

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710109

研究課題名(和文) ナノ細孔中における液相吸着現象の解明およびそれを利用した擬高压有機合成反応の検証

研究課題名(英文) High Pressure Organic Syntheses in Nanopore Fields under Atmospheric Pressure

研究代表者

伊藤 努武 (Itoh, Tsutomu)

千葉大学・共用機器センター・特任助教

研究者番号：40586822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、ナノ細孔性炭素材料を用いて高压有機化学合成反応である、銅フタロシアニン合成反応およびtrans-1,2-シクロヘキサジオール合成反応が実験室レベル・常圧下で進行していることを実証した。本研究のナノ細孔中の高い吸着ポテンシャルを利用した液相中における擬高压有機化学合成反応は、外圧が常圧下でもナノ細孔中で進行するため、従来のように、高压有機化学合成反応のためにオートクレーブなどを用いて反応条件を高压・高温に設定する必要が無く、学術的のみならず産業的にも非常に価値が高い研究成果が得られたと考えている。

研究成果の概要(英文)：We developed an efficient ambient pressure synthesis method using quasi-high pressure effects of reactant molecules in carbon nanopores to induce high pressure organic synthesis reactions: Copper phthalocyanine and trans-1,2-cyclohexanediol. This quasi-high pressure organic syntheses in nanopores should be widely applicable to general liquid-phase high pressure organic synthesis reactions without using an autoclave reactor. This new synthesis route can also contribute to establish economical, ecological, and innovative industrial developments.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造化学 ナノ表面・界面 擬高压効果 分子吸着現象 エネルギー効率化 高压有機化学

1. 研究開始当初の背景

分子サイズに近いナノメートルオーダーの細孔(ナノ細孔)は、細孔壁からの分子間引力が相加効果によって劇的に上昇するため、気体分子をはじめとする様々な化学物質を吸着し易い性質を有することが良く知られている。そのようなナノ細孔を持つ、活性炭やゼオライト等の物質は吸着剤と呼ばれており、古くから分離剤や触媒担体として民生・産業用へと広く利用されてきた。

その一方で、吸着された分子はバルク相よりも密度が高い吸着相を形成し、バルク相では考えられない多くの特異的な性質を示すことが明らかとなっている。一般に、沸点近傍の温度で吸着された気体分子は、より密度が高い液体として吸着相を形成しているとされ、固体の比表面積を求めるために多く用いられている窒素吸着等温線の解析にもこの考え方が適用されている。さらに2010年には瓜田らがナノ細孔性炭素材料のナノ細孔中に常圧近傍の圧力で導入した固体分子の結晶構造が、2 GPa以上の超高压領域で安定化する結晶構造と同じである可能性を示唆している。ナノ細孔中で発現するこのような特異な現象は『擬高压効果』と呼ばれ、近年においてもこの現象に関わる研究が続けられている。

このような『擬高压効果』を利用して、気相中における化学反応に応用させた例もいくつか存在する。1989年金子らは、ナノ細孔中で一酸化窒素の二量化が98%という高い収率で進むことを発表し、それに続いた1991年の今井らの論文では、バルク相では2 MPa以上で進行する気相中の不均化反応がナノ細孔中では常圧以下で進行することを報告している。これらの反応を進行させるドライビング・フォースは、擬高压効果による圧縮で不安定化された気体状の反応物分子が二量化反応を経由して不均化反応を生じさせ、全圧を減少させ系全体の安定化を図るというものである。

研究代表者は、これまでナノ細孔性貴金属やナノ細孔性炭素材料に貴金属ナノ微粒子を担持させた試料を調整し、それらの気相中の触媒活性を検討してきた。しかし、貴金属に特殊な処理を施してナノ細孔を付与したり、貴金属ナノ粒子をナノ細孔性材料に担持させたりするコスト・プロセスの削減・簡素化を考慮し、前述の気体・固体状態での『擬高压効果』を利用して、液相中で進行する高压有機化学合成反応に応用ができるかどうか学術的な興味を抱き、本研究を立案した。

2. 研究の目的

1で紹介した、ナノ細孔中の『擬高压効果』による結晶構造の相変化や分子の二量化、高压反応の進行などの特異な現象の発現は固相中や気相中で実験的に確認されているものの、液相中においてはまだ実証されていない。そこで本研究では、この液相中で『擬高

压効果』を利用し、高压有機化学合成反応が実験室レベル・常圧下で進行することを実証することを最終目的とした。

3. 研究の方法

(1) ナノ細孔吸着剤の選定

有機分子サイズに近いナノ細孔を有するナノ細孔性炭素材料は、疎水性相互作用によって他のナノ細孔吸着剤よりも吸着有機分子の擬高压効果がさらに高くなり、無金属触媒合成が進行する可能性がある。また、ナノ細孔性炭素材料は表面官能基や賦活処理により、その性質やナノ細孔径の制御も可能となりつつあるため、将来的には目的となる有機分子の性質やサイズに適したナノ反応場を提供するナノ細孔性炭素材料を準備できるようになる見込みは非常に高い。

そこで本研究を開始するに当たって、まず使用するナノ細孔性炭素材料の選定を行った。その際、不純物が少なくナノ細孔の径・形状・次元性の違いから種々の有機分子に適用できるような材料を調査し、それらに対して77 Kにおける窒素吸着等温線測定や電子顕微鏡像観察などによるキャラクタリゼーションを行った。

(2) 擬高压有機化学合成反応

本研究で検証する高压有機化学合成反応については、下記では3-(1)で選定された吸着剤のキャラクタリゼーション結果から、疎水性相互作用を含めた細孔中における吸着ポテンシャルが最も深くなり擬高压効果が最大になる適切な反応を調査した。下記で十分な結果が得られたため、下記ではもう少し疎水性相互作用や吸着ポテンシャルが弱くなるような反応物分子を選定した。

銅フタロシアニン (CuPc) の合成反応

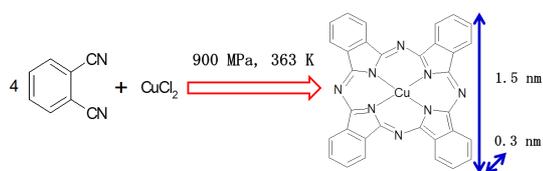


図1. CuPcの高压有機化学合成反応

図1のCuPc合成反応において金属触媒などを用いない場合、一般的に高压条件下で無ければ反応は進行しないと考えられている。この反応で、反応物分子のフタロニトリルが芳香族有機分子であり、生成物分子のCuPcが平面に近い大環状有機分子であるため、適切なナノ細孔性炭素材料としては、炭素骨格が平面状でなおかつナノ細孔のサイズがCuPcよりも大きいものが考えられる。この反応に対して、そのようなナノ細孔性炭素材料の存在下および非細孔性炭素材料の存在下で合成反応を進行させ、それぞれの収率の比較と検討を行った。

trans-1,2-シクロヘキサジオール (CHD) の合成反応

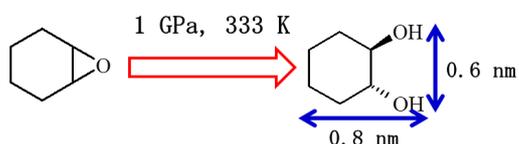


図2. CHD の高圧有機化学合成反応

図2の *trans*-1,2-シクロヘキサジオール合成反応において、金属触媒等を用いない場合は反応物分子の1,2-エポキシシクロヘキサンが1 GPaの高圧下でエポキシ開裂することによって進行する。この反応の場合、反応物分子および生成物分子が非常に小さいサイズであるため、一般的にはナノ細孔径が小さく次元性が低い炭素材料が適切であると考えられる。この反応においても種々のナノ細孔性炭素材料の存在下で合成反応を進行させ、それぞれの収率を比較・検討した。

(3) 反応生成物のキャラクタリゼーション

3-(2)の・の反応生成物単体および反応生成物と反応時に添加した炭素材料の混合物に対するキャラクタリゼーションはそれぞれ下記のように行った。

CuPc 合成反応

混合物から反応生成物を単離した後に質量分析スペクトル (MS) を測定し反応生成物の同定を行った。また、CuPc には複数の結晶多形が存在しているため、紫外可視近赤外吸光スペクトル (UV-Vis-NIR)・ラマンスペクトル (Raman)・X線回折 (XRD) を測定し、得られた反応生成物の結晶多形も検討した。最後に、ナノ細孔性炭素材料との混合物に対して透過型電子顕微鏡 (TEM) 像観察を行った。

CHD 合成反応

混合物から反応生成物を単離した後に、核磁気共鳴スペクトル (NMR)・MS・赤外吸収スペクトル (IR) によってキャラクタリゼーションを行った。また、ナノ細孔性炭素材料との混合物に対して TEM 像観察を行った。

4. 研究成果

(1) ナノ細孔性炭素材料の選定

77 K における窒素吸着等温線測定結果

図3に吸着剤として検討したナノ細孔性炭素材料の中で代表的な活性炭素 (AC, 3次元細孔)、活性炭素繊維 (ACF, 2次元細孔)、単層カーボンナノチューブ (SWCNT, 1次元細孔) および非細孔性炭素であるカーボンブラック (Carbon black) の77 Kにおける窒素吸着等温線測定結果を示す。

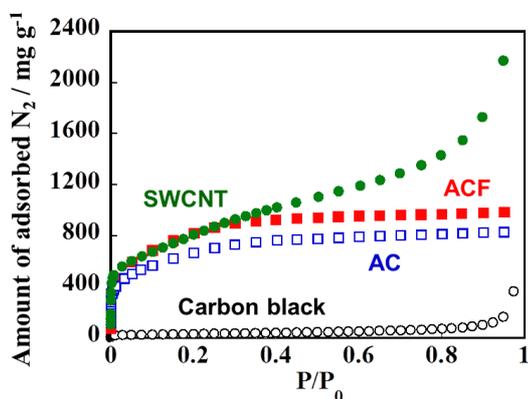


図3. 77 K における窒素吸着等温線

この吸着等温線の解析結果から、比表面積と平均細孔径を見積もると、それぞれ $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \cdot 1.3 \text{ nm}$ (AC)、 $2200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \cdot 1.1 \text{ nm}$ (ACF)、 $1900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \cdot 2.5 \text{ nm}$ (SWCNT) となった。

電子顕微鏡像観察

CuPc や CHD などの分子が直接観察できるような電子顕微鏡は TEM などに限られる。上記で使用したナノ細孔性炭素材料の中で内部構造の観察まで可能な物質は SWCNT のみである。図4に SWCNT の TEM 像を示す。

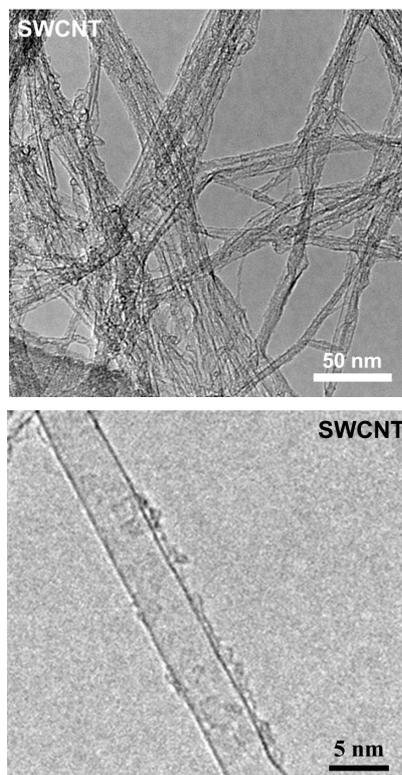


図4. SWCNT の TEM 像

図4より本研究で使用した SWCNT のナノ細孔径 (チューブ径) に広い分布があること、TEM によってチューブ内空間が観察可能であること、そして SWCNT に金属粒子などの不純物が全く見られず、化学純度が極めて高いことが示された。

選定されたナノ細孔性炭素材料

上記より、本研究で検討するナノ細孔性炭素材料として、細孔径が 1.1 nm の 2 次元細孔を有する ACF、および広い細孔径分布と 1 次元性の細孔を有し TEM で細孔内部構造の観察が可能な SWCNT を選定した。

(2) CuPc の合成反応

CuPc 合成反応の収率

図 5 にナノ細孔性炭素を加えた場合 (Nanoporous carbon) 非細孔性炭素を加えた場合 (Non-porous carbon) 炭素材料を加えなかった場合 (Bulk) の時間による CuPc 合成反応の収率の変化をまとめたグラフを示す。ナノ細孔性炭素を加えた場合、初期反応速度は遅くなるが、長時間経過した場合の収率は最も高くなるということが判明した。Nanoporous carbon の初期反応速度が遅く (近似曲線の傾きが小さく) なるのは、反応物であるフタロシアニン分子などがナノ細孔内に拡散する時間が必要になるためであると考えられる。ナノ細孔内に拡散されて CuPc 合成反応が開始されれば、擬高圧効果により反応速度は最も早くなる。

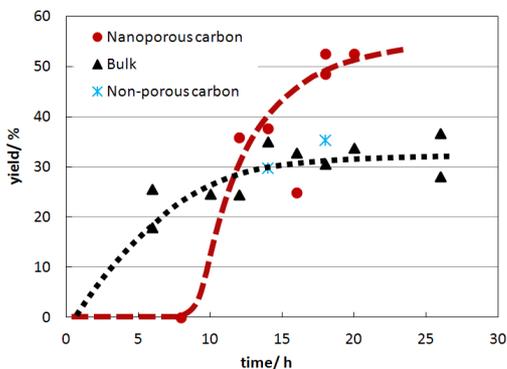


図 5. CuPc 合成反応の反応時間と収率の関係

得られた CuPc のキャラクタリゼーション

図 6 に ACF および SWCNT をナノ細孔性炭素材料として用いた場合の反応生成物の MS を示す。どちらの生成物も CuPc の分子量に相当する 576.09 の位置にピークが出現していることから、反応生成物が CuPc である可能性が高いことが分かった。

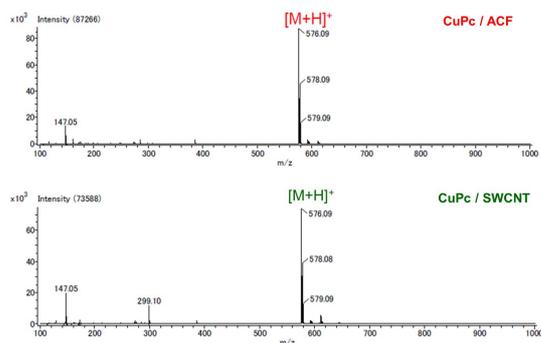


図 6. 反応生成物の MS

次に、図 7 に反応生成物の UV-Vis-NIR を示す。これらのスペクトルから反応生成物は CuPc 特有の青色を呈していることが分かる。また、3-(3)- で述べたように、CuPc には複数の結晶多形が存在しているが、図 7 のスペクトルから反応生成物は β 型であることが推察された。

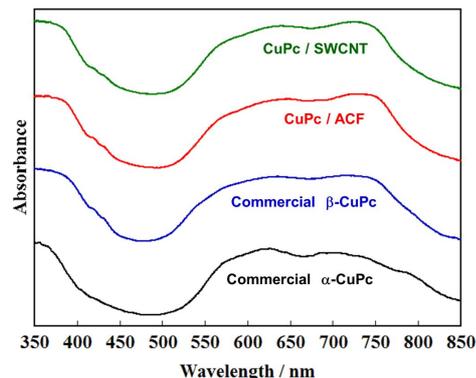


図 7. 反応生成物の UV-Vis-NIR

図 8 は反応生成物の Raman である。これらのスペクトルの破線枠内のピーク形状から反応生成物の結晶多形が β 型であることが判明した。また、XRD も同様の結果を示した。

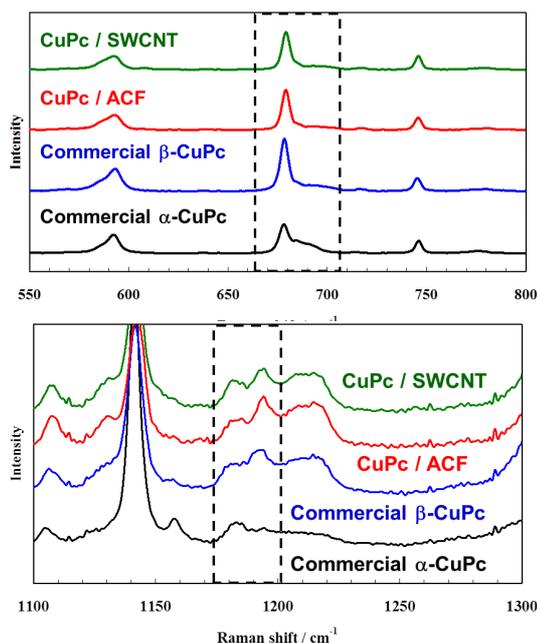


図 8. 反応生成物の Raman

最後に、図 9 にナノ細孔性炭素材料である SWCNT と反応生成物である β -CuPc の混合物の TEM 像を示す。図 4 と比較すると、SWCNT のチューブ内空間 (ナノ細孔中) に CuPc が存在していることが示唆された (図 9 上、赤矢印部分)。また、低倍率観察で β -CuPc の比較的大きな結晶が確認されたことから、チューブ内空間で合成された CuPc はチューブ外へ排出された後に、種結晶として β -CuPc の合成反応を促進している可能性が示唆された。

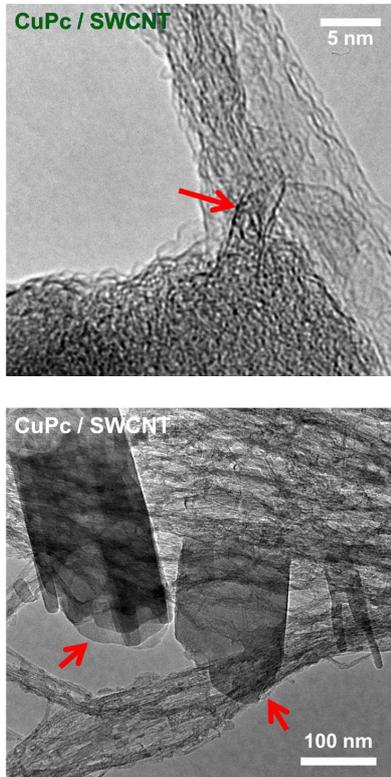


図 9. CuPc / SWCNT の TEM 像

(3) CHD の合成反応

CHD 合成反応の収率

ナノ細孔性炭素材料として ACF を用いた場合の収率は 40 % となり、SWCNT を用いた場合は 24 % となった。SWCNT を用いた場合の収率が ACF を用いた場合よりも低下した理由は、CHD の分子サイズ(図 2 参照)に対して SWCNT の平均細孔径 (2.5 nm) がかなり大きく、十分な吸着ポテンシャルおよび擬高圧効果が得られなかったためであると考えられる。

得られた CHD のキャラクタリゼーション

図 10 に反応生成物の NMR を示す。この NMR から得られた反応生成物が CHD であることが判明した。さらに、MS および IR の結果も反応生成物が CHD であることを示した。

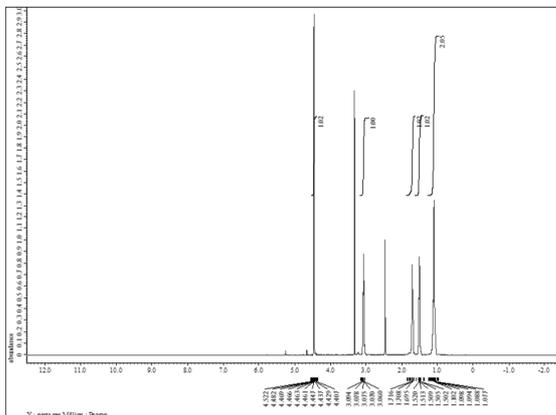


図 10. 反応生成物の NMR

図 11 にナノ細孔性炭素材料である SWCNT と反応生成物である CHD の混合物の TEM 像を示す。CHD 合成反応も 4-(2)- の CuPc 合成反応と同様に、図 4 と比較すると、SWCNT のチューブ内空間 (ナノ細孔中) に CHD が存在している可能性が示唆された。

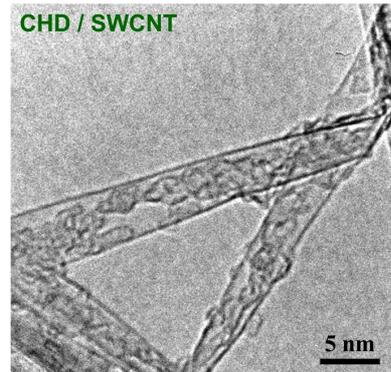


図 11. CHD / SWCNT の TEM 像

(4) 総括

まず、4-(2)の CuPc の擬高圧有機化学合成反応において、ACF あるいは SWCNT どちらのナノ細孔性炭素材料を使用した場合でも、目的の CuPc が多く得られることが示された。さらに反応生成物の CuPc は、β型の結晶多形であることも判明した。これは元々の CuPc 結晶の安定性がβ型 > α型であることと、各々の結晶多形の c 値 (2 分子間 Cu-Cu 距離、α型 : 2.39 nm、β型 : 1.96 nm) が強く影響していると考えられる。すなわち、非常に狭く分子サイズに近いナノ細孔空間内部では、分子はできるだけ密になるような結晶多形を取る傾向があることが強く示唆された。

次に、4-(3)の CHD の擬高圧有機化学合成反応においては、反応物の 1,2-エポキシシクロヘキサン分子および反応生成物の CHD 分子は、4-(2)の CuPc 合成反応と比較して、ナノ細孔性炭素材料とあまり大きな疎水性相互作用を示さないことが考えられたが、それでも目的の反応が進行するという結果が得られた。ただし、収率は CuPc 合成反応よりも低下し、さらにナノ細孔性炭素材料の細孔径の違いによって大きな収率の増減が見られたことから、擬高圧有機化学合成反応にとって、反応物分子および生成物分子のサイズとナノ細孔径の関係が非常に重要である可能性が高いことが示された。

以上の結果より、ナノ細孔性材料を用いた擬高圧有機化学合成反応が実験室レベル・常圧下で進行していることが実証された。この擬高圧有機化学反応は、外圧が常圧下でもナノ細孔性材料のナノ細孔中で進行するため、従来のように高圧有機化学合成反応のためにオートクレーブなどを用いて反応条件を高圧・高温に設定する必要が無く、学術的のみならず産業的にも非常に価値が高い研究成果が得られたと考えている。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, M. Martínez-Escandell, R. Futamura, T. Itoh, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso, Non-porous Reference Carbon for N₂ (77.4 K) and Ar (87.3 K) Adsorption, Carbon, 査読有、66 巻、2014、699-704

DOI:10.1016/j.carbon.2013.09.068

S. Furmaniak, A. P. Terzyk, K. Kaneko, P. A. Gauden, P. Kowlaczyk, T. Itoh, The First Atomistic Modelling-Aided Reproduction of Morphologically Defective Single Walled Carbon Nanohorns, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有、15 巻、2013、1232-1240

DOI: 10.1039/c2cp43371k

A. Silvestre-Albero, M. Gonçalves, T. Itoh, K. Kaneko, M. Endo, M. Thommes, F. Rodríguez-Reinoso, J. Silvestre-Albero, Well-Defined Mesoporosity on Lignocellulosic-Derived Activated Carbons, Carbon, 査読有、50 巻、2012、66-72

DOI: 10.1016/j.carbon.2011.08.007

〔学会発表〕(計 7 件)

富永 昌英、橋本 千尋、伊藤 努武、小原 一朗、山口 健太郎、東屋 功、N-ヘテロ環を有する四脚分子の球状集合体を經由した結晶化、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学東山キャンパス

T. Itoh, K. Fujisawa, S.-Y. Hong, Y.-C. Choi, K. Takeuchi, M. Endo, T. Fujimori, K. Kaneko, Single Wall Carbon Nanotubes Adsorption-Treated with Aromatic Hydrocarbons, IACIS2012、2012 年 5 月 17 日、仙台国際センター

T. Itoh, T. Fujimori, K. Fujisawa, K. Oshida, S.-Y. Hong, Y.-C. Choi, K. Takeuchi, M. Endo, K. Kaneko, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Pillared Single Wall Carbon Nanotube Bundles, Carbon2011、2011 年 7 月 28 日、上海理工大学

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：ナノ空間を利用した有機化合物の製造方法

発明者：金子 克美、阿部 梢、伊藤 努武

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2012-111022 号

出願年月日：2012 年 5 月 14 日

国内外の別：国内

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 努武 (ITOH, Tsutomu)

千葉大学・共用機器センター・特任助教

研究者番号：4 0 5 8 6 8 2 2