

平成17年度採択分

平成19年 3月31日現在

研究課題名(和文) 規則性無機ナノ空間の特性を活かした新しい機能空間化学の開拓
研究課題名(英文) Development of Functional Nanospace Chemistry with Mesoporous Inorganic Materials

研究代表者

岩本 正和 (Masakazu Iwamoto)
東京工業大学・資源化学研究所・教授



推薦の観点: 創造的・革新的・学際的学問領域を創成する研究

研究の概要: 本研究では「ナノ空間でのみ発現する新機能の開拓」をキーワードに、規則性ナノ空間の構造や壁成分の制御、未知の機能の発見、新機能の創成を試み、新学術分野の創出・展開を図ることとしている。

研究分野/科研費の分科・細目/キーワード: 工学/プロセス工学/触媒・資源プロセス(5503)/ナノ空間物質、シリカメゾ多孔体、固体酸、有機合成

1. 研究開始当初の背景

我々はほぼ中性のシリカナノ多孔体が極めて高効率な酸触媒として機能することを見出し、ナノ空間特有の機能が存在することを究明した。この作用を使うと、例えばフリーデルクラフツアシル化反応をカルボン酸によって直接進行させることができる。また、ニッケルイオンと組み合わせると、エチレンをプロピレンに転換できる。いずれも夢のグリーンプロセスとされていたものであり、規則性ナノ空間触媒を用いた場合にのみ特異的に進行する。さらに、ナノ空間の壁成分/構造を工夫し、水中の有害酸素酸イオンの選択的除去を可能にするとともに、固体による不斉接触酸化を初めて達成した。

2. 研究の目的

上に述べたように、高度に規定された規則性ナノ空間は、これまでの概念とは異なる未知の作用・機能をもたらしており、未開拓の研究・作用を数多く内包するフロンティア領域である。本研究では、「ナノ空間でのみ発現する新機能」を世界に先駆けて創成/発現することを目的としている。具体的には以下の研究を実施することとしている。

- (1) 規則性ナノ空間の特異性を活かした新しいグリーンプロセスの開拓
- (2) ナノ集積による新しい空間機能/触媒能の創出
- (3) 外部刺激応答機能の導入と触媒反応の外部制御

3. 研究の方法

本プログラムでは岩本(代表者、東京工業

大学) 黒田(岡山大学) 尾中(東京大学) 引地(神奈川大学) 小松(東京工業大学) 岡本(東京工業大学) 石谷(東京工業大学) 山本(東京工業大学) 田中(東京工業大学) の9名が研究を担当する。その際、班員が並列的な研究を行うのではなく、班員の研究を有機的に組み合わせ、一体となって規則性ナノ空間触媒の不思議な触媒能を解明し、さらに応用発展させることとしている。

4. これまでの成果

4.1 ナノ空間の特異性を活かしたグリーンプロセスの開拓

(1) 新しい固体酸触媒反応系の構築

シリカナノ多孔体特有の酸触媒能を種々の有機合成に拡張している。フリーデルクラフツアルキル化反応が収率よく進行した。向山-アルドール反応では、アセタールの方がアルデヒドよりも高い反応性を示した。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。尾中らはmesoAl₂O₃を超臨界CO₂中で用いるとティシェンコ反応が50-70%収率で進行することを見出した。

さらに、炭素-炭素二重結合の酸化的水和を検討し、シスジオールを高収率で得ることができた。この時、置換基の電子供与性/吸引力によらず高いシス選択性が発現した(図1)。求核剤としてアルコールを用いた場合も高シス選択的付加が進行した。

(2) 固体触媒による不斉合成

ナノ細孔内を反応場とする不斉固体触媒の実現に挑戦し、Ti-M41によるスルフィド酸化系でタートラニル酸存在下、スルフォキ

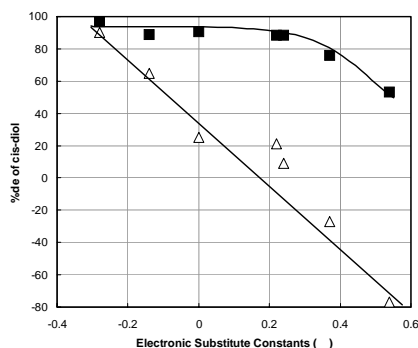
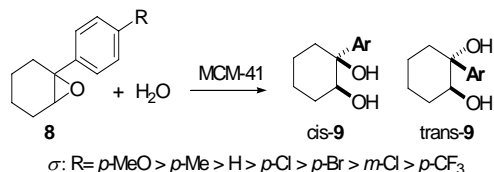


図1 .エポキシド水和反応における Hammett 置換基定数とシス選択性の関係 (\blacksquare : MCM-41 触媒, \triangle : 硫酸触媒)

シド収率 54%、不斉収率 58%ee を得た。Cu-M41 による不斉シクロプロパン化ではビスオキサゾリン添加系で 70%の不斉誘起を観測した。触媒中の銅量のわずか 1/4 程度の修飾剤の添加で十分な ee 値が得られた。固体触媒上での不斉発現機構は均一系と大きく異なっていることが明かとなった。

4.2 ナノ集積による新しい機能・触媒能の創出

(1) 新機能物質の創製

我々が開発した壁イオン交換 WIE 法を応用し、Zr-W、Zr-Cr 等の複合酸化物系でシリカ系に匹敵する高表面積多孔体を調製できた。また、交換アニオンとしてフェニルフォスホン酸イオンを用い、フェニル基を含有する有機-無機複合多孔体の調製に成功した。比表面積は 500m²/g に達した。この新物質は Zr-P 多孔体よりもはるかに優れた耐水性を示した。一方我々は、他の実験中、結晶性有機化合物がシリカメゾ多孔体の細孔内に拡散する現象を発見した。この固相拡散現象を利用して、無溶媒固相ピナコール転位反応が可能であり、その生成物分布は均一系と大きく異なることを認めた。

(2) 金属イオンとの協奏効果を利用した新触媒系の構築

溶液系では、Cu-M41 を触媒としてジアゾ化合物とカルボニル化合物から温和な条件で環状エーテル類を合成できた。また、ジカルボニル化合物が Al-M41 触媒により高収率で合成できることを認め、これを Biginelli 反応系に組み込んだところ、四成分縮合反応が収率よく進行した。

気相反応系では Ni-M41 を中心に検討した。この触媒上でエチレン プロピレン反応が

進行することは本研究申請以前に見出していた。本研究者はエチレンの代わりにバイオエタノールを用いることを着想した。M41 上での C2-C4 アルコールの脱水反応、Ni-M41 上でのエタノール 低級オレフィンとともに 99%超で進行した。本反応は空間速度 20,000h⁻¹ でも収率よく進行する超高速反応であった。本反応系を用いると、バイオエタノールを高分子化合物原料として利用でき、CO₂を長期間固定できることになる。本プロセスは平成 20 年度から経産省、農水省合同の国プロに採用される予定である。

4.3 外部刺激応答型触媒

ジアリールエテンの光異性化反応の量子効率向上にシリカメゾ多孔体への担持が極めて有効であることを見出した。また、アゾベンゼン分子を細孔内に放射状に配置したところ、M41 の細孔径が光照射により可逆的に変化し、その変化量は約 1 nm であること、アゾベンゼン基の最適表面密度は約 0.9 個/nm²であることを明らかにした。

5. 今後の計画

5.1 ナノ空間の特異性を活かしたグリーンプロセスの開拓。(1) 新しい固体酸触媒反応系の構築。(2) 固体触媒による不斉合成、分子認識能の付与

5.2 ナノ集積による新しい機能・触媒能の創出。(1) 新機能物質の創製。(2) バイオマス関連の新触媒反応系の創出。(3) 金属イオンとの協奏効果を利用した新触媒系の構築。(4) 新しい光機能材料系の構築

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

M. Iwamoto, Y. 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).

H. Okada, N. Nakajima, T. Tanaka, M. Iwamoto, Improvement in Photocyclization Efficiency of Diaryl Ethenes by Adjusting Pore Size of Mesoporous Silica, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7233-7236 (2005).

P. Wu, Y. Liu, M. He, M. Iwamoto, Postsynthesis of Hexagonally Packed Porous Zirconium Phosphate through a Novel Anion Exchange between Zirconium Oxide Mesophase and Phosphoric Acid, *Chem. Mater.*, **17**, 3921-3928 (2005).

M. Iwamoto, 2006 Elsevier's Top Cited Article Award

岩本正和、平成 19 年度文部科学大臣表彰 科学技術賞

ホームページ

<http://www.res.titech.ac.jp/organic/gakujutsu.htm>