

## 研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名: 有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製

2. 研究代表者: 辰巳 敬 (東京工業大学 資源化学研究所)

### 3. 研究概要

- 既存のプロセスをよりグリーンなゼオライト触媒プロセスで代替していくためには触媒の活性、選択性、寿命の更なる改善が必要である。この分野で有望な酸化触媒としてのチタノシリケートとして、結晶性の大細孔径のTi-ベータ(BEA)、Ti-モルデナイト(MOR)、Ti-MCM-22(MWW)と非晶性ではあるがメソポーラスなTi-MCM-41とTi-MCM-48の合成に成功し、嵩高い分子の選択酸化に有効であることを示した。また、触媒表面の疎水化による選択性・寿命の向上などの高機能化を世界に先駆けて行ってきた。本研究では有機テンプレートによって導かれる有機無機複合相のソフト性を利用して、ゼオライト、メソポーラスモレキュラーシーブ構造を自在に変換し、所望の細孔構造、細孔サイズ、ならびに精密制御された活性点を有するメタロシリケート触媒材料を合成して、化学工業のグリーン化に応用することを目標にした。
- メソポーラス物質ならびにゼオライトの合成法の高度精密化により、ナノ構造変換ならびに細孔内反応場サイズの調節と細孔内活性サイトのマイクロ構造の制御に新しく精緻な方法論を系統的に展開し、これまでの研究の一般化、系統化への展開を図る。
- ゼオライトについては、従来の方法とは全く異なったアプローチをとり、MWW結晶構造の構築とチタン種の骨格挿入を切り離すことによって、3次元ゼオライト構造と2次元の層構造の可逆的な変換原理を発見し、新規のポスト合成を実現した。この原理を応用して、Ti-MWWと同様なメタロシリケート触媒、さらにはゼオライト的なマイクロ構造を持ちながらメソオーダーの秩序も有する新規な物質系の創製を目指す。

### 4. 中間評価結果

#### 4 - 1. 研究の進捗状況と今後の見込み

マテリアル合成と触媒としての応用が連携して進行しているのが評価できる。特にこのプロジェクトの前半では、次の2点で大きな進展があったのが評価できる。

- ゼオライト触媒の高機能化: 層状前駆体から由来するゼオライトについて、層と3次元結晶の間の可逆的な構造変換という前例のない方法で調製したTi-MWW触媒は過酸化水素を酸化剤としたアルケンエポキシ化に非常に高活性を示した。
- キラルなメソポーラスシリカの合成: アニオン性界面活性剤を用いて得られるメソ多孔体の中でも、もっとも特異で興味深い構造がキラルならせん状の細孔を持ったメソポーラスシリカである。C<sub>14</sub>のアシル-L-アラニンを用いることによって得られたメソポーラスシリカは、六角柱のロッドがねじれた形態をしており、その六角柱の内部には、縦方向に約2 nm程の均一な細孔が

蜂の巣状に規則的に配列し、外側と同じらせんを描いていることが明らかとなった。

ゼオライト、メソポーラスシリカの合成に新しい発想を取り入れ、新材料の開発が進んでおり、今後の大きな展開が期待できる。特に、キラルメソポーラスシリカの合成はさらに展開が期待できるが、その詰め方を十分に考えて、材料という視点と反応という視点から進められるようにしてもらいたい。

#### 4 - 2 . 研究成果の現状と今後の見込み

プロジェクト前半で大きな成果があり、さらなる発展が期待できる。特に、

- ・ 層と3次元結晶の間の可逆的な構造変換という新方法によって、一連のチタノシリケートを合成し、従来の TS-1 よりもアルケンのエポキシ化反応に高い触媒活性を有する。
- ・ アミノ酸由来のキラルなアニオン性界面活性剤を用いて合成したメソポーラスシリカが、キラルならせん状の細孔をもつことを示したのは、材料合成の大きな成果である。今後、グリーン触媒として目標とする反応を絞り込み、従来のプロセスと比較して、どのような点で、どの程度、環境負荷低減に貢献できるかを明示されることを期待したい。

#### 4 - 3 . 今後の研究に向けて

本研究チームは、ホウ素を含まないメソポーラスシリカ構造体やキラルなメソポーラスシリカなど新しい構造体を創出しており、その触媒活性の評価は検討中であるが、その発展性は高いと評価できる。今後は、触媒反応は進行するという域にとどめず、従来の関連する反応に比べてどのような長所、特徴があるかについても踏み込んで検討することが望まれる。特に、次のテーマではさらに発展を期待したい。

- ・ 層状化合物の持つシラノール基を脱水重縮合させることによってシートが連なった3次元網目構造のゼオライトを合成できることは近年急速に知られて来たが、この際に、外部からシリカ源や他の元素を含む化合物を共存させることによって、層間にそれらの元素を挿入させ、層間に由来する拡大した細孔の構造体を得るという新規な方法論を開発する。
- ・ 「キラリティ」の認識ができる固体材料、固体表面の創製、固体ナノ空間の活用を目標に掲げ、キラル触媒材料の合成、不斉触媒設計、そして触媒性能・吸着性能などを研究する。

#### 4 - 4 . 戦略目標に向けての展望

本研究チームの成果は、学術的に高くその量も大きいですが、具体的な産業界への出口の image を作って行かなければならないと思う。一般的に言って、一つの材料(触媒)の工業プロセスへの展開は時間が掛るので、企業との共同研究などを考えてもらいたい。特に、開発した Ti-MWW は従来の TS-1 に比べて、数倍高い活性を示す。今後、合成法のスケールアップ、寿命などの検討を進めて、グリーン環境触媒としての実用化を目指してほしい。

#### 4 - 5 . 総合的評価

- 層と3次元結晶の間の可逆的な構造変換という新方法によって、一連のチタノシリケートを合成し、従来のTS-1よりもアルケンのエポキシ化反応に高い触媒活性を有することを示したことは評価できる。
- キラルなアニオン性界面活性剤を用いて合成したメソポーラスシリカが、キラルならせん状の細孔をもつユニークな材料を合成したことは大きな成果である。
- 今後、グリーン触媒として目標とする反応を絞り込み、どの程度、環境負荷低減に貢献できるかを明示することを期待したい。