

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620189

研究課題名(和文)キラルな空間を有するゼオライトの創製

研究課題名(英文)Creation of novel chiral microporous crystals

研究代表者

横井 俊之 (YOKOI, TOSHIYUKI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00401125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：新規なキラルな細孔を有するゼオライトの創製が目的であった。「光学活性なアミン類」とゼオライトを構成するシリケート成分との相互作用を実現し、かつOSDA free合成を組み合わせることで、キラリティーを反映した*BEA型ゼオライトが合成できると考えた。様々なアミン系光学活性有機分子を用い、*BEA型ゼオライトを実施し、その構造解析を行った。完全にキラルなゼオライトの合成には至らなかったが、ポリモルフAとBの割合が変化した*BEA型ゼオライトの合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：The goal of this study is to create new chiral microporous crystals, i.e. chiral zeolites. I have tried to hydrothermally synthesize Beta Zeolite in the presence of chiral structure-directing agents. To achieve the goal, I have applied three strategies below. Strategy 1: Synthesis of Beta zeolite with chiral additives under OSDA-free-like conditions. Strategy 2: Synthesis of Beta zeolite by HF method in the presence of chiral ammonium salts. Strategy 3: Post-synthetic conversion of polymorphic pure-silica Beta zeolite into monomorphous ones in the presence of chiral amine molecules. Through this study, unfortunately, I did not succeed in perfectly preparing novel chiral zeolites. However, thus obtained findings is very useful for further research regarding chiral microporous crystals.

研究分野：触媒調製化学

キーワード：ゼオライト

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はキラルなアミノ酸誘導体型アニオン性界面活性剤 (*N*-miristoyl-L-alanine) の超分子構造とシリケート骨格の相互作用を駆使することにより、キラルなメソ細孔 (細孔径 2~3 nm) を有するメソポーラスシリカ (キラルメソポーラスシリカ: CMS) に関する研究を精力的に行ってきた (*Nature Mater.* 2003, *Nature* 2004, *Chem. Mater.* 2011)。キラルメソポーラスシリカは例えば、キラルな分子の片方の選択的合成やキラルな分子を分離するための分子サイズレベルの反応場としての応用が期待されている。申請者もこれまでに不斉自己触媒反応や不斉分離剤としての応用研究を実施してきた (*Adsorption* 2010)。しかしながら、不斉材料としての性能は十分ではない。C10 以下の不斉分子はメソ細孔よりも小さく、キラルな空間が活かされない為だと考えている。

一方、ミクロ細孔を有するゼオライト (細孔径 0.5~0.8 nm) において、キラルな有機配位子等を細孔内外に固定し応用した例はあるものの、シリケート骨格からなるキラルな空間を有するものは開発されていない。ゼオライトは、分子ふるい作用 (形状選択制) を有しており、また結晶性無機材料であるため構造安定性も高く、幅広く実用されている。キラルなミクロ空間を構築できれば、メソ空間よりもより高い性能が期待できる。

さらに、本手法が成功した場合、学術的には「不斉無機多孔質材料」という新たな物質群の創生につながるものである。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く、無機材料系では例が少ない。もし、ゼオライト系の材料 (主構成成分: Si、O、Al) にキラリティーを導入することが出来れば、不斉分野でのブレイクスルーとなる可能性がある。さらに、これまで石油化学分野での用途が中心であったゼオライト触媒の用途拡大にもつながる。

2. 研究の目的

ゼオライトの中でも*BEA型ゼオライトは、Polymorph A (44%) と B (56%) の混晶からなるユニークなゼオライトである。Polymorph B はアキラルな細孔であるのに対し、Polymorph A は純粋にキラルな細孔である。

今回、キラルメソポーラスシリカ: CMS の合成戦略を活かし、Polymorph A からのみなるキラルな*BEA 型ゼオライトの合成を目的とした。

3. 研究の方法

*BEA 型ゼオライトは、tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) を有機構造規定剤 (OSDA) として用い合成される。過去にも Polymorph A からのみなる*BEA 型ゼオライトの合成の研究例はある。その合成戦略は「光学活性なアミン類」を TEAOH と共存させて合成するものであるが、現時点で Polymorph A の存在割合は最高で 60%程度にとどまっている。

一方、2008 年に、これまで必須とされていた TEAOH を用いずに*BEA 型ゼオライトを合成する手法が報告された (OSDA free 合成)。

今回は、キラルメソポーラスシリカの合成戦略と OSDA free ゼオライトの合成戦略を組み合わせることで、キラルな Polymorph A からのみなる*BEA 型ゼオライトの合成検討を実施した。キラルメソポーラスシリカの合成のカギはキラルな界面活性剤分子と非晶質シリケート種の相互作用を維持したままメソ構造を構築することである。そこで、「光学活性なアミン類」とゼオライトを構成するシリケート成分との相互作用を実現し、かつ OSDA free 合成を組み合わせることで、キラリティーを反映した*BEA 型ゼオライトが合成できると考えた。具体的には、

●光学活性有機分子の探索: まず、既往の研究も含め、*BEA 型ゼオライトに適用可能な光学活性有機分子の探索、スクリーニングを行う。探索、スクリーニングの際、ポイントになるのは、1. 目的とする*BEA 型ゼオライトが OSDA free 条件で合成できること、2. シリケート種と相互作用できること、3. 水熱条件下において、光学活性有機分子が安定に存在している (立体構造を維持している) こと、4. *BEA 型ゼオライトの細孔径よりも極端に大きくないこと。

●OSDA free 合成条件の改良: 候補となる光学活性有機分子をいくつか絞った後、Polymorph A リッチな構造になるように合成条件の改良に取り組む。光学活性有機分子の量、導入するタイミングを検討する。現在行

われている*BEA型ゼオライトの「OSDA free」合成は pH12-13 の強アルカリ性条件下で、種結晶ならびに Al 種を含む非晶質シリケート種をゼオライトの原料に用いて行われている。カギはいかに光学活性有機分子とシリケート種の相互作用を維持したままゼオライト合成を実現することである。アルカリ量や種結晶の量、Al 源の量についても、改めて精査していく。また、よりマイルドな条件（弱アルカリ性、低い水熱処理温度、短い時間）で結晶化が可能かについても検討した。

4. 研究成果

【平成 26 年度の成果】

*BEA 型ゼオライトに適用可能な光学活性有機分子の探索、合成スクリーニングを行った。検討したアミン系光学活性有機分子は、(1S, 2S)-1,2-diphenylethylenediamine、Bis[(1R)-1-phenylethyl]amine、(1S)-1-phenylethylamine、(1S)-N-benzyl-1-phenylethylamine、(1S, 2S)-1,2-cyclohexanediamine であった。まず、これらの有機分子の溶解性を調べた結果、これらの中でも塩基性水溶液に可溶なものは (1S, 2S)-1,2-cyclohexanediamine だけであることが分かった。

(1S, 2S)-1,2-cyclohexanediamine を用いて *BEA 型ゼオライトの合成検討を実施した。また、アミン系光学活性有機分子に加え、アルコール系の有機分子も検討した。具体的には、1,2:5,6-O-Di-isopropylidene- α -D-glucofuranose、1,2:5,6-O-Di-isopropylidene- α -D-mannitol であった。これらの有機分子を additive とし、原料モル組成比を 1SiO₂: 0.1 Al(OH)₃: 0.6 NaOH: 25 H₂O: 0.1 Additive とした。なお、シリカ源にはコロイダルシリカを用いた。母ゲルを調製後、10 wt% の seed を添加した。その後、140°C で 4 日間、静置下で水熱処理を行い、結晶化を試みた。

生成物の XRD パターンより、用いた 3 種類の全ての Additive と *BEA 型ゼオライトが得られたことが分かった。しかしながら、7 度付近の回折ピークの形状より、Polymorph A のみからなる結晶ではなかった。更に、原料組成や結晶化条件を種々へ検討したが、XRD

から判断するに、Polymorph A のみからなる *BEA 型ゼオライトの合成には至らなかった。

【平成 27 年度の成果】

平成 26 年度に引き続き、光学活性有機分子の存在下、OSDA free 条件での *BEA 型ゼオライトの合成を実施した。

・不斉アンモニウム塩を用いたフッ化物法によるピュアシリカ*BEA ゼオライトの合成

まず、通常の強アルカリ条件下での結晶化ではなく、中性付近でゼオライトを結晶化させるフッ化物法による Al を含まないピュアシリカでの *BEA ゼオライトの合成検討を実施した。ここでは (S)-trimethyl-(1-phenyl-ethyl)-ammonium cation, ((S)-[PhCH(CH₃)N(CH₃)₃](+)) のような光学活性第四級アンモニウム塩を用いた。

原料モル組成比を 1SiO₂: 0.5 amine: 0.5 HF: 7 H₂O とした。なお、シリカ源には Tetraethyl orthosilicate (TEOS) を用いた。母ゲルを調製後、140°C で 7 日間、回転下で水熱処理を行い、結晶化を試みた。アンモニウム塩の種類や合成条件など種々合成条件を検討したが、非晶質シリカが得られたのみであった。

・Si-Beta の不斉アンモニウム塩水溶液中でのポスト水熱処理

次に、常法によりピュアシリカの *BEA 型ゼオライト (Si-Beta) をあらかじめ合成しておき、不斉アンモニウム塩水溶液中でポスト水熱処理することにより、混晶から単晶への構造変換を試みた。

不斉アンモニウム塩として、(S)-trimethyl-(1-phenyl-ethyl)-ammonium cation を用いた。この第 4 級アンモニウム水溶液中に Si-Beta を加えて、120°C で水熱処理を行うことで、ポリモルフ間の相互変換が起こらないか検討した。対照実験として、アンモニウムの入っていない純水中で同様の処理を行った。XRD より、本来期待していた不斉炭素を含むアンモニウム水溶液中での構造変化は起こらなかった。興味深いことに、対照実験として純水中で行ったポスト処理により、7 度付近の回折ピークが二つに割れる様子が観測された。全体のピーク強度が低下しているため、結晶性の低下が示唆されるが、

ポリモルフ A と B の割合が変化した可能性が考えられる。なお、焼成後もこの構造は保たれていた。純水中での単純なポスト水熱処理法によって構造変換が起こる可能性を示す結果が得られた。現在、この現象の再現性の確認を行うと共に、不斉アンモニウムとの組み合わせの最適化をはかり、劇的な構造変換を目指している。

以上、当初の研究計で期待していた成果は得られなかったが、キラルなゼオライト合成への道筋を得ることが出来たと考えている。

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 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

1. 横井俊之、招待講演、「無機物へのキラル転写キラルな細孔をもつ多孔質シリカの合成と応用」、第4回 CSJ 化学フェスタ、キラル化学が左右する！—分子・材料・デバイスの最先端—、タワーホール船堀、東京、平成26年10月16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

<http://www.res.titech.ac.jp/~shokubai/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横井 俊之 (YOKOI Toshiyuki)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00401125

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：