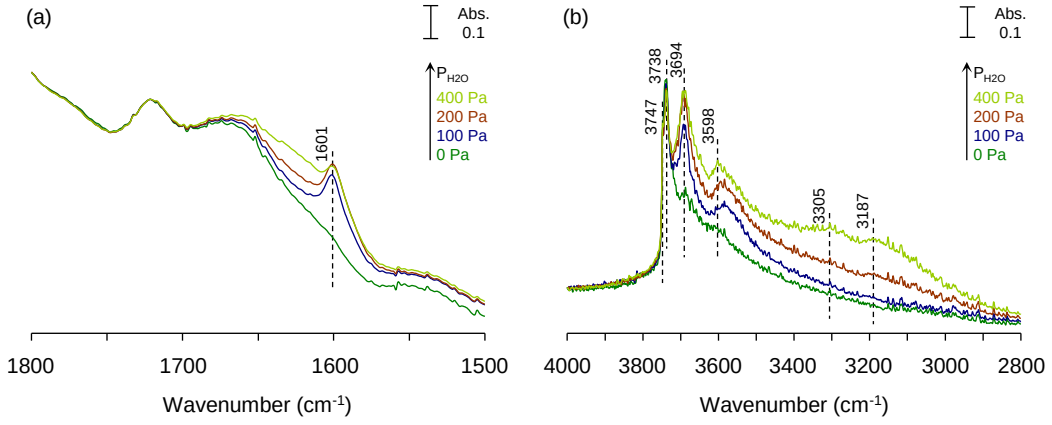
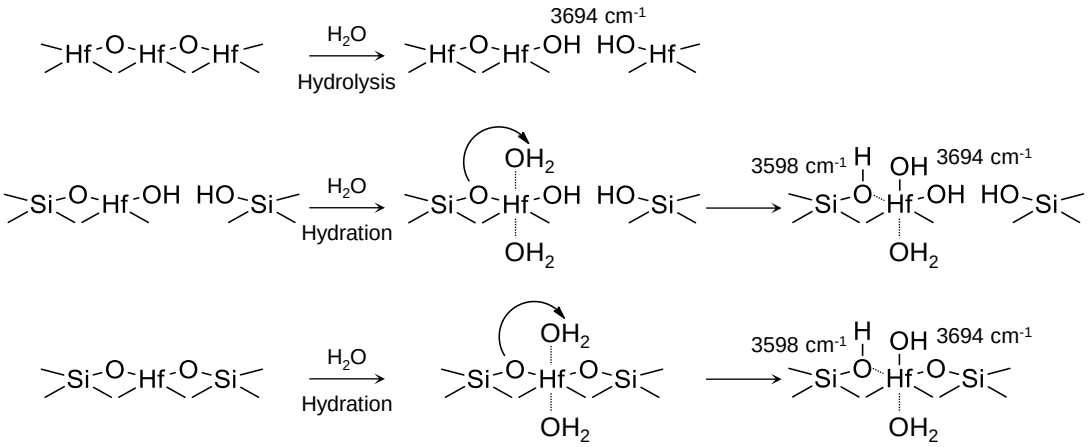


Figure 3-13. FT-IR spectra of hydrated Hf-HF-104 in the region of (a) O-H bending vibration and (b) O-H stretching vibration.



Scheme 3-1. Structural changes of Hf-Beta upon adsorption of H_2O and corresponding *ν*(O-H) infrared vibrational frequencies.

Figure 3-14a,b に水和させた Hf-HF-104 の CD_3CN 吸着 IR の差スペクトルを示す．水和させていない場合 (0 Pa)と比較して，水和させた場合では 3694，3596 cm^{-1} に大きな負のピークが観測された (Figure 3-14a)．これは加水分解により増加した Hf-OH 基，架橋 OH 基に CD_3CN が吸着したことを示している．また，CD_3CN が吸着したことによって，シラノール基と Hf-OH 基の O-H 伸縮振動がシフトし，3500 – 3200 cm^{-1} にブロードなピークとして観測された．

C≡N 伸縮振動領域に着目すると (Figure 3-14b)，水蒸気の導入圧を上昇させると，open Hf サイト，closed Hf サイトに吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動のピーク強度が低下した．Figure 3-14c に示すように，H_2O の O-H 変角振動が観測されており，CD_3CN を導入しても水は残存していた．Hf サイトには依然として水が吸着し CD_3CN の吸着が

阻害されたため，これが水蒸気の導入により CD_3CN の C≡N 伸縮振動のピーク強度が低下したと考えられる．一方，2284 cm^{-1} のピーク強度は水の導入圧の増加に伴い増加しており，3694 cm^{-1} の負のピーク強度と同様の変化をみせた．

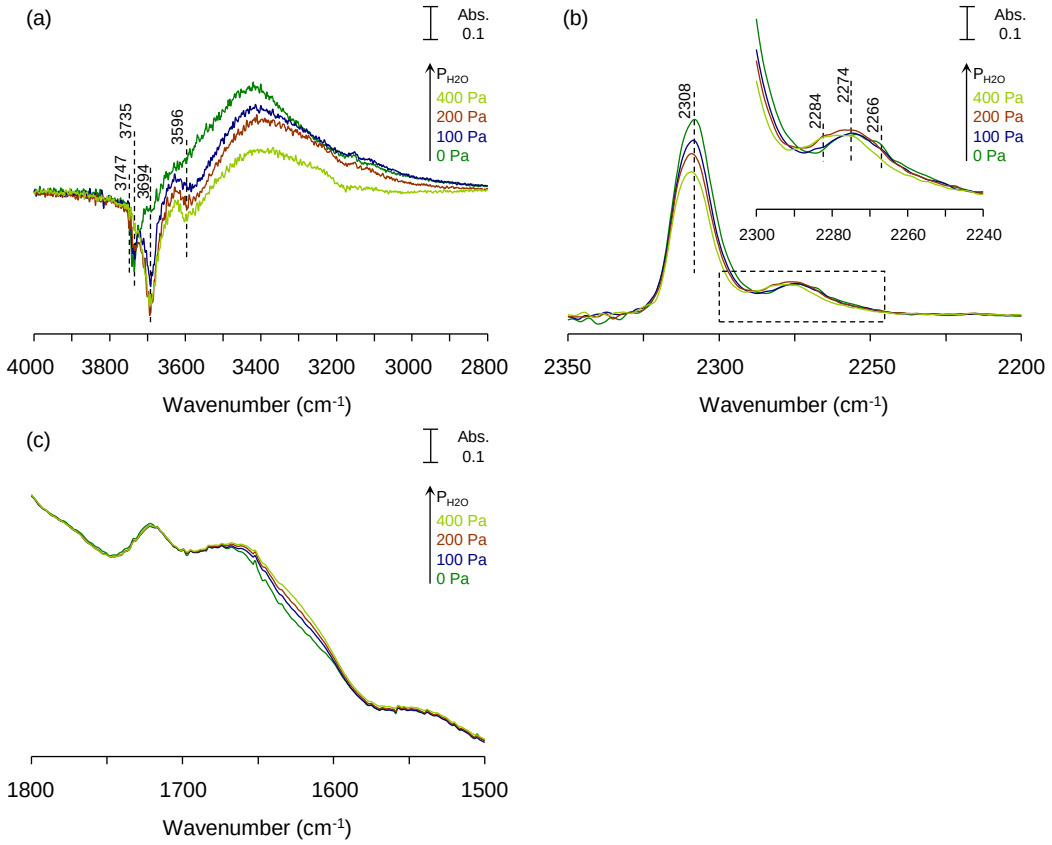


Figure 3-14. FT-IR difference spectra upon adsorption of CD_3CN on hydrated Hf-HF-104 in the region of (a) O-H stretching vibration and (b) C≡N stretching vibration. (c) FT-IR spectra upon adsorption of CD_3CN on hydrated Hf-HF-104 in the region of O-H bending vibration. Dosing pressure of CD_3CN was 455 Pa.

Figure 3-15 に，400 Pa の水蒸気を導入して水和させ，真空排気した後に CD_3CN の導入圧を上昇させながら吸着させたときの差スペクトルを示す．導入圧 155 Pa (–)以上で 3694，3596 cm^{-1} に負のピークが明瞭に観測され，同時に 2292，2284 cm^{-1} に吸収ピークが観測された．導入圧を上昇させると，3694，3596 cm^{-1} の負のピーク，2292，2284 cm^{-1} の吸収ピークがともに拡大した．特に，3694 cm^{-1} の負のピーク，2282 cm^{-1} の吸収ピークの増加が顕著であった．3694，2284 cm^{-1} の両ピークが連動していたことから，2284 cm^{-1} の吸収ピークは 3694 cm^{-1} にみられる Hf-OH 基に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動に帰属した. 残りの 2292 cm^{-1} の吸収ピークは架橋 OH 基 (Hf-O(H)-Si)に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動と推測している．Scheme 3-2 に Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定において観測される Hf 種の構造を示した.

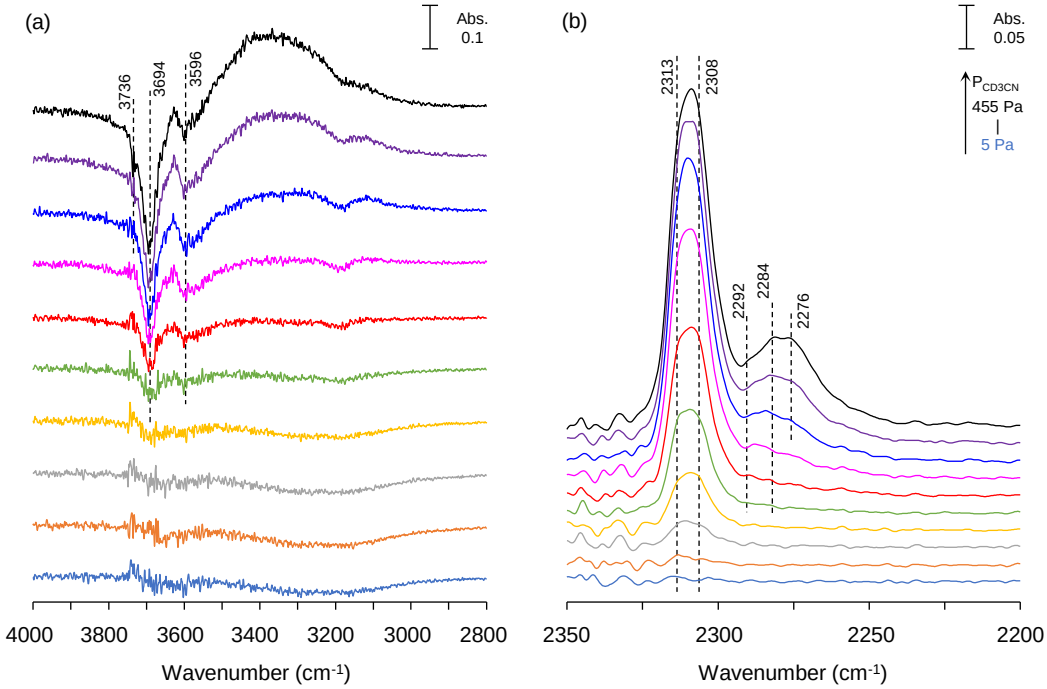
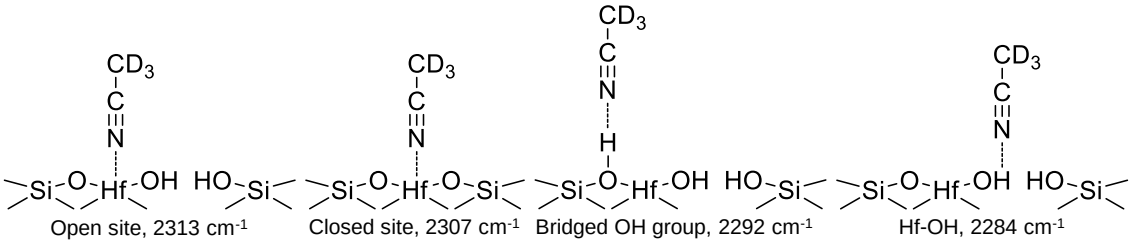


Figure 3-15. Changes in FT-IR difference spectra upon adsorption of CD_3CN on hydrated Hf-HF-104 with dosing pressure of CD_3CN increased. Dosing pressure of H_2O was 400 Pa.



Scheme 3-2. Adsorption on CD_3CN on different sites in Hf-Beta and corresponding ν(C≡N) infrared vibrational frequencies.

水和させた Hf-HF-104 の CD_3CN 吸着 IR スペクトルをカーブフィッティングした (Figure 3-16). 水和させた Hf-HF-104 の CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルは 7 つの波形でよくフィットした．3.3.2 で求めたモル吸光係数を用いて，(1)式から各 Hf 種の量を定量した (Figure 3-17). Open Hf サイト (2313 cm^{-1}), closed Hf サイト (2307 cm^{-1})は水の吸着が, extra-framework HfO_x 種 (2300 cm^{-1})はこれに加えて加水分解が原因となり, CD_3CN の吸着量が減少した．Hf-OH 基 (2284 cm^{-1})は extra-framework HfO_x 種の加水分解により増加した．なお，2292 cm^{-1} の吸収ピークは，ピークエリアが小さく誤差が大きいため，IMEC を求めることができなかった．2292 cm^{-1} の吸収ピークは，IR peak area を Figure 3-17 にプロットしている．

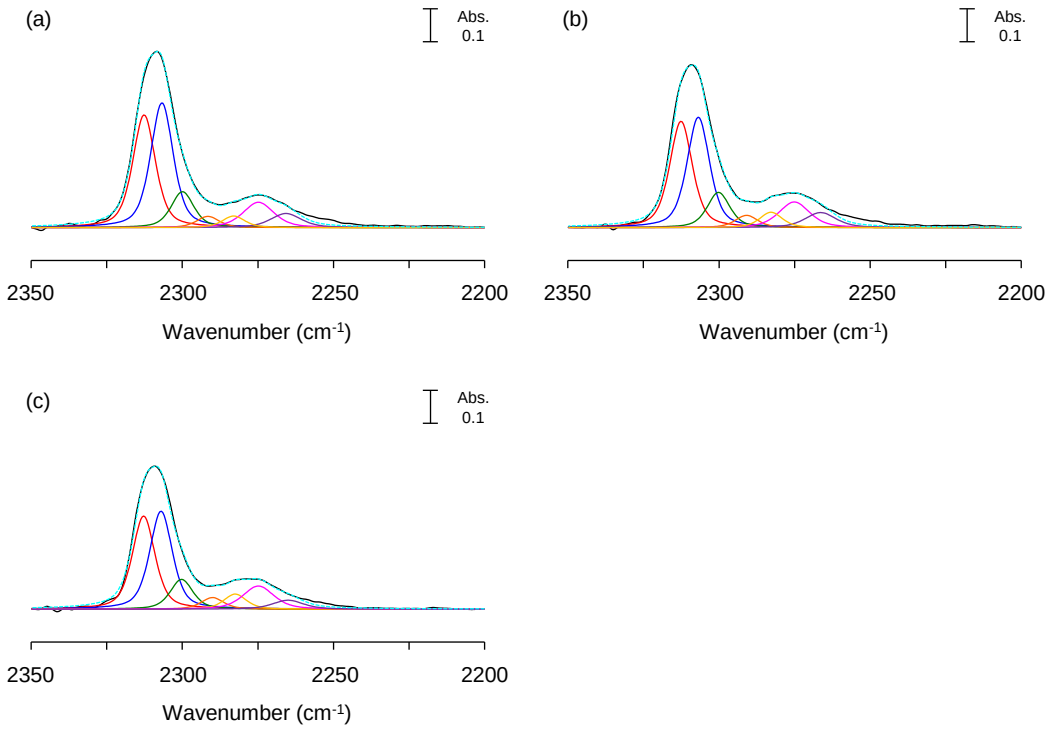


Figure 3-16. Curve fitting of FT-IR difference spectra of CD_3CN adsorbed on hydrated Hf-HF-104. Dosing pressure of water was (a) 100, (b) 200 Pa and (c) 400 Pa. Dosing pressure of CD_3CN was 90 Pa. –: Raw, –: Syn., –: 2313 cm^{-1}, –: 2307 cm^{-1}, –: 2300 cm^{-1}, –: 2292 cm^{-1}, –: 2284 cm^{-1}, –: 2275 cm^{-1}, –: 2265 cm^{-1}.

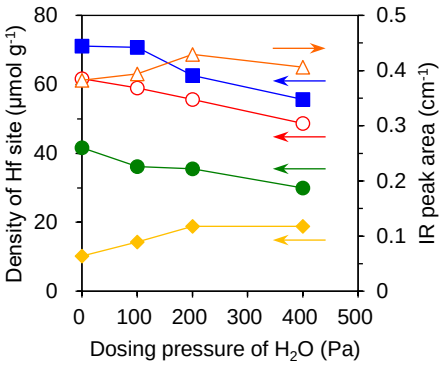


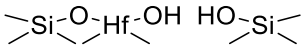
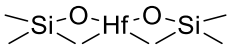
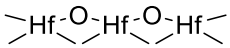
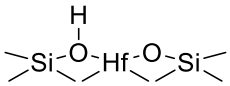
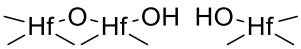
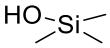
Figure 3-17. Influence of hydration on the density of Hf species in Hf-HF-104 probed with CD_3CN. Dosing pressure of CD_3CN was 90 Pa. 2313 cm^{-1} (○), 2307 cm^{-1} (■), 2300 cm^{-1} (●), 2292 cm^{-1} (△), 2284 cm^{-1} (♦).

3.3.4 CD_3CN 吸着 IR による Hf 種の定量

以上の結果から，Hf-Beta の Hf 種の種類，それに吸着した CD_3CN の波数，モル吸光係数を Table 3-2 にまとめた．これまで，Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR で帰属された Hf 種は open Hf サイト，closed Hf サイトのみであった．[6,8,26] 本研究では Hf-Beta の通常の CD_3CN 吸着 IR 測定に加え，HfO_2/Si-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定，水和させた Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定を行うことで新たに extra-framework HfO_x 種，架橋 OH 基 (Hf-O(H)-Si)，Hf-OH 基の存在を明らかにした．さらに，CD_3CN 吸着 IR 測定と TPD を組み合わせることで，各 Hf 種のモル吸光係数が求められた．

CD_3CN 吸着 IR から Hf-HF-104 の各 Hf 種を定量した (Table 3-3)．Hf-HF-104 の合成時に仕込んだ Hf (208 μmol g^{-1})のうち 89% (185 μmol g^{-1})が CD_3CN 吸着 IR によって定量された．定量できていない Hf は架橋 OH 基 (Hf-O(H)-Si)を構成する Hf 種や extra-framework HfO_x 種が考えられる．ICP-AES によって定量された Hf は 77% (160 μmol g^{-1}) であった．ICP-AES からは Hf の総量が得られるのみであったが，CD_3CN 吸着 IR では Hf 種を個別に定量することを可能とした．

Table 3-2. Integrated molar extinction coefficients (IMEC) for infrared peaks for CD_3CN adsorbed to different sites on Hf-HF-104.

Type of site	Structure	Peak center (cm^{-1})	IMEC (cm μmol^{-1})	
			Literature	This study
Open Hf site		2313	2.40	5.28
Closed Hf site		2307	3.55	4.87
Extra-framework HfO_x species		2300	n.a.*	2.74
Bridged OH groups (Si-O(H)-Hf)		2292	n.a.*	n.d.**
Hf-OH		2284	n.a.*	2.24
Silanol, Si-OH		2275	1.35	n.d.**

*n.a.: not available, **n.d.: not determined.

Table 3-3. Amount of Hf sites in Hf-HF-104 quantified by CD_3CN-IR.

Hf species	Amount of Hf (μmol g^{-1})
Input	208
Total Hf by ICP-AES	160
Open Hf site	62
Closed Hf site	71
Extra-framework HfO_x species	42
Hf-OH	10
Total Hf by CD_3CN-IR	185

3.4 結論

Hf-Beta と HfO_2/Si-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定と TPD 測定を組み合わせた実験により，Hf-Beta の Hf 種の同定と各 Hf 種に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動のモル吸光係数を算出した．Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR スペクトルでは 5 種類の Hf 種由来の吸収ピークとシラノール基への吸着，物理吸着由来の吸収ピークが観測された．水和させた Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定も併せて行うことで，これまで同定されていた open Hf サイト，closed Hf サイトに加え，extra-framework HfO_x 種，架橋 OH 基 (Hf-O(H)-Si)，Hf-OH 基も存在することを明らかにした．各サイトに吸着した CD_3CN は，open Hf サイト，closed Hf サイトでは高温域，extra-framework HfO_x 種では中温域，架橋 OH 基，Hf-OH 基，シラノール基，物理吸着では低温域でそれぞれ脱離した．したがって，Hf 種の酸強度の序列は，open Hf サイト，closed Hf サイト ＞extra-framework HfO_x 種 ＞ 架橋 OH 基，Hf-OH 基であることがわかった．

架橋 OH 基以外の Hf 種に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動のモル吸光係数を用いて Hf-Beta の各 Hf 種を定量したところ，合成時に仕込んだ Hf のうち 89%にあたる Hf が観測された．以上のように，CD_3CN 吸着 IR-TPD 法による Hf 種の同定と定量方法を確立した．

3.5 参考文献

(1) Luo, H. Y.; Consoli, D. F.; Gunther, W. R.; Román-Leshkov, Y. Investigation of the Reaction Kinetics of Isolated Lewis Acid Sites in Beta Zeolites for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Methyl Levulinate to γ-Valerolactone. *J. Catal.* **2014**, *320* (1), 198–207. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.10.010.

(2) Lewis, J. D.; Van De Vyver, S.; Crisci, A. J.; Gunther, W. R.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Román-Leshkov, Y. A Continuous Flow Strategy for the Coupled Transfer Hydrogenation and Etherification of 5-(Hydroxymethyl)Furfural Using Lewis Acid Zeolites. *ChemSusChem* **2014**, *7* (8), 2255–2265. https://doi.org/10.1002/cssc.201402100.

(3) Koehle, M.; Lobo, R. F. Lewis Acidic Zeolite Beta Catalyst for the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Furfural. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (9), 3018–3026. https://doi.org/10.1039/c5cy01501d.

(4) Van De Vyver, S.; Odermatt, C.; Romero, K.; Prasomsri, T.; Román-Leshkov, Y. Solid Lewis Acids Catalyze the Carbon-Carbon Coupling between Carbohydrates and Formaldehyde. *ACS Catalysis*. **2015**, pp 972–977. https://doi.org/10.1021/cs5015964.

(5) Lewis, J. D.; Van De Vyver, S.; Román-Leshkov, Y. Acid-Base Pairs in Lewis Acidic Zeolites Promote Direct Aldol Reactions by Soft Enolization. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (34), 9835–9838. https://doi.org/10.1002/anie.201502939.

(6) Wang, Y.; Lewis, J. D.; Román-Leshkov, Y. Synthesis of Itaconic Acid Ester Analogues via Self-Aldol Condensation of Ethyl Pyruvate Catalyzed by Hafnium BEA Zeolites. *ACS Catal.* **2016**, *6* (5), 2739–2744. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00561.

(7) Iida, T.; Ohara, K.; Román-Leshkov, Y.; Wakihara, T. Zeolites with Isolated-Framework and Oligomeric-Extraframework Hafnium Species Characterized with Pair Distribution Function Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (12), 7914–7919. https://doi.org/10.1039/c8cp00464a.

(8) Rojas-Buzo, S.; Concepción, P.; Corma, A.; Moliner, M.; Boronat, M. *In-Situ*-Generated Active Hf-Hydride in Zeolites for the Tandem N-Alkylation of Amines with Benzyl Alcohol. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8049–8061. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01739.

(9) Botti, L.; Kondrat, S. A.; Navar, R.; Padovan, D.; Martinez-Espin, J. S.; Meier, S.; Hammond, C. Solvent-Activated Hafnium-Containing Zeolites Enable Selective and Continuous Glucose–Fructose Isomerisation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59* (45), 20017–20023. https://doi.org/10.1002/anie.202006718.

(10) Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Renz, M.; Valencia, S. Determination of the Catalytically Active Oxidation Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolites, and Their Optimisation by the Combination of Theoretical and Experimental Studies. *J. Catal.* **2005**, *234* (1), 111–118. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.05.023.

(11) Boronat, M.; Concepción, P.; Corma, A.; Navarro, M. T.; Renz, M.; Valencia, S. Reactivity in the Confined Spaces of Zeolites: The Interplay between Spectroscopy and Theory to Develop Structure-Activity Relationships for Catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2009**, pp 2876–2884. https://doi.org/10.1039/b821297j.

(12) Sushkevich, V. L.; Vimont, A.; Travert, A.; Ivanova, I. I. Spectroscopic Evidence for Open and Closed Lewis Acid Sites in ZrBEA Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (31), 17633–17639. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02745.

(13) Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Ivanova, I. I. With Open Arms: Open Sites of ZrBEA Zeolite Facilitate Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol. *ACS Catal.* **2015**, *5* (8), 4833–4836. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01024.

(14) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I. Ag-Promoted ZrBEA Zeolites Obtained by Post-Synthetic Modification for Conversion of Ethanol to Butadiene. *ChemSusChem* **2016**, *9* (16), 2216–2225. https://doi.org/10.1002/cssc.201600572.

(15) Kots, P. A.; Zabilska, A. V.; Khramov, E. V.; Grigoriev, Y. V.; Zubavichus, Y. V.; Ivanova, I. I. Mechanism of Zr Incorporation in the Course of Hydrothermal Synthesis of Zeolite BEA. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (19), 11978–11985. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01548.

(16) Corma, A.; Nemeth, L. T.; Renz, M.; Valencia, S. Sn-Zeolite Beta as a Heterogeneous Chemoselective Catalyst for Baeyer-Villiger Oxidations. *Nature* **2001**, *412* (6845), 423–425.

https://doi.org/10.1038/35086546.

(17) Bermejo-Deval, R.; Assary, R. S.; Nikolla, E.; Moliner, M.; Román-Leshkov, Y.; Hwang, S. J.; Palsdottir, A.; Silverman, D.; Lobo, R. F.; Curtiss, L. A.; Davis, M. E. Metalloenzyme-like Catalyzed Isomerizations of Sugars by Lewis Acid Zeolites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (25), 9727–9732. https://doi.org/10.1073/pnas.1206708109.

(18) Bermejo-Deval, R.; Gounder, R.; Davis, M. E. Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently. *ACS Catal.* **2012**, *2* (12), 2705–2713. https://doi.org/10.1021/cs300474x.

(19) Wolf, P.; Liao, W. C.; Ong, T. C.; Valla, M.; Harris, J. W.; Gounder, R.; van der Graaff, W. N. P.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M.; Ferrini, P.; Dijkmans, J.; Sels, B.; Hermans, I.; Copéret, C. Identifying Sn Site Heterogeneities Prevalent Among Sn-Beta Zeolites. *Helv. Chim. Acta* **2016**, *99* (12), 916–927. https://doi.org/10.1002/hlca.201600234.

(20) Bates, J. S.; Bukowski, B. C.; Harris, J. W.; Greeley, J.; Gounder, R. Distinct Catalytic Reactivity of Sn Substituted in Framework Locations and at Defect Grain Boundaries in Sn-Zeolites. *ACS Catal.* **2019**, *9* (7), 6146–6168. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01123.

(21) Dai, W.; Lei, Q.; Wu, G.; Guan, N.; Hunger, M.; Li, L. Spectroscopic Signature of Lewis Acidic Framework and Extraframework Sn Sites in Beta Zeolites. *ACS Catal.* **2020**, *10* (23), 14135–14146. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02356.

(22) Gunther, W. R.; Michaelis, V. K.; Griffin, R. G.; Roman-Leshkov, Y. Interrogating the Lewis Acidity of Metal Sites in Beta Zeolites with ^{15}N Pyridine Adsorption Coupled with MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (50), 28533–28544. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07811.

(23) Lewis, J. D.; Ha, M.; Luo, H.; Faucher, A.; Michaelis, V. K.; Román-Leshkov, Y. Distinguishing Active Site Identity in Sn-Beta Zeolites Using ^{31}P MAS NMR of Adsorbed Trimethylphosphine Oxide. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 3076–3086. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03533.

(24) Harris, J. W.; Cordon, M. J.; Di Iorio, J. R.; Vega-Vila, J. C.; Ribeiro, F. H.; Gounder, R. Titration and Quantification of Open and Closed Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolites That Catalyze Glucose Isomerization. *J. Catal.* **2016**, *335*, 141–154. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.024.

(25) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I.; Yakimov, A. V. Revisiting Acidity of SnBEA Catalysts by Combined Application of FTIR Spectroscopy of Different Probe Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (21), 11437–11447. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02206.

(26) Johnson, B. A.; Di Iorio, J. R.; Román-Leshkov, Y. Identification and Quantification of Distinct Active Sites in Hf-Beta Zeolites for Transfer Hydrogenation Catalysis. *J. Catal.* **2021**, *404*, 607–619. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.026.

(27) Wichterlová, B.; Tvarůžková, Z.; Sobalík, Z.; Sarv, P. Determination and Properties of Acid Sites in H-Ferrierite: A Comparison of Ferrierite and MFI Structures. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *24* (4–6), 223–233. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00167-X.

(28) Penzien, J.; Abraham, A.; Van Bokhoven, J. A.; Jentys, A.; Müller, T. E.; Sievers, C.; Lercher, J. A. Generation and Characterization of Well-Defined Zn^{2+} Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (13), 4116–4126. https://doi.org/10.1021/jp0373043.

(29) Morterra, C.; Peñarroya Mentruit, M.; Cerrato, G. Acetonitrile Adsorption as an IR Spectroscopic Probe for Surface Acidity/Basicity of Pure and Modified Zirconias. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (4), 676–687. https://doi.org/10.1039/b109047j.

(30) Tamura, M.; Shimizu, K. I.; Satsuma, A. Comprehensive IR Study on Acid/Base Properties of Metal Oxides. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *433–434*, 135–145. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008.

(31) Gabrienko, A. A.; Danilova, I. G.; Arzumanov, S. S.; Toktarev, A. V.; Freude, D.; Stepanov, A. G. Strong Acidity of Silanol Groups of Zeolite Beta: Evidence from the Studies by IR Spectroscopy of Adsorbed CO and ^{1}H MAS NMR. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *131* (1–3), 210–216. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.12.025.

(32) Dijkmans, J.; Gabriëls, D.; Dusselier, M.; De Clippel, F.; Vanelderen, P.; Houthoofd, K.; Malfliet, A.; Pontikes, Y.; Sels, B. F. Productive Sugar Isomerization with Highly Active Sn in Dealuminated β Zeolites. *Green Chem.* **2013**, *15* (10), 2777–2785. https://doi.org/10.1039/c3gc41239c.

(33) Conrad, S.; Verel, R.; Hammond, C.; Wolf, P.; Göltl, F.; Hermans, I. Silica-Grafted SnIV Catalysts in Hydrogen-Transfer Reactions. *ChemCatChem* **2015**, *7* (20), 3270–3278. https://doi.org/10.1002/cctc.201500630.

(34) Bhattacharjee, A.; Ahmaruzzaman, M.; Sil, A. K.; Sinha, T. Amino Acid Mediated Synthesis of Luminescent SnO_2 Nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *22*, 138–146. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.001.

(35) Otomo, R.; Kosugi, R.; Kamiya, Y.; Tatsumi, T.; Yokoi, T. Modification of Sn-Beta Zeolite: Characterization of Acidic/Basic Properties and Catalytic Performance in Baeyer-Villiger Oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (8), 2787–2795. https://doi.org/10.1039/c6cy00532b.

(36) Sushkevich, V. L.; Kots, P. A.; Kolyagin, Y. G.; Yakimov, A. V.; Marikutsa, A. V.; Ivanova, I. I. Origin of Water-Induced Brønsted Acid Sites in Sn-BEA Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*. **2019**, pp 5540–5548. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12462.

(37) Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I.; Tolborg, S.; Taarning, E. Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer Reaction of Crotonaldehyde with Ethanol over Zr-Containing Catalysts. *J. Catal.*

2014, *316*, 121–129. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.019.

(38) Jentys, A.; Warecka, G.; Derewinski, M.; Lercher, J. A. Adsorption of Water on ZSM5 Zeolites. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (12), 4837–4843. https://doi.org/10.1021/la970615i.

(39) Pazé, C.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Salvalaggio, M.; Zecchina, A.; Bellussi, G. Acidic Properties of H-β Zeolite as Probed by Bases with Proton Affinity in the 118-204 kcal mol^{-1} Range: A FTIR Investigation. *Journal of Physical Chemistry B*. **1997**, pp 4740–4751. https://doi.org/10.1021/jp970649z.

(40) Roy, S.; Bakhmutsky, K.; Mahmoud, E.; Lobo, R. F.; Gorte, R. J. Probing Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolite. *ACS Catal.* **2013**, *3* (4), 573–580. https://doi.org/10.1021/cs300599z.

第 4 章

合成条件が Hf-Beta の Hf 種および触媒特性に与える効果の定量的評価

4.1 緒言

メタロケイ酸塩ゼオライトのサンプル中でヘテロ金属原子はさまざまな状態をとり，そのなかには触媒反応に対して活性な種と不活性な種がある．これらの種の形成は，ゼオライトを合成する際の条件に左右される．[1-8] 従って，高活性なゼオライトを効率的に合成するためには，合成条件がヘテロ金属原子の化学状態に及ぼす影響を正しく理解しなければならない．

第 2 章で述べたように，Hf-Beta の合成において，前駆体ゲルの含水量は結晶化期間だけでなく，最終生成物の Hf 含有量，触媒活性にも大きく影響を与える．含水量が少ない前駆体ゲルから合成した Hf-Beta の Hf 含有量は少なく，MPV 還元に対して低活性である．一方，含水量が多い前駆体ゲルからは Hf 含有量が多く，高活性な Hf-Beta が得られる．CD_3CN 吸着 IR 測定によって，含水量が比較的多い前駆体ゲルを用いると Lewis 酸性 Hf サイトが多く形成されることが示唆されており，これが高活性を示す要因と推測している．第 3 章において，CD_3CN 吸着 IR-TPD 法によって Hf-Beta 中の Hf サイトを定量分析する手法を確立した．本手法により，Hf-Beta 中の open Hf サイト，closed Hf サイト，extra-framework HfO_x 種，Hf-OH 基の定量を可能とした．

そこで本章では，第 3 章で確立した CD_3CN 吸着 IR-TPD 法を用いて，第 2 章で合成した Hf-Beta の触媒作用を定量的に理解することを目的とした．Hf-Beta を合成する際の前駆体ゲルの含水量，仕込み Hf 量が Hf の化学状態に与える影響を調査した．

4.2 実験

4.2.1 Hf-Beta の合成

2.2.2 と同様の方法で合成した Hf-1.4-72，Hf-4.5-72，Hf-6.4-72 を用いた．また，種結晶を添加して合成した Hf-6.4-24-seed も使用した．

2.2.3 と同様の方法で，フッ化物法により Hf-Beta を合成した．1.0 SiO_2: 0.54 TEAOH: x $HfCl_4$ (x = 0.0025，0.0077，0.01，0.0125): 0.5 HF: 8.0 H_2O のモル組成のゲルを 150 °C，21 d 加熱し，洗浄，乾燥させた後，電気炉を用いて空気中で 650 °C (昇温速度 3 °C min^{-1})，6 h 焼成した．得られた Hf-Beta の元素分析を ICP-AES により行ったところ，Si/Hf = 104，166，255，475 であった．フッ化物法により合成した Hf-Beta を Hf-HF-*z* と表記する．ここで *z* は Hf-Beta の ICP-AES により算出した Si/Hf を示す．合成した Hf- Beta の Hf 含有量，比表面積を Table 4-1 に示す．

Table 4-1. Hf content, specific surface area, amount of product in catalytic reaction of samples.

Sample	Si/Hf (-)		Hf content (μmol g^{-1})		S_{BET} [b]
	Input	Product [a]	Input	Product [a]	(m^2 g^{-1})
Hf-1.4-72	100	285	166	57	626
Hf-4.5-72	100	182	166	92	611
Hf-6.4-72	100	150	166	111	566
Hf-6.4-24-seed	100	123	166	135	614
Hf-HF-104	80	104	208	160	601
Hf-HF-166	130	166	128	100	580
Hf-HF-255	200	255	83	65	618
Hf-HF-475	400	475	42	35	618

[a] Hf content determined by ICP-AES.

[b] Specific surface area calculated by the BET method.

4.2.2 CD_3CN 吸着 IR-TPD 法による Hf-Beta の酸性質評価

3.2.2 と同様の方法で，CD_3CN 吸着 IR-TPD 法により合成した Hf-Beta の酸性質を調べた.

4.2.3 触媒反応

合成したサンプルの触媒性能は，MCHOne と 2-PrOH の MPV 還元によって評価した．スクリューキャップ付き試験管に撹拌子，粉末状の触媒サンプル 15 mg，MCHOne 5 mmol，2-PrOH 130 mmol，内標準物質として *o*-xylene (富士フイルム和光純薬株式会社，min. 98.0%) 0.15 mmol を加え，70 °C，30 min 加熱撹拌して反応させた．反応後，試験管を 10 min 氷冷し，遠心分離後の上澄み液を GC-FID で分析した．前もって作成した検量線を用いて, 各成分のピークエリアから内部標準法により成分濃度を算出した．ガスクロマトグラフは GC-2025 (島津製作所)，カラムは SH-Rtx-Wax (島津製作所，30 m，0.25 mmID，0.50 μmdf)を用いた．

4.3 結果と考察

4.3.1 前駆体ゲルの含水量が Hf-Beta に形成される Hf 種に及ぼす影響

Figure 4-1 に含水量を調整した前駆体ゲルから合成した Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR スペクトルを示す．いずれの Hf-Beta においても，低導入圧域では 2313，2307，2300 cm^{-1} に吸収ピークが観測された．これらは open Hf サイト，closed Hf サイト，extra-framework HfO_x 種に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動に帰属される．導入圧を上昇させると，2292，2284 cm^{-1} にそれぞれ架橋 OH 基，Hf-OH 基に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動が観測された．Hf-1.4-72 および Hf-4.5-72，Hf-6.4-72，Hf-6.4-24-seed ではそれぞれ 155，215，365 Pa で 2275，2265 cm^{-1} に吸収ピークが観測された．これらの吸収ピークは，シラノール基に吸着した CD_3CN，物理吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動に帰属される．これらの導入圧で Hf サイトに対する吸着が飽和したと判断し，測定を終了した．

第 2 章で述べた通り，この時点の含水量の多いゲルから合成された Hf-Beta で open Hf サイト，closed Hf サイトの吸収ピークの強度が大きくなり，また種結晶の添加によっても大きくなった．

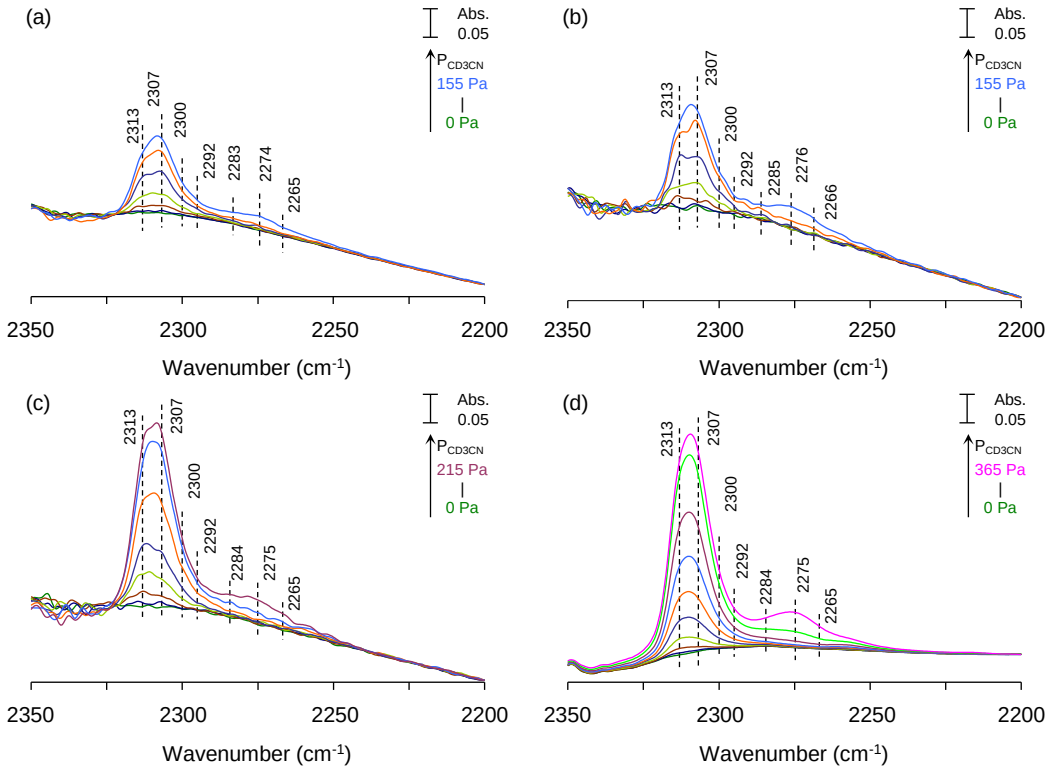


Figure 4-1. FT-IR spectra of CD_3CN adsorbed on (a) Hf-1.4-72, (b) Hf-4.5-72, (c) Hf-6.4-72, and (d) Hf-6.4-24-seed.

Hf-Beta に吸着した CD_3CN の定量と酸強度の分布を調べるために CD_3CN 吸着 IR 測定後に TPD 測定を行った．Figure 4-2 に Hf-Beta の CD_3CN-TPD プロファイルを示す. いずれの Hf-Beta でも, 昇温開始直後から CD_3CN が脱離し, 350 °C 付近まで CD_3CN の脱離ピークがみられた．高温域の脱離ピークの強度は Hf-6.4-24-seed > Hf-6.4-72 > Hf-4.5-72 > Hf-1.4-72 の序列となり，前駆体ゲルの含水量が多いほど高温で CD_3CN を脱離するサイト，つまり酸強度の強いサイトが多く存在し，種結晶の添加によってこのサイトはさらに増加することが示された. 第 3 章で, 高温で CD_3CN を脱離するサイトは open

Hf サイト, closed Hf サイトであることが示された. これらの結果から, open Hf サイト, closed Hf サイトは Hf-6.4-24-seed で最も多く形成したと推測される. 低温域の脱離ピーク強度は CD_3CN 吸着 IR スペクトルにおける 2275, 2265 cm^{-1} のシラノール基, 物理吸着由来の吸収ピーク強度と相関した.

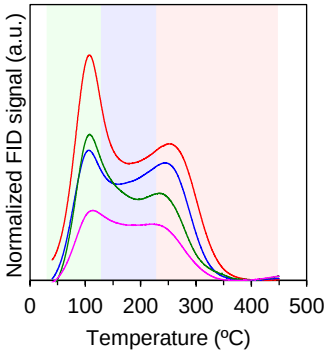


Figure 4-2. Normalized CD_3CN-TPD profiles of Hf-Beta synthesized from precursor gel with different water content. –: Hf-6.4-24-seed, –: Hf-6.4-72, –: Hf-4.5-72, –: Hf-1.4-72.

各 TPD プロファイルを 100, 180, 280 °C 付近をピークトップとする低温, 中温, 高温ピークにカーブフィッティングした (Figure 4-3). いずれの TPD プロファイルも 3 つの波形でよくフィットした. Figure 4-4a に各温度域で脱離した CD_3CN 量をサンプルごとに示す. 高温で CD_3CN を脱離するサイトの量は Hf-6.4-24-seed > Hf-6.4-72 > Hf-4.5-72 > Hf-1.4-72 の序列であった. 前駆体ゲルの含水量が多いほど酸強度の強いサイトが多く形成された. また, 種結晶の添加によってこのサイトはさらに増加した. 中

温で CD_3CN を脱離するサイトの量は前駆体ゲルの含水量や種結晶の添加に関係なく，ほとんど変わらなかった．低温で CD_3CN を脱離するサイトは，シラノール基，物理吸着由来の吸収ピーク強度が強い Hf-Beta ほど多く検出された．

高温および中温で脱離する CD_3CN の量が Hf 種の量を反映していると判断し，高温および中温で CD_3CN を脱離するサイトの量から両サイトの割合を求めた (Figure 4-4b)．前駆体ゲルの含水量の増加に伴い，高温で CD_3CN を脱離する Hf サイトの割合も増加した．つまり，前駆体ゲルの含水量が多い条件下では，Hf は酸強度の強い Hf サイトを形成しやすいことを示している．

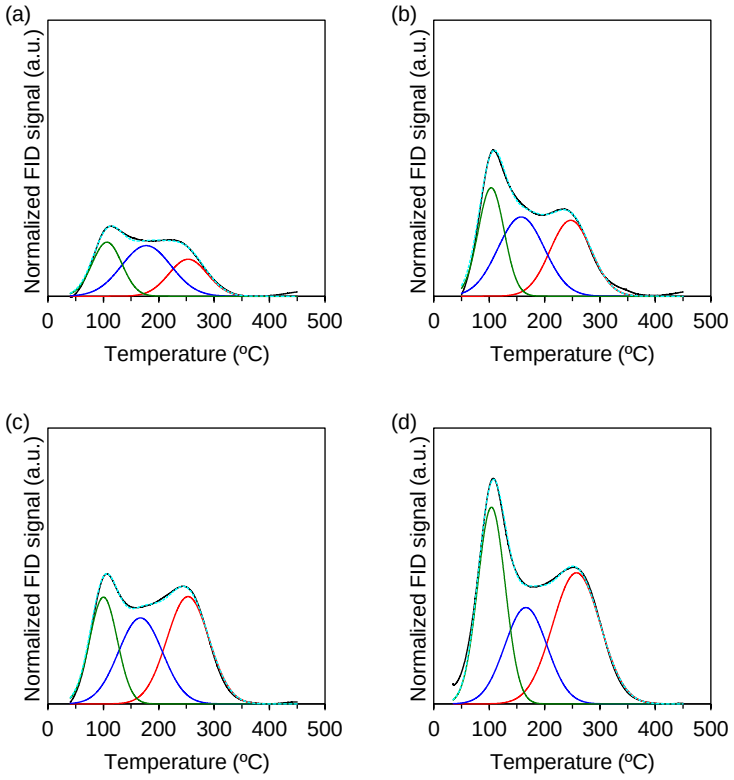


Figure 4-3. Deconvoluted CD_3CN-TPD profiles of (a) Hf-1.4-72, (b) Hf-4.5-72, (c) Hf-6.4-72, and (d) Hf-6.4-24-seed. –: Raw, –: Syn., –: High temperature, –: Middle temperature, –: Low temperature.

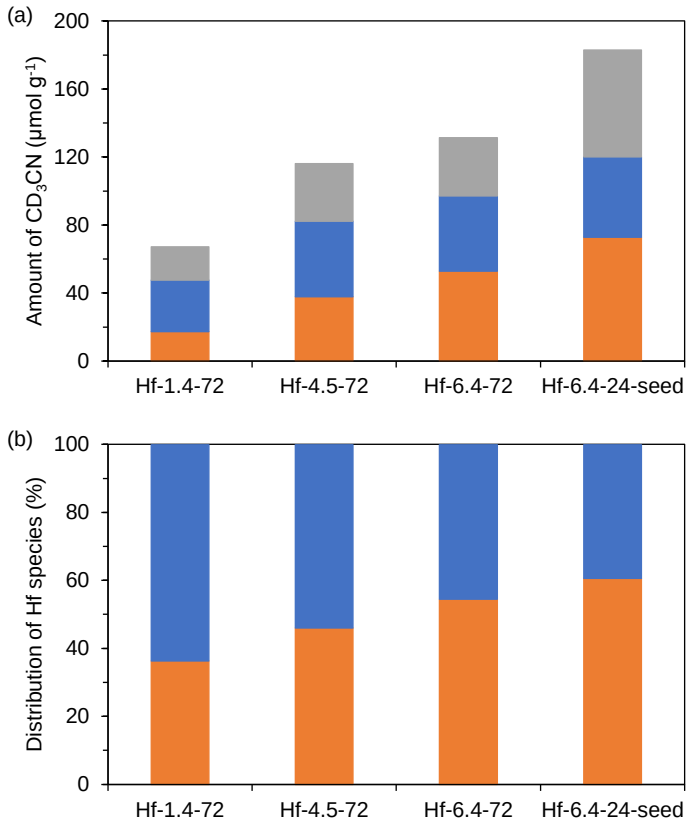


Figure 4-4. (a) Amount of CD_3CN at (■) high, (■) middle and (■) low temperature desorbed from Hf-Beta synthesized from precursor gel with different water content. (b) Proportion of Hf species desorbing CD_3CN at (■) high and (■) middle temperature.

Hf-Beta の各吸収ピークのピークエリアを求めるため，CD_3CN 吸着後のスペクトルとバックグラウンドスペクトルの差スペクトルに対して 2313，2307，2300，2292，2284，2275，2265 cm^{-1} の 7 つの波形でカーブフィッティングを行った．Figure 4-5 に CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルのカーブフィッティングした結果を示す. いずれの Hf-Beta でも 7 つの波形でよくフィットした.

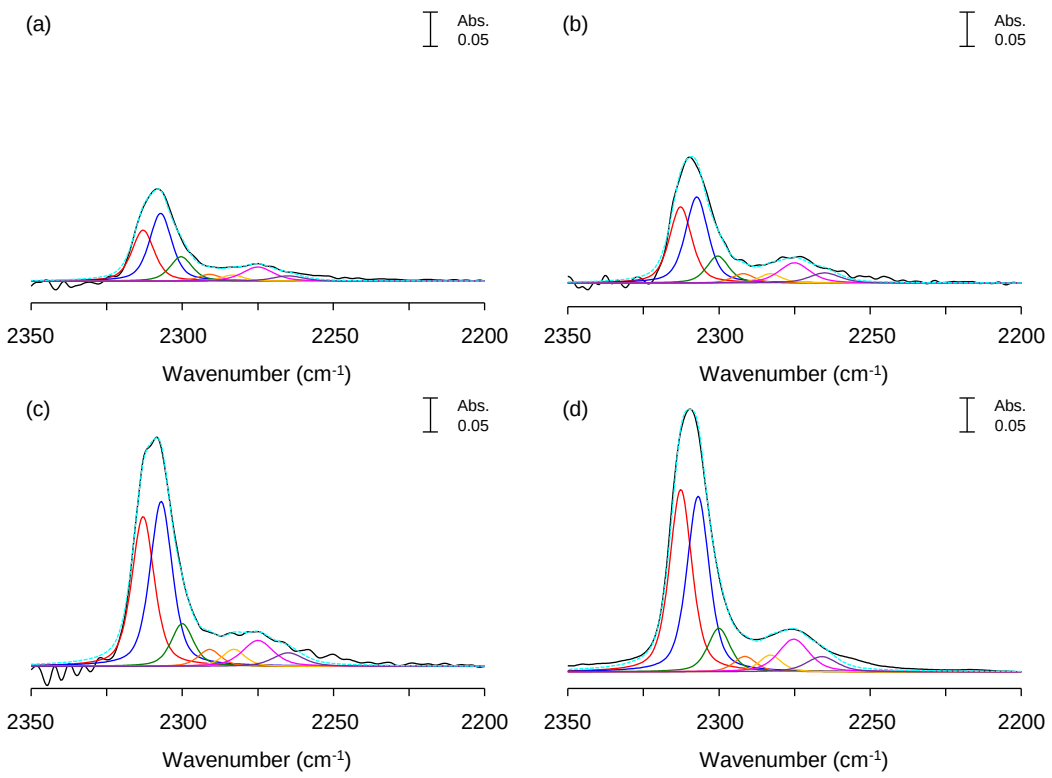


Figure 4-5. Curve fitting of difference spectra of CD_3CN adsorbed on (a) Hf-1.4-72, (b) Hf-4.5-72, (c) Hf-6.4-72, and (d) Hf-6.4-24-seed. –: Raw, –: Syn., –: 2313 cm^{-1}, –: 2307 cm^{-1}, –: 2300 cm^{-1}, –: 2292 cm^{-1}, –: 2284 cm^{-1}, –: 2275 cm^{-1}, –: 2265 cm^{-1}.

CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルから算出した各吸収ピークのピークエリアから各 Hf 種を定量した．Figure 4-6 に含水量を調整した前駆体ゲルから合成した Hf-Beta の各 Hf 種の量を示す．CD_3CN 吸着 IR による Hf 種の定量では，前駆体ゲルの含水量が多いほど仕込み Hf 量に近い量の Hf が定量され，これは ICP-AES による定量結果と概ね一致した．第 2 章で述べた通り，Hf 種はその溶解度の低さから合成中の pH の低下に伴って析出し不溶性種を形成しやすい．そのため，前駆体ゲルの含水量が少ないほど extra-framework HfO_x 種を形成しやすくなると考えられる．CD_3CN は表面に露出した Hf にのみ吸着し，extra-framework HfO_x 種の粒子内側にある Hf に吸着できないため，extra-framework HfO_x 種が多く生成したと推測される Hf-4.5-72 や Hf-1.4-72 では CD_3CN 吸着 IR 測定で定量できる Hf 量が少なくなった．

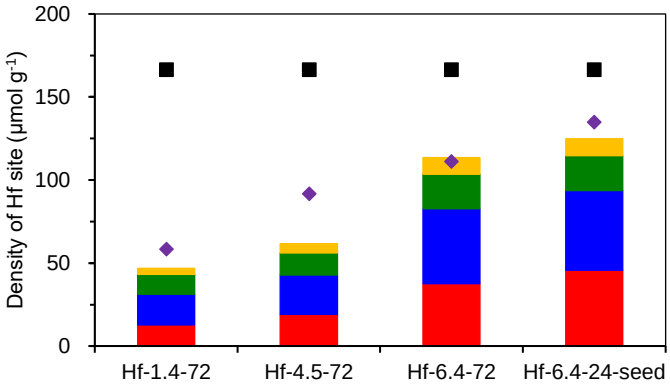


Figure 4-6. Amount of Hf site in each Hf-Beta synthesized from precursor gel with different water content. Input Hf (■), product Hf by ICP-AES (♦), open Hf site (■), closed Hf site (■), extra-framework HfO_x species (■), Hf-OH (■).

Figure 4-7 に含水量を調整した前駆体ゲルから合成した Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定によって算出した各 Hf 種の割合を示す．含水量や種結晶に関係なく，closed Hf サイト，Hf-OH はほぼ同じ割合で形成した．Open Hf サイトは含水量の多いゲル，extra-framework HfO_x 種は含水量の少ないゲルで形成しやすいことが示された．Hf-Beta の合成過程で Hf は溶解性の Hf 種と不溶性 Hf 種を形成するが，含水量の多いゲルでは溶解性の Hf 種，含水量の少ないゲルでは不溶性 Hf 種が多く形成すると考えられる．溶解性の Hf 種はゼオライト骨格に導入され closed Hf サイトを形成し，その後加水分解により open Hf サイトが形成されると推測した．不溶性 Hf 種はゼオライト骨格に導入されず，extra-framework Hf 種を形成すると考えられる．

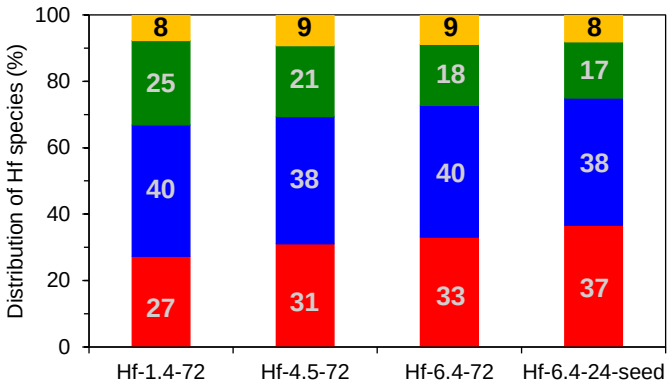


Figure 4-7. Influence of water content of precursor gel on the ratio of Hf species probed with CD_3CN. Open Hf site (■), closed Hf site (■), extra-framework HfO_x species (■), Hf-OH (■).

Figure 4-8 に含水量を調整した前駆体ゲルから合成した Hf-Beta の open Hf サイト，closed Hf サイト，extra-framework HfO_x 種の量と MCHOne と 2-PrOH の MPV 還元における触媒活性の関係を示す．Open Hf サイトの量が最も良い相関を示し，open Hf サイトが本反応における活性サイトであることが示唆された．Closed Hf サイトの量も触媒活性と良い相関を示した．一般的に，メタロケイ酸塩ゼオライト内でヘテロ金属原子が構築する closed サイトは，MPV 還元に対して open サイトよりも低活性もしくは不活性であると報告されている．[9-11] また，Kots らは，Zr-Beta 内の open Zr サイトは closed Zr サイトの Si-O-Zr の開裂によって形成されると述べている．[7] 本実験結果と以前の報告より，closed Hf サイトは open サイトよりも低活性な活性サイトかつ open Hf サイトの前駆体であると推測した．Extra-framework HfO_x 種，Hf-OH が形成された HfO_2/Si-Beta は MPV 還元に対して活性を示さなかったことから，extra-framework HfO_x 種は活性サイトとして機能しないと考えられる．

Hf-1.4-72 はそれぞれ 13，19 mmol g^{-1} の open，closed Hf サイトを有していた．Hf-6.4-72 ではそれぞれ 38，45 mmol g^{-1} の open，closed Hf サイトを有しており，骨格内 Hf サイトが豊富であった．また，全 Hf サイトあたり，open Hf サイトあたり，closed Hf サイトあたり，および open，closed Hf サイトの総量あたりの TON は，Hf-1.4-72 では 158，721，499，295，Hf-6.4-72 では 482，1424，1190，648 であった．同じサイトあたりの TON を比較しても Hf-6.4-72 が高い値を示した．つまり，Hf-6.4-72 は骨格内 Hf サ

イト量が多く，この中で有効な活性点の割合が高いことが明らかとなった．第 2 章で，前駆体ゲルの含水量が多いと，結晶化後期に Hf がゼオライトに多く取り込まれることがわかっている．これより，Hf はサンプルの粒子の外側に偏在すると考えられる．実際，$H_2O/SiO_2 = 7.5$ の前駆体ゲルから合成された Sn-Beta の Sn 原子は，粒子の外側に中央よりも約 2 倍多く含まれると報告されている．[12] サンプルの粒子の内側に導入された Hf 原子は，基質の拡散抵抗により有効な活性点となりにくく，外側に偏在している Hf 原子は有効な活性点として機能するため，Hf-6.4-72 では有効な活性点の割合が高くなると推測した．

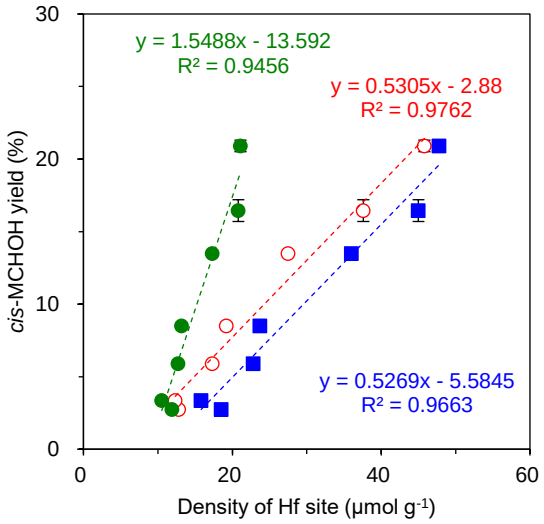


Figure 4-8. Relationship between the amount of Hf species in Hf-Beta synthesized from precursor gel with different water content and catalytic activity for MPV reduction. Open Hf site (○), closed Hf site (■), extra-framework HfO_x species (●). *cis*-MCHOH = *cis*-4-methylcyclohexanol.

4.3.2 仕込み Hf 量が Hf-Beta に形成される Hf 種に及ぼす影響

Figure 4-9 にフッ化物法によって合成した Hf-Beta の XRD パターンを示す．仕込み Hf 量に関係なくいずれの Hf-Beta も ***BEA** 型ゼオライトに帰属される回折パターンを示した．Figure 4-10 にフッ化物法によって合成した Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR スペクトルを示す．いずれの Hf-Beta でも 2313，2307，2300，2292，2284 cm^{-1} に open Hf サイト，closed Hf サイト，extra-framework HfO_x 種，架橋 OH 基，Hf-OH 基由来の吸収ピークが観測された．4.3.1 と同様，2275，2265 cm^{-1} のシラノール基，物理吸着由来の吸収ピーク観測された時点で，Hf 種に対する吸着が飽和したと判断し，測定を終了した．Open Hf サイト，closed Hf サイトの吸収ピークは導入された Hf 量が多い Hf-Beta で大きく観測された．

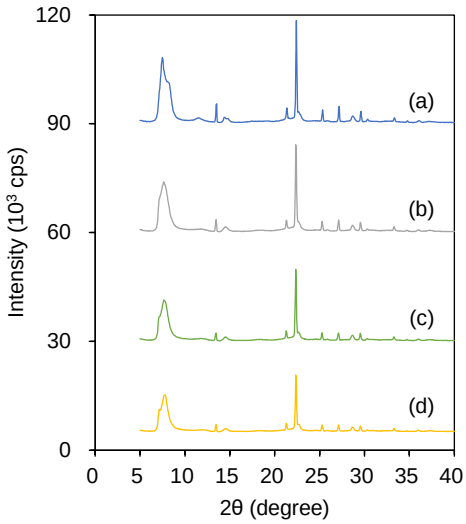


Figure 4-9. XRD patterns of (a) Hf-HF-104, (b) Hf-HF-166, (c) Hf-HF-255, and (d) Hf-HF-475.

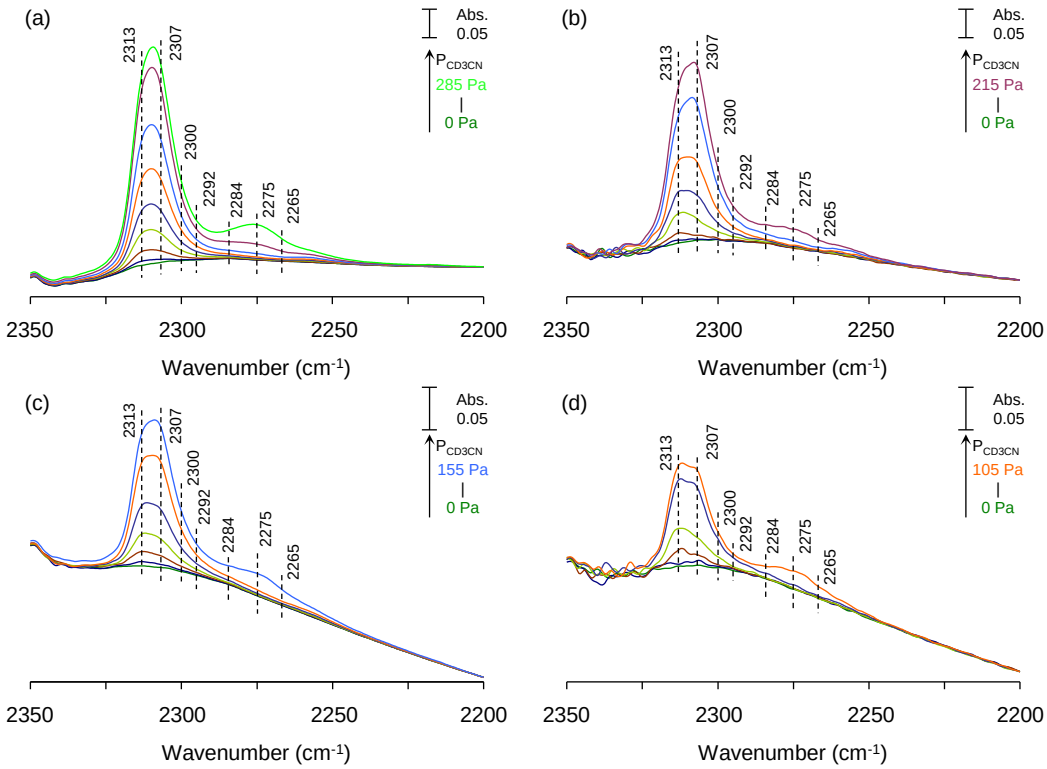


Figure 4-10. FT-IR spectra of CD_3CN adsorbed on (a) Hf-HF-104, (b) Hf-HF-166 (c) Hf-HF-255, and (d) Hf-HF-475.

Hf-Beta に吸着した CD_3CN の定量と酸強度の分布を調べるために CD_3CN 吸着 IR 測定後に TPD 測定を行った．Figure 4-11 に Hf-Beta の CD_3CN-TPD プロファイルを示す．いずれの Hf-Beta でも，昇温開始直後から CD_3CN が脱離した．導入された Hf 量が多いほど高温の脱離ピークは増加し，open Hf サイト，closed Hf サイトが多く形成されたことが示された．4.3.1 と同様にして，各 TPD プロファイルを 100，180，280 °C 付近をピークトップとする低温，中温，高温ピークにカーブフィッティングし，各温度域で脱離した CD_3CN 量を求めた (Figure 4-12a)．高温，中温で CD_3CN を脱離する Hf 種の量は導入された Hf 量の増加とともに増加した．この Hf 種の割合を Figure 4-12b に示す．いずれの Hf-Beta でも概ね同じ割合で Hf 種が形成し，仕込み Hf 量は形成する Hf 種の状態に影響しないことが示された．

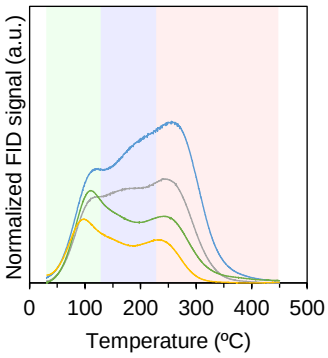


Figure 4-11. Normalized CD_3CN-TPD profiles of Hf-Beta synthesized by HF method. –: Hf-Hf-104, –: Hf-HF-166, –: Hf-HF-255, –: Hf-HF-475.

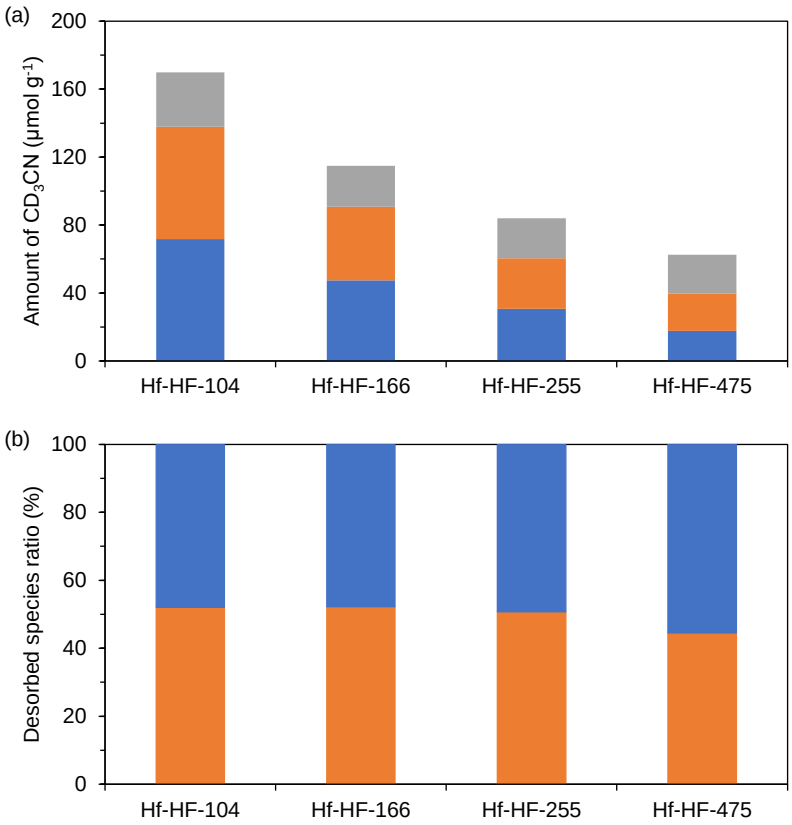


Figure 4-12. (a) Amount of CD_3CN at (■) high, (■) middle and (■) low temperature desorbed from Hf-Beta synthesized by HF method. (b) Proportion of Hf species desorbing CD_3CN at (■) high and (■) middle temperature.

Hf-Beta の各吸収ピークのピークエリアを求めるため，CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルに対して 2313，2307，2300，2292，2284，2275，2265 cm^{-1} の 7 つの波形でカーブフィッティングを行った (Figure 4-13)．いずれの Hf-Beta でも 7 つの波形でよくフィットした．

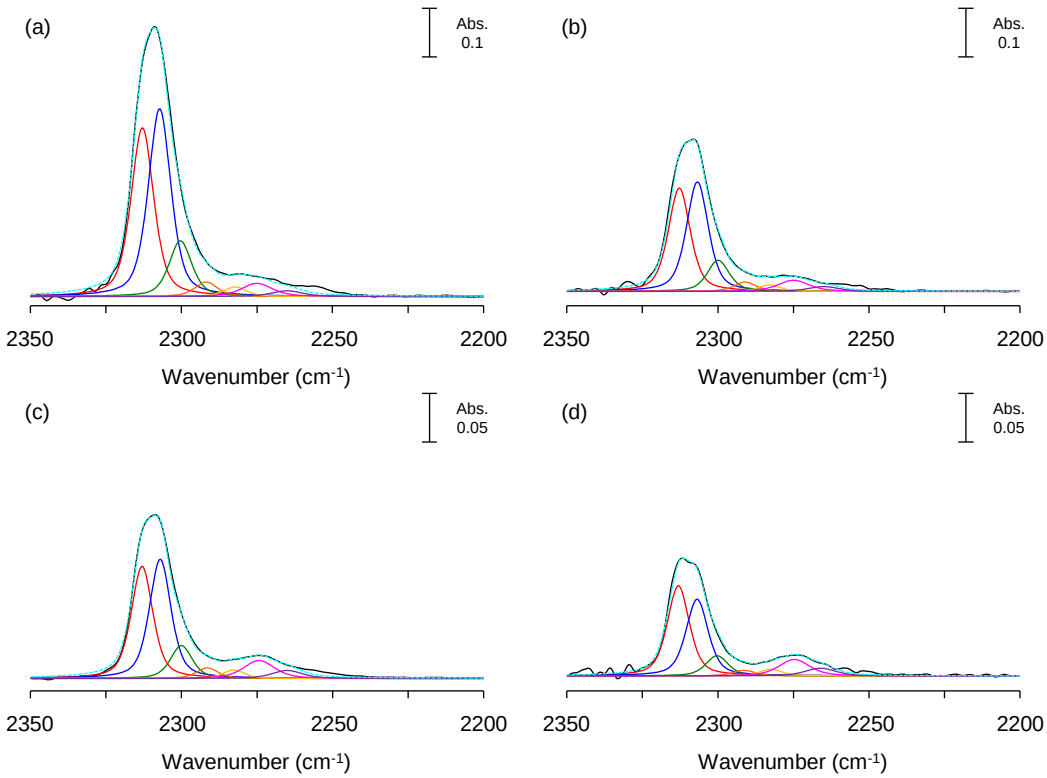


Figure 4-13. Curve fitting of difference spectra of CD_3CN adsorbed on (a) Hf-HF-104, (b) Hf-HF-130, (c) Hf-HF-166 (d) Hf-HF-255, and (e) Hf-HF-475. –: Raw, –: Syn., –: 2313 cm^{-1}, –: 2307 cm^{-1}, –: 2300 cm^{-1}, –: 2292 cm^{-1}, –: 2284 cm^{-1}, –: 2275 cm^{-1}, –: 2265 cm^{-1}.

CD_3CN 吸着 IR 差スペクトルから算出した各吸収ピークのピークエリアから各 Hf 種を定量した．Figure 4-14 にフッ化物法によって合成した Hf-Beta の各 Hf 種の量を示す．CD_3CN 吸着 IR によって定量された Hf の総量は，ICP-AES による定量結果とほぼ一致した．これらの総量は，合成時に仕込んだ Hf の全量より常に少なかった．これは 4.3.1 で述べたように，CD_3CN が extra-framework HfO_x 種のバルクの Hf に吸着できないためであると推測した．

Figure 4-15 にフッ化物法によって合成した Hf-Beta の各 Hf 種の割合を示す．仕込み Hf 量に関わらず，いずれの Hf 種もほぼ同じ割合で形成した．以上の結果から，Hf-Beta 中の Hf 原子の化学状態は，前駆体ゲルの含水量に大きく左右され，仕込み Hf 量には依存しないことが明らかになった．

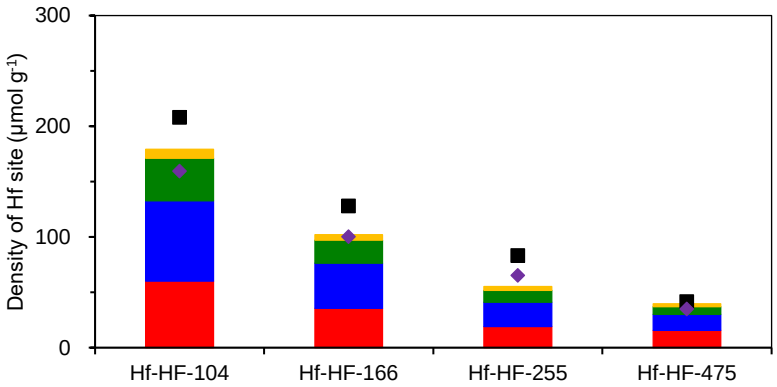


Figure 4-14. Amount of Hf site in each Hf-Beta synthesized by HF method. Input Hf (■), Product Hf by ICP-AES (♦), open Hf site (■), closed Hf site (■), extra-framework HfO_x species (■), Hf-OH (■).

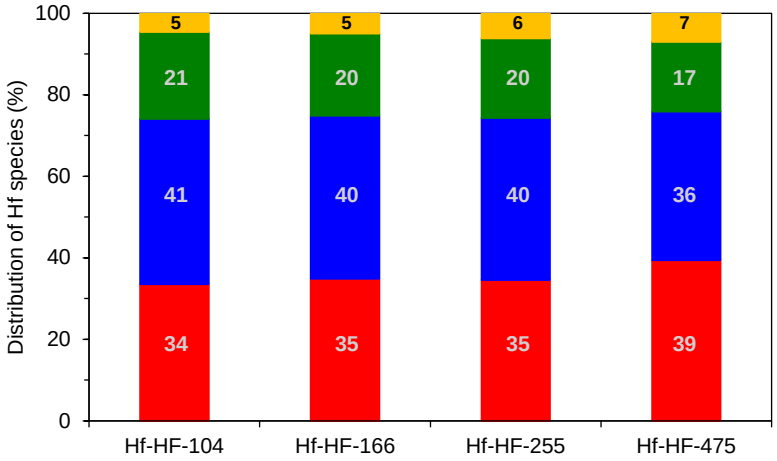


Figure 4-15. Influence of amount of input Hf on the ratio of Hf species probed with CD_3CN. Open Hf site (■), closed Hf site (■), extra-framework HfO_x species (■), Hf-OH (■).

Figure 4-16 にフッ化物法で合成した Hf-Beta の open Hf サイト，closed Hf サイト，extra-framework HfO_x 種の量と MCHOne と 2-PrOH の MPV 還元に対する触媒活性の関係を示す．4.3.1 と同様，open Hf サイト，closed Hf サイトの量が良い相関を示し，改めてこれらの Hf サイトが本反応における活性サイト，活性サイトの前駆体であることが示された．

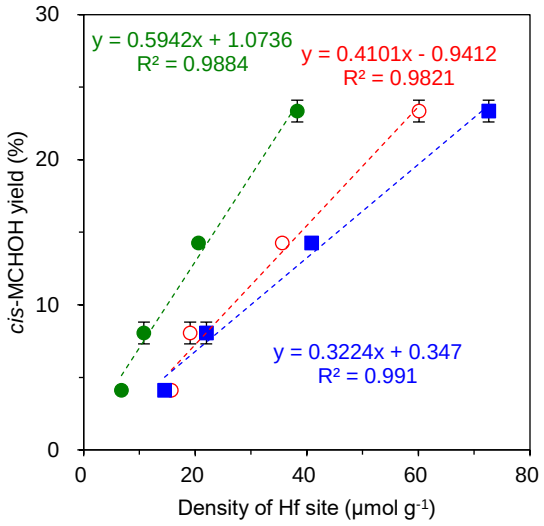


Figure 4-16. Relationship between the amount of Hf species in Hf-Beta synthesized from precursor gel with different water content and catalytic activity for MPV reduction. Open Hf site (○), closed Hf site (■), extra-framework HfO_x species (●). *cis*-MCHOH = *cis*-4-methylcyclohexanol.

4.4 結論

第 2 章で合成した Hf-Beta の Hf 種を，第 3 章で確立した CD_3CN 吸着 IR-TPD 法を用いて定量した．前駆体ゲルの含水量が多いと仕込み Hf 量に近い量の Hf が定量されたが，含水量に関わらず仕込みの Hf の全量を定量するには至らなかった．これは CD_3CN が extra-framework HfO_x 種の粒子内側にある Hf に吸着できないことが原因として考えられる．含水量に依らず，closed Hf サイト，Hf-OH はほぼ同じ割合で形成したが，open Hf サイトは含水量の多いゲル，extra-framework HfO_x 種は含水量の少ないゲルで形成しやすいことが明らかとなった． Hf は溶解性の Hf 種と不溶性 Hf 種を形成し，含水量の多いゲルでは溶解性の Hf 種，含水量の少ないゲルでは不溶性 Hf 種が多く形成する．溶解性の Hf 種はゼオライト骨格に導入され closed Hf サイトを形成し，その後加水分解により open Hf サイトが形成されると推測した．不溶性 Hf 種はゼオライト骨格に導入されず，extra-framework Hf 種を形成した．

Open Hf サイト，closed Hf サイトの量と MPV 還元の触媒活性との間には良い相関がみられた．Open Hf サイトが主たる活性サイト，closed Hf サイトは低活性なサイトかつ open Hf サイトの前駆体であると推測した．各サンプルの触媒反応の Hf サイトあたりの TON を比較したところ，含水量の多い前駆体ゲルから合成した Hf-Beta では骨格内 Hf サイト量が多く，この中で有効な活性点の割合が高いことを明らかとした．前駆体ゲルの含水量が多いと，Hf 原子はサンプルの粒子の外側に偏在し，この Hf 原子

が有効な活性点として機能するため，含水量の多い前駆体ゲルから合成した Hf-Beta は高活性を示すと結論付けた.

また，フッ化物法により仕込み Hf 量の異なる Hf-Beta の Hf 種を同手法で定量した結果，Hf-Beta 中の Hf 原子の化学状態は，前駆体ゲルの含水量に大きく左右され，仕込み Hf 量には依存しないことが明らかとなった.

4.5 参考文献

(1) Fan, W.; Duan, R. G.; Yokoi, T.; Wu, P.; Kubota, Y.; Tatsumi, T. Synthesis, Crystallization Mechanism, and Catalytic Properties of Titanium-Rich TS-1 Free of Extraframework Titanium Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10150–10164. https://doi.org/10.1021/ja7100399.

(2) Torres, J. C.; Cardoso, D. The Influence of Gel Alkalinity in the Synthesis and Physicochemical Properties of the Zeolite [Ti,Al]-Beta. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113* (1–3), 204–211. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.019.

(3) Li, P.; Liu, G.; Wu, H.; Liu, Y.; Jiang, J. G.; Wu, P. Postsynthesis and Selective Oxidation Properties of Nanosized Sn-Beta Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (9), 3663–3670. https://doi.org/10.1021/jp1076966.

(4) Dijkmans, J.; Demol, J.; Houthoofd, K.; Huang, S.; Pontikes, Y.; Sels, B. Post-Synthesis Snβ: An Exploration of Synthesis Parameters and Catalysis. *J. Catal.* **2015**, *330*, 545–557. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.023.

(5) Harris, J. W.; Liao, W. C.; Di Iorio, J. R.; Henry, A. M.; Ong, T. C.; Comas-Vives, A.; Copéret, C.; Gounder, R. Molecular Structure and Confining Environment of Sn Sites in Single-Site Chabazite Zeolites. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (20), 8824–8837. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03209.

(6) Horikawa, H.; Iida, T.; Osuga, R.; Ohara, K.; Kondo, J. N.; Wakihara, T. Crystallization of Ti-Rich*BEA Zeolites by the Combined Strategy of Using Ti-Si Mixed Oxide Composites and Intentional Aluminum Addition/Post-Synthesis Dealumination. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (4), 2180–2188. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01621.

(7) Kots, P. A.; Zabilska, A. V.; Khramov, E. V.; Grigoriev, Y. V.; Zubavichus, Y. V.; Ivanova, I. I. Mechanism of Zr Incorporation in the Course of Hydrothermal Synthesis of Zeolite BEA. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (19), 11978–11985. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01548.

(8) Liang, X.; Peng, X.; Xia, C.; Yuan, H.; Zou, K.; Huang, K.; Lin, M.; Zhu, B.; Luo, Y.; Shu, X. Improving Ti Incorporation into the BEA Framework by Employing Ethoxylated Chlorotitanate as Ti Precursor: Postsynthesis, Characterization, and Incorporation Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (3), 1219–1230. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04375.

(9) Johnson, B. A.; Di Iorio, J. R.; Román-Leshkov, Y. Identification and Quantification of Distinct Active Sites in Hf-Beta Zeolites for Transfer Hydrogenation Catalysis. *J. Catal.* **2021**, *404*, 607–619. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.026.

(10) Boronat, M.; Corma, A.; Renz, M. Mechanism of the Meerwein - Ponndorf - Verley - Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn- and Zr - Beta Zeolite Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (42), 21168–21174. https://doi.org/10.1021/jp063249x.

(11) Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Ivanova, I. I. With Open Arms: Open Sites of ZrBEA Zeolite Facilitate Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol. *ACS Catal.* **2015**, *5* (8), 4833–4836. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01024.

(12) Tolborg, S.; Katerinopoulou, A.; Falcone, D. D.; Sádaba, I.; Osmundsen, C. M.; Davis, R. J.; Taarning, E.; Fristrup, P.; Holm, M. S. Incorporation of Tin Affects Crystallization, Morphology, and Crystal Composition of Sn-Beta. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (47), 20252–20262. https://doi.org/10.1039/c4ta05119j.

第 5 章

総括

本研究では，移動水素化反応に高活性な Hf-Beta を短期間で合成する方法の開発，Hf-Beta に構築される Hf 種の同定・定量方法の確立，合成条件が形成される Hf 種および触媒特性に与える効果の解明を目的とした．

第 2 章では，ケイ素源として fumed silica を用いて含水量の異なる前駆体ゲルを調製し，これを水熱処理することにより Hf-Beta を合成した．含水量が少ないゲルを用いた場合，***BEA** ゼオライトの結晶化期間が大幅に短縮された．しかし，Hf は水熱処理中に沈殿し不溶性 Hf 種を形成するため，ゼオライト骨格への導入量が減少し，MPV 還元に対して低活性な Hf-Beta が合成された．H_2O/SiO_2 = 6.4 の前駆体ゲルを用いることによって，Hf の水熱処理中の沈殿を抑制し，結晶化期間 72 h で Hf 導入量が多い高活性な Hf-Beta を合成することに成功した．また，種結晶を添加することによって，結晶化期間は 24 h までに短縮できた．Hf-6.4-72 および Hf-6.4-24-seed は，数種のカルボニル化合物の MPV 還元に対して，フッ化物法で合成したメタロケイ酸塩ゼオライト Beta よりも高活性であり，本合成法が移動水素化反応に高活性な Hf-Beta を効率的に合成できる優れた合成法であることを示した．

第 3 章では，CD_3CN 吸着 IR 測定と TPD 測定を組み合わせた実験によって，Hf-Beta および HfO_2/Si-Beta の Hf 種を同定し，CD_3CN の C≡N 伸縮振動のモル吸光係数

を算出した．CD_3CN 吸着 IR 測定によって，Hf-Beta では 5 種類の Hf 種由来の吸収ピーク，HfO_2/Si-Beta では 2 種類の Hf 種由来の吸収ピークが観測された．水蒸気を導入した Hf-Beta の CD_3CN 吸着 IR 測定も併せて行い，open Hf サイト，closed Hf サイト，extra-framework HfO_x 種，架橋 OH 基 (Hf-O(H)-Si)，Hf-OH 基の存在を明らかとした．Hf-Beta の各サイトに吸着した CD_3CN は，open Hf サイト，closed Hf サイトでは高温域，extra-framework HfO_x 種では中温域，架橋 OH 基，Hf-OH 基，シラノール基，物理吸着では低温域でそれぞれ脱離し，Hf 種の酸強度の序列は，open Hf サイト，closed Hf サイト > extra-framework HfO_x 種 > 架橋 OH 基，Hf-OH 基であることがわかった．架橋 OH 基以外の Hf 種に吸着した CD_3CN の C≡N 伸縮振動のモル吸光係数を用いて Hf-Beta の各 Hf 種を定量したところ，合成時に仕込んだ Hf のうち 89%にあたる Hf が観測でき，CD_3CN 吸着 IR-TPD 法による Hf 種の同定と定量方法を確立したと結論した．

第 4 章では，CD_3CN 吸着 IR-TPD 法を用いて，含水量の異なる前駆体ゲルから合成した Hf-Beta の各 Hf 種を定量した．いずれの Hf-Beta でも仕込みの Hf の全量を定量するには至らなかった．これは CD_3CN が extra-framework HfO_x 種の粒子内側にある Hf 原子に吸着できないことが原因と推測した．含水量の多いゲルから合成した Hf-Beta は含水量の少ないゲルから合成した Hf-Beta よりも open Hf サイト，closed Hf サイトを多く有していた．Open Hf サイト，closed Hf サイトの量と MPV 還元の触媒活性は良い

相関関係にあり，open Hf サイトが主たる活性サイト，closed Hf サイトは低活性なサイトかつ open Hf サイトの前駆体であると推測した. サンプル間の Hf サイトあたりの TON を比較したところ，含水量の多い前駆体ゲルから合成した Hf-Beta では open Hf サイトおよび closed Hf サイト中で有効な活性点の割合が高いことを明らかとした．また，Hf-Beta 中の Hf 原子の化学状態は，前駆体ゲルの含水量に大きく左右され，仕込み Hf 量には依存しないことも明らかとした.

Fumed silica を用いて含水量の異なる前駆体ゲルを用いることによって，フッ化物法に内在した諸問題を解決し，移動水素化反応に高活性な Hf-Beta の迅速合成法を確立した．合成条件が Hf-Beta の Hf 原子の化学状態および触媒特性に及ぼす効果を定量的に示した．本博士論文で得られた知見は，Hf-Beta のみならず他のメタロケイ酸塩ゼオライトを設計する際の指針となり，さらに優れたゼオライト触媒の開発に大きく貢献できると確信している.

謝辞

本博士論文は，北海道大学大学院環境科学院博士後期課程在学中，神谷裕一教授，大友亮一准教授のもとで行った研究内容により構成されています.

神谷裕一教授には，本研究を行う環境を与えて下さり，貴重なご意見，ご指導を確な御指摘，丁寧な御指導を賜りました．心より御礼申し上げます.

大友亮一准教授には，本博士論文作成のご指導はもとより，研究の方向性や実験，学会発表に至るまで，丁寧にご指導いただきました．心より御礼申し上げます.

副査として本博士論文を審査していただきました野呂真一郎教授，中島清隆教授には，本博士論文を完成するにあたり，貴重なご指導とご助言をいただきました．心より御礼申し上げます．また，主査として本博士論文を審査していただきました大友亮一准教授, 副査として審査していただきました神谷裕一教授には重ねて御礼申し上げます.

神谷研究室では，スタッフならびに神谷研究室で研究を遂行する上ではスタッフならびに先輩，同期，後輩として同時期に在籍した学生の皆様に多大なるご支援を頂きました.

苫小牧工業高等専門学校物質工学科 (現創造工学科　応用化学・生物系)の甲野裕之教授には，研究活動への足掛かりを与えていただいたばかりでなく，私生活へのご提言, 研究生活や進路などの相談にも乗っていただきました. 心より御礼申し上げます.

以上の方々をはじめ，これまでの学生生活で関わってくださったすべての方に，この場を借りて深く謝意を表します.

最後に，今日に至るまでの長い間支えてくれた家族に心から感謝いたします。

2022 年 8 月

中村太一