

「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 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：

アラニン含有アニオン性界面活性剤を用いることによりキラルなメソ細孔を有するメソポーラスシリカの合成に成功している。しかしながら、キラルメソポーラスシリカの合成は種々の合成条件の影響を受け易く、合成範囲は狭いことが問題となっていた。本年度において、合成溶液に塩基性アミノ酸を添加することで質の高いキラルな AMS を容易に得られることを見出した。また、昨年度までに、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見出し、この原理に基づいて MWW 層状前駆体の層間拡張が可能であることを見出した。本年度は、層間拡張した MWW 構造を再現よく得るための調製方法の検討を進めた。さらに、本年度において、塩基性アミノ酸を溶解させた水溶液中でアルコキシシランの加水分解・縮重合反応を行うことで、粒子サイズが均一かつ非常に小さい 10nm 程度のシリカ粒子が極めて規則的に配列しているナノ粒子状シリカの合成にも成功した。

今後の見通し：

添加するアミノ酸の種類、量を変化させることにより、キラルメソポーラスシリカの形態をより精密に制御することを目指す。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 層状前駆物質のみならず、ほかのゼオライトの層状前駆物質に対しても層間修飾を行い、得られた新規ポーラス物質のグリーン触媒への適用を目指す。新規シリカ粒子では合成メカニズムの解明、粒子サイズの制御などを目指す。

(荒牧グループ)

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：

これまで水/非イオン界面活性剤系における界面活性剤濃度上昇によるミセルから各種液晶相への構造変換とシリカ源添加による構造変換との類似性について明らかにしたが、前年度は小角X線散乱法によるミセル構造解析からシリカ源の重合にともなうミセル-シリカ複合体の形状変化を明らかにした。

今後の見通し：

ミセル-シリカ源複合体の構造変換と界面活性剤の分子構造、親水性-親油性バランスとの関係を明らかにする。

(吉武グループ)

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ことが目的である。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、さらに露出アミノ基が理論的に最も大きくなる有機シリカ層状固体を合成した。本年度は徹底した構造解析を¹³C, ²⁹Si-NMR, IR, Raman, TG-DTA, Si K-edge XANES, SEMにより行った。その結果全てのシリコン原子が1つのアミノプロピル基とのC-Si結合、3つのシロクサン結合という結合状態にあることが明らかになった。遷移金属カチオンの吸着を検討したところ、特に Co^{2+} の吸着等温線において2段階の飽和を示すことが明らかになった。これはおそらく、表面相転移あるいは表面再構成によるものであり、このような吸着媒で見つかることは稀なので、更に構造分析を進める必要がある。また、この層状化合物を Fe^{3+} で処理、塩酸で洗浄することにより、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5} \cdot \text{HCl}$ という固体が得られるが、これは層剥離している。低次元性固体であること証明するために、TEM, SAXSを現在検討中である。この超薄層有機シリケートは速い速度でヒ酸イオンを吸着することが明らかになった。これらの内容は、国内学会、国際学会、国内英文速報誌、国際英文論文誌などに公表した。今後は、最終年度における全体の総括を視野に入れ、これらの固体構造の確定と、吸着構造の解析、複合条件での吸着特性の解明を行う。さらに、シリケート類表面にそのメソ構造を破壊することなく、アミノ基を導入する一般的な方法を開発す

ることが必要とされる。

(浅岡グループ)

USY ないし BEA、MFI 型ゼオライトが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、ゼオライト構造とナノ細孔が同時に存在する複合系を意識的に制御し、ナノオーダーの構造単位を有するナノポーラス酸化物と更に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。

(岩本グループ)

我々はシリカナノ多孔体がカルボニル基のアセタール化に高い活性（収率 >99%）を示し、その活性が細孔径によって大きく変化すること、Ni 担持多孔体上でエテン→プロペン反応が進行すること等を世界で初めて見出し報告してきた。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ことを示している。本研究ではこの特性をさらに拡張し、ナノ空間物質特有の機能や触媒反応を開拓することを目指している。

本年度は、シリカ系ナノ多孔体を触媒とする環状エーテルの合成、エポキシドのシス選択的ジヒドロキシル化を検討し、有機溶媒系とは大きく異なる選択性で目的反応を実施できることを明らかにした。また、当研究室で開発した Ni-MCM-41 系触媒のキャラクターゼーションを集中的に検討し、ニッケルイオンが層状珪酸塩と類似構造をとっていること、この活性点はアンミン錯体吸着法によっても調製できることを明らかにした。本年度はこの特性解明にとどまらず、本触媒系がバイオエタノールの高効率転換に有効であることも究明した。後者については今後もさらに検討を進める予定である。一方、以前から見出していた固相拡散現象を定量的に検討し、その機構の提案、無溶媒有機合成反応への展開を図った。さらに、壁構造の多成分化に関しては、ジルコニウム系ナノ多孔体の有機-無機複合化に成功した。この物質は共存水に極めて安定であり、興味を持たれる。

(窪田グループ)

研究のねらい:

本プロジェクトでまだ手がつけられておらず、最近注目されているものとして、12 員環と 10 員環が交差した細孔をもつゼオライト類がある。これらはゼオライトの中では比較的広い反応場を提供し、触媒活性点濃度のレンジが広く、安定性が高いことから、主として 6 員環～7 員環の有機化合物が関わる反応の触媒として有望である。18 年度は、以上の条件を満たす新型ゼオライト MCM-68 類縁体の簡便な新規合成法の開発をねらった。合成法の工夫により、新規骨格の創出だけでなく、これまでに無い組成のゼオライトを合成することを目標とした。

これまでの研究の概要、成果：

MCM-68 はまだあまり認知されていないが、Mobil 社によってアルキル化用酸触媒として盛んに研究開発が進められている新型ゼオライトである。我々も当初 Mobil 社の方法で合成を試みてきたが、その過程で合成条件の許容範囲が極めて狭く、合成のバリエーションを増やすにはかなりの検討を要することが判明した。そこで第一に、Si/Al 比が 9~12 程度に限られていることを逆にとり、Al を Ti で同型置換することを試みた。その結果、高活性なチタノシリケート Ti-MCM-68 の合成に成功した。第二に、乾燥ゲル転換 (DGC) 法という比較的新しい手法をもちいた合成を試みたところ、従来とは全く異なるゲル組成で MCM-68 に類似した新規骨格が得られた。

今後の見通し：

上記の Ti-MCM-68 合成法および DGC 法を利用した新規骨格の合成法のいずれも、再現性が高く比較的簡便な方法なので、試料の安定供給が可能となっている。並行して進めている精密構造解析の結果と合わせることで、「構造-活性相関」の解明とそれに基づく触媒設計の可能性が拡がると考えられる。

2. 研究実施内容

(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] アラニン含有アニオン性界面活性剤を用いることによりキラルなメソ細孔を有するメソポーラスシリカの合成に成功している。しかしながら、キラルメソポーラスシリカの合成は種々の合成条件の影響を受け易く、合成範囲は狭い。特に、界面活性剤の親水的頭部の構造、すなわち酸型(-COOH)と塩型(-COONa)の存在割合、が重要である。既報では、この存在割合を制御する為に合成溶液に NaOH と HCl を適量添加する必要があっただけでなく、ねじれた粒子以外にも球状粒子が生成してしまう問題があった。質の高いキラルメソポーラスシリカ得るために合成方法を改良する必要があった。本年度、合成溶液に NaOH と HCl の代わりに塩基性アミノ酸を添加することで質の高いキラルな AMS を容易に得られることを見出した。

[実験] L-Arginine (L-Arg.) と *N*-myristoyl-L-alanine (C₁₄-L-AlaA) を含む水溶液に Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) と (CH₃O)₃Si(CH₂)₃N⁺(CH₃)₃Cl⁻ (TMAPS) の混合物を加え、熟成処理を行った。生成物のキャラクタリゼーションは XRD、N₂ 吸着、FE-SEM などを用いて行った。

[結果と考察] XRD 及び N₂ 吸脱着測定より、規則性の高い 2d-hexagonal 構造を有する AMS が得られたことを確認した。FE-SEM により、既報と比較して、均一なねじれた六角柱のロッド状粒子が多く見られた(Fig.1)。粒子の直径は約 0.2µm、長さは約 1.2 µm、ねじれのピッチは約 0.4µm、ねじれの向きは左巻き：右巻き=77：23 であった。比較として、

L-Arginine の代わりに propylamine を加えた場合は、ねじれた粒子以外の粒子も比較的多く生成していた。適量のキラルな塩基性アミノ酸の添加は、界面活性剤の酸型(-COOH)と塩型(-COONa)の存在割合を制御しただけでなく、ねじれた粒子の形成を促進する効果があったと考えている。

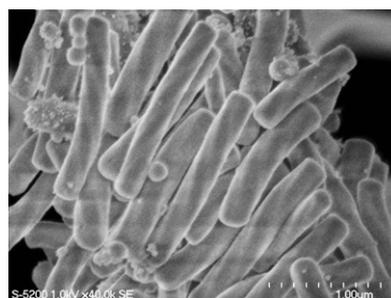


Fig.1 生成物の SEM 像

(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]

昨年度までの研究では、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見出し、この原理に基づいて MWW 層状前駆体の層間拡張が可能であることを見出した。本年度は、層間拡張した MWW 構造を再現よく得るための調製方法の検討を進めた。

[結果と考察]

高活性な Ti-MWW を調製する過程で、MWW 型ゼオライトの層状前駆物質との可逆的な構造変換を利用して触媒調製した際には、MWW 構造の層間が広がった構造をもつ新しいゼオライト構造、Ti-YNU-1 が得られることをすでに報告した。これは Ti-YNU-1 の調製過程で、ゼオライト骨格から溶解したシリカの debris から供給されるケイ素原子が Ti-MWW(P)に挿入して拡張した細孔が得られたものと考えた。この推論に基づいて MWW(P)をシリル化剤との反応させた後、焼成することにより、YNU-1 と同じ構造の 12 員環ゼオライトが得られることを確認し、interlayer-expanded (ILE-)MWW と名づけた。また Al-ILE-MWW では、10 員環マイクロ孔しかもたない Al-MWW に比べてアニソールのアシル化で高い活性を示し、また Ga-ILE-MWW でも、Ga-MWW よりも Baeyer-Villiger 酸化に対して高い活性を示す触媒であった。これは ILE-MWW の拡張した層間のマイクロ孔で反応物・生成物の分子の拡散が有利になったためと考えられる。

以上のことから、ゼオライトの層状前駆物質から層間拡張した新規ゼオライト触媒を調製できる本法はグリーン触媒を調製する有用な手法であると提案する。

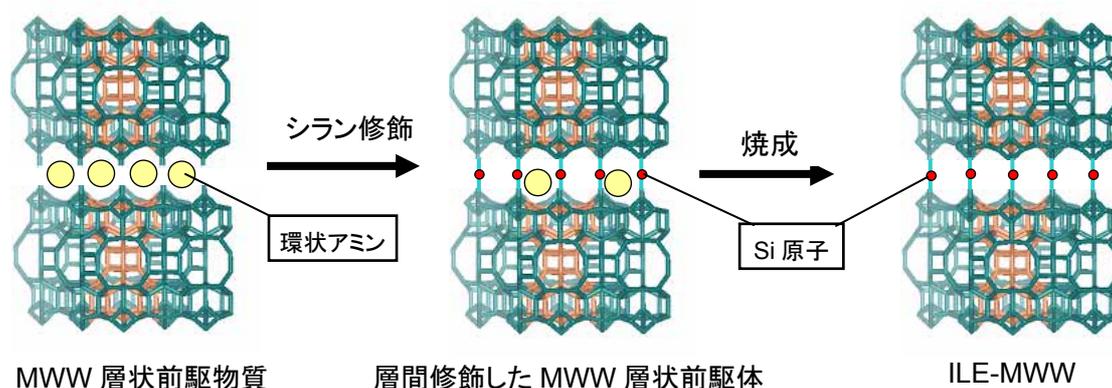


図2. MWW 層状前駆物質の層間修飾による ILE-MWW の形成.

(3) 塩基性アミノ酸を用いた規則性シリカナノ粒子の合成

[研究の背景]

数 10～数 nm オーダーの金属あるいは金属酸化物の均一な粒子を自己組織的に三次元的に配列させることは、新規な機能の発現が期待でき大変興味深い。“自己組織化”の際に注目を浴びているのが、生体分子の利用であり、近年、材料合成において生体分子の利用が顕著である。我々はアミノ酸誘導体型アニオン性界面活性剤を用いることで規則性の高いメソポーラスシリカの合成に成功している。我々は、オルトケイ酸テトラエチルのようなアルコキシシランをシリカ源に用いた液相法によるシリカ粒子の合成において、リジンやアルギニンのような塩基性アミノ酸を溶解させた水溶液を用いた。

[結果と考察]

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、得られたシリカ生成物は、大きさが 12 nm 程度の均一な球状のシリカ超微粒子が規則的に配列して構成されていることが確認できた (図 3)。また、高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) より、この規則性シリカ粒子は立方細密構造 (Cubic-close-packed structure, ccp)、*Fm-3m* であることが判明した。以上、塩基性アミノ酸を用いる手法により、12 nm 程度の均一なシリカ粒子を形成・規則的に配列に配列させることに成功した。

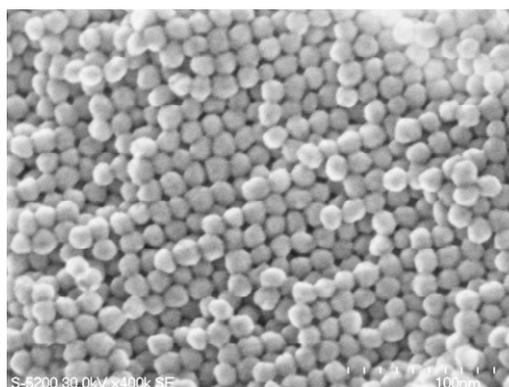


図 3 規則性に配列したシリカナノ粒子の SEM 像

(荒牧グループ)

界面活性剤ミセル水溶液にアルコキシシラン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。ポリ (オキシエチレン) 型界面活性剤のミセル水溶液に水溶性シリカ前駆物質を溶解させた系において組成、界面活性剤の親水性-親油性バランス、分子量を変化させたときのメソポーラスシリカの形成条件をもとめた。また、シリカ前駆物質の濃度を変化させてミセルの形状変化を小角 X 線散乱によって調べたところ、2d-ヘキサゴナル型シリカが得られる系においてはミセル形状が棒状へ変化することがわかった。

(吉武グループ)

制御されたメソ構造を有する機能性固体の開発は重要であるが、そのメソ構造により特異的な組成、マイクロ構造を可能にすることがある。本研究のLB膜様ミセルに結合しつつ重合させた 3-アミノプロピルシランは完全なシロクサンネットワークを持つため、原子薄層でLB膜様ミセルと交互にスタックしていると考えられるが、今年度はこれを遷移金属カチオンで層剥離後、塩酸で洗浄するという方法により、遊離した原子状薄層シリケートを得た。合成は、直鎖カルボン酸(ラウリン酸など)と 3-アミノプロピルトリメトキシシラン

を共縮合し、100℃で乾燥、層状固体を得る。この固体の化学式は、 $\text{RCOOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5}$ である。さらに塩化鉄(III)の2-プロパノール溶液で数回室温洗浄し、乾燥させた後、1 N-塩酸で洗浄する。この処理の前後を比較すると、X線回折ではミセル分子間の干渉に起因するピーク、層の周期性に起因するピークともに消失する一方、Si K吸収端 XANESでは、スペクトルに変化が見られなかった。Feは窒素との比では $\text{Fe/N}=0.5$ まで配位したが、塩酸洗浄後 SEM-EDS では信号が確認できなかった。これらのことから、 $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5}$ という構造式を有する遊離単層有機シリケートが得られたと考えられる。ただし、これらは、間接的な証拠であり、直接的な証拠が望まれる。

遊離単層有機シリケートは、すばやくヒ酸を吸着したが、その飽和吸着時において $\text{As/N}=0.33$ であり、量論は AsO_4^{3-} と NH_3^+ の電荷の比に一致した。したがって飽和吸着量は 6.8 mmol g^{-1} となった。

またこの遊離単層有機シリケートは、ラウリン酸存在下、水熱処理をすることにより再び元どおりの層状構造を形成した。この場合の水熱合成時間(24 h)、乾燥時間(一晚)は最初に合成した層状化合物(それぞれ72 h、10 d)に比べて著しく短い。したがって、大規模な加水分解が起きているのではなく、ほとんどシリケート層の構造は保たれたまま、再度積層したものと考えられる。

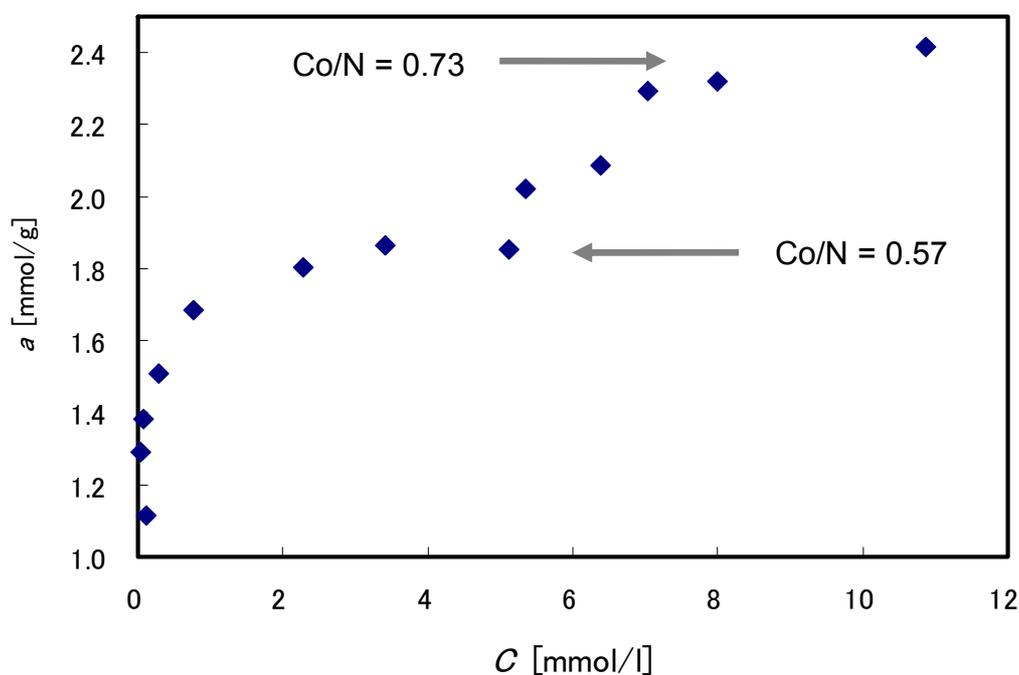


図4 Co^{2+} の吸着

図 4 に積層有機シリケートによるコバルト (II) イオンの吸着等温線を示す。明らかに 2 段階の吸着等温線からなり、相転移等の協同効果が起きていることが示唆される。飽和吸着量は一段目で $Co/N=0.57$, 二段目で $Co/N=0.73$ であった。シリケート層は高分子鎖よりほかに rigid であるため、Si 原子 1 つ当たり 1 つの有機基が結合しているという構造をあわせて考えると、アミノプロピル基は規則正しく密集していると考えられる。そのため協同効果は起きやすい条件にあることは間違いないが、更に検討を要する。

(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）

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ことを目的とした。

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。

その結果、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（担持作用を含む）の具体的な反応例としては以下の 5 つが明らかとなった。

- ① 「深度脱硫（難脱硫性化合物の反応）/水素化分解」
- ② 「長鎖パラフィンの分解・異性化による軽質イソパラフィン合成」
- ③ 「H₂O、O₂ 存在下での N₂O の分解」
- ④ 「メタノール/DME からプロピレンの選択合成」
- ⑤ 「パラ置換体の液相選択合成」

今後の見通しとしては、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、実用的に広く適用できる技術に仕上げる。

(岩本グループ)

1. シリカナノ多孔体を触媒とする選択的有機合成

(1) 環状エーテルの合成

エポキシドやフランのような環状エーテル類が銅担持シリカナノ多孔体を触媒としてジアルド化合物とカルボニル化合物から温和な条件で合成できることを明らかにした。均一系銅触媒による既往の例では加熱条件が必要とされている。実際、均一系で活性とされている Cu(OTf)₂ を本反応条件に適用しても生成物は得られなかった。また、ナノ細孔構造を持

たない市販のシリカゲルに銅を担持しても同等の活性を得ることはできなかった。これらの結果は、シリカナノ多孔体の細孔と銅の協奏効果でフラン合成に有効な活性点が形成されていることを示している。

(2) エポキシドの cis 選択的ジヒドロキシル化

MCM-41 上で 1-アリールシクロヘキセンオキシドを水和すると対応するシスジオールが選択的に得られた。シス選択性の発現にはジクロロメタン、トルエンといった低極性の溶媒が有効であること、求核剤となる水の添加量は少ないほど有利であることを明らかにした。均一系反応では中間体の安定化効果を有する電子供与性官能基がついた時のみシス体が主成分となるが、本反応系では電子供与基はもとより、電子吸引基の影響下でも高いシス選択性が保持された。シリカナノ多孔体の細孔内で中間体が高い安定化効果を受けているためと考えている。さらに求核剤としてアルコールを用いた場合にも高シス選択的付加が進行し、報告されている均一系触媒反応を超える選択性が得られることを見出した。

2. ニッケルイオン担持 MCM-41 の触媒特性

(1) Ni-M41 のキャラクタリゼーション

シリカ M41 上にテンプレートイオン交換法で担持した Ni が八面体配位をとることを紫外可視分光法および XANES から結論した。また、TIE 法で調製した触媒中のニッケル種は層状ニッケルケイ酸塩と類似した構造で、含浸法調製触媒では酸化ニッケルの形で担持されていると推定した。前者のニッケル種は、昇温還元実験において酸化ニッケルよりもはるかに還元されにくかった。以上、Ethene To Propene 反応が効率よく促進されるためには、①MCM-41 担体、②ニッケルイオン、③テンプレートイオン交換法が必須であることが明らかになった。この成果に基づき、層状珪酸塩構造を別の方法で調製することを試み、ニッケルアンミン錯体の吸着・焼成法が有効であることを見出した。

(2) バイオエタノールの選択的低級オレフィン化

近年、バイオエタノールは CO₂ 排出量削減用の燃料として用いられるばかりでなく、石油代替原料としての利用が検討され始めた。本研究では上記の結果に基づき、Ni-M41 によるエタノールの低級オレフィン化反応を検討した。まず、Ni-M41 上でのエタノール転換反応の温度依存性を調べたところ、473-573 K ではジエチルエーテルが主生成物であった。エテンは 573 K 以上で生成し、623 K 以上ではプロペン及びブテンが生成した。この温度領域ではアセトアルデヒド (AA) も得られた。673 K でエテン、プロペン、ブテンおよび AA の収率はそれぞれ 67、16、5 および 7 % であり、活性は 10 h 変化しなかった。本反応系では水が 25 wt% 含まれていても触媒活性や選択性はほとんど変化しなかった。これは実用化を考える際の大きな利点である。最後に空間速度の影響を調べた。SV が 20,000h⁻¹ 程度以上になるとエタノールの転化率が低下したが、本反応はかなり高速で進行することがわかった。

MCM-41 の活性を調べたところ、623 K 以上でエテン収率が 99 % 超であった。エタノー

ルの脱水反応は MCM-41 上で選択的に進行していることが明らかである。エタノールを基質とする本反応系ではエタノール→ジエチルエーテル→エテン反応がまず起こり、次いでエテンの二量化、異性化、メタセシスが進行していると考えている。

3. 有機固相拡散現象の解明とその利用

当グループでは他の事象を検討中、シリカメゾ多孔体と混合した結晶性有機化合物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反応を伴いながら、あるいは分子間相互作用を利用しながら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、詳細に検討した。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大きく減少した。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。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を結論した。拡散は昇華過程を通過して進行していると考えている。

固相での容易な細孔拡散を利用すれば、特異的な無溶媒固相触媒反応が進行する可能性がある。実際、固体有機酸や固体ヘテロポリ酸を触媒とした例がいくつかある。本研究ではナノ細孔の特性が現れることを期待して研究を進めた。1,1,2-トリフェニルエタン-1,2-ジオールの固相ピナコール転位反応が、拡散が進行する 80°C 以上で進行した。転化率は、溶媒中の反応と同程度であったが、生成物（ケトンとアルデヒド）分布が大きく異なっていた。溶媒中の反応と異なり、中間体の収率を向上させるのに有効なようである。

4. アニオン交換法によるジルコニウム系有機-無機複合メゾ多孔体の調製

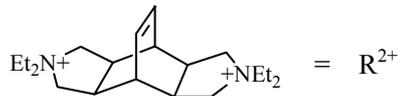
我々はこれまで非シリカ系の有機修飾メゾ多孔体の新規調製法として酸素酸アニオン交換法（壁イオン交換法）を開発してきた。本年度はこの方法を応用し、有機-無機複合メゾ多孔体の調製を試みた。まず、硫酸ジルコニウム-界面活性剤ミセルメゾ構造体中の硫酸イオンを塩基性条件下でフェニルフォスホン酸イオンと交換する。その後、さらにリン酸イオンを交換導入する。界面活性剤を酸性エタノール処理により抽出除去すると、前駆体の規則性細孔構造を模写した多孔体が得られた。比表面積は 500 m²/g に達した。すでに当グループではリン酸イオンの交換導入により高表面積のリン酸ジルコニウム多孔体が調製できることを示していたが、耐水性が悪いなどの問題があった。今回得られた多孔体は、水中で 24 時間煮沸しても表面積が低下しなかった。今後の展開を期待している。

（窪田グループ）

[研究目的]

MCM-68 (MSE トポロジー) はまっすぐな 12 員環 (0.67 nm) と 2 つのうねった 10 員環 (0.50-0.55 nm) のチャンネルが交わった 3 次元大細孔ゼオライトであるが、骨格にアルミニウムを含む Al-

MCM-68 としてのみ結晶化し、その Si/Al 比は 9~12 程度に限定される。この比較的多く含まれる Al を Ti で置換できれば、高濃度の Ti を骨格に含む Ti-MCM-68 の合成が可能と期待される。本研究では、Al-MCM-68 のポスト処理による Ti-MCM-68 の合成と、過酸化水素を酸化剤とするオレフィンのエポキシ化触媒への応用を目的とした。



[方法]

コロイダルシリカ、 $\text{R}^{2+}(\text{I})_2$ 、KOH、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 H_2O を混合し、室温で3時間攪拌後、オートクレーブ中 160°C で 16 日間静置した。ゲル組成比は $\text{SiO}_2\text{--}0.1\text{R}^{2+}(\text{I})_2\text{--}0.375\text{KOH--}0.1\text{Al}(\text{OH})_3\text{--}30\text{H}_2\text{O}$ とした。その後、空気雰囲気下、 600°C で 5 時間焼成し、次いで 6 M 硝酸で脱アルミ処理を行った。この脱アルミサンプルに TiCl_4 を含んだ Ar ガスを 600°C で 2 時間流通させ、Ti-MCM-68 を得た。キャラクターゼーションは XRD、UV-Vis、ICP 等を用いて行った。

反応は、1-ヘキセンをアセトニトリルに溶解し、上記の Ti-MCM-68 と過酸化水素水(31 wt%)を加えて、 60°C で 2 時間攪拌することにより行った。反応溶液を GC で定量分析し、未反応の過酸化水素をセリウム塩滴定法により分析した。

[結果と考察]

Ti-MCM-68 の粉末 X 線回折パターンからチタン処理後も MSE 構造が保たれていることがわかった(図 5)。また、UV-Vis により、効率よく骨格内にチタンが導入されていることを確認した。1-ヘキセンのエポキシ化反応の結果を表 1 に示す。3 次元細孔骨格を有するチタノシリケートゼオライトとして、従来知られている TS-1、Ti-Beta の 4~7 倍高い活性を示し、エポキシ体の選択率も非常に高かった。Ti-MCM-22 とは同等であったが、特殊な骨格変換処理を経由しない通常のゼオライト骨格としては、これまでに無い高い性能であった。Ti-MCM-68 はシクロヘキセンに対しても高い活性と選択性を示した。TS-1 は本来の活性が高いものの、10 員環であるが故にシクロヘキセン程度の嵩高さには対応できない。一方、Ti-Beta は嵩高さには対応できるものの、本来の活性が低く、また Ti が溶出しやすい。Ti-MCM-68 は両者の欠点を克服した有用な触媒と言える。

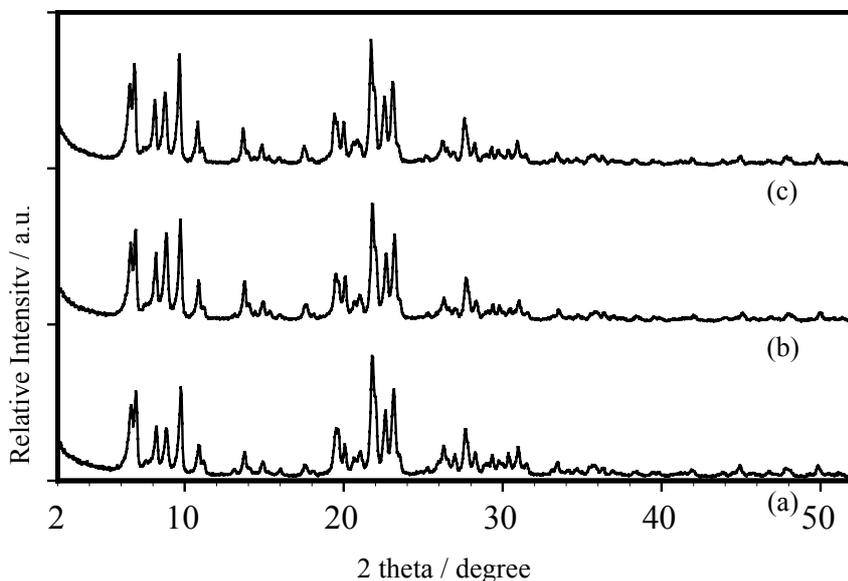


図 5 XRD patterns of (a) Al-MCM-68, (b) De-Al-MCM-68 and (c)Ti-MCM-68.

表 1 Epoxidation of 1-hexene with H₂O₂ over various titanosilicates

Catalyst	Si/Ti	Conv. (%)	Selectivity (%)		TON	H ₂ O ₂ (%)	
			Epoxide	Diol		Conv.	Eff.
Ti-MCM-68	82	28.7	>99	0	285	32.5	88
TS-1	36	16.5	98	2	69	19.0	87
Ti-Beta	40	8.6	97	3	40	9.8	88

Reaction conditions: 1-hexene, 5 mmol; H₂O₂, 5 mmol; catalyst, 25 mg; MeCN, 5 mL; temperature, 60 °C; time, 2 h.

3. 研究実施体制

(辰巳グループ)

①研究者名

辰巳 敬 (東京工業大学 教授)

②研究項目

- ・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
- ・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
- ・規則性シリカナノ粒子の合成と応用

(荒牧グループ)

①研究者名

荒牧 賢治 (横浜国立大学 助教授)

②研究項目

- ・界面活性剤自己組織体ナノ構造の構造変化機構の解明
- ・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
- ・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研究者名

吉武 英昭 (横浜国立大学 助教授)

②研究項目

- ・高いメソ構造規則性を有する有機シリカの合成
- ・マイクロ、メソ構造解析とそれらの構造干渉の解明

- ・環境毒性イオンの吸着現象の解明

(浅岡グループ)

①研究者名

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研究者名

岩本 正和 (東京工業大学 教授)

②研究項目

- ・岩本 正和「ニッケルイオン担持 MCM-41 の触媒特性」
- ・石谷 暖郎「シリカナノ多孔体を触媒とする選択的有機合成」
- ・山本 孝「アニオン交換法によるジルコニウム系有機-無機複合メゾ多孔体の調製」
- ・田中 敏弘「有機固相拡散現象の解明とその利用」

(窪田グループ)

①研究者名

窪田 好浩 (横浜国立大学 助教授)

②研究項目

- ・規則性シリカナノ空間と分子触媒のシナジー効果
- ・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

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

(辰巳グループ)

- Yoshihiro Kubota, Hiroyuki Maekawa, Shunsuke Miyata, Takashi Tatsumi, Yoshihiro Sugi "Hydrothermal Synthesis of metallosilicate SSZ-24 from metallosilicate bata as precursors", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101(1-2), 115-126 (2007).
- Suman K. Jana, Yoshihiro Kubota, Takashi Tatsumi "High activity of Mn-MgAl hydrotalcite in heterogeneously catalyzed liquid-phase selective oxidation of alkylaromatics to benzylic ketones with 1 atm of molecular oxygen", *J. Catal.*, 247(2), 214-222 (2007).
- Chawalit Ngamcharussrivichai, Peng Wu, Takashi Tatsumi, "Enhancement effect of organic additives on liquid-phase production of ϵ -caprolactam", *Catal. Commun.*, 8(2), 135-138 (2006).

- M. Harada, K. Domen, M. Hara, T. Tatsumi, "Ba_{1.0}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} Dense Ceramic as an Oxygen Permeable Membrane for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas", *Chem. Lett.*, 35, 1326-1327 (2006).
- Xiangju Meng, Weibin Fan, Yoshihiro Kubota, Takashi Tatsumi, "Improvement in thermal stability and catalytic activity of titanium species in mesoporous titanosilicates by addition of ammonium salts", *J. Catal.*, 244, 192-198 (2006).
- Yokoi, Toshiyuki; Sakamoto, Yasuhiro; Terasaki, Osamu; Kubota, Yoshihiro; Okubo, Tatsuya; Tatsumi, Takashi, "Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids", *J. Am. Chem. Soc.*, 128(42), 13664-13665 (2006).
- Fan, Weibin; Wu, Peng; Namba, Seitaro; Tatsumi, Takashi, "Synthesis and catalytic properties of a new titanosilicate molecular sieve with the structure analogous to MWW-type lamellar precursor", *J. Catal.*, 243(1), 183-191(2006).
- Wu, Peng; Nuntasri, Duangamol; Liu, Yueming; Wu, Haihong; Jiang, Yongwen; Fan, Weibin; He, Mingyuan; Tatsumi, Takashi, "Selective liquid-phase oxidation of cyclopentene over MWW type titanosilicate", *Catal. Today*, 117(1-3), 199-205 (2006).
- Misono, Makoto; Imanari, Makoto; Haruta, Masatake; Fukuzumi, Shunichi; Tatsumi, Takashi; Ueda, Wataru, "Special issue of catalysis today devoted to 5th WCOC", *Catal. Today*, 117(1-3), 1-2 (2006).
- Harada, Makoto; Domen, Kazunari; Hara, Michikazu; Tatsumi, Takashi, Oxygen-permeable membranes of Ba_{1.0}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} for preparation of synthesis gas from methane by partial oxidation", *Chem. Lett.*, 35(8), 968-969 (2006).
- Fan, Weibin; Fan, Binbin; Song, Minggang; Chen, Tiehong; Li, Ruifeng; Dou, Tao; Tatsumi, Takashi, "Synthesis, characterization and catalysis of (Co, V)-, (Co, Cr)- and (Cr, V)APO-5 molecular sieves", *Microporous Mesoporous Mater.*, 94(1-3), 348-357 (2006).
- Shirokura, Nao; Nakajima, Kiyotaka; Nakabayashi, Akira; Lu, Daling; Hara, Michikazu; Domen, Kazunari; Tatsumi, Takashi; Kondon, Junko N, "Synthesis of Crystallized Mesoporous Transition metal Oxides by Silicone Treatment of the Oxide Precursor", *Chem. Commun.*, 2188-2190 (2006).
- Okamura, Mai; Takagaki, Atsushi; Toda, Masakazu; Kondo, Junko N.; Domen, Kazunari; Tatsumi, Takashi; Hara, Michikazu; Hayashi, Shigenobu, "Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon", *Chem. Mater.*, 18(13), 3039-3045 (2006).
- Feng-Shou Xiao, Lifeng Wang, Chengyang Yin, Kaifeng Lin, Yan Di, Jixue Li, Ruren Xu, Dang Sheng Su, Robert Schll, Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi, "Catalytic Properties of Hierarchical Mesoporous Zeolites Templated with a Mixture of Small Organic Ammonium Salts and Mesoscale Cationic Polymers" *Angew. Chem.Int. Ed. Eng.*, 45, 3090-3093 (2006).

- Jana, Suman K.; Wu, Peng; Tatsumi, Takashi, "NiAl hydrotalcite as an efficient and environmentally friendly solid catalyst for solvent-free liquid-phase selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone with 1 atm of molecular oxygen", *J. Catal.*, 240(2), 268-274 (2006).
- Kim, Hyun-Jong; Ahn, Ji-Eun; Haam, Seungjoo; Shul, Yong-Gun; Song, Si-Young; Tatsumi, Takashi, "Synthesis and characterization of mesoporous Fe/SiO₂ for magnetic drug targeting", *J. Mater. Chem.*, 16(17), 1617-1621 (2006).

(荒牧グループ)

- Lok Kumar Shrestha, Takaaki Sato, Durga P. Acharya, Tetsuro Iwanaga, Kenji Aramaki, Hironobu Kunieda, Phase Behavior of Monoglycerol Fatty Acid Esters in Non Polar Oils: Reverse Rod-Like Micelles at Elevated Temperatures, *J. Phys. Chem. B*, 110, 12266-12273 (2006).
- Lok Kumar Shrestha, Kenji Aramaki, Hiroyuki Kato, Yoshihiro Takase, Hironobu Kunieda, Foaming Properties of Monoglycerol Fatty Acid Esters in Nonpolar Oil Systems, *Langmuir*, 22, 8337-8345 (2006)
- Durga P. Acharya, Suraj Chandra Sharma, Carlos Rodriguez-Abreu, Kenji Aramaki, Viscoelastic Micellar Solutions in Nonionic Fluorinated Surfactant Systems, *J. Phys. Chem. B*, 110, 20224-20234 (2006)
- Shrestha, L.K.; Sato, T.; Aramaki, K. Shape, Size, and Structural Control of Reverse Micelles in Diglycerol Monomyristate Nonionic Surfactant System. *J. Phys. Chem. B.*, 111, 1664-1671 (2007)
- Carlos Rodríguez, Suraj Chandra Sharma, Kenji Aramaki, Formation of lamellar silica from lyotropic liquid crystals of dodecyl benzene sulfonic acid, *J. Dispers. Sci. Tech.*, 28, 7 (2007).

(吉武グループ)

- 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.*, **93**(1-3), 294-303 (2006).
- Takayuki Chujo, Yu Gonda, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano and Hideaki Yoshitake, Novel Inorganic–Organic Layered Composite Synthesized by Polycondensation of 3-Aminopropyltriethoxysilane Associated with the Self-assembly of Alkanoate, *Chem. Lett.* 35(10), 1198-1199 (2006).
- Kojiro Nakai, Yasunori Oumi, Haruyuki Horie, Tsuneji Sano and Hideaki Yoshitake, Bromine Addition and Successive Amine Substitution of Mesoporous Ethylenesilica:

Reaction, Characterizations and Arsenate Adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, 100(1-3), 328-339 (2007).

(岩本グループ)

- Seunghak Lee, Kwan-Yong Lee, Sang-Hyup Lee, Masakazu Iwamoto, "Change in exchange capacity for phosphate ion with the preparation methods of zirconium- surfactant mesostructures", *Environmental Tech.*, 27, 563-568 (2006).
- Haruki Okada, Nozomi Nakajima, Toshihiro Tanaka, Masakazu Iwamoto, "Improvement in Photocyclization Efficiency of Diarylethene by Adjusting Pore Size of Mesoporous Silica", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 7233-7236 (2006).
- Masakazu Iwamoto, Yoshitsugu Kosugi, "Highly Selective Conversion of Ethene to Propene and Butenes on Nickel Ion-Loaded Mesoporous Silica Catalysts", *J. Phys. Chem. C*, 111, 13-15 (2007).
- Takuya Sawada, Toshihiro Yano, Nobuyuki Isshiki, Toshiyuki Isshiki, Masakazu Iwamoto, "Preparation of Mesoporous Silica with Well Defined Hexagonal Array of Pores by Using n-Octyltrimethylammonium Chloride", *Micro. Meso. Mater.*, in press.
- Katsuhiko Ikeda, Takashi Yamamoto, Masakazu Iwamoto, "Effectiveness of the template-ion exchange method for appearance of catalytic activity of Ni-MCM-41 for the ethene to propene reaction", *Catal. Commun.*, in press.

(窪田グループ)

- Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101** (1-2), 115-126 (2007).
- S.K. Jana, Y. Kubota, T. Tatsumi, High activity of Mn-MgAl hydrotalcite in heterogeneously catalyzed liquid-phase selective oxidation of alkylaromatics to benzylic ketones with 1 atm of molecular oxygen, *J. Catal.*, **247**, 214-222 (2007).
- X. Meng, W. Fan, Y. Kubota, T. Tatsumi, Improvement in thermal stability and catalytic activity of titanium species in mesoporous titanosilicates by addition of ammonium salts, *J. Catal.*, **244**, 192-198 (2006).
- Y. Kubota, H. Ikeya, Y. Sugi, T. Yamada, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, Organic-inorganic hybrid catalysts based on ordered porous structures for Michael reaction, **249** (1-2), 181-190 (2006).

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願 : 10 件 (CREST 研究期間累積件数 : 19 件)