

ゼオライトの形状選択性 — 多環芳香族炭化水素のアルキル化を例として —

(岐阜大工) ○杉 義 弘*

1. 緒 言

有機化合物の対象的な位置に置換基を導入する際、分子自体が持つ固有の反応特性に基づき反応位置を制御することは困難であることが多い。例えば、 AlCl_3 の様なルイス酸触媒を使用する芳香族化合物のFriedel-Craftsアルキル化においては、反応生成物は、基質の各位置における電子密度の差に基づく速度論的支配、または生成物の熱力学的安定性による熱力学的支配により決定される。このために、対称性の高い生成物を選択的に合成するには、反応位置を何らかの方法で規制することが必要である。その最も有力な方法としてゼオライトの結晶内細孔微小空間を反応場として利用することが挙げられる。

ゼオライトは、芳香環の直径に近い細孔を有することから、細孔内の立体的な制限に基づき発現する異性体間の反応性の差を利用して生成物の選択性を変化させることが可能である。この様に、立体規制に基づき、異性体間に特異的な反応性・選択性が生じる触媒作用を形状選択的反応と称する。形状選択性は、基質と反応場であるゼオライト細孔の立体的関係により決定されるために、特定の異性体を合成するには、基質とゼオライト細孔の適応が最も重要である。

我々は、多環芳香族炭化水素であるビフェニル(BP)及びナフタレン(NP)のアルキル化におけるゼオライト細孔及び基質の嵩高さが形状選択性に与える影響を検討し、ゼオライトの空間内における触媒作用を支配する因子の解明を試みてきた。今回は、BPのアルキル化における細孔構造と形状選択性の関係を中心に紹介したい。

2. 実 験

本研究に用いたゼオライトは、市販のモルデナイト(MOR)、Y-ゼオライト(FAU)及びZSM-5(MFI)以外のゼオライトSSZ-24(AFI)、SSZ-42(IFR)、SSZ-55 (ATS)、CIT-5 (CFI)、UTD-1(UON)、SSZ-53 (SFH)、 β -ゼオライト(BEA)及びCIT-1 (CON)は、文献記載の方法により調整した。なお、括弧内はIZAの定義によるFTCを示す。反応は、一定圧のアルケン(プロピレン0.8MPa、1-ブテン、2-メチルプロペン、0.6MPa)の存在下、液相無溶媒で行った。生成物の分析及び同定はGC及びGC-MSで行った。反応に使用した触媒内に包接される生成物の分析は、反応に使用したゼオライトをフッ化水素酸で分解し、トルエンで抽出した後、上記カラムで分析した。生成物の選択率は、アルキルビフェニル(ABP)及びジアアルキルビフェニル(DABP)中異性体の割合で示した。

3. 結果と考察

3.1. モルデナイトによるビフェニルのイソプロピル化

BPのイソプロピル化反応の転化率とイソプロピルビフェニル異性体(3-及び4-IPBP)及びジイソプロピルビフェニル異性体(4,4'-及び3,4'-DIPB)の収率の関係を示した(反応温度:250°C)。4-IPBPの収率は、反応率と共に増加し、40-50%で最大に達した。しかし、反応率をさらに上げると収率が減少した。一方、3-IPBPは反応率とともに単調に増加した。4-IPBP選択率は、反応後期に低下したが、4,4'-DIPB選択率は反応率に係わらずほぼ一定であった。これらの結果は、4,4'-DIPBが4-IPBPを経由して生成すること、3-IPBPがDIPB異性体の生成に関係しないこと、及び反応場がゼオライト細孔内であることを示している。

BPからIPBP異性体を生成する第1段階では、4-IPBP選択率が約70%、IPBP異性体からDIPB異性体を生成する第2段階では、4,4'-DIPB選択率が85%以上である。これらの異性体の選択的生成は、MOR細孔の形状選択性によるものである。即ち、BPからIPBPへの第一段階では、細孔内の遷移状態規制が働き、4-IPBPが選択的に生成する。次にIPBPからDIPBへの第二段階においては、遷移状態規制の上、4-IPBPが反応物規制により優先的に反応するので、第1段階より選択率が高くなると考えられる。

3.2. 形状選択性に与えるゼオライト構造の影響。

ゼオライト内の反応場の大きさは細孔の内部構造に依存すると考えられる。そこで、ゼオライトの種類と形状選択性の関係を検討した。図2に代表的なゼオライト触媒によるBPのイソプロピル化における4,4'-DIPB

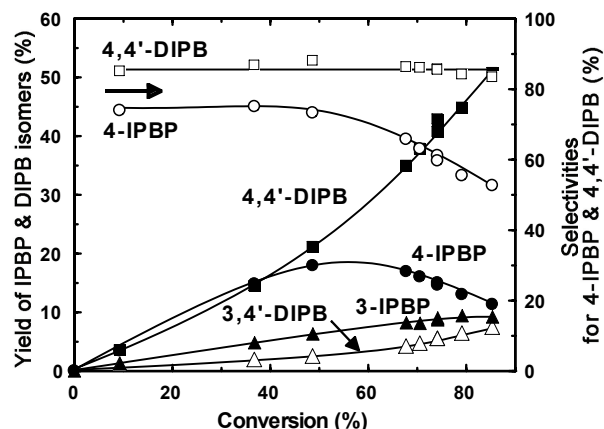


Fig. 1. Effects of conversion on isopropylation of BP. Reaction conditions: BP, 200mmol; MOR(202), 1g; temperature, 250°C; propene pressure, 0.8MPa; period, 0.25-12h.

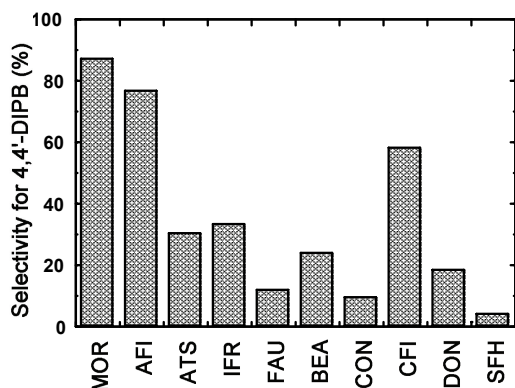


Fig. 2. Effects of type of zeolites on the selectivity for 4,4'-DIPB in the isopropylation of BP. Reaction conditions: BP/zeolite, 200(mmol/mg-zeolite); temperature, 250°C; propene pressure, 0.8MPa; period, 4h.

選択率を示した。一次元12員環ゼオライトを触媒とした際、細孔構造により4,4'-DIPB選択性に大きな差がある。即ち、Straight細孔を持つMOR及びAFIでは、4,4'-DIPB選択率が70-85%に達し、これらの細孔が形状選択性を示すことがわかった。一方、ケージ型細孔を持つIFR及びATSは、選択性は30%程度であり、形状選択性は低いことがわかった。このことは、IFR及びATSの細孔による立体規制がMOR及びAFIに比べて著しく緩いことを示している。一方、三次元12員環細孔を有するFAU, BEA及びCONでは、4,4'-DIPB選択率がいずれのゼオライトでも30%以下であった。さらに、一次元14員環ゼオライトであるCFI, DON及びSFHでは、CFIが60%程度の4,4'-DIPB選択率を与え、形状選択性が認められたが、DON及びSFHでは、20%以下であった。4,4'-DIPB選択率が低いゼオライトは、立体的に嵩高い2, *x*-DIPB (2,2'-, 2,3'-及び2,4'-DIPB)または熱力学的に安定な3, *x*-DIPB (3,4'-, 3,3'-及び3,5-DIPB)を主として生成した。これらのゼオライト細孔内では、基質との間の立体規制が働かず、反応が、速度論的支配(特に低温において)または熱力学的支配(特に高温において)に支配されると考えられる。

3.3. 形状選択性に与えるゼオライト構造及びアルキル化剤の影響

ゼオライトの構造と共に、アルキル化剤の嵩高さが形状選択性に影響が及ぼすと考えられる。図3に、一次元12員環ゼオライトであるMOR, AFI, ATS及びIFRを触媒とするBPのアルキル化におけるジアルキルビフェニル(DABP)選択率を示した。4,4'-DABP選択率はゼオライトにより変化した。Straight細孔を有するMOR及びAFIは、イソプロピル化において、選択的に4,4'-DIPBを生成した。一方、ケージ細孔を有するATS及びIFRは、2, *x*-及び3, *x*-DIPBが主生成物であり、4,4'-DIPB選択率は低かった。一方、*sec*-ブチル化では、いずれのゼオライトでも、4,4'-ジ-*sec*-ブチルビフェニル(4,4'-DSBB)の選択率が対応するイソプロピル化に比べて向上した。*sec*-ブチル基とイソプロピル基は分子レベルではほぼ同等の分子直径を有するが、細孔内での立体的相互作用に差があり、*sec*-ブチル基の立体規制が効果的に働くことを示している。しかし、ATS及びIFRでは、2, *x*-及び3, *x*-DSBBの生成が多く、細孔内での*sec*-ブチル基の立体規制が十分でないと思われる。さらに、*tert*-ブチル化においては、いずれのゼオライトでも高い4,4'-ジ-*tert*-ブチルビフェニル(4,4'-DTBB)の選択率が得られた。これは、*tert*-ブチル基による立体規制がATS, IFR等の細孔においても効果的に働くことを示している。なお、IFRの4,4'-DTBB選択率がATSに比べて低い傾向がある。これは、12員環ゼオライトの中でIFRのケージ細孔が最も大きいことと関係すると考えられる。

図3に示した様に、細孔内の4,4'-DABP選択率は、液層生成物のものとほぼ同等であった。このことは、反応場がゼオライト細孔内であることがわかる。

以上の結果は、ゼオライトの形状選択性が、細孔内における立体規制に基づくものであり、ゼオライトの細孔構造及びアルキル化剤を最適化することにより高い形状選択性が発現すると考えられる。

* 杉義弘, Fax: 058-293-2653, E-mail: ysugi@gifu-u.ac.jp
○すぎよしひろ

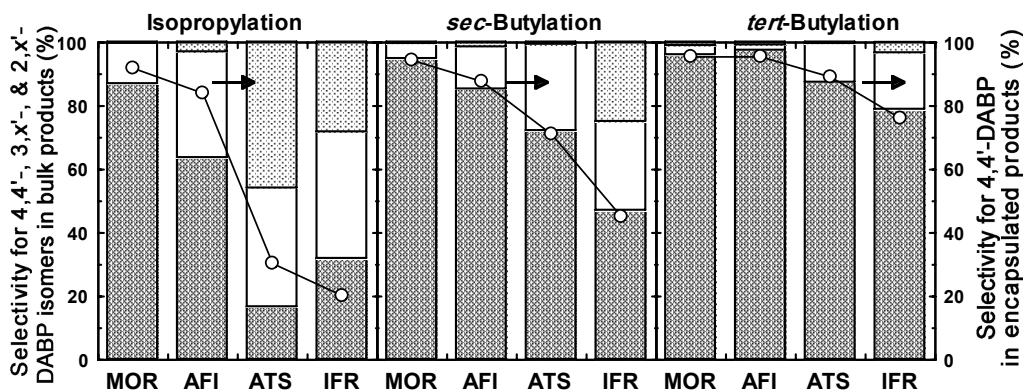


Fig. 3. Effects of type of zeolites on the alkylation of BP. Reaction conditions: BP/zeolite, 200 (mmol/mg-zeolite); temperature, 250°C; alkene pressure, 0.8MPa (propene), 0.6MPa (for 1-butene and 2-methylpropene); period, 4h.

分子プログラミングによるソフトナノマテリアル

の設計と機能

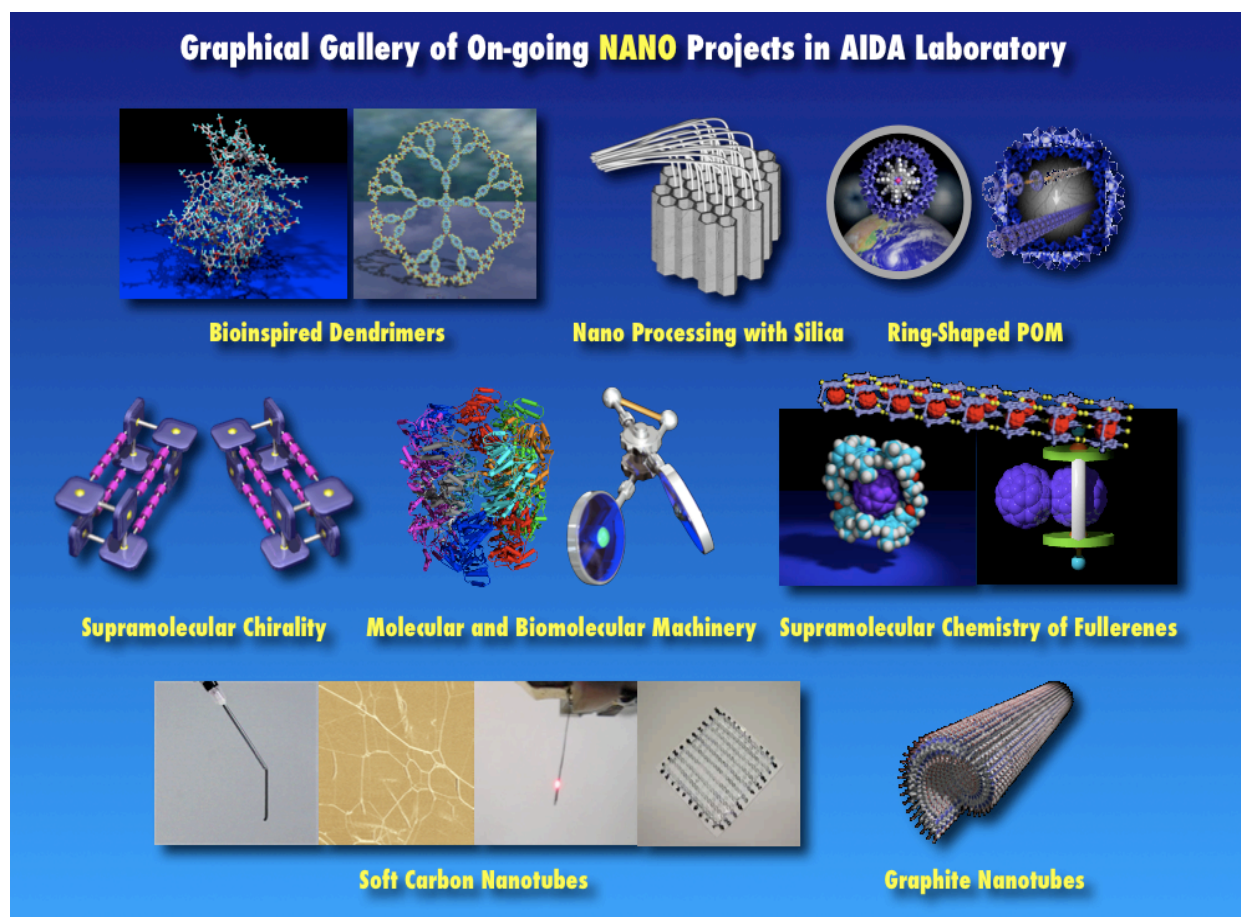
(東大院工) 相田卓三

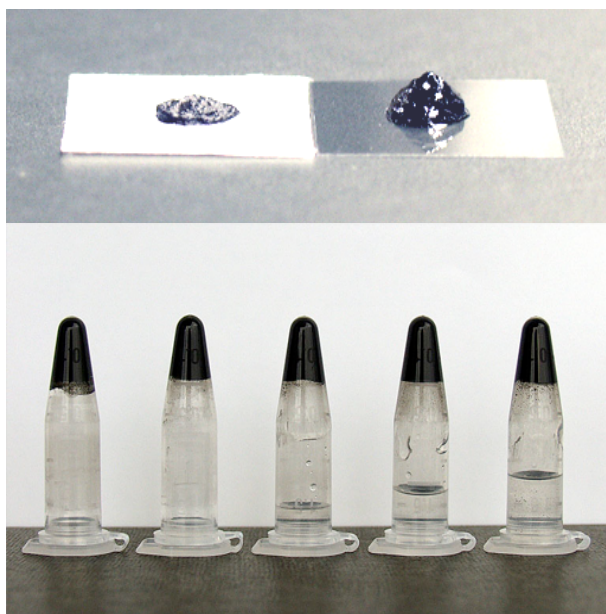
分子レベルの情報をナノメートルスケールのオブジェクトに集積させ、さらにリアルワールドにおける機能発現につながる研究は、新材料の創成において重要な意味を持つ。我々の研究室では、このような考えから、合成化学を駆使し、様々な機能性ナノ構造体のデザインを手がけてきた（グラフィカルギャラリー参照）。

(1) 共有結合でできてはいるが動的なデンドリマー、(2) 堅い無機の多孔体をフラスコとして用いる押し出し重合による高強度高分子ナノファイバーの合成および内部空間でのパイ系モノマーの重合による一次元導電性ポリマーの合成、(3) ポリオキシメタレートホスト/ゲスト化学と無機/有機疑似ポリロタキサン合成、(4) キラル記憶分子の設計とキラル超分子ボックスを用いる炭化水素の形状センシング、(5) 刺激に応答する生体分子機械、半人工分子機械、合成分子機械、(6) 環状ポルフィリンホストを用いるフラレーンの超分子化学、(7) カーボンナノチューブ/イオン液体からなる導電性ソフトマテリアル、(8) 自己組織化グラファイトナノチューブなどが例である。本講演では、

これらの中からいくつかの例を抜粋し、紹介させていただきたい。以下では、項目(7)、(8)に関する展開を詳述する。

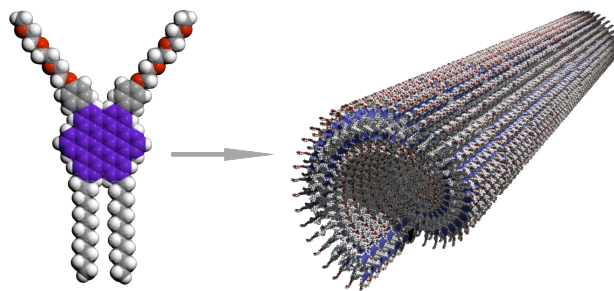
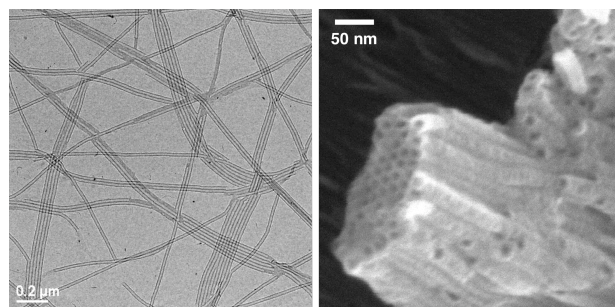
我々は、偶然にもカーボンナノチューブが懸濁したイオン液体を超音波洗浄機中で超音波にさらすとゲル化することを見だし、ソフトナノカーボン材料への新展開を予知した。その後再現することのなかったゲル化現象が、ほぼ半年以上の探索の結果、懸濁液を乳鉢中でこするというローテク（強力な超音波を用いると容易にゲル化することが後で判明）で再現することを確認し、本格的な研究を開始した。その結果、イオン液体がパイ/カチオンパイ相互作用でナノチューブ表面に強く吸着する、力をかけると吸着イオン液体が潤滑作用を示し、ナノチューブの束がほぐれて分散する、分散ナノチューブ同士が「近接チューブ間でのイオン液体分子の二次的構造化」のため物理的に弱く結びつけられていることなどを明らかにした。これらがゲル（バッキーゲル）としての特性発現に結びついている。重合可能なイオン液体から得られたポリマー/ナノチューブ複合材料（バッキープラスチック）は、分散ナノチューブの自発的なネットワーク構造によって、





わずか数%のナノチューブ含量においてもヤング率の著しい増大 (120 倍) や高い導電性 (2 S cm^{-1}) を示し、理論予測からほど遠かったポリマー/ナノチューブ複合材料の世界に大きな希望を与えた。バッキーゲルのさらなる展開として、世界に先駆けて開発した「空中作動する完全プラスチックアクチュエータ」や、我々が関連した「伸縮性電子デバイスの開拓」といったごく最近の例を含め、わずか数年の間に数多くの応用研究が国の内外から報告されている。

我々は、この研究を通じて「独自の導電性ナノチューブ」をデザインできないかと考え、ヘキサベンゾコロネン (HBC、分子グラフェン) に着目した。この分子は Müllen (Max Planck) らによって研究されつくされている感があったが、「両親媒性」という独自のデザインに期待をかけた。数種類の誘導体を設計し自己組織化を検討したところ、幸運にも 4 番目の分子がヒットし、世界初の導電性自己組織化ナノチューブ (外径 20 nm、二分子膜でできた壁の厚さ 3 nm) を獲得するに至った。また、Spring-8 の協力を得て最近完全な構造解析に成功し、HBC がグラファイトに匹敵する面間隔でスタックしている、スタックがらせん状にねじれている、HBC と親水性のトリエチレングリコール鎖を連結しているベンゼン環がそのねじれに重要な役割を果たしていることなどを突き止めた。トリエチレングリコール鎖は、チューブの溶解性に貢献している (長いチューブに成長するためには必須) もの、チューブ状の集積には必須ではなく、むしろ反対側の長鎖アルキル基 (二分子膜構造を支持) が重要であることも明らかにした。トリエチレングリコール鎖が機能性ユニットのアンカーとして自由に使えるという恩恵によって、一方巻きらせんからなるナノチューブとその類縁体であるナノコイルの選択合成 (ナノソレノイドへの期待)、グアニジンファミリーを表面に有する水完全分散ナノチューブの合成、アジドを表面に有するナノチューブの合成と Click Chemistry を用いた二段階表面修飾による内/外表面の性質が互いに異なる Janus ナノチューブの合成、オレフィンメタセシス、チオールの酸化二量化/還元、クマリンの可逆的光二量化を用いた表面重合による自己組織化ナノチューブ



の安定化とパターニングなどは代表的な展開研究である。また、電子受容体であるトリニトロフルオレノン (TNF) を連結させた HBC から、両者の分子内/間電荷移動錯体形成を回避して作製したナノチューブは、電子供与性グラファイト層が TNF の電子受容性分子層でラミネートされたコアシェル構造を有しており、この二次元ヘテロ接合により光導電性を示す。これは有機太陽電池の開発にむけての究極のデザインである。事実、TNF にかわりフラーレンを用いた炭素リッチ HBC ナノチューブが、光照射に応答して Ambipolar FET 特性 (電子移動とホール移動を同時に起こす) や光起電力を示すという著しい成果を得るに至っている。さらに、我々はごく最近両親媒性を利用した「光電子機能性液晶」を報告した。これは、キャスト法で作製できる現実的なバルク材料の中で電子受容/供与体の二次元ヘテロ接合を実現するための論理的提案であり、グラファイトナノチューブの研究とともに関連分野への波及効果が期待される。

- [1] Fukushima et al., *Science* **2003**, 300, 2072. [2] Fukushima et al., *Small* **2006**, 2, 554. [3] Fukushima et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 2410. [4] Sekitani et al., *Science* **2008**, 321, 1468. [5] Fukushima et al. *Chem. Eur. J. (Concepts)* **2007**, 13, 5048. [6] Müllen et al., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 718. [7] Hill et al., *Science* **2004**, 304, 1481. [8] Jin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10020. [9] Motoyanagi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4220. [10] Motoyanagi et al., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.* **2006**, 44, 5120. [11] Jin et al., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* **2005**, 102, 10801. [12] Yamamoto et al., *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1297. [13] Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 719. [14] Yamamoto et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14337. [15] Yamamoto et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1672. [16] Yamamoto et al., *Science* **2006**, 314, 1761. [17] Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9276. [18] Mynar et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1530. [19] Jin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9434. [20] Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8886. [21] Sakurai et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, in press.