

研究課題別事後評価結果

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成

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

代表研究者

辰巳 敬 (東京工業大学、資源化学研究所)

共同研究者

國枝 博信 (横浜国立大学、環境情報研究院)

荒牧 賢治 (横浜国立大学、環境情報研究院)

窪田 好浩 (横浜国立大学、工学研究院)

吉武 英昭 (横浜国立大学、工学研究院)

岩本 正和 (東京工業大学、資源化学研究所)

3. 研究内容及び成果

辰巳グループ： 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と応用

メソポーラスシリカは、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいは長鎖アルキルアミンの超分子構造を鋳型に用い、その周囲に Si 種を静電的相互作用または水素結合により Si 種を配列させるルートが確立されているが、アニオン性界面活性剤を用いての合成ルートは報告されていない。しかし、Si 源としてアミノ基を有する 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) と tetraethyl orthosilicate (TEOS) の混合物を使用することにより、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) の合成に成功した。AMS の合成には、正に帯電したアミノシラン中の $-NH_2^+$ と負に帯電したアニオン性界面活性剤頭部の静電的相互作用が重要であった。

キラルメソポーラスシリカの合成：

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。具体的には Mylistoyl 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*-mylistoyl-L-alanine を C_{14} -L-AlaA 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、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_3Cl^-$ (TMAPS)、と TEOS 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を実現し、キラルな規則性メソ構造を合成することに初めて成功した(図 1)。

キラルな多孔質ハイブリッド材料：

“アキラル”な界面活性剤を用いて、キラルな多孔質材料の調製に成功した。従来()はシリカ組成のみであったが、シリカ骨格に有機基を導入したハイブリッド型シリカが得られた事から、機能材料への展開可能となった。

塩基性アミノ酸を用いた規則性シリカナノ粒子の合成：

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。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 2)。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。ゼオライトの層状前駆物

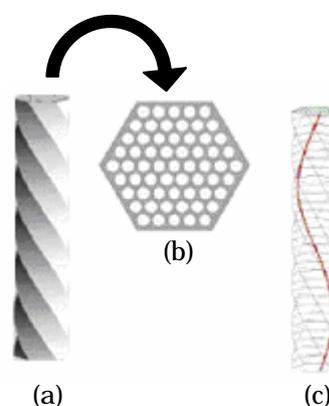


図 1. らせん状細孔を有するメソポーラスシリカの模式図(a) 形態、(b) 断面、(c) 粒子内でのらせん状細孔の様子

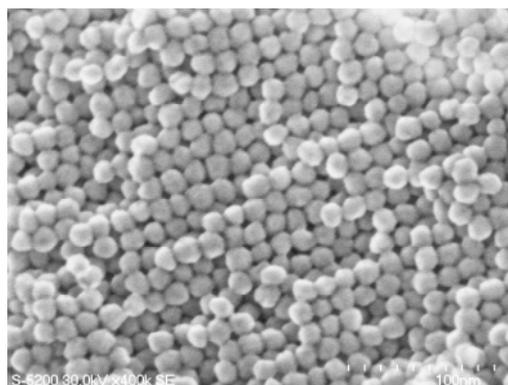


図 2.規則性に配列したシリカナノ粒子の SEM 像

質から層間拡張した新規ゼオライトの調製:このように調製された新たなゼオライトは、拡張したマイクロ孔空間だけでなく有機基に由来する高い分子認識能とゼオライト骨格に由来する高い触媒能とを併せもつことが見いだされた。

窪田グループ: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

Ti-MCM-68 がポスト処理法により合成できた。UV-Vis により骨格内にチタンが導入されていることを確認した。Ti-MCM-68 は 1-ヘキセンのエポキシ化反応において、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。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 員環であるが故に嵩高いシクロヘキセンには対応できない。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。

國枝 / 荒牧グループ:競奏的鑄型機構によるメソポーラスシリカの形成過程ではミセル表面へ濃縮されたシリカ前駆物質の重合の進展により界面活性剤分子間の相互作用を変化させ、構造形成にいたると考えられる。本グループでは界面活性剤分子集合体 シリカ前駆物質の複合体の構造とその構造変換機構を明らかにすることを目的として以下の3項目について検討した。

1. 界面活性剤分子集合体の構造変換機構の解明
2. リオトロピック液晶-シリカ前駆物質複合体の構造変換機構に関する研究
3. ミセル-シリカ前駆物質複合体の構造変換機構に関する研究

以上の成果により界面活性剤の濃度変化とシリカの重合過程との類似性を示すことができ、メソポーラス材料の構造デザインを界面活性剤系の状態図を用いて行なうという新しいコンセプトを示すことができた。これらの成果により今後メソポーラス材料の構造デザインをより精密に行なうことが可能になるものと期待できる。

吉武グループ:高密度で均一な表面分布を持つ有機官能基層をメソポーラスシリカ表面に合成する様々な手法を開発し、環境毒性オキシアニオンの吸着材への応用へと展開した。グラフト法と共縮合法を比較、グラフト法による官能基の空間分布は、メソポーラスシリカのメソ構造に依存することを示した。アミノアルキルシラン類をグラフトしたメソポーラスシリカによるヒ酸イオン、クロム酸イオンの吸着において、官能基の構造、メソ細孔構造の効果を明らかにした。また配位結合を通して Fe, Co, Ni, Cu などの遷移金属イオンを導入し、As, Cr, Se, Mo などのオキシアニオンの吸着強度、吸着量がどのように変化するか、様々な組み合わせ(3 金属イオン、4 アニオン、3 アミノアルキル、4 メソポーラスシリカ)について明らかにした。

浅岡グループ: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

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發揮する反応系を検討した。

岩本グループ:ナノ空間の特異性を活かしたグリーンプロセスの開拓

新しい固体酸触媒反応系の構築:シリカナノ空間の特異な固体酸機能を種々の有機合成に拡張し、向山 - アルドール反応においては、アセタールの方がアルデヒドよりも高い反応性を示すこと、ディールスアルダー反応ではナノ細孔の効果と Al 含有量の効果を識別して測定することに成功した。さらに、炭素 - 炭素二重結合の酸化的水和を検討し、2-メチルインデンや 1-アリールシクロヘキセンオキドからシスジオールを高収率で得ることができた。本研究で見出した固体酸機能は従来の酸塩基概念では予測できない新規なものであることが明らかとなった。(2) 固体触媒による不斉合成、分子認識能の付与:ナノ細孔内の均一表面を反応場とする不斉固体触媒の実現に挑戦し、Cu-M41 による不斉シクロプロパン化を検討した。ジアゾ化合物によるシクロプロパン化は速やかに進行し、反応系にビスオキサゾリンを加えると、得られた trans-体に 70%程度の不斉誘起が観測された。この時、修飾剤の置換基効果が均一系と不均一系で大きく異なることを見出した。

今後の展望:チタンゼオライト触媒は廃棄物の少ないエポキシ化反応、オキシム合成反応に向け企業と共同で実用化を検討している。また、ゼオライト層間拡張手法の新原理の適用による新規大細孔あるいは有機ハイブリッドゼオライトへ展開できる。アミノ酸誘導体を用いた螺旋状メソ細孔物質は、吸着分離剤、立体選択性触媒とし

ての高機能化を望む。整列ナノシリカは触媒だけでなく、光学材料、電子材料としての発展も有望であり、学際的な研究に取り組んでほしい。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全 部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	13	119	268	52	8	85	13	3

新聞報道など

トピックス	新型シリカ開発		
報道日	平成 16 年 5 月 22 日	掲載新聞名	毎日新聞
トピックス	ナノサイズの穴 炭素を接着		
報道日	平成 18 年 8 月 30 日	掲載新聞名	日本経済産業新聞
トピックス	ナノサイズのシリカ粒子		
報道日	平成 18 年 9 月 5 日	掲載新聞名	日本経済産業新聞
トピックス	らせん状のシリカ多孔体を作製		
報道日	2006 年 8 月 14 日	掲載新聞名	日経ナノビジネス No. 43, pp. 13-14

論文投稿は質量ともに十分であった。Nature Materialsなど評価の高いジャーナルに掲載された。特許の出願も多くあり、海外にも3件出願された。

4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

層状ゼオライトを原料としたゼオライトの新規手法による新規ナノ構造の創出、その精密構造設計、さらには、メソ多孔体へのキラリティの導入、ナノシリカ単分散などへ発展し、学術的にも、環境負荷の低減への寄与という技術面でも大変価値の高い成果である。特に、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の調製:このように調製された新たなゼオライトは、従来のゼオライト触媒には無い、拡張したマイクロ孔空間による高い分子認識能とゼオライト骨格に由来する高い触媒能とを併せもつことが期待でき、ゼオライト触媒分野のブレークスルーになりうる。キラルメソポーラスシリカ:キラルな分子を合成する触媒としては、均一系の分子触媒での成功例が多いが、純粋な無機化合物質での成功例は無い。反応場としてのメソ細孔表面のキラリティを用いた全く新しい触媒・吸着材料が合成できれば、この分野のブレークスルーとなる。規則性シリカナノ粒子:これまでより粒子径が一桁小さいシリカのナノ粒子(サイズがおよそ 12 nm)が規則的に配列した報告はなく(従来の Stöber 法では 100 ~ 300nm である)、ナノ粒子分野に一石を投じるものと考えている。新規ゼオライト触媒による酸化反応は、企業との複数の共同研究が進行中である。

4 - 3. その他の特記事項(受賞歴など)

受賞者	辰巳敬	授与機関	触媒学会	受賞年	2003
賞の名称	触媒学会賞				
受賞者	辰巳敬	授与機関	文部科学省	受賞年	2005
賞の名称	文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)				
受賞者	辰巳敬	授与機関	石油学会	受賞年	2006

賞の名称	石油学会賞				
受賞者	辰巳敬	授与機関	日本化学会	受賞年	2007
賞の名称	日本化学会賞				
受賞者	横井俊之	授与機関	日本化学会	受賞年	2004
賞の名称	第 84 年会 講演奨励賞				
受賞者	岩本正和	授与機関	文部科学省	受賞年	2007
賞の名称	平成 19 年度文部科学大臣表彰科学技術賞				
受賞者	岩本正和	授与機関		受賞年	2006
賞の名称	2006 Elsevier s Top Cited Article Award				
受賞者	石谷暖郎	授与機関	文部科学省	受賞年	2007
賞の名称	平成 19 年度文部科学大臣表彰若手研究者賞				

昇任・昇格など

- ・ 荒牧 賢治:横浜国立大学 助 手 准教授
- ・ 窪田 好浩:横浜国立大学 准教授 教 授