

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655122

研究課題名（和文） 酵素類似機能を発現するゼオライト細孔空洞とカルボカチオンの炭素-炭素開裂反応

研究課題名（英文） C-C bond scission of carbocations in zeolite pore cavity showing enzyme-like recognition

研究代表者

馬場 俊秀 (Baba Toshihide)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：50165057

研究成果の概要（和文）： オレフィン転化反応においてプロピレンの選択率はゼオライトの細孔入口径だけでなく、細孔の空洞の大きさに依存する。エチレンおよび1-ブテン転化反応では、ゼオライト細孔の空洞の大きさがオクチルカルベニウムイオンの大きさとほぼ等しいとき、プロピレンが高い選択率で生成する。この現象は細孔入口の構造が8員環、10員環、12員環のいずれのゼオライトを用いても観測される。ペンテン（2-ペンテン、2-メチル-2-ブテン）および、ヘキセン（1-ヘキセン）では単分子の分解反応が進行し、それぞれのカルベニウムイオンの大きさとゼオライト細孔の空洞の大きさとがほぼ等しいときに、プロピレンは高い選択率で生成する。更に種々のH<sup>+</sup>-交換ゼオライトを用いて1-ブテン転化を行い、プロピレン選択率に及ぼすゼオライトの細孔空洞容積の影響を調べた。ブテンの二量化反応で生成するオクチルカチオンの大きさとゼオライトの細孔空洞容積とが一致すると、選択的にプロピレンが生成した。一方、エチレン転化反応で、反応初期におけるプロピレン生成機構を細孔空洞内に生成した炭化水素を基に推定した。両反応において、特定のオクチルカチオンからプロピレンが生成する。

研究成果の概要（英文）： The conversions of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, pentenes, and hexenes were examined. The catalytic performance was compared, in order to investigate the role of the pore volume of zeolites with 8-, 10-, and 12-membered rings in the selective production of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. The selectivity for C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> was crucially dependent upon the pore volume of the zeolite. Highly selective production of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> from olefins (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, pentenes, and hexenes) can be accomplished by employing a new concept: adjusting the pore volume of a zeolite to accommodate the volume of an olefin and/or its carbenium cations, as opposed to a conventional molecular sieve approach. For example, an unimolecular cracking of pentenes into C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> involving primary cations can be controlled by the pore volume of a zeolite.

Furthermore, the reaction mechanism for the production of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> from C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> was also investigated. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> was produced by the β-scission of the same specific octyl carbocations in the conversions of both butene and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子認識・ゼオライト触媒機能、コンセプト

## 1. 研究開始当初の背景

申請者は種々のゼオライトを触媒に用いてエチレン転化反応を行ない、以下の結果と結論を得ている。(Baba et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2541-2554 (2010)).

**結果 (1)** プロピレン選択率は、キャビティの大きさが  $(200 \pm 10) \text{ \AA}^3$  のときに最大となる。この大きさはオクチルカルベニウムイオンと同じ大きさである。

**結論 [1]**: キャビティの大きさが  $(200 \pm 10) \text{ \AA}^3$  のときにだけ、プロピレンを生成する特定のオクチルカルベニウムイオンの  $\beta$ -切断が選択的に起きている。

**結果 (2)** プロピレン選択率はゼオライトの細孔入り口径の大きさの違いに依存しない。

**結論 [2]**: ゼオライトの種類によるプロピレン選択率の違いを、プロピレン分子の大きさと細孔入り口径の大きさとの関係で発現する従来の選択性、「生成物規制の形状選択性」では、説明できない。

本研究の意義は、『酵素が持つ精密な触媒作用と類似の機能をゼオライトキャビティが果たすと考えた』そのものである。「カルボカチオンとキャビティとの規制による形状選択性」のコンセプトは、他に例を見ない。本研究で提案するコンセプトは、カルベニウムイオンの  $\beta$ -切断反応ばかりでなく、カルボニウムイオンの炭素-炭素結合の開裂反応、ヒドリド移動反応など、ゼオライト上で進行するカルボカチオンが関与する多くの反応に展開できると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究独自のコンセプトを提案するために、その検証を行なうことが必要である。そこで実験を以下のように構成する。

1) 各種ゼオライト (8員環, 10員環, 12員環, 14員環, 18員環ゼオライト) の合成を行なう。

2) キャビティや細孔入り口径の異なるゼオライトによる反応特性を反応に調べる。

3) カルベニウムイオンおよびカルボニウムイオンの大きさを量子化学計算によって推定する。

## 3. 研究の方法

本研究は以下の研究計画で進めた。

### 合成すべきゼオライトの選定とその合成

反応に用いるゼオライトは、キャビティの大きさが異なる 8員環, 10員環, 12員環のものを選定し、合成する。ここでゼオライトは①細孔入り口径がほぼ同じで、キャビティの容積が異なるもの、②キャビティの容積がほぼ同じで、細孔入り口径が異なるもの

のを選定する。更に、14員環, 18員環のゼオライトの合成を行なう。

ここでキャビティの大ききの尺度として、細孔内に内包する球で、最大の直径を持つ球(最大接内接球)の体積を用いる。既知のゼオライトでは、その結晶学的細孔入り口径や最大包接内接球の直径は既に知られている。

### オレフィン転化反応によるコンセプトの検証

ヘキセンおよびペンテン分解反応の選択性に及ぼすキャビティの大ききの寄与

1-ヘキセンおよび3-ヘキセンの分解反応は、常圧固定床流反応装置で行なう。プロピレンの選択率に及ぼすキャビティの大ききの影響を調べる。これと平行して、プロピレンの選択性に及ぼす細孔入り口径、および酸強度、酸量の影響を調べる。この結果を基に、プロピレンの選択率に及ぼすキャビティの大ききの影響を明らかにする。

ペンテンには2-ペンテンと4-メチル-2-ブテンを用いて反応を行ない、プロピレンとエチレンへの選択率に及ぼすキャビティの大ききの影響を調べる。

## 4. 研究成果

1-ヘキセンの分解反応を細孔入り口径、および細孔空洞容積の異なる 8-, 10-, 12-員環ゼオライトを用いて行なった。プロピレンへの選択性に及ぼす細孔入り口径の影響を調べたところ、細孔入り口径の大小では、プロピレンの選択性を説明することができなかった。この結果はプロピレンの選択性を、生成物規制の選択性では説明できないことを示している。

一方、プロピレン選択率は、細孔空洞容積で説明することができた。細孔空洞の形は、ゼオライトに依存する。そこで細孔空洞に包摂する最大包摂球の直径を空洞容積の尺度とした。その直径を  $D_i$  で表すことにする。プロピレンの選択率がゼオライトの種類によらず、 $D_i$  がおよそ  $6 \text{ \AA}$  で最大になるという結果を得た。これはそれぞれのゼオライト群で、プロピレンの最大選択率を示すゼオライトの細孔空洞容積は同じであることを示している。即ち、プロピレンの選択率は、細孔空洞容積によって決まることを意味している。

プロピレンの選択性が細孔空洞容積に決まることは、反応中間体であるヘキシルカルベニウムイオンの大ききと関係している可能性が高い。そこでヘキシルカルベニウムイオンの大ききをDFT計算によって求めた。ここでカチオンの形状を球体と仮定す

ると、その直径はおよそ 6 Åであった。この結果は、1-ヘキセン転化反応において最も高いプロピレン選択率を与えるゼオライトはヘキシルカルベニウムイオンの大きさと同じ細孔空洞容積を有するゼオライトであると結論できる。

反応物質を2-ペンテンとした場合でも、その分解でプロピレンを選択的に与えるゼオライトは、ペンチルカルベニウムイオンと同じ大きさの細孔空洞容積を持つゼオライトであった。

上記の結果を基に、研究目的である新たなコンセプトを提案した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

1) Shape-Selective Catalysis Determined by the Volume of a Zeolite Cavity and the Reaction Mechanism for Propylene Production by the Conversion of Butene Using a Proton-Exchanged Zeolite

Yasuyoshi Iwase, Yasuharu Sakamoto, Akinobu Shiga, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, To-ru Koyama, Toshihide Baba\*  
*The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 5182-5196. (査読 有)

2) Effect of morphology and particle size of ZSM-5 on catalytic performance for ethylene conversion and heptane cracking

Krishna Reddy Jakkidi, Ken Motokura, To-ru Koyama, Akimitsu Miyaji, and Toshihide Baba\*  
*Journal of Catalysis*, **2012**, *289*, 53-61. (査読 有)

3) Selective production of ethylene and propylene via monomolecular cracking of pentene over proton-exchanged zeolites: pentene cracking mechanism determined by spatial volume of zeolite cavity

Akimitsu Miyaji, Yasuharu Sakamoto, Yasuyoshi Iwase, Tatsuaki Yashima, Ryutaro Koide, Ken Motokura, Toshihide Baba\*  
*Journal of Catalysis*, **302**, 101-114 (2013). (査読 有)

4) Proton exchange reaction between hydroxyl groups in the supercage and those in the sodalitecage of Y zeolite as studied by variable temperature <sup>1</sup>H MAS NMR

Naoki Asakawa, Ken Motokura, Tatsuaki Yashima, To-ru Koyama, Toshinori O-nuki, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba\*  
*The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 17734-17738 (2012). (査読 有)

5) Temperature effect on <sup>1</sup>H chemical shift of hydroxyl groups in zeolites and their catalytic activities as solid acids

Hajime Munakata, To-ru Koyama, Tatsuaki Yashima, Naoki Asakawa, Toshinori O-nuki, Ken Motokura, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba\*  
*The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 14551-14560 (2012). (査読 有)

[学会発表] (計5件)

(1) Shape-selective catalysis determined by the volume of a zeolite cavity for propylene production by the conversion of lower olefins using a H<sup>+</sup>-exchanged zeolite

Yasuyoshi Iwase, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, To-ru Koyama, Toshihide Baba  
ZMPC, Hiroshima, 2012年7月30日

(2) Crucial role of volume of zeolite cavity for selective production of propylene from lower olefins

Yasuyoshi Iwase, To-ru Koyama, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, Toshihide Baba  
ICC, Germany, 2012年7月4日

(3) エチレン、ブテンからの選択的プロピレン生成に果たすゼオライト細孔構造の役割とその生成機構

岩瀬安慶, 坂本康治, 志賀昭信, 小山 徹, 宮地輝光, 本倉 健, 馬場俊秀  
触媒討論会 B 2012年3月29日 東京

(4) Crucial role of volume of zeolite cavity for selective production of propylene from lower olefins

Yasuyoshi Iwase, To-ru Koyama, Hajime Munakata, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, Toshihide Baba  
IZA, Italy, 2011年9月11日

(5) Selective production propylene from olefins over zeolites

Yasuyoshi Iwase, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, To-ru Koyama, Toshihide Baba  
North American Meeting, Detroit, 2011年6月9日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:

出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

馬場 俊秀 (Baba Toshihide)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
教授  
研究者番号：50165057

(2) 研究分担者  
( )  
研究者番号：  
( )

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：