

規則性無機ナノ空間が創り出す新しい触媒能

東京工業大学 資源化学研究所
岩本 正和

1. 規則性ナノ空間物質とは

1990年代初頭シリカ系ナノ空間物質の合成が報告された。代表的な規則性ナノ空間物質であるMCM-41（以下M41）の電子顕微鏡写真を図1に示す。規則性ナノ空間物質/構造物質は有機化合物の棒状あるいは球状ミセルを鋳型として合成され、既存のゼオライトや不規則性空間物質では成し得なかった種々の新機能を達成できるものと期待されている¹⁾。

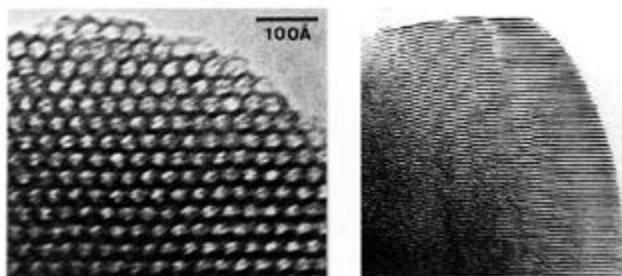


図1 シリカナノ多孔体MCM-41の透過電子顕微鏡写真(左の倍率は右の約5倍)。この規則性ナノ細孔が新機能をもたらす。

表1に規則性ナノ空間物質に関してどのような分野の研究の進展が期待されるかをまとめている。これらの分野に関してこれまでに多くの研究が行われ、種々の規則性ナノ空間物質の合成、新調製法の開発、新細孔構造の開拓、構成成分の多様化、機能材料としての応用等が精力的に研究されている。しかし、第4項目のナノ空間の利用に限って話をすると、現時点での研究は大表面積あるいは規則的多孔性を単純に利用している研究が多く、例えばシリカM41の場合、高級なシリカゲルの範疇を出ない用途が大部分であるように感じている。本稿では、規則性ナノ空間の特徴を活かすためにどのような方策で研究を進めればいいのか、この新物質群は固体触媒化学にどのような新しさをもたらしているかを示し、この物質群が化学/化学工業に新風を吹き込んでいることを紹介したい²⁾。

表1 規則性ナノ空間物質の研究分野

-
1. 空間構造の制御
 - 細孔径、細孔方向、細孔密度（壁厚と細孔径の関係）
 - 空孔の接続（1次元，2次元，3次元，サイドチャネル）
 - 空孔の構造（均一細孔、スーパーケージ、サイドポケット、ヘリカル、不斉）
 2. 壁の成分および構造の制御
 - 酸化物系（シリカ，シリカ以外），非酸化物系，有機無機複合系，有機系
 - 結晶性，構造，異方性
 - 電気伝導性，光機能，磁気機能
 3. 集合体の形状の制御
 - 粒子形状，アスペクト比，充填密度，二次細孔
 - 薄膜化，ファイバー化，螺旋
 4. 細孔内あるいは周辺部での新機能の構築
 - ナノ空間構造に起因する機能の発見・開拓と応用
 - 金属イオンや官能基等の機能成分の担持，複合機能
 - 外部刺激応答機能の付与
-

2. 規則性ナノ空間物質は何が新しいのか

この多孔体群は、(i) 1000 m²/g を超える大表面積（シリカの場合）、(ii) 均一な規則性細孔、(iii) 細孔径を2-10 nm の範囲で制御可能、という特徴を持っている。これらの特徴をそのまま利用し、大表面積担体あるいは大分子の反応場として用いることはもちろん可能であるが、さらに進んで以下の三つの特性を本物質群に特有なものとして導きだすことが出来る。

(1) 一般に壁の厚さは1-2 nm であり、酸化物格子数層分にしか相当しない。ほとんどすべての原子が表面/表面近傍に位置している特殊な物質である。

(2) 細孔の内側はほぼ均一な表面と見なすことが出来る。これは、凹凸によって表面積を稼いでいる従来の大表面積物質と一線を画する特性である。

(3) 細孔の大きさが均一かつ制御可能である。ナノオーダーの規則空間の特性を活かした新しい機能材料設計指針の提案が求められている。

これらの点は相互に関連しながら、未知の新物性、新機能を誘起すると期待される。我々がこの物質に期待することは、この物質によってこれまでの機能や触媒特性がさらに高度化、高性能化することはもちろん、これまでの物質では達成できなかった新しい機能が本物質群によって現実のものとなることである。

3. ナノ空間物質の特性を活かす

3.1. 不斉接触酸化の実現

固体触媒は、錯体等の均一系触媒に比べて反応速度が大きい、長寿命、分離工程が単純で操業が容易等の特徴を持ち工業的に多用されている。しかし、反応の選択性という面ではまだまだ改良の余地が大きい。特に不斉合成の分野では錯体触媒に大きく劣っている。これは、固体触媒上の活性点の不均一性が大きく、精密な立体制御がいまだに困難なためである。これに対し、我々は規則性多孔体内部の擬均一表面を用いれば、不斉合成が可能になるかもしれないと考えた。

まず、メソ多孔体中に金属イオンを植え付ける方法としてテンプレートイオン交換法(ミセルを構成している界面活性剤イオンを金属イオンと交換する方法)を当研究室で新たに開発した³⁾。次に、その方法で調製した触媒の活性を検討し、Mnイオン担持体がオレフィンのエポキシ化反応に⁴⁾、Tiイオン担持体がスルフィドの酸化に活性であることを見いだした⁵⁾。後者の場合、酒石酸系の補助剤の添加により不斉酸化(図2)が実際に進行することを確認した⁵⁾。この触媒系では、均一系で高活性とされている酒石酸エステル/有機過酸化物を適用しても全く不斉は発現せず、酒石酸/過酸化水素を用いた場合に不斉が発現した。Ti担持シリカ多孔体では均一系とは異なる不斉空間が構築されていると考えている。現時点での最高値はタートラニル酸を用いた時のスルフィド転化率54%、不斉収率58% eeである。これらの研究により触媒化学の夢の一つである「固体触媒による不斉酸化」を初めて達成できた。

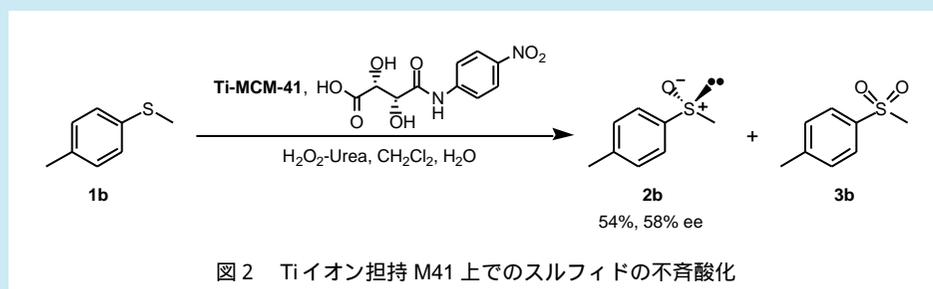


図2 Tiイオン担持 M41 上でのスルフィドの不斉酸化

3.2. 鋳型や担体として用いる

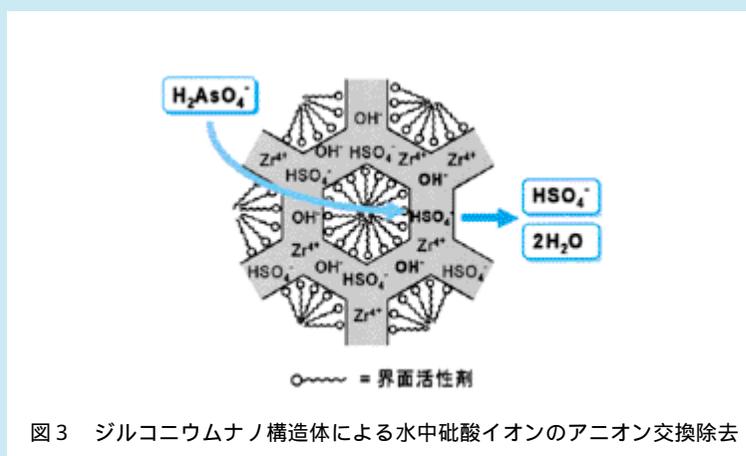
酸化物超微粒子等をナノサイズまで小さくすると、量子サイズ効果が発現することは以前から知られていた。しかし、粒子の大きさをナノメートルサイズで制御し、かつ粒度分布が小さいものを作ることはこれまで極めて困難であった。我々は、酸化物を細孔内に担持すると量子サイズ効果が発現し、バンドギャップを細孔径によって任意に制御できることを明らかにした⁶⁾。

また、細孔内の壁面を種々の有機官能基で被覆し、有機ゼオライトとしての利用を試みている。例えば、ジアリールエテンが適切な細孔径の有機細孔に取り込まれると、光異性化反応の量子効率がかかなり高くなることを見いだした。一方、トリメチルシリル基で被覆すると、水中の微量農薬に対して活性炭よりも優れた吸着能を示すことが明らかになった。

3.3. 水中の砒酸イオンやリン酸イオンを交換除去する

水の浄化には、有機系汚染物質の除去とともに有害金属イオンの除去が重要である。大部分の金属イオンは酸素酸アニオンとして水中に溶存しているため、当初はナノ多孔体に金属カチオンを担持することで選択的に吸着除去できると考えた。当面の目標を砒酸イオン(H_2AsO_4^-)の除去に定め、種々検討したが、うまい吸着剤を見出すことは出来なかった。そこで、多孔体の壁成分として砒酸イオンと化合しやすいジルコニウムを選択し、ジルコニウム-リン酸系ナノ多孔体(ZP)を調製した。ところがこれも砒酸イオンを吸着しなかった。

どの様な方針で研究を進めるか大変困惑した。種々考えている内に、ZPを合成するためにジルコニウム - 硫酸 - ミセル複合体 (ZS) をリン酸水溶液で処理していること、即ち硫酸イオンと燐酸イオンのアニオン交換を利用していること⁷⁾に気付いた。同じ現象を砒酸イオンに適用できるかも知れないと思いつき、直ちに実験した。その結果、ZS中の硫酸イオンと水中の砒酸イオンが極めて速やかにイオン交換し、すべての硫酸根が(条件によっては水酸基イオンも)交換に関与することが明らかになった(図3)⁸⁾。本物質の交換容量、交換速度、交換平衡定数は既存の除去剤の性能を大きく凌駕した。この物質はセレン、クロム、リン等の除去にも使うことができる。



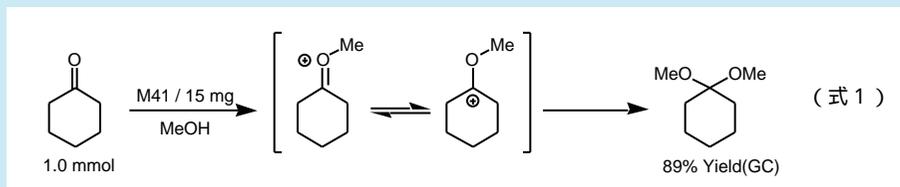
この研究でのブレイクスルーは「アニオン交換のために多孔体化は必須ではない。ナノ構造体でも交換は容易にすすむ」ことを着想・確認したことである。同様の反応を不定形混合物で実施しても交換速度は極めて小さいので、このような特性は規則性ナノ構造体に特有の性質と結論できる。これまで無機系のイオン交換材料といえば、活性炭、活性アルミナ等が代表的なものであったが、低交換容量、小さな除去平衡定数等を打破することが必要であった。ナノ構造体はこの分野に新風を吹き込むものと期待している。

以上、本稿の主題とは直接関係しないが、第2章で述べた特性を活かすとどの様なことが可能になるかを紹介した。

4. シリカナノ多孔体の酸触媒特性の発見

他の反応を検討中、シリカ系ナノ多孔体がカルボニル化合物のアセタール化反応(式1)に極めて高い触媒活性を示すことを偶然見いだした⁹⁾。アセタール化反応はかなり強い酸の存在を必要とする典型的な酸触媒反応であるので、アンモニア吸着後の赤外分光、昇温脱離法等でナノ多孔体化による酸点の発現を検証したが、そのような活性点の生成は認められなかった。

一方，同一原料から調製したシリカゲルではこの様な酸触媒活性が発現しないことを別途確認した。これらの結果は，ナノオーダーで制御されたシリカ系多孔体が，細孔表面に従来の概念の酸点を持っていないにもかかわらず，高度な酸触媒活性を発現していることを示している。



この反応を詳細に検討する過程で，細孔径によって反応速度が大きく変化し，細孔径が1.9 nmで反応速度定数が最大になることを見出した(図4)¹⁰⁾。シクロヘキサノン分子の直径が約0.75 nmであることを考えると，この現象は従来の形状選択性概念では説明不可能である。現在，本現象を「第4の形状選択性」¹¹⁾と名付け，極めて弱い酸点の集合による酸性の発現の可能性等を検討している。

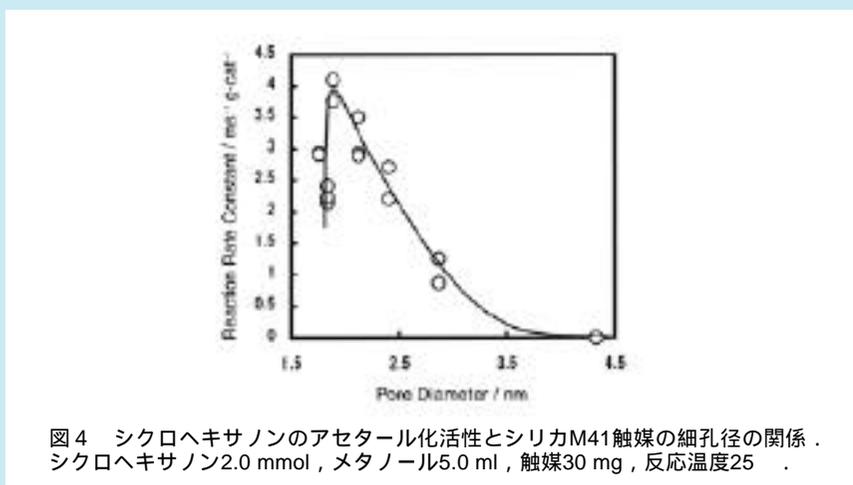


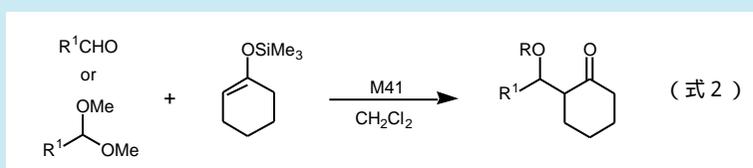
図4 シクロヘキサノンのアセタール化活性とシリカM41触媒の細孔径の関係．シクロヘキサノン2.0 mmol，メタノール5.0 ml，触媒30 mg，反応温度25℃

シリカ系ナノ多孔体が酸触媒活性を示すことは他の研究者も見出している¹²⁻¹⁴⁾。最も早くこの特異性を報告したのはカナダの Kaliaguine のグループ¹²⁾で，次いでヒューストン大学の Kevan らが同様の結論に到達している¹⁴⁾。両グループはそれぞれ B-M41，Ni-M41 の触媒特性を検討する際の基礎データとして M41 そのものの触媒特性を調べ，M41 の酸触媒活性に気付いている。例えば，後者の場合，弱いながらもブテン異性化能が発現することを報告している。我々はかなり遅れて別の反応で同様の触媒特性に気付いた訳だが，我々にとって幸いだったのはこれらの先行グループがこの触媒特性の特異性／不思議さにそれほどの関心を示さず，継続的・発展的な研究を行っていなかったことである。

5. M41の特異な酸触媒特性

5.1. 向山 - アルドール反応 (式2)

まず塩化メチレン中0 でベンズアルデヒドとシリルエノールエーテルの反応を検討したが、目的生成物の収率は18%にしか過ぎなかった。これに対し、反応基質としてアセタールを用いたところ65%の収率で生成物が得られた。求核試薬に対する反応性は一般にアルデヒド類の方がアセタール類よりも高いこと、反応性の逆転はトリメチルシリルトリフラートや有機スズ錯体を酸触媒とした場合¹⁵⁾に限られ、報告例が極めて少ないこと、固体触媒であるモンモリロナイト上でも両者の反応性は同等程度であること¹⁶⁾を考えると、本触媒系の活性は極めて興味深い。



反応時間や溶媒などの反応条件を最適化したところ、アセタール原料からの収率は84-97%に達した(表2)¹⁷⁾。本触媒の場合、飽和ケトン対応のアセタールでも高収率で反応が進行した。また、アセタールとアルデヒドの競争反応でもアセタール選択的に反応が進行した。アセタールの反応点が四級炭素であるにもかかわらずアセタール選択性が保持されたことはM41上の活性点の性質を考える上で注目すべき結果である。なお、本反応において触媒の回収再利用実験を行ったところ、活性低下を伴うことなく5回目まで高収率で生成物を得ることができた。

表2 シリカM41上での向山 アルドール反応

Entry	Electrophile	Enolate	MCM-41 / mg/mmol	Reaction Conditions	Product	Yield(%)
1		3	30	0 °C, 6 h		84
2		6	50	25 °C, 12 h		64
3		1	30	25 °C, 12 h		90
4		8	50	25 °C, 3 h		93 97 ^a 85 ^b 87 ^c 90 ^d

溶媒：トルエン(entries 1 and 3)あるいはジクロロメタン(entries 2 and 4).
a 2 回の実験, b 3 回目, c 4 回目, d 5 回目.

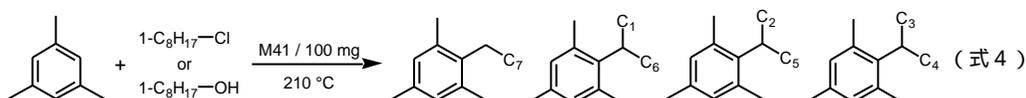
表3 カルボン酸を用いたフリーデルクラフツアシル化反応

Acid	Product	Isolated Yield(%)
		33
		68
		85
		78
		68
		76
		66

M41 90 mg, 酸1.0 mmol, アニソール5.0 mmol, 無溶媒, 180 , 16 h .

反応性に劣る二級あるいは一級アルコールの場合には高温条件が必要であったが、いずれの場合も対応するアルキル化生成物を良好な収率で得ることができた。この場合も、上節と同様、M41と同じ原料から調製したシリカゲルや市販のシリカゲルは全く活性を示さなかった。現時点では直鎖型/分枝型異性体の選択性制御は不十分であるが、直鎖型アルキルベンゼンが優先的に得られており、本触媒上ではカチオン転位はある程度抑制されているようである。

M41上で1-クロロオクタンによるメシチレンのアルキル化反応の経時変化を測定したところ、直鎖型アルキル化体と分枝型アルキル化体が生成し、いずれも反応開始後2時間で最高収率に達した後、分枝体のみが逐次分解した。分枝体は強酸によって逐次的に分解することが知られているので²²⁾、M41上の強酸点を無効化すれば、分枝体の収率低下を防止できるかもしれないと考え、種々の塩基性化合物の添加効果を検討した。その結果、含窒素化合物やニトロ化合物が触媒活性を低下させることなく分枝体の分解を抑制出来ることを見出した。



アミンを添加した場合の反応結果（24 h 値）を図5に示している。アルキル化体の総収率は、アミン添加量40-50 $\mu\text{mol g}^{-1}$ で一旦増加した後、添加量200 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 付近までほぼ一定値を示し、300 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 添加で実質的にゼロになった。添加量が少ない領域での収率増加は分枝体の分解が抑制されたためであり、300 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 添加で活性ゼロになったのはすべての酸点が無効化されたためと考えている。塩基性添加剤が触媒活性点に1:1で吸着し活性を阻害していると仮定すると、アルキル化反応活性点量は最大300 $\mu\text{mol g}^{-1}$ 、分枝体分解活性点量は40 $\mu\text{mol g}^{-1}$ と推測される。M41中のシラノール基数が約3 mmol g^{-1} であることを考えると、全シラノール基の約10%がアルキル化反応活性点、約1.3%が分枝体分解活性点となっていることになる。後者の量は不純物 Al 量（約66 $\mu\text{mol g}^{-1}$ ）と相関しているかもしれない。

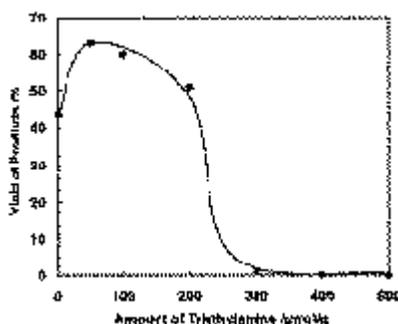


図5 フリーデルクラフツアルキル化反応に対するトリエチルアミンの添加効果。
M41 100 mg, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ 0.3 mmol, メンチレン2.0 ml, 210 °C, 24 h.

6. M41の酸触媒特性と金属イオンの組み合わせ

6.1. エチレンをプロピレンへ

上に述べたようにシリカナノ多孔体が極めて特異な酸触媒特性を示すことが明らかになった。我々はこの酸触媒能と金属イオンを結びつけば新しい触媒機能が発現するのではないかと考えた。

この着想に基づいて我々はエチレンの選択的二量化に活性な触媒の開発を計画した。この反応は、工業的にはトリエチルアルミニウムやニッケル錯体を触媒として液相系で実施されている²³⁾。しかし、これらの方法は高圧反応で操業コストが比較的高い、液相均一系プロセスであるため分離精製工程が複雑、逐次反応が進行しやすく分子量分布が広い等の欠点を抱えている。一方、尾崎らによって精力的に検討されたNi/SiO₂触媒は気相流通系でこの反応に活性を示す²⁴⁾が、活性劣化が激しく実用化できていない。そこで、我々はこの反応の触媒としてニッケルイオン担持M41 (Ni-M41)を用いることにした。その際、二量化活性を改善するため反応温度を上げ、反応系に水を添加した。

実験してみると高選択的に二量化反応が進行し、活性劣化もほとんど観測されなかった。ところが、Ni-M41の特殊性はこれだけに止まらなかった。反応温度を変えてみると、驚いたことに400 °C以上でプロピレンが主生成物となったのである。エチレンから直接プロピレンを生成

する触媒は均一系，不均一系共に報告がなく，Ni-M41 が初めての例である。もちろん，同様の反応はこれまでも二三報告されているが²⁵⁾，いずれも閉鎖型循環系で徐々に生成している例であり，本研究のように常圧固定床式流通反応で連続生産とはなっていない。我々は直ちにエチレン プロピレン (ETP) 反応に注力することに方針を変更した。

反応機構についての知見を得るため，接触時間と転化率の関係を明らかにした。接触時間が長くなるとプロピレン収量及び選択率が向上し，プロピレン生成反応は三量化生成物ヘキセンのクラッキングあるいは生成ブテンとエチレンのメタセシスのいずれかを經由していると考えられた。そこで基質をヘキセン，エチレン + ブテンとした実験を行ったところ，後者の実験でプロピレンが選択的に生成した。さらに，プロピレンを基質として Ni-M41 上に流したところ，300 以上でエチレンとブテンが1:1で生成した。以上の結果から，本反応はエチレンの二量化による1-ブテンの生成 (Ni 上)，1-ブテンの2-ブテンへの異性化 (M41 の固体酸点上)，2-ブテンとエチレンのメタセシスによるプロピレンの生成 (Ni 上) という逐次機構で進行していると考えた (図6)。一般にメタセシスは Mo, W, Re 等を活性種とする触媒で促進されることが知られている²⁶⁾ が，Ni イオンが活性を示すという知見は全くない。これは，これらの金属イオンとは全く異なる条件で本実験が行われているためであろう。即ち，これまで400，気相流通反応という条件下でメタセシス反応が検討されたことがないため，本触媒反応の発見が遅れたと思われる。

現在，石油化学はエチレン中心からプロピレン中心に大転換している最中である²⁷⁾。現有の石油化学システムを有効に活用するためにはなんとかしてエチレンを選択的にプロピレンに転換する必要がある。我々が見出した新触媒反応はこの大転換において画期的な機能を提供できると考えている。

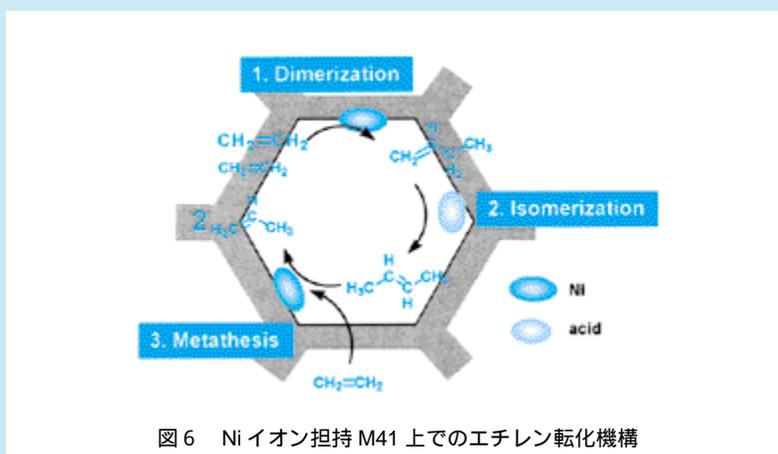
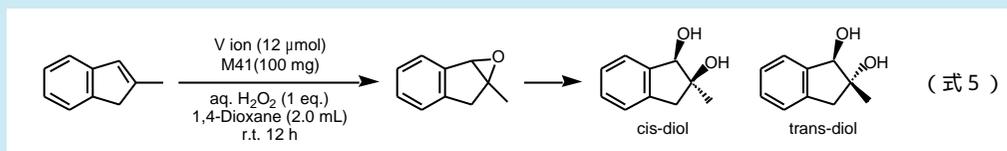


図6 Ni イオン担持 M41 上でのエチレン転化機構

6.2. オレフィンのシスジヒドロキシル化 (式5)²⁸⁾

非常に荒っぽい捉え方であるが，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 LH 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。以前からこの相違を

固体触媒のアドバンテージに結びつけたいと考えていた。本研究で見出されたシリカメソ多孔体M41の酸触媒特性はこの考えを具現化する格好の素材であるように思えた。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。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、この点について詳細な検討を行った。



まず、1-(*p*-プロモフェニル)シクロヘキセンを基質とし、1,4-ジオキサン中で水の添加量依存性を検討した。水の添加量が少ないほど*cis*選択性が向上し、添加した基質とほぼ等量の水を用いた時、最も高い82% *cis*体過剰率(de)でジオールが得られた。次に、溶媒効果を検討し、トルエンやジクロロメタンのような低極性溶媒中では1,4-ジオキサンと同様あるいはそれ以上の高い*cis*選択性が得られることが明らかとなった。一方、溶媒の極性が上がると*cis*選択性が低下し、アセトンではジアステレオ選択性が認められなかった。配位性の強いアセトンが水の本来の攻撃面に配位したため選択性が失われたと考えている。

酸化的水和反応に対する様々なフェニルシクロヘキセン誘導体の反応性を測定し、置換基の電子的性質とジアステレオ選択性の関係を考察した(図7)。均一系酸触媒反応では置換基定数(σ)に対して*cis*体過剰率をプロットすると、電子吸引性置換基ほど*trans*体生成が有利になり、とde%は負の線形性を示すことが既に報告されている²⁹⁾。これに対し、本触媒系では置換基の性質によらず高い*cis*選択性が得られた。これは、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、すべての基質でアキシャル攻撃が優先的に起こるようになったためと考えている。

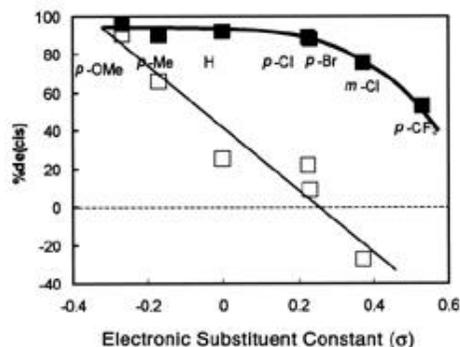


図7 置換基定数によるシスジヒドロキシル体の選択性の変化。
基質：フェニルシクロヘキセン誘導体、触媒：(■)M41、(□)H₂SO₄。

7. おわりに

一時期、規則性ナノ空間物質の特異性に注目が集まり、幾多の研究が行われた。しかし、その多くが既存の材料の大表面積代替物質として利用する、転写材料の鋳型として用いる、形の揃った担体あるいは大分子の反応場として用いる等にとどまっていたように思う。また、ナノ空間物質の合成に関しても、その形態の面白さにとらわれ過ぎているくらいがあったように感じる。ナノ空間物質固有の特性の発見・利用を主眼に据えている研究者、機能創造の観点から形態と構成物質を工夫するという研究方法をとっている研究者はそれほど多くなかったのではないだろうか。

本稿では「ナノ空間触媒化学/機能化学」とも言える新しい研究分野が存在していること、あるいはその様な分野を新たに切り開くことが極めて重要であることを示してきた。規則性ナノ空間はこれまで知られていなかった「不思議空間」であり、極めて興味ある事象が横たわっている新研究分野である。ナノ空間物質の活用によって、これまで未踏であった固体触媒による不斉合成³⁻⁵⁾、均一系を越える超選択的不均一系触媒反応、メゾ構造に基づく新しい光・電気・磁気物質の創出^{30,31)}、新規な特性を持つ吸着剤やイオン交換体の開発^{7,8)}等、基礎・応用両面の研究が進むものと考えている。本分野の研究は、新しい学問領域の開拓に資することはもちろん新しい産業技術の興隆を誘起するものと期待している³²⁾。

謝辞 本研究は科学研究費補助金、CREST等の研究補助金によって実施した。また、本稿中第3章3.1と第4章は田中康裕助手(現在、宇部興産)、第5章と第6章6.2は石谷暖郎講師、第6章6.1の一部は山本孝助手との共同研究の成果である。ここに記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997); G. Soler-Illia, C. Sanchez, *et. al.*, *Chem. Rev.*, **102**, 4093 (2002).
- 2) 岩本正和, 触媒, **41**, 31 (1999); 有機合成化学協会誌, **62**, 411 (2004); ペトロテック, **27**, 628 (2004); 化学と工業, **58**, 545 (2005).
- 3) M. Iwamoto, Y. Tanaka, *Catal. Surv. from Jpn.*, **5**, 25 (2001).
- 4) M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *J. Catal.*, **178**, 207 (1998).
- 5) M. Iwamoto, Y. Tanaka, J. Hirosumi, N. Kita, *Chem. Lett.*, **2000**, 226; M. Iwamoto, Y. Tanaka, J. Hirosumi, N. Kita, S. Triwahyono, *Micro. Meso. Mater.*, **48**, 271 (2001).
- 6) M. Iwamoto, T. Abe, Y. Tachibana, *J. Mol. Catal. A*, **155**, 143 (2000).
- 7) P. Wu, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **27**, 1213 (1998); P. Wu, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, in press.
- 8) M. Iwamoto, H. Kitagawa, Y. Watanabe, *Chem. Lett.*, **31**, 814 (2002); H. Takada, Y. Watanabe, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **33**, 62 (2004).
- 9) Y. Tanaka, N. Sawamura, M. Iwamoto, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9457 (1998).
- 10) M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13032 (2003).
- 11) 第一, 第二, 第三の形状選択性は, 細孔内へ基質が入れない, 生成物が細孔から出られない, ある特定の間体が細孔内で形成されないために発現する。主にゼオライト化学で使われている用語。

- 12) D. Trong, P. N. Joshi, G. Lemay, S. Kaliaguine, *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **97**, 543 (1995).
- 13) M. Hartmann, A. Poppl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9906 (1996).
- 14) T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5830 (1998); A. Ito, T. Kodama, S. Maeda, Y. Masaki, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9461 (1998).
- 15) S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron*, **44**, 4259 (1988); T. Sato, J. Otera, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 901 (1990); J.-X. Chen, K. Sakamoto, A. Orita, J. Otera, *Tetrahedron*, **54**, 8411 (1998).
- 16) M. Kawai, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1237 (1988).
- 17) H. Ishitani, M. Iwamoto, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 299 (2003).
- 18) G. A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Wiley, New York, 1963.
- 19) 石谷暖郎, 内藤弘祥, 岩本正和, 触媒, **45**, 522 (2003).
- 20) 例えば (a) O. L. Wang, Y. Ma, X. Ji, H. Yan, Q. Qiu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2307. (b) J. Kaur, I. V. Kozhevnikov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2002**, 2508. (c) M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 112.
- 21) 石谷暖郎, 沖田充司, 岩本正和, 触媒, **47**, 467 (2005).
- 22) S. H. Sharman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2945 (1962); R. M. Roberts, E. K. Baylis, G. J. Fonken, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3454 (1963).
- 23) 石油学会編, "石油化学プロセス", 講談社, pp 31-37, (2001); 化学と工業, **56**, 29 (2003); A. M. Al-Jarallah, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani, A. W. Al-Sa'doun, *Catal. Today*, **14**, 1 (1992); T. Cai, *Catal. Today*, **51**, 153 (1999).
- 24) 斯波忠夫, 尾崎萃, 日本化学会誌, **74**, 295 (1953); J. R. Sohn, A. Ozaki, *J. Catal.*, **59**, 303 (1979).
- 25) P. P. O'Neill, J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4383 (1972); T. Yamaguchi, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Catal.*, **65**, 442 (1980).
- 26) R. H. Grubbs Ed., "Handbook of Metathesis", Wiley-VCH Verlag BmbH & Co., Weinheim, 2003.
- 27) 経済産業省, 世界の石油化学製品の今後の需給動向 (2004); 石井啓介, ロナルド・M・ベナー, フレッド・D・ガードナー, ペトロテック, **26**, 484 (2003).
- 28) 門間裕史, 石谷晴郎, 岩本正和, 第96回触媒討論会 A, 3J20 (2005).
- 29) L. Doan, D. Whalen, *J. Org. Chem.*, **64**, 712 (1974).
- 30) A. Taguchi, T. Abe, M. Iwamoto, *Adv. Mater.*, **10**, 667 (1998); *Micro. Meso. Mater.*, **21**, 387 (1998).
- 31) H. Okada, N. Nakajima, T. Tanaka, M. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- 32) 岩本正和, 実験化学講座, **28**, pp 77-93 (2005).

(Received Jan. 2006)

執筆紹介 岩本 正和 (Masakazu Iwamoto) 東京工業大学 資源化学研究所
副所長 教授

[ご経歴] 1971年九州大学工学部応用科学科卒業, 1976年九州大学大学院工学研究科博士課程修了。長崎大学助手, 講師, 助教授, 宮崎大学教授, 北海道大学教授を経て, 2000年より現職。日本化学会進歩賞, 学術賞, 化学技術賞, 触媒学会奨励賞, 学会賞, 市村学術賞, 英国王立機械学会 Crompton Lanchester Medal 等を受賞。

[ご専門] ナノ空間化学, 固体触媒化学。