

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

辰巳 敬

(横浜国立大学大学院 工学研究院 教授)

「有機無機複合相の自在変換によるグリーン触媒の創製」

1. 研究実施の概要

辰巳グループ

研究のねらい：規則性無機多孔質と有機物との相互作用を駆使し、無機多孔質構造を自在に制御する手法を確立する。得られた知見を、医薬品、液晶、有機電子材料などのファインケミカルズ合成プロセスにおけるグリーン触媒の創製に活かす。

これまでの研究の概要、成果：我々は昨年度、アニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカの合成に成功し、この新しいシリカをAMS (Anionic surfactant templated Mesoporous Silica)と名付けた。本年度、この手法を拡張し、キラルな規則性メソ構造を合成することに成功した。また、チタンゼオライト触媒の精密合成手法の開発に取り組み、チタンのマイクロ構造とゼオライトの結晶構造の両者を適正に保ったままチタンのゼオライト骨格への導入量を大きくすることに成功した。

今後の見通し：細かく合成条件（熟成時間、熟成温度、攪拌の有無）を精査し、ねじれの方向も含めて完全にシリカの形態を制御することを目指す。アミノ酸のバリエーションによって、さらに新しい規則構造を生み出すことが出来ると期待される。不斉触媒、不斉吸着剤などへの展開が考えられる。チタンゼオライト触媒についてはマイクロメソ構造ともに規則的構造を有する材料を合成する。

國枝グループ

研究のねらい：界面活性剤テンプレートによるメソポーラスシリカの合成過程においては界面活性剤ミセル中・ミセル表面近傍に可溶化されたシリカ前駆物質がミセル表面で徐々に重合すると考えられる。また、その過程において界面活性剤ミセル自体も濃縮され規則構造への転移が予想される。このようなテンプレート-シリカ前駆物質複合体の構造変化のダイナミクスを小角X線散乱法、赤外分光などの手法により明らかにする。

これまでの研究の概要、成果：アニオン性界面活性剤、アミノアルコキシシラン、テトラアルコキシシランが形成するラメラ液晶の周期構造は調整後時間経過とともに大きくなるとともに、小さな周期をもつアミノアルコキシシランが縮合したラメラ構造、さらに小さな面間隔をもつテトラアルコキシシランも縮合したラメラ構造が現れることがわかった。

今後の見通し：これまでは比較的界面活性剤高濃度での構造変化を調べたが、今後は界面活性剤低濃度でミセル構造の変化と濃縮過程における構造変化のダイナミクスを明らかにする。

吉武グループ

研究のねらい：界面活性剤自己組織体-ヘテロポリ酸活性点間相互作用を利用した触媒メソ細孔構造の変換原理の追求と遷移金属酸化物のメソ細孔性物質のメソ構造体への変換を試み、新規触媒機能の創出を図る。

これまでの研究の概要、成果：界面活性剤自己組織体-ヘテロポリ酸活性点間相互作用を利用することにより新規な層状触媒が合成できること、遷移金属酸化物のメソ細孔性物質を合成すると、メソ構造体活性点成分の前駆体はミセル型剤の相互作用の影響下、担体に担持され通常とは異なる酸化数や、配位構造をとりうることなどを明らかにした。

今後の見通し：以上の合成原理は、無機固体材料の調製に有機物組織体のソフト性を利用して点で新しい。今後は、これらの合成手法の適応範囲を定めるべく、様々な相互作用や元素に関して上記の合成法を展開し、物理化学的手法により、マイクロ構造、メソ構造の解析を行い、これらの物質系を構造化学的に整理する。モデル反応となる固体触媒反応や環境毒性アニオンの吸着などの機能を探る。

浅岡グループ

研究のねらい：実用的価値の高いゼオライトとしてのMFI、MWWならびにベータゼオライトの3種について、触媒活性、寿命を制限している要因として結晶サイズの制御が十分でないとの観点に立ち、ナノ構造制御の新たな方法を模索する。

これまでの研究の概要、成果：ナノオーダーの構造単位を有するナノポーラスアルミナとMFI、MWWあるいはベータゼオライトを構造複合することによって、触媒活性を發揮するゼオライト種の結晶サイズと酸性質が制御できて、触媒としての活性・選択性・寿命の向上が図れた。

今後の見通し：ゼオライト合成場in situマイクロリアクター化、および中位のゼオライト的酸性を反応の場としてもちかつナノポーラスなアクセスの場をもつ触媒系として調製する方法の2つの創造的技術に基づくナノポーラス複合触媒を用いて、環境技術、地球環境的エネルギー技術、環境調和型化学プロセスへの戦略的技術適用を図る。

岩本グループ

研究のねらい：ナノ空間を利用した場合にのみ実現可能な新しい機能・触媒反応が数多く存在するとの観点から、環境材料としての新しい機能および環境触媒反応の開拓を目指している。

これまでの研究の概要、成果：我々は既にシリカ多孔体がカルボニル基のアセタール化に高い活性（収率100%）を示し、その活性が細孔径によって大きく変化すること、Tiイオン

担持多孔体上で不斉接触酸化が進行すること等を世界で初めて見出した。本年度は以下の四点について集中的な検討を行った。(1) 壁構造の有機無機複合化による新しい機能材料の創製、(2) 規則性ナノ空間物質の特異な酸触媒特性の究明、(3) 金属イオン担持ナノ多孔体の触媒特性の解明、(4) メゾ多孔体の有機修飾による高機能光材料の調製

今後の見通し：大規模石油化学産業や高付加価値医薬品原料の製造において極めて重要な基幹反応がメゾ多孔体を使った場合にのみ選択的に進行することを発見し、さらに拡張できたことあるいはその反応機序を解明できた。今後は、本反応系をさらに拡張し、他の反応系へ適用、全く新規な反応系の開拓等について検討する予定である。

2. 研究実施内容

辰巳グループ

無機多孔質材料にキラリティを持たせることを目的とし、アニオン性界面活性剤の親水部に不斉源をもつ長鎖アシル化アミノ酸を設計した。これを界面活性剤とし、4級アンモニウム塩を含んだアルコキシシラン類と一般的なテトラエトキシシランの両方をケイ素源として使用することで、アニオン性界面活性剤のつくる超分子ミセル構造とケイ素モノマーの相互作用(図1)を実現し、キラルな規則性メゾ構造を合成することに初めて成功した。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(図2)。

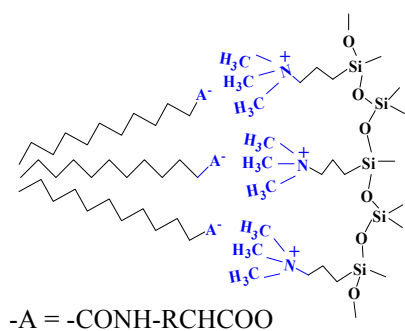


図1アミノ酸系アニオン性界面活性剤のつくる超分子ミセル構造とケイ素モノマーの相互作用の模式図

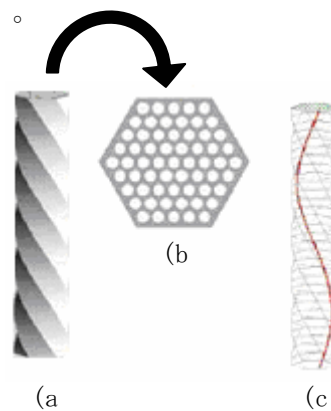
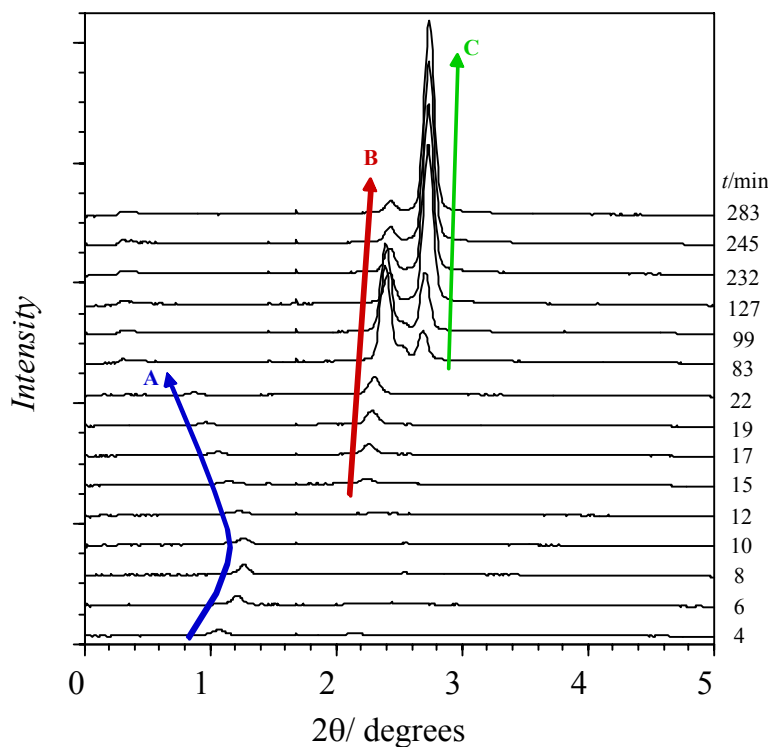


図2 らせん状細孔を有するメソポーラスシリカの模式図(a) 形態、(b) 断面、(c) 粒子内でのらせん状細孔の様子

また、TS-1の合成において原料アルコキシドの加水分解が終了しアルコールを除去した後、炭酸アンモニウム等の塩を加えると、ヒドロゲルの形成が速やかなため、チタンも分離することなく、シリカの網目の中に取り込まれる。炭酸アンモニウムの緩衝作用は脱水縮合の後段に大きな役割を果たし、脱水縮合の進行とともにpHが上がり過ぎることによる脱水縮合の阻害を防止し、徹底的な縮合を可能としてヒドロゲルからのゼオライト結晶の生成とゼオライト結晶化度の向上をもたらし、チタンのマイクロ構造とゼオライトの結晶構造の両者を適正に保ったままチタンのゼオライト骨格への導入量を大きくすることに成功した。

國枝グループ

アニオン性界面活性剤の有機テンプレートとシリカ前駆体による複合体の構造変換を解明した。水/ラウリン酸/3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)/テトラエトキシシラン(TEOS)系において形成されるラメラ液晶を小角X線散乱測定により調べたところ、サンプル調製直後はラメラ液晶の面間隔が低下し、10分経過後に急激にラメラ面間隔が広がった。(図中A線)それとともに、ラメラ液晶より狭い規則構造を持つ、アニオン性界面活性剤-APTESの複合体が形成されていることがわかった。(図中B線)さらに、その後この複合体の割合は減少し、それと同時に、より狭い規則構造を持つ新たな複合体が形成されることがわかった(図中C)。反応開始直後はAPTESの加水分解により形成されたエタノールがラメラ層間に膨潤し、ラメラ液晶の面間隔の増大が起こり、10分経過後からはAPTESの縮合が始まり、面間隔の狭いアニオン性テンプレート-アルコキシシランの複合体を形成する。その後、ラメラ疎水部に可溶化されているTEOSがラメラ面間の水相に接触して縮合が起こり、最も面間隔の狭い複合体が形成される。



吉武グループ

MCM-41に展開されたクロロプロピル基は有機基間距離が小さく、エチレンジアミンの担持後は2つのプロピル基がアミンにより架橋された構造をとると結論された。一方、長鎖のトリエチレントトラミンでは架橋型になる。一級アミンを型剤に合成されるメソポーラスチタニアは固体中のチタンの配位不飽和性が著しく、ここに担持される遷移金属は担体構造の影響を大きく受ける。モリブデンを直接合成法および合成後含浸担持法により担持し、モリブデンの局所構造と酸化・脱水触媒作用を調べた。直接合成したメソポーラスチ

タニア担持モリブデン触媒の型剤除去後の細孔構造は300℃で酸化しても変化がないが、400℃で酸化するとアモルファス相からアナターゼ相への変換が認められた。エタノール-酸素反応では、直接合成メソポーラスチタニア担持触媒では、2分子脱水反応への選択性が高く、選択性はアセトアルデヒド：ジエチルエーテル=47：52であったのに対して、P-25担持触媒ではこの比は75：25であった。

浅岡グループ

工業的に固体酸触媒成分として有用なゼオライトであるY型、ベータを中位の結晶性のゼオライトの酸性を反応の場として持ちかつナノポーラスなアクセスの場を持つ触媒系として調製する方法を検討した。ZSM-5 (MFI) ゼオライトに関しては、①母ゲルのSi/Alをテンプレート一定ないしテンプレート/Al比一定として合成することによって任意のSi/Al比で中位のゼオライトが合成できることを確認した。②Si/Al=45付近がもっともコントロールしやすかった。③特にFeを添加によって結晶サイズを小さくできた。MWWゼオライトに関しては、他のゼオライトとの構造複合が起きる調製条件を含めて、中位結晶性ゼオライトの合成は、①MCM-22と他のゼオライトが複合化するMCM-22生成領域の境界付近での調製、②有機テンプレート剤の複合使用、③種（シード）の利用、④有機テンプレート不均化剤（例えばPTFE）によるゼオライト合成場in situマイクロリアクター化などで実現できた。

岩本グループ

（1）壁構造の有機無機複合化による新しい機能材料の創製：中心金属イオンとして酸化チタンを用いると、セレン酸イオンに対する吸着性能が既存の除去剤の性能を大きく凌駕することを見出した。この物質は砒酸イオン、クロム酸イオン等の除去にも使うことができた。（2）規則性ナノ空間物質の特異な酸触媒特性の究明：シリカ系ナノ多孔体を触媒としたFriedel-Craftsアルキル化反応について検討した。アルコールをアルキル化剤とした場合に効率よく進行したが、副生成物である分枝状アルキル化体が時間とともにさらに反応消失する欠点があった。そこで、この逐次反応を抑制するため塩基性化合物を添加したところ、ニトロベンゼンの添加によって経時変化を防ぐことが可能になった。（3）金属イオン担持ナノ多孔体の触媒特性の解明：ニッケルイオン担持M41を触媒としたエチレンを高選択的にプロピレンに転換できる反応についてさらに詳細な検討を行った。触媒調製法について検討し、触媒の焼成温度が400–450℃ではミセル炭素が残存するため活性が低い、500–550℃焼成が最適で、活性劣化も起こらなかった。（4）メゾ多孔体の有機修飾による高機能光材料の調製：シリカ系メゾ多孔体内でのジアリールエテンの光応答を検討し、固相有機化合物が細孔内へ自発的に拡散する現象を見出した。

3. 研究実施体制

辰巳グループ

- ① 研究分担グループ長：辰巳 敬（横浜国立大学大学院環境情報研究院、教授）
- ② 研究項目：1) 構造変換によるゼオライトの構造制御と触媒反応への応用
2) メソポーラスシリカの構造変換機構の解明とマイクロ・メソ秩序構造物質の創製

國枝グループ

- ① 研究分担グループ長：國枝 博信（横浜国立大学大学院環境情報研究院、教授）
- ② 研究項目：1) 界面活性剤自己組織体ナノ構造の構造変化機構の解明
2) メソポーラスシリカ前駆物質の存在による界面活性剤自己組織体ナノ構造変化の解明

吉武グループ

- ① 研究分担グループ長：吉武 英昭（横浜国立大学大学院環境情報研究院、助教授）
- ② 研究項目：1) 界面活性剤自己組織体-無機酸化物間相互作用による新規メソ構造体の合
2) 易還元性遷移金属酸化物のメソ細孔性物質の固体触媒への応用
3) 高機能環境触媒、高機能環境改善材料の開発

浅岡グループ

- ① 研究分担グループ長：浅岡 佐知夫（北九州市立大学国際環境工学部・大学院国際環境工学研究科モレキュラーデザイン領域、教授）
- ② 研究項目：構造複合によるゼオライト・ナノポーラス構造制御と触媒反応への応用

岩本グループ

- ① 研究分担グループ長：岩本正和（東京工業大学資源科学研究所、教授）
- ② 研究項目：

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Peng Wu, Duangamol Nuntasri, Juanfang Ruan, Yueming Liu, Minyuan He, Weibin Fan, Osamu Terasaki, Takashi Tatsumi, Delamination of Ti-MWW and High Efficiency in Epoxidation of Alkenes with Various Molecular Sizes, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19126-19131 (2004).
- Peng Wu, Yueming Liu, Minyuan He, Takashi Tatsumi, A novel titanosilicate with MWW structure catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether, *J. Catal.*, **228**, 183-191 (2004).
- Chawalit Ngamcharussrivichai, Peng Wu, Takashi Tatsumi, Liquid-Phase

Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime over Mesoporous Molecular Sieve Catalysts, *J. Catal.*, **227**, 448-458 (2004).

- Chawalit Ngamcharussrivichai, Peng Wu, Takashi Tatsumi, Selective Production of ϵ -Caprolactam via Liquid-phase Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime over HUSY Catalyst, *Chem Lett*, **33**, 1288-1289. (2004).
- Yukito Oda, Katsuya Fukuyama, Keiko Nishikawa, Seitaro Namba, Hideaki Yoshitake, Takashi Tatsumi, Mesocellular foam carbons: aggregates of hollow carbon spheres with open and closed wall structures, *Chem. Mater.*, **16**, 3860-3866 (2004)
- Yasuhide Goa, Peng Wu, Takashi Tatsumi, Catalytic Performance of [Ti, Al]-Beta in the Alkene Epoxidation Controlled by the Post-synthetic Ion-exchange, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8401-8411(2004).
- Hideaki Yoshitake, Emi Koiso, Takashi Tatsumi, Haruyuki Horie and Hiroyuki Yoshimura, Preparation and Characterization of Polyamine-Functionalized Mesoporous Silica, *Chem. Lett.*, **33**, 872-873 (2004).
- Shunai Che, Zheng Liu, Tetsu Ohsuna, Kazutami Sakamoto, Osamu Terasaki, Takashi Tatsumi, Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica, *Nature*, **429**, 281-284 (2004).
- Yasuhide Goa, Hideaki Yoshitake, Peng Wu, Takashi Tatsumi, Controlled detitanation of ETS-10 materials through the post-synthetic treatment and their applications to the liquid-phase epoxidation of alkenes, *Microporous Mesoporous Mater.*, **70**, 93-101 (2004).
- Yasuhide Goa, Peng Wu, Takashi Tatsumi, Liquid-phase Knoevenagel reactions over modified basic microporous titanosilicate ETS-10, *J. Catal.*, **224**, 107-114 (2004).
- Yasuhide Goa, Peng Wu, Takashi Tatsumi, Influence of Fluorine on the Catalytic Performance of Ti-Beta Zeolite, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4242-4244 (2004).
- Alfonso E. Garcia-Bennett, Osamu Terasaki, Shunai Che, Takashi Tatsumi, Structural Investigations of AMS-n Mesoporous Materials by Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.*, **16**, 813-821 (2004).
- Weibin Fan, Peng Wu, Seitaro Namba Takashi Tatsumi, A Titanosilicate That Is Structurally Analogous to an MWW-Type Lamellar Precursor, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **43**, 236-240 (2004).
- Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi, Hideaki Yoshitake, Fe³⁺ coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, resistibility to inhibiting anions and reusability after a simple

- treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, **274**, 451-457 (2004)
- Toshiyuki Yokoi, Hideaki Yoshitake, Takashi Tatsumi, Synthesis of Amino-Functionalized MCM-41 via Direct Co-condensation and Post-Synthesis Grafting Methods Using Mono-, Di- and Triamino-Organosiloxanes, *J. Mater. Chem.*, **14**, 951-957 (2004).
 - C. Rodriguez, T. Sakai, R. Fujiyama, H. Kunieda, Phase Diagrams and Microstructure of Aggregates in Mixed Ionic Surfactant/Foam Booster Systems., *J. Colloid Interface Sci.*, **270**, 483-489 (2004).
 - Jin-Feng, Carlos Rodriguez, T. Izawa, H. Kunieda, and T. Sakai, Effect of Novel Alkanolamids on the Phase Behavior and Surface Properties of Aqueous Surfactant solutions., *J. Dispers. Sci. Technol.*, **25** 1-10 (2004).
 - Durga Acharya, H. Kunieda, Y. Shiba, K. Aratani, Phase and Rheological behavior of Novel Gemini-Type Surfactant Systems, *J. Phys. Chem. B.* **108**(5), 1790-1797. (2004).
 - K. Aramaki, Md. K. Hossain, C. Rodriguez, Md.H. Uddin, H. Kunieda, Miscibility of Block Copolymers and Surfactants in Lamellar Liquid Crystals, *Macromolecules.* **36.** 25, 9443-9450, (2004).
 - Md. K. Hossain, C. Rodriguez, H. Kunieda, Aqueous Phase Behavior of Ultra-Long Polyoxyethylene Surfactants, *J. Oleo Sci.*, **53.** 35-39, (2004).
 - C. Rodriguez, D. Acharya, A. Maestro, K. Hattori, H. Kunieda, Effect of Nonionic Head Group Size on the Formation of Worm-Like Micelles in Mixed Nonionic/Cationic Surfactant Aqueous Systems. *J. Chem. Eng. Soc. Jpn*, **37** 622-629 (2004).
 - H. Kunieda, C. Rodriguez, Y. Tanaka, M. Ishitobi, Effects of Added Nonionic Surfactant and Inorganic Salt on the Rheology of Sugar Surfactant and CTAB Aqueous Solutions, *Colloid Surf. B*, **38**, 127-130 (2004).
 - K. Sawa, C. Rodriguez, K. Aramaki, H. Kunieda, A New detergent-free Dry-cleaning System, *Intl. J. Clothing Sci, Technol*, **16**, 324-334 (2004).
 - M. Kaneko, K. Matsuzawa, Md. H. Uddin, M.A. Lopes-Quintela, H. Kunieda, Effect of Hydrophobic Chain Length of Amphiphilic Silicone Oil (Copolymer) on the Nonionic Surfactant-Layer Curvature, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 12736-12743 (2004).
 - Md. K. Hossain, D. P. Acharya, T. Sakai, H. Kunieda, Phase Behavior of Poly (oxyethylene) Cholesteryl Ether/Novel Alkanolamide/Water Systems, *J. Colloide Interface Sci.* , **277**, 235-242 (2004).
 - Alicia Maestro, Durga P. Acharya Hidemitsu Furukawa, Jose M Gutierrez, M Arturo Lopez-Quintela, Masahiko Ishitobi, Hironobu Kunieda, Formation and

- Disruption of Viscoelastic Wormlike Micellar Networks in the Mixed Surfactant Systems of Sucrose Alkanoate and Polyoxyethylene Alkylether, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14009–14016 (2004)
- in-Feng, H. Kunieda, T. Izawa, T. Sakai, Effect of Novel Alkanolamides on the Phase Behavior and Surface Properties of Aqueous Surfactant Solutions. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **25**, 1–10, (2004).
 - C. Rodriguez-Abreu, M. Garcia-Roman, H. Kunieda, Rheology and Dynamics of Micellar Cubic Phases and Related Emulsions, *Langmuir*, **22**, 5235–5240 (2004).
 - T. Sato, Md. K. Hossain, D. P. Acharya, O. Glatter, A. Chiba, H. Kunieda, Phase Behavior and Self-organized Structures in Water/ Poly(oxyethylene) Cholesteryl Ether Systems, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12927–12939 (2004).
 - N. Naito, D. P. Acharya, J. Tanimura, H. Kunieda, Rheological Behavior of Wormlike Micellar Solutions in Mixed Nonionic Systems of Polyoxyethylene Phytosterol - Polyoxyethylene Dodecyl Ether, *J. Oleo Sci.*, **53**, 599–606 (2004).
 - N. Naito, D. P. Acharya, J. Tanimura, H. Kunieda, Phase Behavior of Polyoxyethylene Phytosteryl Ether / Polyoxyethylene Dodecyl Ether/Water Systems, *J. Oleo Sci.*, **54**, 7–13 (2005).
 - Carlos Rodriguez-Abreu, Teruki Izawa, Kenji Aramaki, Arturo Lopez-Quitela, K. Sakamoto, H. Kunieda, Structural Evolution during the Synthesis of Mesoporous Silica in Fatty Acid/Aminoalkoxysilane/Water/Systems, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20083–20089 (2004).
 - Hideaki Yoshitake, Tae Sugihara and Takashi Tatsumi, EXAFS study on disorder in microstructure of amorphous mesoporous titania with large surface areas. *Phys. Scripta*, T115, 349–351 (2005).
 - Y. Kuroda, M. Iwamoto, Characterization of Cuprous Ion in High Silica Zeolites and Reaction Mechanism of Catalytic NO Decomposition and Specific N₂ Adsorption, *Topics in Catal.*, 2004, 28, 111–119.
 - H. Takada, M. Iwamoto, Zirconium Sulfate-Surfactant Micelle Mesostructure as an Effective Remover of Selenite Ion, *Chem. Lett.*, 2004, 33, 62–63.
 - M. Iwamoto, Y. Kosugi, T. Yamamoto, Conversion of ethene to propene through dimerization and subsequent metathesis on nickel ion-loaded mesoporous silica catalyst, *Inter. Congr. on Catal.*, 2004, 145.
 - H. Ishitani, M. Iwamoto, Friedel-Crafts reactions on mesoporous silica materials, 12th Taiwan-Japan Joint Symp. on Catal., Kofu, 2004, 71–75.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：4件（CREST研究期間累積件数：4件）