

「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

(東京工業大学 資源化学研究所 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

(1)辰巳グループ

研究のねらい：

規則性無機多孔体と有機物との相互作用を駆使して、無機多孔質構造を自在に制御する方法を確立する。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。

これまでの研究概要、成果：

我々はアニオン性界面活性剤を用いたメソポーラスシリカ、AMS (Anionic surfactant templated Mesoporous Silica)、の合成に世界で初めて成功した。さらに、L-アラニン含有アミノ酸系アニオン性界面活性剤を用いることで、らせん状にねじれたロッド状粒子で、その粒子内部に外形と同様の向きに配列するメソ孔を有する AMS、つまり、キラルな規則性メソ構造の合成にも世界で初めて成功している。本年度は、界面活性剤のキラリティーと得られるキラルAMSの構造の関係を精査した。また、キラルな AMS の不斉吸着材料としての応用の検討を進めた。

また層状前駆物質から調製される MWW 型ゼオライトでは、その層間に有機分子の再挿入が可能であることを昨年度までに見出した。本年度はこの原理を利用して MWW 型ゼオライトの層間修飾処理方法について検討を進めた。

今後の見通し：

アミノ酸の種類を変化させることにより、様々なアミノ酸系界面活性剤を調製し、AMSの合成に用いることで、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。キラルAMSによる不斉触媒、不斉吸着剤などへの応用も引き続き行う。また MWW 型ゼオライトの層状前駆物質の層間修飾により得られた新規ポーラス物質をグリーン触媒への適用を目指す。

(2)窪田グループ

研究のねらい:無機の規則性多孔体と高度に設計・合成された有機化合物との相互作用を駆使し、規則性多孔体のマイクロ構造およびマクロ形態を制御する手法を確立する。得られた知見を、付加価値の高いファインケミカルズ合成における環境調和型触媒の創製に活かす。

これまでの研究の概要、成果:昨年度、アミノ基を含有するメソポーラスシリカをアニオン性およびカチオン性界面活性剤を用いて共縮合法により合成し、両者の物性および塩基触媒性能を比較検討した。アニオン性の系(APS-AMS)はカチオン性の系(APS-MCM-41)よりはるかに高い活性を示した。表面シラノールの露出度の他に、アミノプロピル鎖のジオメトリーが複合的に関与していることが示唆された。

塩基触媒 Michael 反応において、OFMS 型触媒(有機基固定化 MCM-41 など)と SOCM 型触媒(四級アンモニウム・シリケート複合体)の性能を比較し、両触媒が相補的な特長を有することを明らかにした。

今後の見通し: これまでのモデル系での検討により、OFMS 型および SOCM 型触媒の挙動がわかってきた。機能性材料の原料となる含フッ素化合物への適用も可能であり、実用的な展開が期待される。また予備的な検討によれば、光学活性なジアミンを固定化したシリカゲルで有望な不斉触媒能が発現している。この系を規則性多孔体に拡張すれば、不斉触媒としての高性能化が期待できる。

(3)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:

水/非イオン界面活性剤系において、界面活性剤濃度上昇とともにミセルからリボン相、ヘキサゴナル相などへ界面活性剤自己組織体が構造変換するが、前年度はこれに水溶性シリカ源を添加することにより得られたメソポーラスシリカの構造変換との類似性を示唆する結果を得た。

今後の見通し:

ミセル-シリカ源複合体の構造変換のダイナミクスを解明するほか、メソポーラスシリカ

の形成に対するシリカ源と界面活性剤の量論比との関係について明らかにする。

(4) 吉武グループ

「型剤-活性点相互作用によるメソ構造体の合成制御と高性能吸着剤への応用の検討」

新しい規則性メソ構造を有する有機シリカ類を合成し、マイクロ～メソ構造を解明し、重金属イオンなど環境毒性の強い陽陰イオン吸着剤としての応用を図る。昨年度までにメソポーラスシリカ細孔中での修飾アミン類の分散や露出割合を均一にする方法の開発し、ヒ素などのオキシアニオン吸着特性(吸着強度、吸着容量)を検討した。これらのメソ構造規則性有機シリカは他の知られている材料に比して吸着特性が優れている。本年度は露出アミノ基が理論上最も大きくなる有機シリカという観点から新規物質の合成を行った。その結果複層 LB膜のカルボキシル基にアミノシランのアミノ基を結合させ、シランを加水分解すると非常にメソ構造規則性の高い層状有機シリカが得られることが明らかになった。この構造を解析し、基本的なイオンとの反応性を検討した。速報を国内海外での学会にて発表した。この系については、メソ構造、マイクロ構造が有機ポリマーともアミノ基修飾高表面積シリカとも類似せず、言わば双方の中間的な性質を持つ。今後は吸着現象を詳細に調べ、この新規物質の機能を解明する予定である。

(5) 浅岡グループ

ゼオライトをナノポーラス構造を有するように合成、ないしは加工をして、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構造複合することによって、協奏的触媒作用を発揮する素材を開発した。

(6) 岩本グループ

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。これらの成果は、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可能性を示している。そこで、本研究ではナノ空間物質を用いた場合にのみ実現可能な新しい機能および触媒反応の開拓を目指す。

本年度は、シリカ系メゾ多孔体が示す新しい固体酸触媒作用の適用範囲、活性発現機序を究明するため、まずフリーデルクラフツアルキル化反応を検討した。その結果、3級アルコールによるアルキル化反応が高い収率で進行すること、1級あるいは2級アルコールでは分枝上生成物の逐次分解が進行するが、極少量の塩基性化合物の添加で分解を抑制できることがわかった。これらの結果からシリカメゾ多孔体上に2種類の酸点が存在することを結論した。一方、金属イオンとの協奏作用の研究では Ni-MCM-41 上のニッケルイオンが層状珪酸塩と類似の構造になっていること、V-MCM-41 を触媒とすると炭素-炭素二重結

合を過酸化水素によって直接ジヒドロキシ化できることを明らかにした。また、ジアリールエテンを細孔内に導入すると、光異性化の量子効率が細孔径によって大きく変化するばかりでなく、細孔内の官能基の種類によって可逆性が異なることを結論した。

2. 研究実施内容

(1) 辰巳グループ

(1) キラルなメソ細孔を有するメソ多孔体の合成と応用

[研究目的]

L-アラニン含有アミノ酸系アニオン性界面活性剤 (C_{14} -L-AlaA) を SDA として用いると、ねじれたロッド状粒子をしており (図 1)、内部に外形と同様の向きに配列するメソ孔を有する AMS が合成される。この場合、粒子のねじれの向きを数えたところ、左巻き：右巻き = 75 : 25 であった。本年度は、この新規なキラルな規則性メソ構造の合成において、界面活性剤のキラリティーと得られるキラル AMS の構造の関係を調べることに、また、キラルな AMS の不斉吸着材料としての応用を検討することであった。

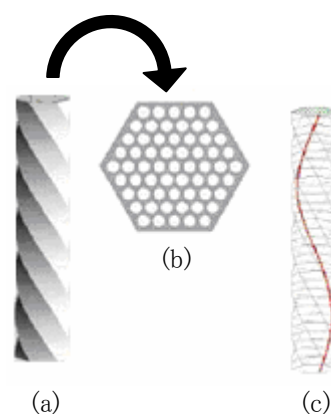


図 1 らせん状細孔を有するメソポーラスシリカの模式図(a) 形態、(b) 断面、(c) 粒子内でのらせん状細孔の様子

[実験]

アミノ酸系アニオン性界面活性剤の合成

Myristoyl chloride を用いて L-alanine を *N*-アシル化した。得られた界面活性剤 *N*-myristoyl-L-alanine を C_{14} -L-AlaA と表記する。同様に D-alanine を用い *N*-myristoyl-D-alanine を得た。これを C_{14} -D-AlaA と表記する。

キラルな AMS の合成

合成したアミノ酸系アニオン性界面活性剤 C_{14} -L-AlaA を NaOH 水溶液で塩型の界面活性剤として SDA に用いた。共構造規定剤 (CSDA) として *N*-trimethoxysilylpropyl-*N,N,N*-trimethylammonium chloride (=TMAPS) を用いた。シリカ源として tetraethyl orthosilicate (=TEOS) を用いた。合成ゲル中における界面活性剤の濃度を 1 wt%、仕込みゲル比を TEOS: TMAPS: C_{14} -L-AlaA: NaOH: HCl: H_2O = 0.94: 0.06: 0.135: {0.12 - 0.135}: {0.01 - 0.025}: 237 とし、30 °C で 2 時間、次いで 80 °C で 15 時間熟成させた。同様に、 C_{14} -D-AlaA を用いて合成を行った。SDA として用いた C_{14} -L-AlaA と C_{14} -D-AlaA に対応して、得られた AMS をそれぞれ (C_{14} -L-AlaA)-AMS、(C_{14} -D-AlaA)-AMS と表記する。

[結果と考察]

(C₁₄-D-AlaA)-AMS の XRD パターンから、(C₁₄-L-AlaA)-AMS と同様に規則性の高い 2d-hexagonal *p6mm* 構造を有する AMS であることが分かった。(C₁₄-D-AlaA)-AMS の N₂ 吸脱着測定によれば、細孔径は 2.3 nm、比表面積は 700 m²g⁻¹ であり、(C₁₄-L-AlaA)-AMS と同程度であった。FE-SEM により形態を観察したところ、ねじれた六角柱のロッド状粒子が見られた(図. 2 B)。粒子の直径は 0.1 – 0.5 μm、長さは 1 – 3 μm で、(C₁₄-L-AlaA)-AMS (Fig.1A)の粒子サイズとほぼ一致していた。粒子 300 個のねじれの向きを数えたところ、左巻き：右巻き=25：75 であった。つまり、光学的に純粋で絶対配置が逆の界面活性剤を用いることで、正反対の不斉を誘起することを見出した。

キラルな AMS の不斉吸着材料としての可能性を検討した。(C₁₄-L-AlaA)-AMS は L 体のアラニン誘導体を、(C₁₄-D-AlaA)-AMS は D 体のアラニン誘導体を選択的に吸着し、光学分割に有意なレベルで成功した。

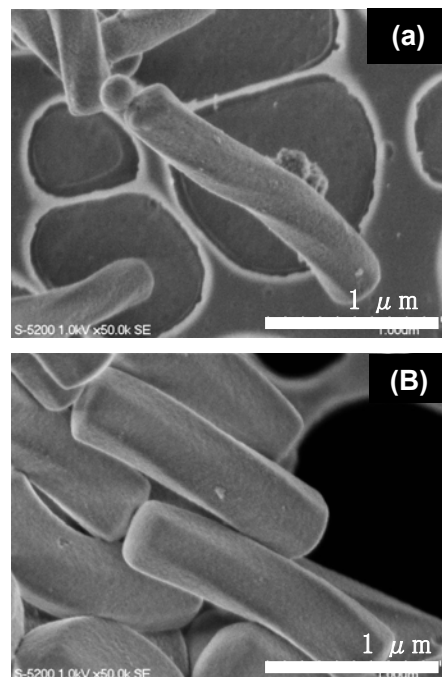


図 2 C₁₄-L-AlaA から優先的に生成する左巻きの(C₁₄-L-AlaA)-AMS 粒子(A)および C₁₄-D-AlaA から優先的に生成する右巻きの(C₁₄-D-AlaA)-AMS 粒子(B)の FE-SEM 像。

(2) 構造変換によるゼオライトのナノ空間制御と触媒反応への応用

[研究目的]

層状前駆物質から調製される MWW 型ゼオライトにおいて、その層間に有機分子の再挿入が可能であることを昨年度までに見出した。本年度はこの原理を利用して MWW 型ゼオライトの層間修飾処理方法について検討することであった。

[結果と考察]

いったん焼成して得られた MWW 型ゼオライトを、型剤である有機アミン(ピペリジンまたはヘキサメチレンイミン)と混合して水熱処理することで、再び層間が開いた MWW 層状前駆体へと可逆的な構造変換が起こることを見出した。この手法を用いて、B-MWW を酸により脱ホウ素した後に層間を拡げて、Ti 原子をゼオライト骨格に再挿入を行った。この処理で得られた Ti-ゼオライト触媒はアルケンのエポキシ化に高い活性を示した。また、この Ti-ゼオライト触媒は MWW 構造の層間が広がった構造を保持していることを確認し、新しいゼオライト構造であったことから Ti-YNU-1 と命名した。さらに同様の処理により調製した Ga を骨格に含む YNU-1 は Ga-MWW 触媒に比べて、Baeyer-Villiger 酸化に対して高い活性を示す触媒であった。

以上のことから、ゼオライトの可逆的構造変換法がグリーン触媒を調製する有用な手法であると提案する。

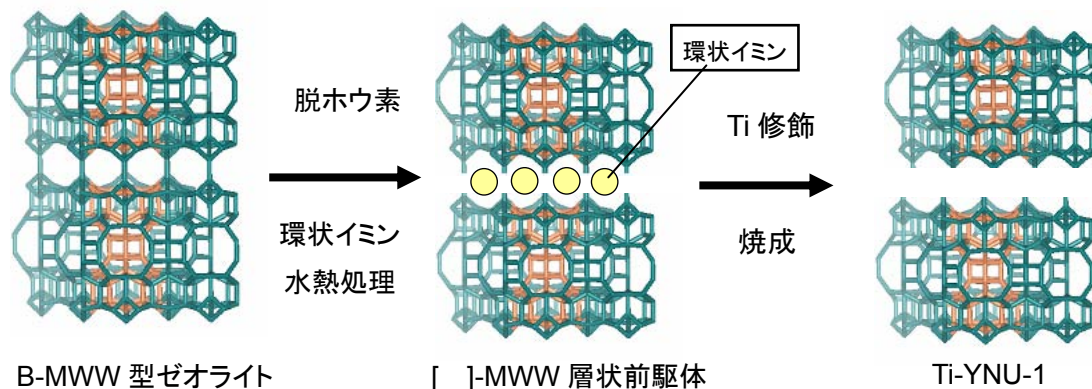


図3. MWW 層状前駆体の可逆的構造変換と YNU-1 の形成.

(2) 窪田グループ

[研究目的]

細孔内にアミノ基を含む有機 - 無機ハイブリッドメソポーラスシリカは、ナノ空間内でアミノ基の有する高い反応性（固体塩基触媒能や金属カチオン配位能等）が利用でき、活発な研究が行われている。本研究では、アミノ基含有メソポーラスシリカをアニオン性およびカチオン性界面活性剤を用いて共縮合法により合成し、両者の物性および触媒性能を比較検討することを目的とした。さらに、OFMS (= organic-functionalized molecular sieves) 型触媒と SOCM (= silicate-organic composite materials) 型触媒の性能比較も行った。

[方法]

アニオン性界面活性剤として $C_{11}H_{23}COONa$ (LAS)、カチオン性界面活性剤として $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (CTMABr) を用い、Si 源として $(EtO)_3Si(CH_2)_3NH_2$ (APS) と $(EtO)_4Si$ (TEOS) の混合物 [APS の分率 x (mol/mol) = $APS/(APS+TEOS)$] を用いてアミノ基含有メソポーラスシリカ AMS (x -APS-AMS) 及び MCM-41 (x -APS-MCM-41) をそれぞれ合成した。

活性評価のプロブ反応として、benzaldehyde と ethyl cyanoacetate の Knoevenagel 縮合反応を用いた。両成分の等モ

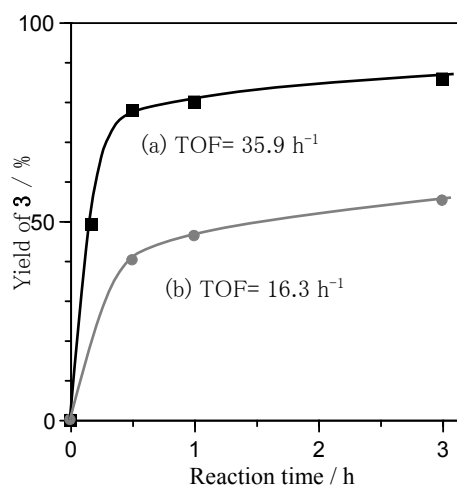


Figure 1 Time-course of the Knoevenagel condensation of benzaldehyde with ethyl cyanoacetate catalyzed by (a) 0.3-APS-AMS and (b) 0.3-APS-MCM-41.

ル混合物のトルエン溶液に触媒を加え、所定温度で攪拌した。反応後、触媒をろ別し、ろ液より生成物 ethyl α -cyanocinnamate を単離した。

[結果と考察]

XRD、TEM、 N_2 吸脱着測定によりメソ構造規則性に関する考察を行った。AMS では均一なメソ細孔が不規則に配列していることが分かった。 $x = 0.3$ のとき、回折強度は最大となり、比表面積は最大になった ($660 \text{ m}^2/\text{g}$)。MCM-41 では、 x の増大と共に構造規則性は低下し、比表面積も減少した。

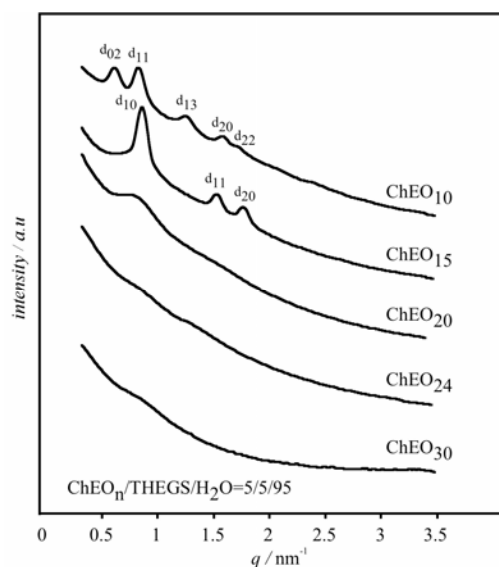
アミノ基の導入状態に関して、 ^{29}Si MAS-NMR、CHN 元素分析、AgCl 滴定等を用いて総合的に考察した。例えば、生成物中における $T^n/(Q^n+T^n)$ 値は 0.3-APS-AMS は 0.27、0.3-APS-MCM-41 は 0.20 と差が見られた。また実際に導入されたアミノプロピル基のうち、0.3-APS-AMS では 94 % が細孔表面に露出しているに対し、0.3-APS-MCM-41 では 85 % であった。アミノ基の表面密度は 0.3-APS-AMS では 1.9 nm^{-2} 、0.3-APS-MCM-41 では 0.9 nm^{-2} と見積もられた。AMS の合成では界面活性剤の頭部とアミノ基の直接の相互作用を利用しているため、アミノ基がシリカ壁に埋もれることなく表面に均一に分布した修飾型メソポーラスシリカを得ることができたと考えられる。

合成法の違いによるアミノ基の活性の違いを検討するため Knoevenagel 縮合反応を行った。Fig. 1 に示すように、APS-AMS は APS-MCM-41 よりもはるかに高い活性を示した。細孔表面に露出しているアミノプロピル基の割合から期待される以上に大きな差が出ていることから、表面シラノールの露出度の他に、アミノプロピル鎖のジオメトリーが複合的に関与していることが示唆された。

上記の APS-AMS および APS-MCM-41 は、OFMS 型触媒の一つであるが、カルボンとマロン酸エステルの Michael 反応に対しては極性溶媒中でしか活性を示さない。これに対し、SOCM 型触媒は特に非極性溶媒中で有用であった。つまり両触媒が相補的な特長を有することが明らかとなった。

(3) 國枝グループ

界面活性剤ミセル水溶液に TEOS などのシリカ前駆物質を添加し、シリカの重合反応により生じる沈殿物からメソポーラスシリカが得られる。この過程における無秩序構造から秩序構造への転移と界面活性剤水溶液系での界面活性剤の濃縮による同様の無秩序-秩序転移の類似性に着目し、シリカ前駆物質と界面活性剤自己集合体との複合体の構造変換の機構の解明とメソポーラスシリカの構造制御をテンプレートとなる界面活性剤自己組織体の構造制御により行なうことを目的として研究を行なった。界面活性剤としてポリ(オキシエチレン)コレステリルエーテル (ChEO_n , $n=10, 15, 20, 24, 30$) を用い、その 5% 水溶液に水溶性のシリカ前駆物質を溶解させ、 60°C 、24h 反応後、沈殿物をエタノールにより洗浄し、シリカ粉末を得た。ピンホール型小角 X 線カメラ (リガク製 Nanoviewer) を用い、小角 X 線スペクトルを得て、シリカの構造を調べた。水/界面活性剤系において $n=10$ および $n=15$ ではミセル-rectangular 構造およびミセル-ヘキサゴナル構造転移を示すが、それらの系にシリカ前駆物質を添加した系において得られるシリカの構造も同様の構造転移を起こすことがわかった。しかし、 $n=20$ 以上では明確な規則構造をもつシリカは得られなかった。



(4) 吉武グループ

「型剤-活性点相互作用によるメソ構造体の合成制御と高性能吸着剤への応用の検討」

メソ構造規則性をもつ高表面積有機シリカは、構造の特異性と高吸着能などの機能を有する。この有機高分子-無機物の中間的な構造を持つ固体において、メソ構造規則性を有しかつ（外部から分子、イオンが到達しうる）有機官能基密度を最大にすることは合成上の課題であるが、その解の一つは $R-Si(OR')_3$ 型シランの R を界面活性剤ミセルと一時的に結合した状態でのシランの加水分解、重合である。この方針に基づき、 R にアミノプロピル、界面活性剤ミセルに Langmuir 膜を形成するカルボン酸を利用すると高い構造規則性を持つ層状有機シリカが得られた。アルキル基炭素数が 7 と 9 のカルボン酸では、このような固体は生成せず、10 以上の分子の時のみ生成した。この数は水-室温大気界面で Langmuir 膜が生成する閾値と一致している。このことは、有機シリカの層状構造が Langmuir 膜の形成と同様の分子間力により可能となったことを示唆する。

元素分析の結果、カルボン酸とアミノシランは 1:1 で結合、 ^{29}Si -MAS NMR では T^2 , T^1 種が見出せず、 Q^n 種は全体の 10% 未満であった。また、熱重量分析においては、200℃までの重量現象がほとんど見られず、固体中に吸着水はほとんど無いと考えられる。したがってこの固体は $RCOOHNH_2CH_2CH_2CH_2SiO_{1.5}$ という組成式を持つと結論される。このように半分子性の有機シリカメソ構造体が得られた。 ^{13}C MAS NMR, IRより、このアルキル基は all-trans 配座ではなく、相当量の cis 配座が層間ミセルに含まれている。しかしながら、XRDより算出される層間距離 d_{100} はカルボン酸のアルキル鎖長の変化に対して直線的に変化した。このことより、配座は一つでないものの、配座の存在割合は一定に保たれていると考えられる。

この層状物質の層間ミセルは、他のアルキル酸界面活性剤により交換する。この時層間距離 d_{100} は徐々に変化し、最終的にはアルキル酸界面活性剤の鎖長を反映したものとなる。炭素数が 10 未満のカルボン酸では層間距離は変化するものの、カルボン酸のアルキル基鎖長とは関係の無い

大きくなった。このことはアミノ基とカルボン酸の結合はイオン交換により開裂しうるが、Langmuir 膜を形成しない分子では、アミノプロピルシリカ層が存在しても層状ミセルを形成するのは困難であることを示す。また遷移金属カチオンの吸着においては、相剥離が観測された。また飽和吸着時におけるアミノ基とイオンの比は 2:1 となり、固体としては非常に高い吸着容量を示した。

以上より、メソ構造規則性を有しかつ反応性の有機官能基密度が最大になる有機-無機ハイブリッド固体を合成できることが示された。その物質は層状固体であるが、層間のミセルはイオン交換する。またこの固体は高い遷移金属カチオン吸着能を有することが明らかになった。

(5) 浅岡グループ

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 (研究担当: 浅岡グループ)

○ 研究の目的

ゼオライトをナノポーラス構造を有するように合成ないし加工、さらにはナノオーダーの構造単位を有するナノポーラス構造体を構造複合することによって、活性・選択性・寿命が向上したナノ触媒を得る。

○ 研究の経過

工業的に触媒成分として有用な代表的ゼオライトである ZSM-5 (MFI) 系およびベータ (BEA) について、合成において結晶子サイズを制御することによってナノポーラス構造の賦与を試みた。Y (FAU) およびベータについては加工によってナノポーラス構造を創生することを試みた。このようにして得られたナノポーラス構造を有するゼオライトをナノポーラスアルミナと複合化することによって触媒素材とした。これを用いた協奏的触媒作用を発揮する反応系を検討した。

○ 結論

構造複合によるゼオライト・ナノポーラス構造制御による協奏的ナノ触媒の具体的な反応例としては以下の3つが明らかとなった。

- ① 「深度脱硫(難脱硫性化合物の反応)」
- ② 「長鎖パラフィンの分解・異性化によるイソパラフィン合成」(アルミナ・シリカのナノ複合体の効果を含む)、しかし「パラフィンの骨格異性化」には負の効果となった。
- ③ 「N₂O の分解用 Rh 担持体」

○ 今後の見通し

構造複合によるゼオライト・ナノポーラス構造制御による協奏的ナノ触媒の適用例を増やすとともに、広く適用できる技術に仕上げる。

(6) 岩本グループ

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。これらの成果は、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可能性を示している。そこで、本研究ではナノ空間物質を用いた場合にのみ実現可能な新しい機能および触媒反応の開拓を目指している。

(1) シリカメゾ多孔体を活用する有機合成反応系の開拓

エポキシド類は酸触媒存在下で SN_2 的に水やアルコールと反応するため、一般にトランス開環体を与える。例外的に反応点に強い電子供与効果が作用するとシス開環体が混入する。これに対し、MCM-41 を触媒とし、1-フェニルシクロヘキセンオキシド類に水やアルコールを作用させると、広い基質一般性を持ってシス開環体が見出された。この場合のシス選択性は報告されているどの均一系触媒より優れる。

次にシリカメゾ多孔体の合成条件が Diels-Alder 反応活性に与える影響を検討した。水熱合成時の Si/テンプレート比を 0.3 から 1.44 の範囲で変化させると構造規則性が異なる MCM-41 類が生成した。構造規則性 (XRD 回折強度) は Si/テンプレート比が 1.44 のときに最も高くなったが、アクリル酸ベンジルとシクロペンタジエンとの Diels-Alder 反応には Si/テンプレートが 0.3 から 0.72 の範囲のものが高い活性を示した。高活性な MCM-41 では Q3-Si 種の割合が高かったため、これに由来する Si-OH 種が活性点であることが示唆された。

最後にテンプレートイオン交換法によって調製した銅担持シリカメゾ多孔体を触媒とし、スチレン類とジアゾ酢酸エステルとの不斉シクロプロパン化反応を検討した。不斉配位子は *t*-ブチルビスオキサゾリン化合物が最も効果的であり、最高 80% の不斉選択収率で対応するシクロプロパン化体を得ることができた。また、反応中に活性種が溶液へ溶出していないこと、触媒はろ過するだけで再使用可能であることを明らかにした。

(2) 金属イオン担持メゾ多孔体の触媒作用

ニッケルイオン担持シリカメゾ多孔体 MCM-41 (Ni-M41) によるエチレンからプロピレンへの転換反応 (ethene to propene: ETP) 活性に対する触媒調製法の影響を検討し、MCM-41 合成に使用するシリカ源としてコロイダルシリカが、ニッケルイオン導入法としてテンプレートイオン交換法 (TIE 法) が、触媒焼成温度は 773 K がそれぞれ最適であることを明らかにした。Ni-M41 上での ETP 反応と、エチレンとブテン間のメタセシス活性に相関があり、エチレン二量化とメタセシス反応は同じ活性種により促進される可能性が示された。また ETP 活性な触媒中のニッケル種は当初二価として存在し、層状ニッケルケイ酸塩結晶類似の局所構造を取っていた。また、酸化ニッケルより難還元性であった。しかし ETP 不活性な触媒でもこのニッケル種が存在していること等から、真の活性種を同定するためにはさらなる検討が必要である。

液相で特異な酸触媒特性を示す MCM-41 を気相で活用しようと考え、検討を行ったところ、673 K でメタノールのジメチルエーテルへの転換 (分子間脱水) が高収率で進むことを認めた。アルコール脱水活性と、上記 Ni-M41 の ETP 反応活性の特性を結びつけることを着想し、Ni-M41 がバイオエタノールの低級オレフィンへの転換反応に有効であることを見出した。

673 K ではエタノール転化率 100%、低級オレフィン収率 90%（エチレン 69%、プロピレン 16%、ブテン 5%）に達し、活性は 10 時間変化しなかった。さらに水が 25 重量%存在しても活性および選択性は変化しなかった。

（３）アニオン交換法によるジルコニウム系新規メゾ多孔体の調製

ジルコニウム系複合酸化物多孔体の新規調製法として酸素酸アニオン交換法を開発した。硫酸ジルコニウム-界面活性剤ミセルメゾ構造体中の硫酸イオンを種々のモノオキソアニオン（バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン）と交換後、界面活性剤を除去することにより前駆体の規則性細孔構造を模写した多孔体を得た。クロム酸とタングステン酸を導入した多孔体の表面積を密度あたりで比較すると MCM-41 のそれに匹敵することを見出した。

（４）シリカナノ空間を光応答性細孔として利用する試み

シリカメゾ多孔体の細孔表面にアゾベンゼン（Az）を修飾すること、細孔径が光で可変化するメゾ多孔体を調製できると期待される。これまで、M41 に p-トリエトキシシリルアゾベンゼンをグラフトした Az 修飾 M41 を調製し、異性化に伴って細孔サイズが変化することを明らかにしていた。今回、光異性化効率と Az 基修飾密度や母体 M41 調製時の焼成温度との関係について検討し、細孔径の変化幅を大きくするための Az 修飾 M41 の最適調製条件をほぼ明らかにできた。さらに、細孔内に導入された分子（メゾ-テトラフェニルポルフィリン）の蛍光波長が Az 基の光異性化に伴って可逆的に変化することを見出した。細孔内分子の存在状態を光により変えることができることが明らかになった。

（５）ナノ細孔への有機化合物の自発的拡散現象の発見

当研究室では他の事象を検討中、シリカメゾ多孔体と混合した有機結晶（アゾベンゼン）が細孔内に拡散する現象を発見した。層状化合物や有機固体ホストなど細孔を持たない物質内へ有機分子が固相で拡散する現象は数多く報告されているが、細孔を有する多孔体への拡散現象はこれまで報告例がないので、この現象を詳細に検討した。安定分子であるピレンを検討対象とした。M41 にピレンを固相で混合し室温で静置すると、時間と共に細孔容積が減少し、M41 に帰属される X 線回折ピーク強度が著しく減少した。メゾ細孔内に固体有機分子が容易に拡散することが明らかである。またピレン混合率と細孔容積との関係から、細孔内では結晶に近い密度でピレン分子が充填されることが分かった。

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（東京工業大学 資源化学研究所、教授）

②研究項目：

- (1) メソポーラスシリカ AMS の形態制御と触媒・吸着剤としての応用
- (2) 構造変換によるゼオライトのナノ空間制御と触媒反応への応用

「窪田」グループ

①研究分担グループ長：窪田 好浩（横浜国立大学工学研究院、助教授）

②研究項目：

- (1) 規則性シリカナノ空間と分子触媒のシナジー効果
- (2) 高度に設計された有機の構造規定剤を駆使したマイクロ・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、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
- (3) 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、助教授）

②研究項目：

- (1) 高いメソ構造規則性を有する有機シリカの合成
- (2) ミクロ、メソ構造解析とそれらの構造干渉の解明
- (3) 環境毒性イオンの吸着現象の解明

「浅岡」グループ

①研究分担グループ長：浅岡 佐知夫（北九州市立大学大学院 国際環境工学研究科、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 資源化学研究所、教授）

②研究項目：

- (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

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（１）論文（原著論文）発表

辰巳グループ

- 横井 俊之、辰巳 敬、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、ゼオライト、vol.27(3)、57-67 (2005).
- 辰巳 敬、横井 俊之、キラルなチャンネルを持ったメソポーラス材料、化学と工業 vol.58(8)、944-946 (2005).
- 辰巳 敬、Ti-ゼオライト触媒による過酸化水素を用いた酸化反応、触媒, 47,(3), 219-225 (2005).
- 辰巳 敬、触媒の進化とプロセス改革, 化学工学, 69,(5), 232-235 (2005).
- 辰巳 敬、ゼオライト・メソポーラス触媒, 日本化学会編実験化学講座第5版第25巻, 77-93 (2005)
- 第2版 石油辞典, 辰巳 敬 編集委員長, 石油学会編, 丸善, (2005)
- 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).
- P. Srinivasu, S. Lim, Y. Kubota, and T. Tatsumi, Synthesis of highly ordered mesoporous $p6_3/mmc$ and $p6mm$ phases by adding alcohols to the system for the SBA-1 synthesis, *Catal. Today*, **111 (3-4)**, 379-384 (2006).
- T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Yamada, Y. Kubota, and T. Tatsumi, Amino-functionalized mesoporous silica synthesized by a novel synthesis route using an anionic surfactant, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1125-1135 (2006).
- Y. Kubota, H. Ikeya, Y. Sugi, T. Yamada, and T. Tatsumi, Organic-inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for Michael reaction, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, in press (Available online 13 February 2006).
- Fen Song, Yueming Liu, Haihong Wu, Mingyuan He, Peng Wu and Takashi Tatsumi, A novel titanasilicate with MWW structure: Highly effective liquid-phase ammoximation of cyclohexanone, *J. Catalysis*, **237**, 359-367 (2006).
- Shunai Che, Yasuhiro Sakamoto, Osamu Terasaki and Takashi Tatsumi, The structure and morphology control of mesoporous silica under acidic conditions, *Microporous Mesoporous Mater.*, **85**, 207-218 (2005).
- Chawalit Ngamcharussrivichai, Peng Wu and Takashi Tatsumi, Active and selective catalyst for liquid phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime, *J. Catalysis*, **235**, 139-149 (2005).
- Weibin Fan, Ruifeng Li, Tao Dou, Takashi Tatsumi and Bert M. Weckhuysen, Solvent effects in the synthesis of CoAPO-5, -11 and -34 molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.*,

84, 116-126 (2005).

- Chawalit Ngamcharussrivichai, Peng Wu and Takashi Tatsumi, Catalytically active and selective centers for production of ϵ -caprolactam through liquid phase Beckmann rearrangement over H-USY catalyst, *Applied Catal. A: General*, **288**, 158-168 (2005).
- Naoko Igarashi, Satoshi Kidani, Rizwan Ahemaito, Kazuhito Hashimoto and Takashi Tatsumi, Direct organic functionalization of Ti-MCM-41: Synthesis condition, organic content, and catalytic activity, *Microporous Mesoporous Mater.*, **81**, 97-105 (2005).
- Peng Wu, Takayuki Miyaji, Yueming Liu, Minyuan He and Takashi Tatsumi, Synthesis of Ti-MWW by a dry-gel conversion method, *Catal. Today*, **99**, 233-240 (2005).
- Qinghua Xia, Takashi Tatsumi, Crystallization kinetics of nanosized Ti-beta zeolites with high oxidation activity by a dry-gel conversion technique, *Mater. Chem. Phys.*, **89**, 89-98 (2005).
- S.H. Lim, S. Che, H. Yoshitake, T. Tatsumi, Synthesis of 3d-Hexagonal ($P6_3/mmc$) Mesoporous Materials Using C_n TEABr-Type Surfactants via Acidic Synthesis Route, *Chem. Lett.*, **34**, 792-793 (2005).
- S.H. Lim, H. Yoshitake, T. Tatsumi, Synthesis of Cubic Ia3d-like Mesoporous Silica at Low Temperature Using an Oligomeric Nonionic Surfactant, *Chem. Lett.*, **34**, 1434-1435 (2005).
- F. Song, Y. Liu, H. Wu, M. He, P. Wu, T. Tatsumi, Highly Effective Synthesis of Cyclohexanone Oxime over a Novel Titanosilicate Ti-MWW, *Chem. Lett.*, **34**, 1436-1437 (2005).

窪田グループ

- P. Srinivasu, S. Lim, Y. Kubota, and T. Tatsumi, Synthesis of highly ordered mesoporous $p6_3/mmc$ and $p6mm$ phases by adding alcohols to the system for the SBA-1 synthesis, *Catal. Today*, **111** (3-4), 379-384 (2006).
- T. Yokoi, H. Yoshitake, T. Yamada, Y. Kubota, and T. Tatsumi, Amino-functionalized mesoporous silica synthesized by a novel synthesis route using an anionic surfactant, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1125-1135 (2006).
- Y. Kubota, H. Ikeya, Y. Sugi, T. Yamada, and T. Tatsumi, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, Organic-inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for Michael reaction, in press (*Available online 13 February 2006*).
- T. Kishida, T. Yamauchi, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, The chloromethylation of biphenyls catalyzed by group 3 and 4 metal triflates, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **246** (1-2), 268-275 (2006).
- J. Horniakova, H. Nakamura, R. Kawase, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, Heck vinylation catalyzed by quinoline-derived ruthenium and platinum complexes immobilized on ordered mesoporous silica, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, **233** (1-2), 49-54 (2005).

- J. Horniakova, K. Komura, H. Osaki, Y. Kubota, and Y. Sugi, The hydroamination of methyl acrylates with amines over zeolites, *Catalysis Letters.*, **102** (3-4), 191-196 (2005).
- K. Mantri, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, Friedel-Crafts alkylation of aromatics with benzyl alcohols catalyzed by rare earth metal triflates supported on MCM-41 mesoporous silica, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **236** (1-2), 168-175 (2005).
- Y. Sugi, Y. Kubota, K. Komura, N. Sugiyama, M. Hayashi, and J.-H. Kim, H-ZSM-5 modified with lanthanum and cerium oxides in shape-selective ethylation of ethylbenzene. The deactivation of external acid sites and the control of pore entrance, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158**, 1279-1286 (2005).
- J. Horniakova, H. Nakamura, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, Heck reaction catalyzed by transition metal complexes with quinoline-derived ligands immobilized on mesoporous silica, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158**, 1597-1604 (2005).
- S.K. Saha, S.B. Waghmode, H. Maekawa, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, Y. Oumi, and T. Sano, Synthesis of aluminophosphate molecular sieves with AFI topology substituted by alkaline earth metal and their application to solid acid catalysis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **81** (1-3), 289-303 (2005).
- S.K. Saha, S.B. Waghmode, H. Maekawa, R. Kawase, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, Magnesiumaluminophosphate molecular sieves with ATS topology: Synthesis by dry-gel conversion method and catalytic properties in the isopropylation of biphenyl, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **81** (1-3), 277-287 (2005).
- Q. Jun, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, The transethylation of biphenyl with diethylbenzenes over H-Y Zeolite, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78** (6), 1160-1166 (2005).

國枝グループ

- C. Rodríguez, K. Aramaki, Y. Tanaka, M.A. López-Quintela, M. Ishitobi, H. Kunieda, Worm-like micelles and microemulsions in aqueous mixtures of sucrose esters and nonionic cosurfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 560-569 (2005).
- C. Rodríguez-Abreu, Durga P. Acharya, K. Aramaki, H. Kunieda, Structure and Rheology of Direct and Reverse Liquid Crystal Phases in a Block Copolymer/Water/Oil System, *Colloid Surf. A*, **269**, 59-66 (2005)

吉武グループ

- 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).
- Hideaki Yoshitake, Yuko Aoki and Shinnosuke Hemmi, Mesoporous titania supported-molybdenum catalysts: the formation of a new mesophase and use in ethanol-oxygen catalytic reactions, *Microporous Mesoporous Mater.*, in press.

岩本グループ

- 岩本正和:規則性ナノ空間が示す不思議な触媒能, 化学と工業, <58>, 544-548 (2005)
- 岩本正和:シリカナノ空間の特異性を利用したファインケミカル合成, ファインケミカル, <34>, 5-10, (2005)
- 岩本正和:規則性ナノ空間の特異な触媒能と機能, 化学工業, <56>, 169-173 (2005)
- 高田仁, 岩本正和:硫酸根をキーマテリアルとする新規アニオン交換体の調製, 硫酸と工業, <58>, 29-35 (2005)
- 岩本正和:メゾポーラス物質が示す規則性ナノ空間の不思議と魅力, 化学と教育, <52>, 512-515 (2005).
- 岩本正和:日本は少子化をどう克服するか, 未来材料, <5>, (4) 1-1 (2005)
- 岩本正和:規則性無機ナノ多孔体の調製とその利用, 日本化学会編実験化学講座第5版第28巻, 77-93 (2005)
- 国武豊喜, 岩本正和, 金子克美, 下村正嗣他編:ナノマテリアルハンドブック, NTS出版 (2005)
- Masakazu Iwamoto: Unusual Acid Catalysis of Mesoporous Silica, 3rd COE Inter. Symposium on Nanochemistry, Waseda, 10-12 (2005)
- Haruki Okada, Nozomi Nakajima, Toshihiro Tanaka, Masakazu Iwamoto: Improvement in Photocyclization Efficiency of Diaryl Ethenes by Adjusting Pore Size of Mesoporous Silica, Angew. Chem. Int. Ed., <44>, 7233-7236 (2005)
- Peng Wu, Yueming Liu, Minyuan He, and Masakazu Iwamoto, Postsynthesis of Hexagonally Packed Porous Zirconium Phosphate through a Novel Anion Exchange between Zirconium Oxide Mesophase and Phosphoric Acid: Chem. Mater. 2005, <17>, 3921-3928 (2005)
- Haruro Ishitani, Hiroyoshi Naito, Atsushi Okita, Masakazu Iwamoto: Friedel-Crafts Reactions over Mesoporous Materials: 10th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 113-114 (2005)
- Haruro Ishitani, Seiichiro Oohashi, Koue Teraguchi, Masakazu Iwamoto: Asymmetric Oxidation of Sulfide over Ti-MCM-41 in the presence of Tartaric Acid Derivatives.; 5th World Congress on Oxidation Catalysis, 268-269 (2005)
- Yoichi Ihori, Yasuhiro Yamashita, Haruro Ishitani, Shu Kobayashi: Chiral Zirconium Catalysts using multidentate BINOL derivatives for Catalytic Enantioselective Mannich-type Reactions; Ligand Optimization and Approaches to Elucidation of Catalyst Structure.; J. Am. Chem. Soc., <127>, 15528-15535 (2005)
- Shu Kobayashi, Kenzo Arai, Haruka Shimizu, Yoichi Ihori, Haruro Ishitani, Yasuhiro Yamashita: A Novel Dinuclear Chiral Niobium Complex for Lewis Acid Catalyzed Enantioselective Reactions: Design of a Tridentate Ligand and Elucidation of the Catalyst Structure.; Angew. Chem. Int. Ed., <44>, 761-764 (2005)

- M. Takaoka, T. Yamamoto, T. Tanaka, N. Takeda, K. Oshita and T. Uruga, Direct speciation of lead, zinc and antimony in fly ash from waste treatment facilities by XAFS spectroscopy: Physica Scripta, <T115>, 943-945 (2005)
- Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Nonaka, and A. Suda, Study on the thermal degradation of CeO₂-ZrO₂ solid solution by XAFS and XRD: Physica Scripta, <T115>, 664-666 (2005)
- M. Takaoka, T. Yamamoto, A. Shiono, N. Takeda, K. Oshita, T. Matsumoto and T. Tanaka: The effect of copper speciation on the formation of chlorinated aromatics on real municipal solid waste incinerator fly ash, Chemosphere, <59>, 1497-1505 (2005)
- M. Takaoka, S. Fukutani, T. Yamamoto, M. Horiuchi, N. Satta, N. Takeda, K. Oshita, M. Yoneda, S. Morisawa and T. Tanaka: Determination of chemical form of antimony in contaminated soil around a smelter using X-ray absorption fine structure, <Anal. Sci.>, 21, 769-773 (2005)
- M. Takaoka, A. Shiono, T. Yamamoto, T. Uruga, N. Takeda, T. Tanaka, K. Oshita, T. Matsumoto and H. Harada: Dynamic change of copper in fly ash during de novo synthesis of dioxins, Environ. Sci. Technol., <39>, 5878-5884 (2005)
- Y. Sekine, S. Sugita, T. Shido, T. Yamamoto, Y. Iwasawa, T. Kadono and T. Matsui: The role of Fischer-Tropsch catalysis in the origin of methane-rich Titan, Icarus, <178>, 154-164 (2005)
- Akikazu Matsumoto, Toshihiro Tanaka, Kunio Oka: Stereospecific Radical Polymerization of Substituted Benzyl Muconates in the Solid State Under Topochemical Control: Synthesis, 1479-1490 (2005)
- Akikazu Matsumoto, Toshihiro Tanaka: Polymer Crystal Engineering for Control of Stereochemical Structure of Polymers: Stereospecific Monomer Synthesis and Stereospecific Solid-State Polymerization: Mol. Cryst. Liq. Cryst., <440>, 215-222 (2005)
- Shinya Oshita, Toshihiro Tanaka, Akikazu Matsumoto: Synthesis of New Stereoregular Host Polymers for Organic Intercalation by Solid-state Hydrolysis Using Layered Syndiotactic Polymer Crystals, Chem. Lett., <34>, 1442-1443 (2005)

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 4 件)