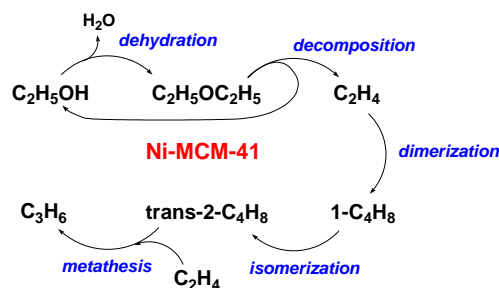


ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	3. 触媒反応
中項目	3-3. 有機合成反応
小項目	3-3-2. 環境

概要（200字以内）

バイオエタノールを低級オレフィンに選択的に変換できれば、バイオマスを出発物質とするポリオレフィン製造技術を確立できる。これは、現在盛んになりつつあるバイオエタノールの燃料代替利用に比べて、炭酸ガスを長期間固定できる点で大きなメリットがある。我々は、シリカメゾ多孔体がエタノールの選択的脱水反応に、ニッケルイオン担持シリカメゾ多孔体がエタノールの低級オレフィン化に高活性を示すことを見出している。



現状と最前線

我々は、ニッケル担持シリカメゾ多孔体 (Ni-M41) を触媒に用いるとエテンを効率的にブテンやプロペンに変換できることを数年前偶然見つけていた。さらにその数年前には母体のシリカメゾ多孔体 (M41) が高効率固体酸として機能することも見つけていた。

現在、バイオエタノール燃料を利用して地球大気への CO₂ 排出量を低減しようという気運があるが、我々は植物経由で作ったエタノールをすぐに燃やしてしまうのはもったいない、例えばプラスチック等に変換し長期間固定するのが CO₂ 放出量抑制に最も効率的ではないかと考えた。エタノール→エテンの脱水反応は固体酸触媒で進むことが知られているので、我々の発見をエタノールに応用すれば、エタノール→低級オレフィンを選択的に実行できるのではないかと着想した。実際に検討したところ反応が非常にうまく進行した。

その後の研究で M41 の固体酸性は極めて均一性が高いこと、酸としての強さが中程度で炭素-炭素結合を開裂させるほどではないことが明らかとなった。これは、特定の反応を高効率で行うのに最適な特性である。また、遊離カーボンの蓄積等が起こりにくく触媒寿命が長いことにもつながる。これまでの研究で、エタノールからの低級オレフィン収率 99%超、接触反応の空間速度 20,000h⁻¹ 以上を達成できること、共存水の影響はほとんど無視できること、本法をエタノール以外のアルコールにも適用可能であることを見出している。

今後、高圧系での実験、添加物の効果、寿命や触媒成型の問題等の解決が必要である。この

研究の究極の目標はバイオマスコンビナートの具現化である。現在の石油化学コンビナートをバイオマス出発に置き換え、人類が生産できる物質で人類自身の生活を支えることになれば、地球環境への負荷を大きく低下させることが出来ると期待している。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

バイオエタノール出発の低級オレフィン製造技術の確立。

バイオエタノールを効率的に生産するシステムの確立。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

セルロース等の木質系有機化合物を有効に活用できる触媒技術の開発

植物系高分子化合物のデグラデーション中間体であるグルコース等を有効利用する触媒プロセスの開発

キーワード

バイオエタノール、シリカメゾ多孔体、ナノ空間、二酸化炭素、地球温暖化

(執筆: 岩本 正和)

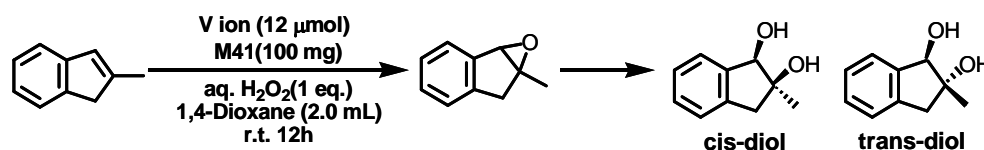
ディビジョン番号	
ディビジョン名	触媒化学

大項目	不均一系触媒
中項目	ナノ多孔体
小項目	有機合成

概要（200字以内）

シリカメゾ多孔体M41の細孔が固体酸として機能することを利用して種々の有機合成反応系を開拓した。M41の酸性はそれほど強くないが、均一性が極めて高いため、種々の有機合成反応が高選択的に進行する特徴がある。

例えば、M41上でのフリーデルクラフツアシル化反応ではカルボン酸を基質として反応が進行した。また、炭素—炭素二重結合のエポキシ化—水和反応においては均一系触媒と異なりシス体が高選択的に生成する反応系も見つかった。



現状と最前線

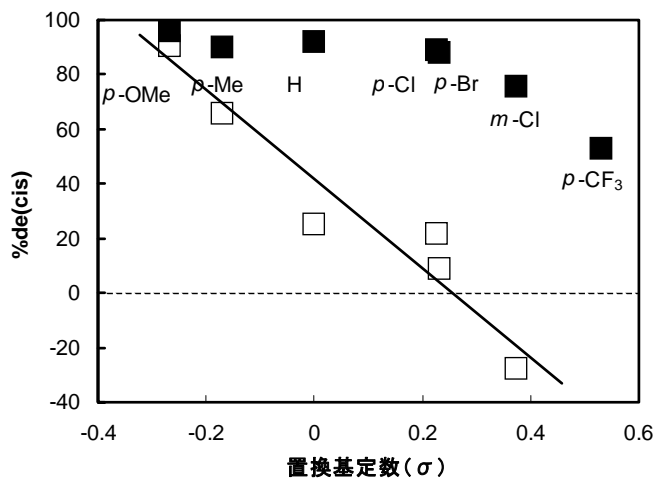
M41を用いるとこれまで困難とされていた多数の酸触媒反応が進行する。従来型の酸反応では多量の廃酸、副生物を生じるので、本反応系の実用化は地球環境改善に大きな寄与をなすものと考えている。以下にいくつかの例を示す。

フリーデルクラフツアシル化（以下アシル化）反応は塩化アルミニウムを用いて工業化されている。M41を触媒としてメシチレン中 180–210°Cでカルボン酸無水物を用いてアニソールの反応を行ったところ、アシル化生成物の収率が酸無水物基準でほぼ 200%に達した。これは酸無水物から二つの活性アシルカチオンが生じていることを示唆している。そこでカルボン酸をアシル化剤としたところ、ヘキサン酸等の各種カルボン酸が目的生成物を高収率で与えた。カルボン酸によるアシル化反応には固体超強酸触媒系が必要とされていたので、M41はこれらに匹敵する高い酸触媒活性を示すことが明らかである。

均一系錯体触媒の場合は活性点の周りの構造を 360 度制御して初めて選択的な触媒となりうる。それに対し、固体表面の反応では基質の攻撃方向は 180 度程度に限定される。また、表面（あるいは触媒活性点）との相互作用がうまく働けば、均一系では存在が困難な中間体が安定化されることがあるかもしれない。この概念に基づいて M41 存在下で V_2O_5 /aq. H_2O_2 によりスチレン誘導体の酸化的水和を行ったところ、エポキシド中間体が M41 上で逐次的に水和され、cis ジオール

が選択的に得られる事を見出した(右図)。炭素-炭素二重結合を選択的に cis ジヒドロキシル化するのは一般に困難であるので、極めて特徴的な酸特性が発現していることが明かである。

以上、通常の酸触媒反応系では不安定なカチオン性中間体が M41 内部で安定化され、これまでとは異なる反応性、生成物分布を示すことが明かとなった。



フェニルシクロヘキセンのジヒドロキシル化における置換基定数の効果。触媒：M41 (■)、H₂SO₄ (□)。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

塩化アルミニウム、濃硫酸を用いない酸触媒プロセスの実現。

金属イオン担持メゾ多孔体触媒による高選択的有機合成。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

これまで困難とされていた立体選択性の実現。

地球環境問題の解決に資する収率100%の有機合成の実現。

キーワード

シリカメゾ多孔体、ナノ空間、固体酸、有機合成

(執筆： 岩本 正和)