

ゼオライト学会20周年

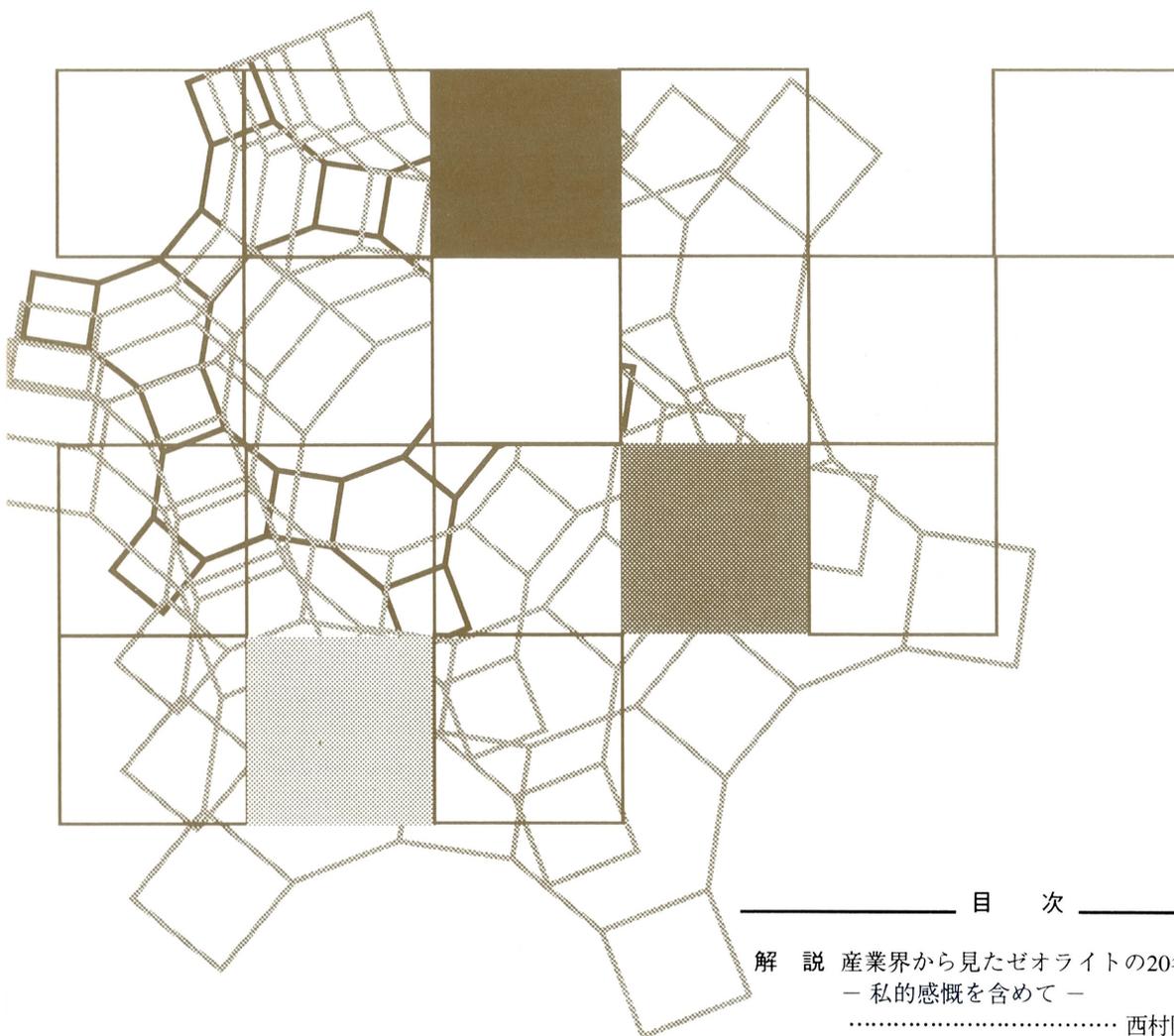
Vol.20

No.4

2003

# ゼオライト

ZEOLITE NEWS LETTERS



## 目次

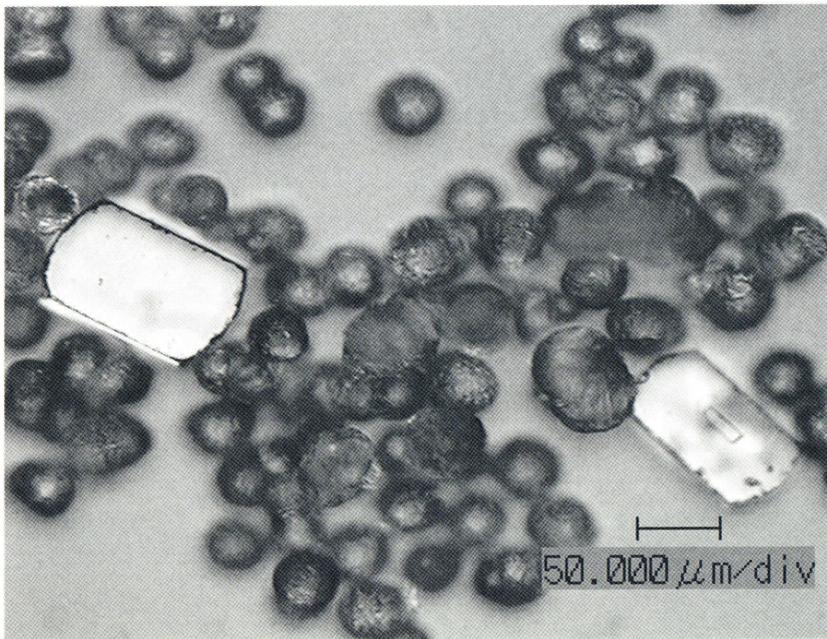
- 解 説 産業界から見たゼオライトの20年  
— 私的感慨を含めて —  
..... 西村陽一 ... 141
- 解 説 高性能チタノシリケートの合成と  
固体選択酸化触媒反応への応用  
..... 吳 鵬, 辰巳敬 ... 147
- 解 説 チャバサイト型骨格構造を持つ  
Al-P-O系物質の合成と結晶構造  
..... 高島淳矢, 杉山和正,  
田賀井篤平 ... 156

レポート (163)

お知らせ (164) 法人会員名簿 (167)

ゼオライト学会

Japan Association of Zeolite



Lermerらの方法に従って合成したZSM-5単結晶  
(提供：防衛大学校応用化学科 西 宏二，横森慶信)

(説明はp.167)

## 《 解 説 》

## 産業界から見たゼオライトの20年 — 私的感慨を含めて —

西村陽一

岐阜大学 客員教授

## 1. はじめに

ゼオライト誌も発刊20年を経過した。ゼオライト研究会(学会の前身)発足当時、研究会がいつまで続くか危惧していたのは私だけではないだろう。研究会が学会に発展し、ゼオライト誌もVol.20を数えている。ゼオライト学会も第7回国際ゼオライト会議(7th IZC)を東京で開催して以降、毎年のゼオライト研究発表会、ZMPCの開催と発展を続けてきたことは喜ばしい限りである。この間、日本におけるゼオライト関係の研究開発、その工業化も著しいものがあり、多くの研究者の努力と成果の賜物と思う。

ゼオライト学会の編集委員長より「産業界から見たゼオライトの20年の進展」を主題で執筆を、とのご依頼を受けた。私は産業界の実務から離れ、8年以上になるので、ゼオライトを含めた産業界の実情には疎い。このため、日本の産業界におけるこれまでのゼオライト工業の発展と、ゼオライトやマイクロポーラスマテリアルスなどの今後の展望について記す。また、ゼオライトに関係する私の感慨についても記す。

なお、本稿執筆中に、ゼオライト誌Vo.20, No.3が発刊され、その中に、板橋慶治さん、大竹正之さんの解説が掲載されている。これと重複する点があると思うがご容赦いただきたい。

## 2. 日本におけるゼオライトの工業利用

UCCにより選択吸着剤としてスタートした合成ゼオライトは、固体酸触媒として発展してきた。固体酸触媒としてゼオライトが工業触媒として使用されたのは、よく知られているように、1960年代の初め

にMobil(現ExxonMobil)による接触分解触媒へのX, Y型ゼオライトの応用である<sup>1)</sup>。その後、MobilはZSM-5の合成をはじめ多くのゼオライトを合成、ゼオライトの形状選択性を利用した新プロセスの開発を進めてきた。今やゼオライト触媒なしには石油精製、石油化学は成り立たないほどになり、ゼオライト触媒の発展におけるMobilの寄与は非常に大きい。FAU(X, Y型ゼオライト)の接触分解触媒への応用や、合成への有機テンプレートの利用など、ゼオライト触媒の夜明けの時代におけるMobilの研究の逸話については報告されているので<sup>2)</sup>、日本におけるゼオライト工業の発展について記す。

日本におけるゼオライト工業の発展もすばらしいものがある。特に日本の特色を生かした卓越した製造技術による発展はゼオライト工業の分野でも認められる。その例を記す。

## 2.1 吸着, イオン交換分野

ゼオライトの特徴である選択吸着分野では、Li含有低シリカX(LiLSX)による窒素—酸素分離が上げられ、これにより分離プロセスは大きく進歩しているとのことである。また、天然ゼオライトを用いた調湿建材の開発商品化(新東北化学)は、長年の研究努力が実を結び、天然ゼオライトの特色を生かした貴重な工業化と思う<sup>3)</sup>。

一方、イオン交換特性を利用したゼオライト技術として洗剤ビルダーへのA型ゼオライトがある。これは、規模、効果ともに、ゼオライトの工業化が大きく社会的に寄与した例である。

洗剤ビルダーの工業化<sup>4)</sup>

私は直接関係していないので、詳細は不明であるが、洗剤ビルダーの開発には

① 大きな社会問題となっていたリン酸による河川湖沼の富栄養化に対処するため、代替物質

の早急な工業化が要求された

- ② トリポリリン酸ソーダの代替であるため、安価でなければならない
- ③ 立方晶系のA型ゼオライトのダイラタンシー性への対応
- ④ 洗濯物への付着、ポケットへの残留などの解決のため、最適結晶径の検討

など多くの問題があったことと想像できる。これらの問題を製造技術の改善により解決し、工業製品に仕上げられた。この間、関係各社の研究者、技術者は大変な苦勞をされたものと思う。現在はA型ゼオライトから、新しいビルダーに変わりつつあり、生産量も減少しているとのことであるが、この工業化にあたり、各社はゼオライト合成技術の向上に力を入れ、結晶径の精密制御や透明シードによるゼオライト合成のような貴重な技術が生まれている<sup>9)</sup>。

## 2.2 触媒分野

触媒分野におけるゼオライトは発展の一路をたどり、革新的な技術によるプロセス開発が進められている。石油精製を例に挙げると、FCC、水素化分解、脱蠟などにゼオライトが使用され、その量は触媒全体の45%以上と推算されている。また、硫酸、リン酸などの酸触媒の代替、高品質燃料油の製造などの分野で、ゼオライトによる新しいプロセス開発が進められている。ここでは、日本におけるゼオライト触媒の発展について記す。

### 2.2.1 石油精製分野

#### FCC触媒

石油精製分野では、USYの工業化およびそれを使用した残油分解FCC触媒の商業化が上げられる。NaYの合成から始まり、数度のイオン交換、洗浄、スチーミング処理、さらに脱アルミニウムまで、USYの製造には長い工程が必要である。USYの高い耐水熱性については1960年代から知られていたが、USYは高価であり、また単位重量あたりの分解活性が低いので、REYに比べて大量に添加しなければならない。このため、オクタン向上FCC触媒と言った特殊な触媒にしか使用されていなかった。1970年代後半から日本の石油精製は、重油のFCCプロセスでの処理を計画し始めた。これに対応すべく、触媒化成工業(株)では耐メタル製、耐水熱性の高い触媒開発を進めた。マトリックスの改良とともに大きな

目標としてUSYの安価な製造法の開発が挙げられた。その結果、USY含有重質油触媒(MRZ)を商業化した<sup>6)</sup>。その後、USYは残油分解触媒のみならずほとんどのFCCプロセスに使用されるようになり、それを可能にした安価なUSY工業化の技術は高く評価される。

この技術のポイントは、高品質(高結晶性、高Si/Al比)のNaYを合成すること、合成時のシリカ収率をいかに高くするか、またスチーミング処理などのUSY化をいかに安価なプロセスで製造するかなどであり、いずれも製造技術改善の成果と言える。

FCCメーカーは、常にユーザーや社会的ニーズの変化を捉えて、ゼオライト、マトリックス改良さらに第三成分の添加などによる新製品の開発を進めている。この10年間のFCC触媒に使用されているゼオライト関連の技術の一部を項目のみ記す。

- ① 高温処理によるゼオライトの耐水熱性の改良<sup>7)</sup>
- ② ゼオライト結晶粒子表面のアルミナ被服による残油分解能の向上<sup>8)</sup>
- ③ 高メタル捕捉材の触媒への添加によるゼオライト耐メタル性の向上<sup>9)</sup>

#### 残油の水素化分解

1980年代に出光興産(株)が中心になり、USYを活性種とする中間留分選択性の高い残油水素化分解触媒(RHYC)の開発を進めた。触媒化成工業(株)はUSYおよび触媒の製造を担当した。Y型ゼオライトはガソリン選択性が高いことが特徴である。このため、ゼオライトを活性種とした水素化分解で中間留分を得るのは難しいとの危惧も多かった。しかし、鉄で修飾したゼオライト(Fe-USY)は中間留分選択性が高いことが見出され、RHYCプロセスが商業化された<sup>10)</sup>。開発から工業化までゼオライト、触媒を含め1千数百点の試作が行われ、この開発が如何に大変であったかが認められる。このプロセスは残油分解にゼオライトが使用された最初であり、USYの利用がVGO処理以外にも広がることを示したこととして評価される。

この技術の延長として、最近USYを利用するより中間留分の選択性が高い残油水素化分解触媒が国際石油交流センター(JCCP)の高機能触媒研究室で開発されている<sup>11)</sup>。中間留分の高い水素化分解触媒としては、① 大きな分子を分解するためのメゾポーの量、② ガソリン、ガス生成抑制のため、ゼ

ゼオライト細孔内部の活性が低いこと、③ コーク生成抑制のため、水素化能が高く、かつ長期安定であることなどが要求される。このため、メソポアーの大きなUSYを出発物質としてその外部表面をチタンで修飾し、そこにMoS<sub>2</sub>を担持させ、Mo/Ti/USY触媒を調製した。この触媒は、分解生成物の水素化が進み、コークが少なく、中間留分選択性が無処理のUSYより高い結果が得られ、長期運転にも耐えられる触媒となっている。

### 2.2.2 石油化学、合成化学分野

日本における石油化学、合成化学分野のゼオライト触媒の利用は、1970年代の東レ(株)によるTatoray(トルエンの不均化、触媒はモルデナイト)<sup>12)</sup>、1980年代の日東化学工業(株)によるアミン類の合成(触媒、モルデナイト)<sup>13)</sup>、MFIによるピリジンの合成(広栄化学)<sup>14)</sup>などが開発されている。また、軽質ナフサやLPGを利用する芳香族製造なども活発に行われた<sup>15)</sup>。

多くのプロセスの中で、最近私が感心した開発の例として、ここでは旭化成工業(株)のZSM-5によるシクロヘキサンの水和、および住友化学工業(株)の高シリカMFIを触媒とした気相ベックマン転位によるカプロラクタムの合成を取り上げる。いずれも新しいゼオライトの触媒機能を利用した反応で、新規性に富んだプロセスと言える。

#### シクロヘキサンの水和(旭化成)<sup>16)</sup>

このプロセスは、ZSM-5を触媒として、ナイロン66の原料中間体であるシクロヘキサノールをシクロヘキサンの水和で合成する方法である。これは、高シリカZSM-5の疎水性の利用、微粒子触媒による反応生成物の拡散制御、反応系は油層、水相、固相(触媒)の三相からなるユニークな特徴を有し、反応条件、触媒であるZSM-5微粒子触媒の調製を含めた総合的な検討により工業化された優れたプロセスである。

#### 気相ベックマン転位によるラクタムの製造(住友化学)<sup>17)</sup>

従来法のベックマン転位によるラクタムの製造は、硫酸アンモニウムが副生する。このプロセスは、シリカライト上でシクロヘキサノンオキシムを気相ベックマン転位によりε-カプロラクタムを製造する方法で、硫酸アンモニウムが全く副生しない特徴がある。1980年代に基本特許が出されており、2003年

に商業化されると言う。このプロセスも、ゼオライトの合成、その特性評価、さらにプロセス設計まで一貫して開発されたプロセスである。特に、反応が固体酸あるいは塩基などではなく、ゼオライトのnest silanolが活性点であることが明らかにされており<sup>18)</sup>、興味深い反応である。

### 3. 私が感銘を受けた日本人のゼオライトに関する研究

ゼオライトに関する研究論文などは、当然のことながら、外国の研究者の論文が参考になることが多い。しかし、多くの日本人による立派な研究も多々ある。その中で、私が感銘を受けた研究、論文について記す。これはあくまで私個人の判断であり、偏見のそしりは免れないが、お許しいただきたい。

1970年代の初めだと記憶しているが、当時立教大学の教授であった高石哲男先生(豊橋技術科学大学名誉教授)J. Phys. Chem. に投稿された一連のモルデナイトによる吸着に関する論文がある<sup>19)</sup>。当時、私は高石先生を存じ上げず、たまたま私も天然モルデナイトの吸着を調べていたので、先生の論文に興味を持った。しかし、浅学非才の身、エントロピー吸着の何たるかも理解できなかったが、精密な吸着実験と数式を駆使し統計力学的解析を行っていることに、日本にもすごい理論研究者がいるものだと感心するのみであった。その後、高石先生は80歳近くなられる今日まで、一貫してゼオライトの構造、特にAlの局所配置に関する基礎研究や、吸着熱で有名な堤和男先生(豊橋技術科学大学教授)らと吸着熱によるゼオライトの相転位現象の解明などの研究を行っていらっしゃる<sup>20)</sup>。また、構造解析から特異反応の可能性の検討まで広く興味をもたれておられることは、敬服の一言に尽きる。余談であるが、私が東大生産技術研究所の高橋研究室に在籍していたころ、高石先生の研究について教を請いたがどうかと故高橋浩先生に相談したところ、「君はもっと勉強をしてからでないと高石先生と話ができないよ」との助言を受けた。当時、石英バランスでゼオライトの吸着特性を調べていた程度の力しかなかった私など、全く高橋先生のおっしゃる通りであったと思う。最近、学会などで高石先生にお会いする機会もあり、またお手紙を頂いたりする。私は才能、経験を含めて微々たるものであるが、先生とお話が

できるようになったことは光栄に思うとともに、長い間ゼオライトに関係していて幸いだったと実感している。

もう一つ印象深いのは1960年代末から70年代にかけて小野嘉夫先生（学位授与機構教授，東京工業大学名誉教授）がProf. Turkevichと共著で報告されたゼオライト固体酸に関する研究論文である<sup>21)</sup>。ゼオライトの固体酸性に関しては，有名なピリジン吸着の赤外吸収によるB酸，L酸に関する研究がある<sup>22)</sup>。小野先生らの論文では，クメン分解反応とH<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>交換反応などからB酸，L酸の前処理温度依存性を明らかにしている。それ以来，小野先生は現在までゼオライトの高活性の理由について疑問を投げかけ，研究や議論を続けておられる<sup>23)</sup>。ゼオライトの固体酸に関しては，前述の赤外吸収による研究をはじめNH<sub>3</sub>の昇温脱離（NH<sub>3</sub>-TPD）<sup>24)</sup>や，静電場と活性の関係<sup>25)</sup>など多くの報告があるが，私もゼオライトの活性の強さは何に起因しているのか分からない点が多いので，小野先生のこれからの議論に期待をしている。

近年，私に大きなインパクトを与えた研究のひとつとして寺崎治先生（前東北大学）の高分解能電子顕微鏡（HREM）による各種ゼオライトの微細構造に関する一連の研究がある<sup>26)</sup>。それまで，頭では分かっていたゼオライトの結晶格子が目で見えるようになったことはいかに素晴らしいことかと感激したものである。寺崎先生のゼオライト微細構造に関する研究は目を見張るものがであった。化学をやっている我々にとって，物理学者の目でゼオライト研究を行っている寺崎先生の仕事は，私に全くそれまでとは違った示唆を与えてくれた。

#### 最近のゼオライト研究

上に述べた研究以外にも，ゼオライト研究発表会や触媒討論会など国内の学会はもとより，海外における学会でも日本人の研究成果は挙げられている。そのいくつかについて触れたい。第一に挙げたいのは，1988年に黒田一幸先生（早稲田大学）らによる界面活性剤の利用によるシリカ系メソポーラス物質の合成について発表である<sup>27)</sup>。これはMobilのMCM-41に先立ってメソポーラスマテリアルスの合成をした仕事として賞賛される研究である。この研究はFSM-16の合成に引き続き実用化を含めて多くの研究が行われており，成果が出るものと期待され

ている。

ゼオライトのキャラクタリゼーションの分野では，鳥取大学丹羽研究室で精力的に行われているアンモニアの昇温脱離（NH<sub>3</sub>-TPD）によるゼオライト固体酸に関する研究<sup>28)</sup>，および中田真一さんの平易な解説により普及した固体NMRがある<sup>29)</sup>。前者のNH<sub>3</sub>-TPDに関しては，測定方法の改善，それによる精度の向上，さらに固体酸性の解釈などにより固体酸の一面が明らかにされているのは評価される研究と思う。前述したように，勿論，NH<sub>3</sub>-TPDのみで固体酸を論ずるわけにはいかないが，反応と固体酸の関係を調べる一つのツールとして大変有効である。

ゼオライトの合成や修飾でも興味ある研究が多く報告されている。GONのようにIZAに登録された新ゼオライトの合成も行われている（岐阜大学）<sup>30)</sup>。ゼオライトおよびマイクロポーラスマテリアルスの修飾分野では，横浜国立大学辰巳研究室が中心となって行っているチタン修飾に関する研究がある<sup>31)</sup>。多くのゼオライトやメソポーラス材料はチタン修飾により異なった活性点が発現することであり，新しい触媒としての機能の可能性を示している。

軽油の深脱硫の分野でもゼオライト触媒による研究が多く報告されている。その中で，産業総合技術研究所の葭村研究室におけるPd-Pt/Yb-USYによるガスオイルの脱硫研究では，イッテルビウム（Yb）を貴金属触媒に添加することにより，高い硫黄濃度でも貴金属の水素化活性は低下せず，高い脱硫活性を維持することを報告している<sup>32)</sup>。貴金属触媒が硫黄存在下でも活性劣化しないことは，今後の超クリーン燃料油製造の触媒の端緒になるような気がする。

この項は，きわめて個人的な偏見に満ちた記述になっている。他にも多くの有益な研究が行われており，工業触媒の開発にも十分に役立っている。

#### 4. 今後のゼオライトの展望

まず，触媒関係では，21世紀は環境の時代と言われており，工業製品はゼロエミッション，ゼロ廃棄物を目指さねばならない。SO<sub>x</sub>，NO<sub>x</sub>あるいは粒子状物質の排出を徹底的に抑制することは当然であるが，プロセスそのものの徹底的な省エネルギーあるいは触媒，副生物を含めて環境に影響を与える物質を排出しないことが重要になる。そのため，ゼオラ

イトも重要な役割を担っている。すでに、超クリーン燃料油の製造で、これまで使用されてきた硫酸、フッ酸あるいは塩素含有触媒の代替としてゼオライト触媒は広く検討されている。一方、MCM-41に代表されるメソポーラス材料や、層状ゼオライトなどの新ゼオライトも、金属による修飾や、細孔制御により、新しい活性点の発現や耐熱性の向上などが認められており、今後の発展の可能性が大きい。

以下に今後発展が予想されるゼオライト技術を列記する(順不同)

- ① 前述したようなフリーデルクラフツ触媒の代替(すでに*n*-アルカンの異性化や*i*-C<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>=のアルキレーションなどにゼオライトは利用されている。)
- ② 超クリーン燃料油製造のための水素化処理や水素化分解触媒への利用(MoやPtなど水素化活性金属のゼオライト上での安定化が重要)
- ③ ゼオライト膜の実用化
- ④ 微量不純物の除去(燃料電池用原料中のppbレベルの硫黄の除去など、担体としてのゼオライトの利用<sup>33)</sup>)
- ⑤ ゼオライト外部表面活性の利用技術(結晶性の高いナノサイズゼオライトの安定的な合成が課題)
- ⑥ MCM-22, MCM-56あるいはITQ-2のような層状ゼオライト(特異な結晶構造のため、かさ高い分子の反応や吸着が可能になる<sup>34)</sup>)
- ⑦ 最近、糖類の反応におけるゼオライトの利用<sup>35)</sup>、あるいは蛋白質の分離におけるゼオライトのクロマトグラフィー作用<sup>36)</sup>などが報告されている。これらは新しいゼオライトの機能として着目される。

ゼオライトの発展には、つい触媒に目が行きがちであるが、③、④、⑦などに示したように、新しいゼオライト利用の芽が出ている。これらは大量消費されるものではないが、環境や省エネルギーの分野で重要な開発テーマとなると思う。

## 5. ゼオライト関連の雑感

最後に蛇足であり、また公の出版物に私的感概を記すのは憚るが、少し紙面を拝借したい。私がゼオライトと関係するようになったのは、東京大学生産技術研究所の教授であった故高橋浩先生のご指導で

あった。故高橋先生は、IZCの東京開催に深く関係し、重要な役割を追っておられた。先生は小泉光恵先生(大阪大学名誉教授)の後のIZAの日本代表(IZA Council)になられた。高橋先生がCouncilに選ばれたのは、IZCを日本で開催することへの伏線があった、と小泉先生は述べておられる。その後のIZC東京開催に関しては、東京工業大学名誉教授の小野、八嶋両先生により、本誌Vol.20, No.1に詳しく記されている。

私も高橋先生の遺志を継いで、東ソー、東レ、水沢化学、ユニオン昭和などの各社のかたがたと企業側の一員として、7th IZAの開催に微力を尽くした。その後、ゼオライト研究会の理事、副会長を務め、ゼオライト誌にもVol.1, No.3に投稿して以来、巻頭言などを含めて数回投稿する機会を与えられた。

1964年、東京オリンピック開催で沸き立っていた六本木の東大生産研でゼオライトと出会って以来、触媒化成工業(株)勤務時代も含めて、私とゼオライトの関係は40年近くなる。この間、大学の先生方をはじめ触媒関係者のみならず、多くの方々とお付き合いすることができた。現在も岐阜大学や(独)産総研でゼオライト研究のお手伝いをさせていただく機会を得ていることは紙面を借りて感謝する次第である。

## 6. まとめ

日本におけるゼオライト工業の発展について、私の個人的な狭い経験を基に産業、開発、研究などの面から記した。このため、間違いや、重要な研究、工業化などが抜けているので、ご指摘をいただきたい。

最近のゼオライト研究発表会の発表件数も年々増加の傾向にあるようで、ゼオライトの研究に関心が深まってきていることが示されている。これは、これまでの多くのゼオライト研究や開発に携わったかたがたの成果と思う。これからも更なる発展と、目を見張るような成果が出ることを期待したい。

## 文 献

- 1) C. L. Plank, *ACS Symposium Series*, **222**, 253 (1983).
- 2) P. B. Weisz and N. Y. Chen, *ACS Symposium Series*, **738**, 18 (2000).
- 3) 佐藤徹雄, ゼオライト, **4**, 10 (1987); 佐藤徹雄, ゼオ

- ライト, **20**, 139 (2003).
- 4) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンスティフィック, 175 (1987).
  - 5) K. Itabashi, T. Ogawa, and K. Igawa, *Proceedings 7<sup>th</sup> Intern. Zeolite Conference*, 369 (1986).
  - 6) M. Ogata, T. Masuda, Y. Nishimura, G. Sato, and S. Egashira, *J. Japan Petrol. Inst.*, **28**[2], 105 (1985).
  - 7) 丹野正樹, 辻井 貢, 大井 満, 世良 力, 石油学会第41回研究発表会資料, p.52, 平成5年11月 (1993).
  - 8) 佃美千代, 触媒化成技報, **17**, 52 (2000).
  - 9) S. Nakano, Paper presented "The 11<sup>th</sup> CCIC Technical Seminar, 2-1 Oct. 2002" (2002).
  - 10) 飯野 明, 触媒, **33**, 21 (1991).
  - 11) K. Honna, Y. Araki, T. Enomoto, M. Yoshimoyo, and H. Shimada, *J. Japan Petrol. Inst.*, **46**, 249 (2003).
  - 12) 大谷精也, 石油学会誌, **13**, 284 (1982).
  - 13) 特開昭 57-169444 (1982).
  - 14) S. Shimizu, N. Abe, A. Iguchi, M. Dohda, H. Sato, and K. Hirose, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 447 (1998).
  - 15) 赤石 正, 木下二郎, アロマティックス, **47**, 404 (1995).
  - 16) 河野正志, 石田 浩, ゼオライト, **8**, 12 (1991).
  - 17) H. Sato, H. Hirose, N. Ishii, and H. Tojima, USP 4,709,024 (1987).
  - 18) H. Ichihashi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 73 (2003).
  - 19) T. Takaishi, A. Yusa, and F. Amakasu, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3565 (1971).
  - 20) T. Takaishi, K. Tsutsumi, K. Chubachi, and A. Matsumoto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 601 (1998).
  - 21) J. Turkevich and Y. Ono, *Advan. Catalysis*, **20**, 135 (1969); J. Turkevich and Y. Ono, *Advance Chem. Ser.*, **102**, 315 (1971).
  - 22) J. Ward, *J. Catalysis*, **9**, 225, 396 (1967).
  - 23) 小野嘉夫, ゼオライト, **18**, 2 (2001).
  - 24) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンスティフィック, p.71 (2000).
  - 25) K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2710 (1970).
  - 26) 寺崎 治, 渡辺伝次郎, 触媒, **28**, 550 (1986); 電子顕微鏡によるゼオライトの観察については, 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンスティフィック, p.53 (2000) に記されている。
  - 27) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **63**, 988 (1990); その他, FSMの合成に関しては, 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンスティフィック, p.13 (2000) に詳細あり。
  - 28) 片田直伸, 触媒, **45**, 540 (2003) に引用文献が多くある。
  - 29) 例えば, 林 繁信, 中田真一編, チャートで見る材料の固体NMR, 講談社 (1993).
  - 30) Y. Kubota, T. Honda, J. Plevert, T. Yamashita, T. Okubo, and Y. Sugi, *Catalysis Today*, **74**, 271 (2002).
  - 31) 辰巳 敬, 触媒, **45**, 411 (2003) に引用文献が記されている。
  - 32) Y. Yoshimura, H. Yasuda, T. Sato, N. Kijima, and T. Kameoka, *Applied Catalysis A: General*, **207**, 303 (2001).
  - 33) S. Satokawa, Y. Kobayashi, and H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 399 (2003).
  - 34) A. Corma, U. Diaz, V. Fornes, J. Martinez-Triguero, and E. J. Creighton, *J. Catalysis*, **191**, 218 (2000).
  - 35) H. Chiku, M. Matsui, S. Murakami, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Sakaguchi, *Analytical Biochemistry*, **318**, 80 (2003).
  - 36) K. Teranishi, *Tetrahedron*, **59**, 2519 (2003).

## 《 解 説 》

高性能チタノシリケートの合成と  
固体選択酸化触媒反応への応用

呉 鵬, 辰巳 敬

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門

ゼオライトの結晶骨格中に孤立化した四配位のチタンイオンを含むチタノシリケートは、種々の有機物の過酸化水素による液相選択酸化反応の触媒として注目されている。その研究開発はチタノシリケートの代表例であるMFI構造のTS-1とBEA構造のTi-Betaに重点をおいて展開されてきたが、両者は高高い反応物への応用、チタン活性種一個あたりの比活性ならびに耐溶出性などにおいて大きな問題点を抱えている。また、より有効なアルケンエポキシ化用チタノシリケート触媒の開発も急務の一つとなっている。そこで我々は、細孔構造のユニークなMWW型ゼオライトに着目し、ホウ酸を結晶化助剤に用いる直接水熱法またはMWWゼオライト構造の柔軟性を生かしたポスト合成法を駆使して高性能Ti-MWW触媒の合成に成功した。さらに、Ti-MWWを出発物質とした広い反応場をもつ触媒の構築についても検討を行なった。本報では、最近Ti-MWWの合成と応用に関する研究で得られた結果を概説する。

## 1. はじめに

酸化反応は有機合成化学・有機工業化学において最も基本的かつ重要な反応のひとつである。その反応の多くは、しばしば有機過酸による試薬酸化またはハロゲンによる化学量論で行なわれているため、環境負荷の高い廃棄物を大量に排出しており、触媒反応の適用によるグリーン化が強く望まれている。理想的な酸化剤である酸素（空気）と比べると、過酸化水素は価格の点で劣るものの、酸化剤の中で酸素について有効酸素の割合が大きいだけでなく、生成物として水のみを副生する特徴を有する。従って、過酸化水素を活性化する触媒の開発は環境調和型化学プロセスの実現に直接結び付く。

ENI社が初めて開発したMFI型チタノシリケート、TS-1は液相条件で過酸化水素を活性化し各種有機物の選択酸化を可能にした<sup>1,2)</sup>。そのうち、フェノールの水酸化による二価フェノールの製造が逸早く実用化された。また、TS-1によるシクロヘキサノンのオキシム化

とMFI型シリカライトによるオキシムのBeckmann転位を組み合わせ、ナイロン6の基礎原料であるカプロラクタムを合成するプロセスも今年商業化され、ゼオライト触媒によるグリーンプロセスの開発の一里塚となった。今後TS-1はアルケンのエポキシ化への応用などが大いに期待される。

多才な能力を持ち優れた触媒としてのTS-1以降のチタノシリケートの研究開発は、酸素10員環（MR）細孔しか持たないTS-1が高高い基質に適用できない欠点ならびにチタン種の活性が不十分である問題点を解消するため進められてきた。図1<sup>1,2)</sup>には年代別に発表された主なチタノシリケート（これから紹介するTi-MWWを含む）とチタン含有メソポーラスをまとめた。より広い細孔径を有するものを開発する傾向が伺える。確かに、大口径チタノシリケート、特にTi-Betaは広い反応場を生かし、TS-1で反応が不可能な環状分子の選択酸化を可能にしたが、その活性が細孔内で基質分子の拡散に立体障害を与えない場合TS-1には遥かに及んでいない。さらに、Ti-BetaとTi-MCM-41は欠陥サイトや表面水酸基を多く持ち、チタン種が親水攻撃を容易に受けて溶出しやすい欠点が指摘されている。チタン種の比活性がTS-1より優れ、かつ安定である新規チタノシリケートの開発が強く望まれていた。

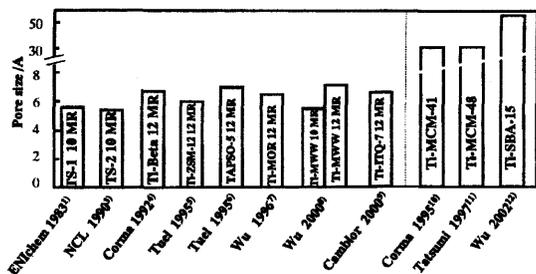


図1 Road map of titanosilicates.

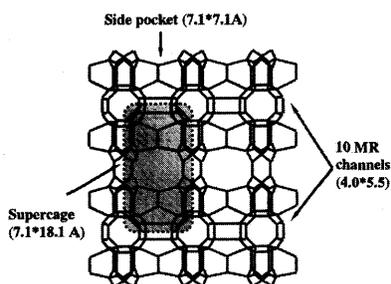


図2 Topology of MWW zeolite (*h0l* plane).

MCM-22として広く知られるMWW型ゼオライトは、酸素12MRサイドポケットと、互いに独立したジグザグな酸素10MR細孔と酸素12MRスーパーケージを含む10MR細孔を同時に有するユニークな結晶構造を取る(図2)<sup>13)</sup>。また、MWWゼオライトは層状前駆物質に由来するため、層剥離やピラリング処理による構造変換の多様性も持っている<sup>14,15)</sup>。Al, Ga, B, Feなど三価金属カチオンを同型置換したMWW型メタロシリケートは比較的簡単に水熱合成されるが、潜在的な触媒能力が期待されながらTi-MWWの合成は難題となっていた。これは、チタノシリケートは往々にしてより特殊な条件(例えば、アルカリ金属イオンフリーな条件)を要求する、特殊なstructure-directing agent (SDA)を用いない限りMWW型シリケートを合成できない<sup>16)</sup>(仮に、ピュアシリカのものの水熱合成が可能であってもチタン源の添加によって結晶化が進行しなくなる<sup>17)</sup>)といったことに起因する。

最近、我々は、Ti-MWWの新規合成法(結晶化助剤にホウ酸を用いる水熱合成と可逆構造転換によるポスト合成法)を確立し、アルケンの過酸化水素によるエポキシ化Ti-MWWが非常に高い性能を示すことを見出した。さらに、構造制御によりTi-MWWを大きな分子の酸化用触媒への転換に成功した。本稿では、高性能

チタノシリケートの合成と固体選択酸化触媒反応への応用について筆者らのTi-MWW触媒の研究結果を中心に解説する。

## 2. Ti-MWWの水熱合成とエポキシ化における触媒特性

MWW型ポロシリケートがアルカリ金属イオンの存在しない条件下でも結晶化できることに着目し<sup>18)</sup>、ホウ酸とチタン源を合成ゲルに同時に添加してTi-MWWの水熱合成を試みた<sup>8,19)</sup>。ゲルに大量の結晶化助剤であるホウ酸(その量はケイ素量よりも多い)をチタン源と共存させ、SDAとしてpiperidine (PI)またはhexamethylenimine (HM)を用いたときMWW構造の結晶化は可能になった。チタン含有量を非常に広範囲に変化させてもXRD回折とN<sub>2</sub>吸着の結果から見て結晶性の高いものを合成できた(表1と図3)。ゲル中に添加したホウ素は十数分の一しか生成物に導入されていないが、Si/B比を0.75から2までホウ酸添加量を減らすと結晶化が困難となり、この合成系では溶液中に大量に存在するホウ素が骨格に導入されるホウ素と熱力学的な平衡を維持しながら、MWW構造の結晶化が進行すると推測される。一方、チタンはゲル中の添加量とSDAの種類と関係なくほとんど構造に導入された(表1)。

このように合成したTi-MWWは未焼成の状態でもXRDパターンに低角度側に層構造に帰属する001と002回折ピークを示し(図3a-e)、MWW層状前駆体となっている。焼成により001と002回折ピークは消失した(図3f)。これは、層間にインタカレートした有機SDA分子が除去され、層間の脱水縮合が進行して三元(3D)MWW結晶構造が形成されたことを示す。

PIとHMをSDAに用いて合成したTi-MWWは、他の物理化学的性質に大きな違いが認められないが、液相反応において基質と生成物の細孔内での拡散に大きな影響を与える結晶の粒子サイズが異なる(図4)。PIをSDAに用いることにより、Ti-MWWの板状結晶をより小さく制御することができる。以下、PIで合成したTi-MWWを中心に検討した結果について述べる。

従来のTS-1とTi-Betaなどと異なり、未焼成のTi-MWWはUV-visibleスペクトルに260 nmに吸収バンドを示し、多くの六配位チタン種を含有する(図5A)。焼成後一部の六配位チタン種がさらに凝縮し330 nmにバンドを示すアナターゼになる<sup>19)</sup>。一旦アナターゼに

表1 Hydrothermal synthesis of Ti-MWW from different gel compositions.

No.	Gel composition <sup>a</sup>		Product composition and surface area (SA)					
	Si/B	Si/Ti	Ti-MWW-PI			Ti-MWW-HM		
			Si/B	Si/Ti	SA/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Si/B	Si/Ti	SA/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
1	0.75	∞	11.8	∞	616	13.6	∞	601
2	0.75	100	12.6	120	625	16.3	138	621
3	0.75	70	12.2	63	612	14.2	79	628
4	0.75	50	11.4	51	621	12.4	53	— <sup>b</sup>
5	0.75	30	11.0	31	623	11.6	31	613
6	0.75	20	12.7	21	540	11.4	22	— <sup>b</sup>
7	0.75	10	13.6	10	537	11.5	9.6	541

<sup>a</sup> Other compositions: PI or HM/SiO<sub>2</sub> = 1.4; H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 19. <sup>b</sup> Not determined.

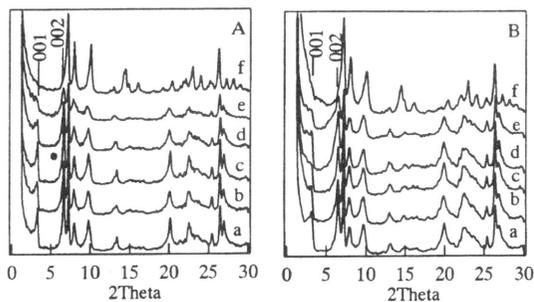


図3 XRD patterns of (A) Ti-MWW-PI and (B) Ti-MWW-HM as-synthesized from the gel with Si/Ti ratio of (a) ∞, (b) 100, (c) 50, (d) 30, and (e) 10; and (f) as c calcined at 803 K for 10 h.

なったチタン種は安定で酸で還流下洗浄しても除去されず、Ti-MWWの表面に残る。しかし、未焼成のTi-MWWを予め酸で洗浄すると、六配位の骨格外チタン種を選択的に除去することができた。その後焼成してもチタン含有量の極端に高いものを除き、骨格中に主に四配位のチタン種を持つTi-MWWが得られた(図5B)。Ti-MWWに六配位チタン種が導入されるのは、MWW前駆体の層状構造に関連する。一部のチタンが層の広い表面に位置し六配位状態を取りやすいと思われる。従来のTS-1とTi-Betaと異なり、Ti-MWWについては酸処理と焼成を順守して取り扱うことが非常に重要である。

上記で調製したTi-MWWをシクロヘキセンのエポキシ化に適用し、その触媒特性をTS-1、Ti-Betaと比較した<sup>8,20)</sup>。TS-1はこれまで報告されている通り<sup>21)</sup>、シクロヘキセン分子が酸素10MR細孔に入れないため、ほとんど不活性であった。一方、三次元12MR細孔のTi-Betaは、過酸化水素を酸化剤に用いたとき、Ti-

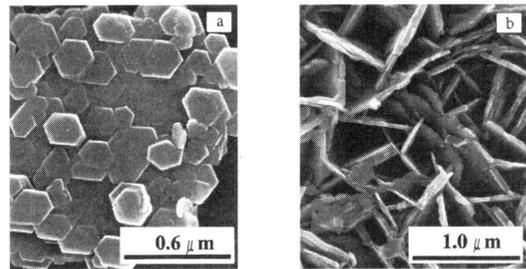


図4 SEM images of Ti-MWW-PI (a) and Ti-MWW-HM (b).

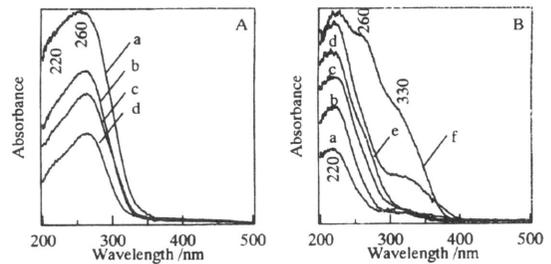


図5 UV-visible spectra. (A) As-synthesized Ti-MWW with the Si/Ti ratio of (a) 100, (b) 50, (c) 30, and (d) 10. (B) Acid-treated and further calcined Ti-MWW with Si/Ti ratio of (a) 170, (b) 116, (c) 72, (d) 59, (e) 38, and (f) 17.

MWWより高い活性を示したが、高高い酸化剤TBHPを用いたとき、立体障害の影響で活性が大きく低下した。意外なことに、むしろ、Ti-MWWはより高い turnover number (TON)を示した。本反応にはTi-MWWの酸素10MR細孔に存在するチタン種が余り貢献しないと考えると、表面ポケットに位置するチタン種が非常に高性能であること、またこれらの活性点へ分子が接近する際、立体障害による拡散の影響を受け

表2 Oxidation of hex-1-ene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Ti-MWW, Ti-Beta and TS-1<sup>a</sup>.

Cat.	Si/Ti	Hex-1-ene conv./mol %	TON <sup>b</sup>	Product sel./mol %		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mol %	
				oxide	diol	conv.	sel.
TS-1	36	16.5	69	98	2	19.0	87
Ti-Beta	40	8.6	40	97	3	9.8	88
Ti-MWW	38	44.8	214	99	1	48.2	93
Ti-MWW	72	23.5	222	98	2	25.5	92
Ti-MWW	146	11.3	203	95	5	12.0	94

<sup>a</sup> Conditions: cat., 0.05 g; hex-1-ene, 10 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mmol; acetonitrile, 10 mL; temp., 333 K; time, 2 h. <sup>b</sup> In mol (mol-Ti)<sup>-1</sup>.

表3 Epoxidation of hex-2-ene isomers with hydrogen peroxide over various titanosilicates<sup>a</sup>.

Cat.	Si/Ti	Conv./mol %	Prod. sel./mol %		Epo. Sel./mol %		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mol %	
			epoxides	diols	cis	trans	conv.	eff.
Ti-MWW	46	50.8	99	1	19	81	55.1	92
TS-1	42	29.1	96	4	66	34	32.5	89
TS-2	95	13.6	96	4	67	33	18.0	77
Ti-Beta	40	15.9	91	9	73	27	35.8	45
Ti-MOR	79	2.6	99	1	52	48	3.9	66
Ti-Y	43	3.8	40	60	55	45	8.4	46
Ti-MCM-41	50	3.1	36	64	62	38	21.0	15
SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	85	0.8	37	63	61	39	7.6	10

<sup>a</sup> Cat., 0.05 g; hex-2-enes (cis/trans = 41:59), 10 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mmol; MeCN, 10 mL; temp., 333 K; time, 2 h.

にくいことがわかった。

Ti-MWWの特徴は比較的拡散の影響の少ない鎖状アルケンの過酸化水素によるエポキシ化で現れた<sup>20)</sup>。今までのチタノシリケートは大分子の反応でTS-1より有効であるものの、チタン活性種の比活性において真にTS-1を越えるものは全く存在しなかった。表2に示したようにTi-MWWは1-ヘキセンに対して例のない高い触媒活性を示し、最も高性能なエポキシ化触媒と評価される。

さらに、鎖状アルケンの幾何異性体のエポキシ化ではTi-MWWは他のチタノシリケートと全く異なる形状選択性を示す<sup>22)</sup>。2-ヘキセンのcis/trans異性体の酸化ではTi-MWWのみ選択的にtrans体のエポキシ化を促進し、高い選択率で対応するtransエポキシドを生成する(表3)。Ti-MWWのこのようなtrans選択性は反応条件(反応温度と時間、溶媒、基質の種類とチタン含有量など)に依存しないこと、cis体とtrans体の間の異性化によるものではないことがわかった。バルキーなアミンを用いてTi-MWWのサイドポケットやスーパーケージ内のチタン種を選択的に被毒させた条件下で反応を行なった場合にも、アルケンの転化率とエポキ

シドに対する高いtrans選択率がほとんど変化しなかった。これらの結果から、Ti-MWWの高いtrans選択性は主に酸素10MR細孔に存在するチタン種に由来すると判断し、特異的なジグザグ度を有する10MR細孔がtrans体の拡散とチタン活性種へのアプローチに立体的により適合していると結論された<sup>22)</sup>。

Ti-MWWは単純アルケンに限らず、官能基をもつ不飽和炭化水素の選択酸化にも非常に有効である。親水性のアリルアルコールであっても、アセトニトリルもしくは水溶媒中で95%以上の転化率、99%以上のグリシドール選択率と95%の過酸化水素有効利用率でそのエポキシ化の触媒作用を示す<sup>23)</sup>。さらに、Ti-MWWはC=C不飽和結合を二つ持つジアリルエーテルのエポキシ化に対しても高活性である<sup>24)</sup>。しかし、片側を選択的に酸化してアリルグリシジルエーテルを合成するには反応進行のレベルを制御し、深度酸化を抑制する必要がある。多くのチタノシリケートにとって致命的な欠点であるチタン種の溶出とそれに起因する触媒再利用の可否についてTi-MWWに対し検討を行った。チタン種の安定性にかかなり不利な反応条件、つまり水溶媒中でアリルアルコールの過酸化水素によるエポキ

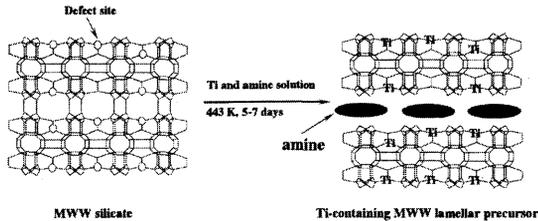


図6 A graphic scheme of post incorporation of Ti into MWW structure through a structural conversion from 3D MWW to corresponding lamellar precursor with the assistance of cyclic amine.

シ化を行いTi-MWWの耐久性を調べた。反応後の触媒を高温焼成して再生した後反応に反復使用した。アリルアルコールの転化率、グリシドールの選択率とチタン含有量はほとんど変化せず、Ti-MWWが非常に安定で再利用可能な触媒であることが明らかとなった<sup>23)</sup>。

### 3. Ti-MWWのポスト合成と触媒特性

直接水熱合成法で調製したTi-MWWは、骨格に大量のホウ素が存在しているにもかかわらず、上記で述べたようにエポキシ化に高い触媒性能を示す。ホウ素をほとんど含有しないTi-MWWを合成できれば、より優れた酸化触媒になると期待し、ポスト法によるホウ素フリーなTi-MWWの調製に取り組んだ。よく利用されるTiCl<sub>4</sub>蒸気処理法でMWW型シリカライトにチタンを導入することは容易に考えられる。実際に、脱アルミニウムMCM-22をTiCl<sub>4</sub>で処理しTi-MCM-22を合成する特許が報告されている<sup>25)</sup>。しかし、このように調製したTi-MCM-22はシクロヘキセンの酸化に対して期待されたほど高性能ではない。これは、TiCl<sub>4</sub>の分子サイズ(6.7×6.7 Å)がMWWの酸素10員環細孔入口(4.0×5.5 Å)より大きいため、細孔への進入と骨格欠陥点への挿入が厳しく制限され、金属イオンの均一な骨格導入が難しいためと思われる。そこで、筆者らはMWWが層状先駆物質に由来することに着目し、有機アミン分子認識を利用した層構造と3次元結晶構造間の自在変化による金属導入法を開発した<sup>26)</sup>。

この方法のコンセプトは図6に、それに基づいて得た結果を図7に示す。まずMWW型ポロシリケートを水熱合成し、熱処理と酸処理を組み合わせるそのシリカライト(Si/B > 500)を調製する。この間、熱処理を加えたため、シリカライトは骨格に欠陥点が形成された3次元MWW結晶構造を持つ(図7aと7b)。

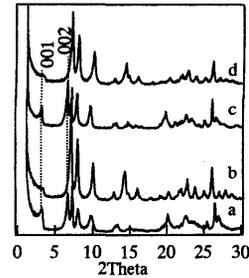


図7 XRD patterns of as-synthesized B-MWW (Si/B = 11)(a), deboronated MWW (Si/B > 500)(b), Ti-MWW (Si/Ti = 30) precursor prepared by treating b with PI and TBOT solution at 448 K (c), and sample c treated with 2M HNO<sub>3</sub> and calcined (d).

piperidine (PI) とTi源の水溶液中でホウ素フリーなシリケートを170℃で一週間処理をすると、XRDパターンに層構造による001と002ピークが観測され(図7c)、PI分子の挿入により3次元結晶構造は可逆的に層状構造に変換されたことが分かる。その後、酸処理で骨格外Ti種を除去して焼成を行うと、目的物である3次元構造のTi-MWWが得られる。処理溶液に加えたTiはほぼ全量シリカライトに挿入された。このような構造の自在な変換を伴った方法では金属種が欠陥点へのアクセスに制限が少なく、より均一かつ大量に骨格に挿入できる。

構造可逆転換法(Reversible Structural Conversion Method)と我々が名づけたこの調製法では有機アミンの種類が構造転換の決め手となっている。種々のアミンを用いてMWWシリカライトを処理した場合、MWWの水熱合成に最も広く使われる2種類のSDAであるPIとHMのみ3次元構造を相応の層構造に転換できるが、他のアミンは性質と形状が極めて似ているにもかかわらず、構造の可逆変換を起こすよりも、むしろMWWの基本構造を破壊した<sup>27)</sup>。このことは、構造の可逆変換がホストのMWWシリカライトが分子レベルでゲストのアミンを構造認識しながら起こる現象であることを示唆する。

上記ポスト法で得たTi-MWWは、各種のアルケンのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によるエポキシ化にに対して高性能の触媒である(表4)。ポスト法Ti-MWWは、鎖状のアリルアルコールのエポキシ化に圧倒的に高いTONを示し、最も有効なエポキシ化触媒である。また、2-ヘキセン異性体のエポキシ化においてはTi-MWWの特有なtrans体形状選択性を維持した。この高いtrans選択性が主に

表4 Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide over various titanosilicate catalysts<sup>a</sup>.

Catalyst <sup>b</sup>	Si/Ti	Substrate	Time /h	Conv. /mol %	TON <sup>c</sup>	Product sel./mol %		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Efficiency /mol %
						Epoxide( <i>cis:trans</i> )	Others <sup>d</sup>	
Ti-MWW-PS	43	allyl alcohol	0.5	95.9	510	99.7	0.3	98
		hex-2-enes <sup>e</sup>	2	70.1	377	99.8 (21 : 79)	0.2	93
Ti-MWW-HTS <sup>f</sup>	46	allyl alcohol	0.5	77.1	440	99.0	1.0	96
		hex-2-enes <sup>e</sup>	2	50.8	294	99.0 (20 : 80)	1.0	90
TS-1	52	allyl alcohol	0.5	39.1	249	75.6	24.4	85
		hex-2-enes <sup>e</sup>	2	35.7	227	95.2 (73 : 27)	4.8	87

<sup>a</sup> Reaction conditions: bath reactor; cat., 50 mg; substrate, 10 mmol; solvent, MeCN (for Ti-MWW) or MeOH (for TS-1), 10 mL; temp., 333 K. <sup>b</sup> PS, postsynthesis; HTS, hydrothermal synthesis. <sup>c</sup> in (mol(mol-Ti)<sup>-1</sup>). <sup>d</sup> Diols and solvolysis products.

<sup>e</sup> *cis:trans* = 41:59. <sup>f</sup> Si/B = 49.

ジグザグな酸素 10MR 細孔内に位置するチタン種に起因すると考えると、構造の可逆転換によりチタンが比較的狭い空間にも導入されたと推測できる。チタンが直接にジグザグな酸素 10MR 細孔の入り口を通過して導入されるのは殆ど不可能であるが、開放されたスーパーケージを通してジグザグな酸素 10MR 細孔と共有する骨格サイトに導入されることが考えられる。

通常、ポスト法で導入されたチタン種は安定性に欠けるという問題点が指摘されているが、本方法で MWW 構造の再構築を起こしながら調製した Ti-MWW は、繰り返し使用しても Ti 種の溶出がほとんどなく、高い触媒活性を保つ。さらに、ポスト法 Ti-MWW の高い触媒活性は Ti 種の働きに電子的な抑制作用をもたらす骨格ホウ素が大幅に低減されたことに関係すると思われるが、構造可逆転換法では Ti 種は直接水熱合成法のように共存ホウ素の骨格への競争的な導入の影響を受けず、より均一に各サイトに挿入され、特異的なサイトに存在することが触媒作用の高性能化を導いているようである<sup>28)</sup>。

#### 4. 広い反応場を有するチタノシリケート触媒の調製

直接水熱合成法と構造可逆転換ポスト法を駆使して鎖状アルケンのエポキシ化に対して優れた Ti-MWW 触媒を調製できた。しかし、嵩高いアルケンの酸化には Ti-MWW の触媒活性はまだ十分ではない。そこで層剥離法を用いて嵩高い基質の酸化に安定な構造かつ高い触媒活性を有するチタノシリケートの調製を行なった<sup>29)</sup>。図 8 には層剥離過程での生成物の XRD パターンを示す。チタン含有層状前駆体について酸処理で骨格外チタン種を除去して焼成した場合、回折ピーク強度の強い 3D MWW 構造になる (図 8a-c)。しかし、

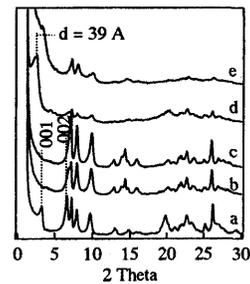


図8 XRD patterns. (a) as-synthesized Ti-MWW-PS, (b) a was refluxed with 2M HNO<sub>3</sub>, (c) b was calcined at 823 K, (d) b was treated with CTMABr and TPAOH at 353 K, and (e) d was calcined at 823 K.

未焼成の酸洗浄 Ti-MWW を tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) と cethyltrimethylammonium bromide (CTMABr) の水溶液で処理すると、界面活性剤分子が MWW の層間に侵入し層間が広げられ、低角度側に  $d = 39 \text{ \AA}$  の回折ピークが出現した (図 8d)。一方、MWW 結晶構造の長期秩序が失われ、高角度側の回折ピークの強度は大きく減少した。更に超音波で処理して焼成を行うと、低角度側の回折ピークがなくなり、通常の焼成 Ti-MWW より結晶強度がかなり低下したものになった (図 8e)。しかし、赤外分光法測定から、処理後の試料は骨格振動領域に Ti-MWW と同様なスペクトルを示し、MWW の短期的な周期構造は維持されていることがわかった。N<sub>2</sub> 吸着測定によると、剥離処理試料の吸着量と比表面積は大幅に増加した (表 5)。これらの結果を総合的に考慮し、この処理で Ti-MWW の構造が剥離され、非常に広い反応場をもつ新規なチタノシリケート、Del-Ti-MWW が得られたことが結論できる。

層剥離 Del-Ti-MWW を環状アルケンの過酸化水素に

表5 Epoxidation of cycloalkenes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over various titanosilicates<sup>a</sup>.

Catalyst	Si/Ti	Surface area /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Alkene epoxidation <sup>b</sup>					
			Cyclopentene		Cyclooctene		Cycododecenes	
			Conv.	TON	Conv.	TON	Conv.	TON
Del-Ti-MWW	42	1075	58.9	306	28.2	147	20.7	57
3D Ti-MWW-PS	46	520	15.7	89	4.3	24	3.3	9
TS-1	34	525	16.3	69	1.6	7	1.2	3
Ti-Beta	35	621	9.9	43	4.6	20	1.9	4
Ti-MCM-41	46	1144	3.5	20	5.1	29	4.1	12

<sup>a</sup> Reaction conditions: cat., 10 ~ 25 mg; alkene, 2.5 ~ 10 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, equal to the alkene amount; CH<sub>3</sub>CN, 5 ~ 10 mL; temp., 313 K for cyclopentene and 333 K for other substrates; time, 2 h. <sup>b</sup> Conv. in mol %; TON in mol (mol Ti)<sup>-1</sup>.

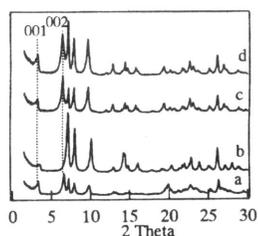


図9 XRD patterns. (a) Ti-containing MWW lamellar precursor (Si/Ti=100), (b) a was calcined at 823 K, (c) a was refluxed in 2M HNO<sub>3</sub> and dried at 373 K, (d) c was further calcined at 823 K.

よるエポキシ化に適用し, その触媒特性をTi-MWWと他のチタノシリケートと比較した(表5)。Del-Ti-MWWは通常のTi-MWWより3~6倍高いTONを示し, メソ細孔を有するTi-MCM-41よりも遥かに有効であった。この結果からDel-Ti-MWWが広い反応空間を持つことが明らかであり, ファインケミカルズ合成への応用が十分に期待できる。

最近, 上記の層剥離で得たDel-Ti-MWWほど広い空間を持っていないが<sup>3</sup>, 構造規則性の高い, 環状アルケンのエポキシ化に高活性を示す新規層状チタノシリケートを調製できた<sup>30</sup>。この層状チタノシリケートは構造可逆転換法で合成したチタン含有量の低いTi-MWW (Si/Ti > 70) から出発することにより得られる。チタン含有層状前駆体を直接焼成すると層構造による001と002面の回折ピークが消失し(図9aと9b), 3D MWW構造になるが, 酸処理して乾燥または焼成を行った場合, 001と002面の回折ピークがはっきり観測され(図9cと9d), 層構造が完全に維持されている新規層状チタノシリケート, Ti-YNU-1が得られた。XRD解析によると, 3D Ti-MWWとTi-YNU-1の格子定数はa軸とb軸はほぼ同様であるが<sup>3</sup>, c軸がそれぞれ

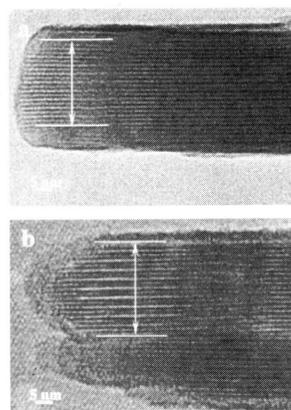


図10 Edge-on TEM image views of 3D Ti-MWW (a) and Ti-YNU-1 (b). The arrow indicates the thickness of 10 layers.

24.98 Åと27.47 Åであり, 後者が約2.5 Å広がっている。層構造を形成する結晶シート内部が剛直であることを考慮すると, Ti-YNU-1は3D Ti-MWWのスーパーゼオライト細孔を規制する酸素10MRより2.5 Åほど広い入り口を持つと推測できる。さらに, TEM観察からTi-YNU-1の10層の距離は3D Ti-MWWの11層の距離に相当し, 前者がより広い層間を有することが明らかとなった(図10)。3D MWWゼオライトのシート間の距離が約25 Åであることを考えると, TEMの結果は前述のXRDの結果と一致し, Ti-YNU-1の細孔入り口が3D Ti-MWWの酸素10員環入り口より2.5 Åほど広がっていることを証明した。Ti-YNU-1比表面積(676 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)が3D Ti-MWW(528 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)より大きいこともTi-YNU-1に拡張された層構造が存在することを裏付けた。

Ti-YNU-1の構造解明と生成機構にはまだはっきりされていない部分がある。しかし, チタン導入の低い

表6 Epoxidation of cyclohexene over various titanosilicates<sup>a</sup>.

Cat.	Si/Ti	Conv. /mol%	Product sel./%		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sel. /mol%
			Epoxide	others <sup>b</sup>	
TS-1	83	3.3	17.9	82.1	—
Ti-MOR <sup>c</sup>	92	9.0	55.0	45.0	63.5
3D Ti-MWW	45	8.1	35.0	65.0	74.8
Ti-Beta	35	16.5	78.4	21.6	51.6
Ti-YNU-1	240	21.2	90.8	9.2	78.5

<sup>a</sup> Reaction conditions: cat., 0.05 g; temp., 333 K; time, 2 h, MeCN, 10 mL; cyclohexene and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mmol. <sup>b</sup> Diols, 2-cyclohexene-1-ol and 2-cyclohexene-1-one. <sup>c</sup> The amount of catalyst used was of 0.2 g.

ときすなわち欠陥サイトが多く存在するときのみTi-YNU-1を調製できることと、IR, <sup>29</sup>Si MAS NMRと水吸着測定よりTi-YNU-1が3D Ti-MWWより多くのシラノール基を有することから、Ti-YNU-1は、酸処理によって積層欠陥が生じMWWの結晶シート同士の脱水縮合が十分に進行しなくなり生成したものであると思われる。

Ti-YNU-1の触媒特性については、環状アルケンの液相酸化を行い、他のチタノシリケート触媒と比較して検討した(表6)。TS-1は酸素10員環細孔しか持たないため、シクロヘキセンの転化率が非常に低かった。酸素12員環の一次元細孔を有するTi-MORも本反応に有効ではなかった。3D Ti-MWWは、酸素12員環のサイドポケットを有するため、TS-1より高い触媒活性を示したが、酸素12員環の三次元細孔のTi-Betaには及ばなかった。一方、Ti-YNU-1はチタン含有量が非常に少ないにもかかわらず、最も高いシクロヘキセン転化率を示した。Ti-YNU-1ではエポキシド生成物の選択性も最も高かった。Ti-YNU-1に存在するシラノール基による酸点はエポキシドの加水開環反応をほとんど促進しないことがわかった。

Ti-YNU-1は、水熱合成Ti-MWWやポスト合成Ti-MWWと同様、使用後の触媒を空气中で焼成再生してからシクロヘキセンのエポキシ化反応に繰り返し用いたところ、ほぼ一定な転化率とエポキシド選択率示した。反応後層構造が安定に維持されていることがXRDによっても確認された。

Ti-YNU-1の細孔の大きさの情報を正確に得るため、分子サイズの異なる環状アルケン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンとシクロドデセンの酸化を行い、TS-1, 3D Ti-MWW, Ti-MORとTi-Betaと比較した。反応基質のサイズによる触媒活性変化の傾向から細孔入り口は3D Ti-

MWW < TS-1 < Ti-MOR < Ti-YNU-1 < Ti-BEAの順となり、Ti-YNU-1は酸素12員環細孔の特徴を持ち、高い反応に応用できることがわかった<sup>30)</sup>。

## 5. 終わりに

チタノシリケートゼオライト、TS-1の発見以来約20年が経過し、TS-1以外の新規チタノシリケートの合成、構造の解析、反応機構の解明、新しい反応への応用等についての研究も盛んになってきた。筆者らはアルケンのエポキシ化に関して最も高性能なTi-MWW触媒を直接水熱合成法とMWW構造の柔軟性を利用したポスト法で調製できた。Ti-MWWは鎖状アルケンのエポキシ化への応用が大いに期待できる。また、構造剥離で調製した広い反応場を持つチタノシリケートならびに層構造を持つチタノシリケートのファイケミカルズ合成への応用研究も続ける必要がある。調製法と構造のユニークさによるチタン種の状態においてTi-MWWは従来のTS-1と比べ大きく異なり、骨格におけるホウ素と欠陥サイトの共存がチタンの触媒活性と生成物選択性に余り影響を及ぼさない特徴を持つ。しかし、本稿で紹介した水熱合成法とポスト法はTi-MWWの合成にとってまだ理想な製法と言えない。今後、結晶化助剤を用いない簡便な水熱合成法を確立すれば、より優れた酸化触媒が開発されるものと期待する。

## 謝 辞

本研究に当たって、東京工業大学八嶋建明名誉教授(現RITE)、小松隆之助教授ならびに帝京科学大学難波征太郎教授のご指導協力をいただいたこと、Weibin Fan博士とD. Nuntasi博士の助力を得たことを、ここに表記し、心より謝意を申し上げます。

## 文 献

- 1) T. Taramasso, G. Perege, and B. Notari, *U.S. Pat.*, 4,410,50 (1983).
- 2) G. Bellussi and M. S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 911 (2001).
- 3) J. S. Reddy, R. Kumar, and P. Ratnasamy, *Appl. Catal.*, **58**, L1 (1990).
- 4) M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, and J. Pérez-Pariente, *Chem. Commun.*, 589 (1992).
- 5) A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 228 (1995).
- 6) A. Tuel, *Zeolites*, **15**, 236 (1995).
- 7) P. Wu, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10316 (1996).

- 8) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *Chem. Lett.*, 774 (2000).
- 9) M. J. Díñaz-Cabañas, L. A. Villaescusa, and M. A. Cambor, *Chem. Commun.*, 761 (2000).
- 10) T. Blasco, M. T. Navarro, A. Corma, and J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **156**, 65 (1995).
- 11) A. K. Koyano, and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 145 (1997).
- 12) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *Chem. Mater.*, **14**, 1657 (2002).
- 13) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 14) W. J. Roth, C. T. Kresge, J. C. Vartuli, M. E. Leonowicz, A. S. Fung, and S. B. McCullen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 201 (1995).
- 15) A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998).
- 16) M. A. Cambor, A. Corma, M. J. Díñaz-Cabañas, and C. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 44 (1998).
- 17) M. A. Cambor, C. Corell, A. Corma, M. J. Díñaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J. M. González-Calbet, and M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, **8**, 2415 (1996).
- 18) R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, G. Bellussi, and L. Carluccio, *Microporous Mater.*, **4**, 221 (1995).
- 19) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2897 (2001).
- 20) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Catal.*, **202**, 245 (2001).
- 21) T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa, and H. Tominaga, *Chem. Lett.*, 287 (1990).
- 22) P. Wu and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 897 (2001); P. Wu and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **106** 748 (2002).
- 23) P. Wu and T. Tatsumi, *J. Catal.*, **214**, 317 (2003).
- 24) 吳 鵬, 浜田英子, 辰巳 敬, 第32回石油・石油化学討論会, A23 (2002).
- 25) D. Levin, A. D. Chang, S. Luo, G. Santiestebana, and J. C. Vartuli, *US Pat.*, 6,114,551 (2000).
- 26) P. Wu and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 1026 (2002).
- 27) 吳 鵬, 触媒, **45**, 592 (2002).
- 28) P. Wu and T. Tatsumi, in preparation.
- 29) D. Nuntasi, P. Wu, and T. Tatsumi, *Chem. Lett.*, 326 (2003).
- 30) 吳 鵬, Fan Weibin, 辰巳 敬, 難波征太郎, 触媒, **45**, 510 (2003); W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, and S. Namba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.

---

## Highly Effective Titanosilicate Catalysts: Novel Preparation and Application to Alkene Epoxidation

Peng Wu and Takashi Tatsumi

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

Titanosilicates containing tetrahedral Ti ions in zeolite framework prove to be attractive catalysts owing to their capability of oxidizing a variety of organic compounds with clean oxidant of hydrogen peroxide in liquid-phase. In the last two decades, the studies have been focused on two representative titanosilicates, MFI type TS-1 and BEA type Ti-Beta. However, these two titanosilicates have a lot of difficult problems to tackle. Medium-pore TS-1 lacks the ability in the oxidation of bulky substrates, and there is still a large space to improve its specific activity per Ti site. Ti-Beta, on the other hand, encounters serious disadvantages of easy leaching of Ti active species due to its structural stacking faults. From the viewpoint of developing new heterogeneous catalytic processes for alkene epoxidation, it is urgent to prepare more efficient titanosilicate. Very recently, we have succeeded in incorporating Ti into MWW zeolite having a very unique pore structure. Both hydrothermal synthesis using boric acid as a crystallization-supporting agent and postsynthesis through a reversible structural conversion result in Ti-MWW catalysts extremely active for alkene epoxidation. Ti-MWW is also converted to the catalysts with accessible reaction spaces suitable for bulky reactions. This paper reviews our recent studies on the preparation and catalytic properties of Ti-MWW.

Keywords: titanosilicate, Ti-MWW, epoxidation, hydrogen peroxide, hydrothermal synthesis, postsynthesis, delamination

## 《 解 説 》

チャバサイト型骨格構造を持つ Al-P-O 系物質の  
合成と結晶構造

高島淳矢\*, 杉山和正\*, 田賀井篤平\*\*

\* 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, \*\* 東京大学総合研究博物館

本研究グループは、ゼオライトの機能制御を最終目標に、ゼオライト細孔と内包有機分子の相互作用を原子レベルで解明する研究プロジェクトを推進中している。本稿では、天然 chabazite と類似の細孔構造を示しかつ細孔構造の化学的修飾が比較的容易で多様な有機分子を内包できる  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  (CHA) シリーズに関する最近の合成実験および構造解析結果に関して概説した。複数の有機アミンを用いた系統的な合成によって、F を含まぬ  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  および対称心を持たない  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  などが合成可能であることを実証した。

## 1. はじめに

ゼオライト細孔に保持される陽イオンおよび水分子は、ホストの結晶構造を破壊することなく交換可能である。このようなゼオライト細孔の特性に起因する、触媒、吸着およびイオン交換などの機能を材料素材として応用するための基礎研究が盛んに実施されている。しかし、細孔内の活性位置および各種分子への適応性など原子レベルの構造情報に基づいた物理化学的議論が不十分な現状にあり、目的とする材料特性の制御には困難が多い。

本研究グループは、ゼオライトの物理化学的特性を担う細孔構造の形状制御を最終目標に、ゼオライト細孔と内包有機分子の相互作用を原子レベルで解明する研究プロジェクトを推進している。研究対象となるゼオライトは数多くあるが、特に最近では、天然ゼオライトの細孔構造を倣った Al-P-O 系ゼオライトに着目している。本稿では、天然 chabazite と類似の細孔構造を示しかつ化学的修飾が比較的容易で多様な有機分子を内包できる  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  (CHA) に関する最新の構造的知見を概説する。

2. chabazite と  $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 

chabazite は、堆積岩や火成岩の中に広く生成するテクト珪酸塩ゼオライト鉱物である。白色や淡褐色の菱面体形を示す沸石なので和名では菱沸石と呼ばれている。一般に、chabazite の化学組成は、 $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$  と記載されるが、その幅広い産状に対応し  $\text{SiO}_2$  成分の変化幅は天然沸石中で最大である。chabazite の結晶構造は、化学組成の多様性ゆえ半世紀以上にわたって興味の対象となっている<sup>1-8)</sup>。基本的な骨格構造に関しては 1958 年の Dent および Smith<sup>1)</sup> によって結論が得られたが、その後の詳細な解析によって Al-Si-O 骨格構造の  $\text{AlO}_4$  や  $\text{SiO}_4$  四面体および細孔内の水や陽イオンの分布は化学組成によって多様な変化を示すことが判明している。また初期の解析では、骨格構造中に  $\text{AlO}_4$  および  $\text{SiO}_4$  四面体の秩序配列がない空間群  $R\bar{3}m$  の構造モデルが汎用されていたが、最近では  $\text{AlO}_4$  および  $\text{SiO}_4$  四面体が秩序配列し、調和的に細孔の陽イオンも秩序配列する空間群  $P\bar{1}$  の構造モデルが採用されている<sup>4,7,8)</sup>。

1984 年 Wilson らにより、有機アミンを用いた水熱合成による Al-P-O 系物質の合成法が確立されて以降<sup>9)</sup>、多種多様なリン酸塩ゼオライト関連物質の合成が試みられている。得られた物質を  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  ( $n$  は英数字) と記号で示す慣例があり、chabazite 型骨格構造を持つ Al-P-O 系物質を  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  と呼ぶ。さ

表1 A summary of syntheses for a variety of materials with the CHA-framework.

name	temprate	solution	chemical ageants	reference
SAPO-34	TEAOH	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	Lok <i>et al.</i> (1984)
[Al <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>16</sub> ][H <sub>3</sub> O] · nH <sub>2</sub> O	MOR	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	Ito <i>et al.</i> (1985)
[Al <sub>6</sub> Si <sub>1.4</sub> P <sub>4.6</sub> O <sub>24</sub> ][C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>1.4</sub> · 2.5H <sub>2</sub> O	MBA	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	Pluth & Smith (1989)
SAPO-34	PIP	H <sub>2</sub> O	Al(OH) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	Dumitriu <i>et al.</i> (1997)
[Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F][C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO]	MOR	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , HF	Harding & Kariuki (1994)
[Al <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub> F][C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH] <sub>0.15</sub> H <sub>2</sub> O	PYR	TEG	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF	Oliver <i>et al.</i> (1997)
AIPO <sub>4</sub> -34	PIP	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF	Rajic <i>et al.</i> (1997)
CoAPO-34	TEAOH	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ZnAC	Tusar <i>et al.</i> (1995)
(Co,Mn)APO-34	TEAOH	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (Co,Mn)AC	Tuel <i>et al.</i> (1996)
CoAPO-34	PIP	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoAC	Rajic <i>et al.</i> (1997)
CAP-CHA3	X1	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA4	R14	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA5	C2	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA6	R9	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA7	C3	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA8	X2	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ACP-CHA6	R51	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ACP-CHA7	R61	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ACP-CHA8	C1	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ACP-CHA9	C4	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ZAP-CHA1	R13	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ZnO	Feng <i>et al.</i> (1998)
(Mn,Ni)APO-34	PIP	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (Mn,Ni)AC	Rajic <i>et al.</i> (1997)
[Zn <sub>7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ][N <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> ] <sub>2</sub>	AEP	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ZnAC	Kongshaug <i>et al.</i> (2000)

MOR: morpholine, MBA: methylbutylamine, PIP: piperidine, PYR: pyridine, TEOH: tetraethylammonium hydroxide,

X1: *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine, R14: *n*-amylamine, C2: cyclohexylamine, R9: *1,9*-diaminononane,

C3: *4*-(3-aminopropyl)morpholine, X2: 2-(aminopropyl)-*1,6*-diaminohexane, R51: 2-methyl-*1,5*-diaminopentane,

R61: *N,N'*-dimethyl-*1,6*-diaminohexane, C1: 2-(2-aminoethyl)-*1*-methyl-pyrrolidine, C4: *4*-(aminomethyl)piperidine, R13: di-*n*-butylamine,

AEP: *1*-(2-aminoethyl)piperazine, TEG: tetraethyleneglycole, Al(iPro)<sub>3</sub>: Aluminum isopropoxide, OAC: acetate hydrate

らに化学成分の変化に応じて、SiO<sub>2</sub>を含むAl-P-O系物質をSAPO-*n*と、遷移金属Meを含むAl-P-O系物質をMeAPO-*n*と呼応するが、付随する英数字と骨格構造は必ずしも対応しない。chabazite型の骨格構造を持つ物質は、当初SAPO系で合成され<sup>9-13)</sup>、その後Fを添加することにより、morpholine、piperidineおよびpyridineなどの有機アミンを内包するAIPO<sub>4</sub>-34が次々と合成された<sup>14-16)</sup>。1995年以降は、新奇な触媒作用が発現するゼオライトの開発を目指して、chabazite構造を持つMeAPOも盛んに合成されている<sup>16-21)</sup>。しかしMeAPOに関しては、単結晶構造解析はほとんど行われておらず、その構造の詳細は不明である。表1に、これまで合成されたchabazite型骨格構造を持つ物質をまとめる。

図1に、天然のchabaziteとAIPO<sub>4</sub>-34の結晶構造を示す。chabaziteの結晶構造は、(Al,Si)O<sub>4</sub>四面体

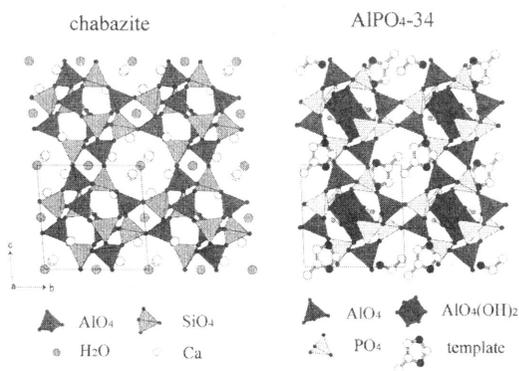


図1 chabaziteと4IM/OH型AIPO<sub>4</sub>-34の結晶構造

が、四員環、六員環および八員環と連結しながら3次元ネットワーク構造を形成している。構造を破壊することなく交換可能なCaおよびNa陽イオンまた

## Synthesis Procedure

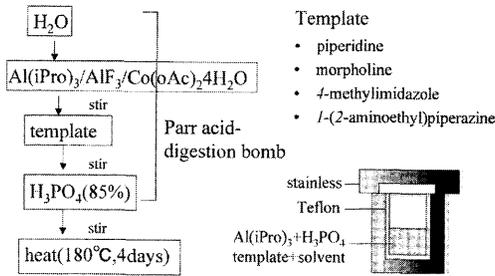


図2 水熱合成の手順

水分子は、八員環トンネル構造が3次元的に交差する大きな隙間に分布している。また、この天然 chabazite は、ゼオライト構造によく見られる D6R (Double 6-membered Ring) 構造ユニットの単純格子 (P 格子) 型連結、すなわち、同方向に配列した D6R ユニットが四員環によって結合し3次元ネットワーク構造を形成していると解釈できる。この視点で AlO<sub>4</sub> および PO<sub>4</sub> 配位多面体が chabazite 型3次元ネットワーク構造を形成する AlPO<sub>4</sub>-34 の構造を比較すると、D6R を形成する四員環の 1/3 に特殊な配位多面体 AlO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> が存在する点に構造の特異性を示すことができる。また AlPO<sub>4</sub>-34 の結晶構造では、AlO<sub>4</sub> および PO<sub>4</sub> 配位多面体が完全に秩序配置しているため、空間群は最も高い場合でも  $R\bar{3}$  となる。さらに空隙に Ca および Na のような球で近似できる陽イオンと異なる対称性が低い有機アミン分子が詰まっている構造的な特徴がより低対称の空間群を要請する。この事実は、骨格構造を化学的に修飾したり内包される有機分子を選択することによって結晶構造の対称性を変化させ、焦電性、圧電性、旋光性などの物理化学的な特性を制御できる可能性を強く示唆している。

## 3. 実験方法

Al-P-O 系ゼオライトの合成には、正リン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 mass%) および反応性のよい Aluminium tri-isopropoxide (Al(iPrO)<sub>3</sub>) を使用した。図2に示す合成手順に従い、純水に Al(iPrO)<sub>3</sub> およびアミン系有機分子を加えて攪拌し、定量の磷酸を攪拌しつつ少量ずつ加え出発ゲル状物質を調整する。この出発ゲル状物質をテフロン容器に入れ、さらにステンレス製の反応容器に封入し、反応温度 180°C ± 5°C で

表2 A summary of syntheses for a variety of AlPO<sub>4</sub>-34s.

product	template	Al(iPrO) <sub>3</sub>	additive	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85 %)	solvent
—	(PIP)2.01 g	1.0 g	—	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
PIP-F	(PIP)2.01 g	1.0 g	(AlF <sub>3</sub> )0.137 g	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
—	(PIP)2.01 g	1.0 g	(CoAC)1.22 g	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
—	(MOR)2.14 g	1.0 g	—	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
MOR-F	(MOR)2.14 g	1.0 g	(AlF <sub>3</sub> )0.137 g	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
—	(MOR)2.14 g	1.0 g	(CoAC)1.22 g	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
4IM-OH	(4IM)2.02 g	1.0 g	—	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
4IM-F	(4IM)2.02 g	1.0 g	(AlF <sub>3</sub> )0.137 g	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
—	(4IM)2.02 g	1.0 g	(CoAC)0.98 g	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
—	(AEP)1.59 g	1.0 g	—	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
AEP-F	(AEP)1.59 g	1.0 g	(AlF <sub>3</sub> )0.137 g	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml
AEP-Co	(AEP)3.17 g	1.0 g	(CoAC)1.22 g	1.36 ml	(H <sub>2</sub> O)8 ml

PIP: piperidine, MOR: morpholine, 4IM: 4-methylimidazole, CoAC: Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, AEP: 1-(2-aminoethyl)piperazine

96時間保持した。ゼオライト細孔が内包する有機分子に関しては、従来の研究を参考に、piperidine (C<sub>5</sub>NH<sub>11</sub>;PIP), morpholine (C<sub>4</sub>ONH<sub>9</sub>;MOR), 4-methylimidazole (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>;4IM) および 1-(2-aminoethyl)piperazine (C<sub>6</sub>N<sub>3</sub>H<sub>15</sub>;AEP) を選択した。また、今回の研究では、F原子および遷移元素Coによる AlPO<sub>4</sub>-34 骨格構造の化学的修飾と含有する有機分子との関連性に特に着眼した。F成分を添加する場合は Aluminium fluoride(AlF<sub>3</sub>)を、Co成分を添加する場合は cobalt acetate hydrous (Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O) を用いた。表2に、本研究で選択した調合組成および得られた chabazite 型ゼオライトをまとめる。得られた結晶は、純水およびエタノールで繰り返し洗浄し、走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5400) による形態観察および熱分析装置による反応性の解析を行う。最後に、単結晶構造解析装置 (RAXIS-RAPID) を用いて結晶構造を決定する。

## 4. 結果

## 4.1 合成実験

図3に、表2の chabazite 骨格構造を有する結晶の SEM 写真を示す。PIP/F-, MOR/F-, 4IM/OH-, 4IM/F- および AEP/F-AlPO<sub>4</sub> の結晶外形は 3 回対称軸の存在を示さず、これまでの報告と同様にすべて三斜晶系の AlPO<sub>4</sub>-34 が生成したと判断できる。また、

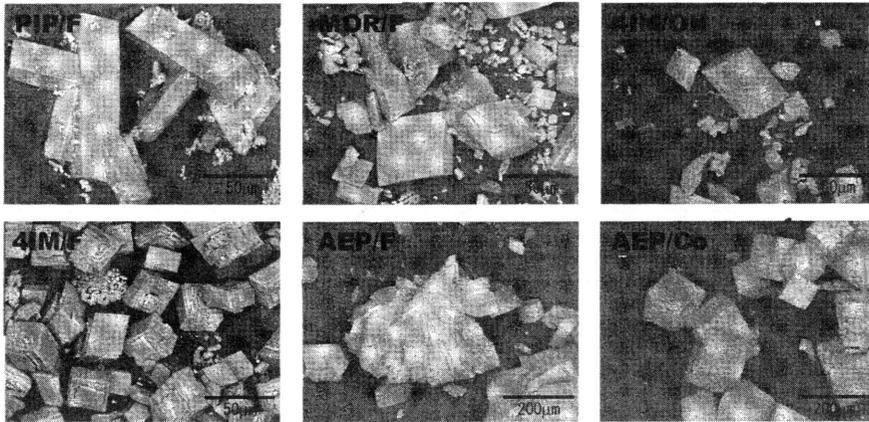


図3 MOR/F, PIP/F, 4IM/OH, 4IM/F, AEP/FおよびAEP/Co型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ のSEM写真

表3 Structural analysis of a variety of  $\text{AlPO}_4\text{-34s}$ .

	PIP/F	MOR/F	AEP/F	4IM/OH	AEP/Co
化学組成	$[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}][\text{C}_5\text{NH}_{12}]$	$[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}][\text{C}_4\text{NOH}_{10}]$	$[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}][\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{17}]_{1/2}$ [ $\text{H}_2\text{O}$ ] $_{1/2}$	$[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{13}\text{H}][\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_7]$	$[(\text{Al}_3\text{Co})_3\text{P}_3\text{O}_{12}][\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{17}]_x$ [ $\text{H}_3\text{O}$ or $\text{NH}_4$ ] $_y$
格子定数	$a = 9.228(1)\text{Å}$ $b = 9.186(1)\text{Å}$ $c = 9.402(1)\text{Å}$ $\alpha = 93.17(1)^\circ$ $\beta = 100.65(1)^\circ$ $\gamma = 87.43(1)^\circ$	$a = 9.144(1)\text{Å}$ $b = 9.164(1)\text{Å}$ $c = 9.326(1)\text{Å}$ $\alpha = 93.63(1)^\circ$ $\beta = 102.47(1)^\circ$ $\gamma = 88.37(1)^\circ$	$a = 9.151(1)\text{Å}$ $b = 9.226(1)\text{Å}$ $c = 9.227(1)\text{Å}$ $\alpha = 93.89(1)^\circ$ $\beta = 101.91(1)^\circ$ $\gamma = 89.24(1)^\circ$	$a = 9.248(1)\text{Å}$ $b = 9.077(1)\text{Å}$ $c = 9.413(1)\text{Å}$ $\alpha = 92.51(1)^\circ$ $\beta = 102.91(1)^\circ$ $\gamma = 88.89(1)^\circ$	$a = 9.471(1)\text{Å}$ $\alpha = 94.26(1)^\circ$
空間群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P1$	$P\bar{1}$	$R\bar{3}$
R因子	0.0801	0.0649	0.0637	0.0474	0.0875
wR2因子	0.1671	0.1427	0.1756	0.1231	0.2490

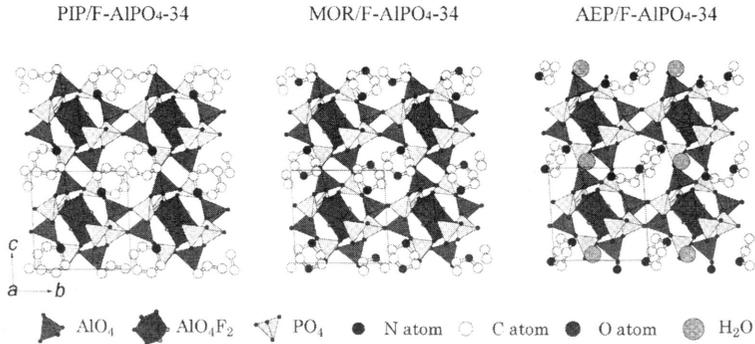
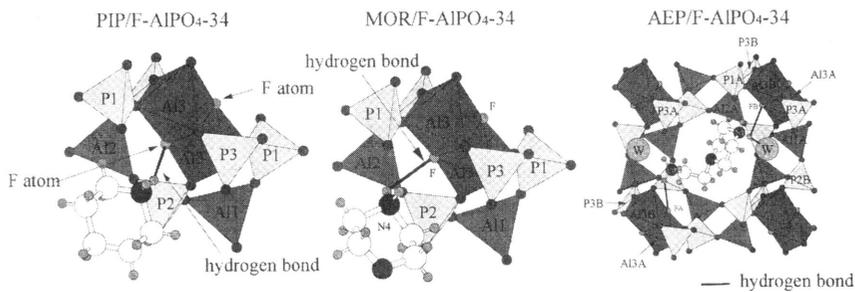
AEP/Co- $\text{AlPO}_4$ に関しては、菱面体の外形を示し遷移元素を含まぬ物質との相違点が明瞭である。表2および図3に示される合成実験の結果のみからでは、詳細な結晶構造および内包される有機分子と細孔構造との相互作用は論ずることはできないが、主として化学組成に関する以下の三つの結論が得られた。

- ① F原子が出発ゲル状物質に含まれる場合、PIP, MOR, 4IM およびAEPと今回選択したすべての有機鋳型物質を用いた系で、 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ が生成する。
- ② 出発ゲル状物質がF原子を含まない場合、4IM有機分子を用いた系でのみ、 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ が生成する。
- ③ 2価の陽イオンとして機能するAEP有機分子を用いた系でのみ $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の骨格構造にCoを導入でき、他のPIP, MORおよび4IM有機

分子とchbazite型 $\text{CoAPO}$ との適応性は悪い。これらの結論は、単結晶構造解析の詳細に基づき構造的に議論することができる。

#### 4.2 単結晶結晶構造解析

図3のSEM写真に示されるように、本研究で得られた $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 試料の結晶サイズは極めて小さいため、良質な単結晶試料の選択および単結晶構造解析の実施には、イメージングプレートを用いた写真法(Rigaku RAXIS-RAPID;  $\text{MoK}\alpha$ 線)の利用が不可欠であった。測定した積分強度に基づき、骨格構造および内包有機分子の分布を最小自乗法および差Fourier法を駆使して決定した。表3に、PIP/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ , MOR/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ , AEP/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ および4IM/OH- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の構造解析結果の概要を示す。以下、それぞれの結晶構造について解説する。

図4 MOR/F, PIP/Fおよび4IM/F型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の結晶構造図5 MOR/F, PIP/Fおよび4IM/F型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の有機分子と骨格構造の相互作用

#### 4.2.1 F型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$

4IM/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ に関しては、構造解析が可能なサイズの単結晶が得られなかったため構造解析が未了であるが、今回単結晶構造解析に成功したPIP/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 、MOR/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ およびAEP/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の結晶構造を図4に示す。F型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 構造には、前述の $\text{AlO}_4\text{F}_2$ 多面体が連結した $\text{Al}_2\text{O}_8\text{F}_2$ 構造ユニットが形成され、骨格構造の化学組成は単位格子あたり $[\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2]^{2-}$ である。また、八員環トンネル構造が交差する空隙には、結晶全体の電荷バランスを満たすため陽イオンが占有している。すなわち、水素化することによって1価の陽イオンになるMORあるいはPIPの場合は、単位格子あたり2モルの有機分子が占有し、水素化することによって2価の陽イオンになるAEPの場合は、単位格子あたり1モルの有機分子が占有する。主としてこの陽イオン化した有機分子の分布形態により、表3に示すように、PIP/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ およびMOR/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の空間群は $P\bar{1}$ 、またAEP/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の空間群は $P1$ と違いが生ずる。図5に、陽イオン化した有機分子と骨格構

造の相互作用を示す結晶構造の拡大図を示す。F型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ すべてに共通して、陽イオン化した有機分子のN原子は、前述の配位多面体 $\text{AlO}_4\text{F}_2$ のFと水素結合している。したがって、F型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ と陽イオン相互作用のキーポイントは、配位多面体 $\text{AlO}_4\text{F}_2$ のF部位にあると結論できる。しかし、すべてのF型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ に共通して、有機分子のC、OおよびN原子の温度因子が大きな値を示し、有機分子の配列自由度がかなり高いことを示唆している。この事実は、F型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ はF部位の水素結合によって有機分子と相互作用しているものの、有機分子に対する空間的な制約がそれほど高くないことを示している。

#### 4.2.2 OH型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$

今回の実験では、有機分子4IMを用いた時のみに、OH型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ である4IM/OH- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の結晶の育成に成功した。図6に、4IM/OH- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の結晶構造および有機分子周囲の拡大図を示す。F型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ と異なり、 $\text{AlO}_4\text{F}_2$ 多面体ではなく $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ 多面体が結晶構造に見られる。OH型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ では、骨格構造の化学組成が $[\text{Al}_6\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]^{2-}$ となり、

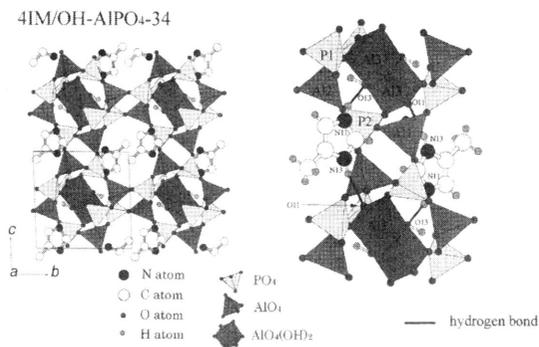


図6 4IM/OH型AIPO<sub>4</sub>-34の結晶構造

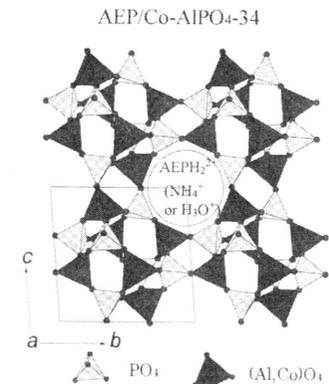


図7 AEP/Co型AIPO<sub>4</sub>-34の結晶構造

細孔には配位多面体  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  のOH 部位と水素結合している陽イオン化した4IMが分布する。前述のF型と異なり、細孔にHが飛び出すOH基は、細孔構造に幾何学的な制限を与える。このような細孔サイズの変化が、占有可能な有機分子の大きさおよび形状に強い制限を与え、結果として4IMの場合のみに特殊なOH型  $\text{AIPO}_4\text{-34}$  の構造が実現できたと考えられる。また、有機分子4IMを構成するCおよびN原子の温度因子は、F型  $\text{AIPO}_4\text{-34}$  のそれに比べて一桁小さく、本骨格構造と有機分子4IMの強靱な相互作用を示唆している。なお、4IM/OH- $\text{AIPO}_4\text{-34}$  結晶にF原子がふくまれないことは、走査電子顕微鏡 (JEOL JSM-5400) による定性分析でも確認している。

### 4.2.3 Coを含むAIPO4-34

新奇な触媒作用が発現するAl-P-O系ゼオライトの開発を目指して、主として  $\text{AlO}_4$  および  $\text{PO}_4$  四面体の連結によって構成される骨格構造にCoおよびZnなどの遷移金属元素を導入する試みが盛んに行われている<sup>16-21)</sup>。特にCoAPOは、合成時  $\text{Co}^{2+}$  として導入した遷移金属イオンを  $\text{Co}^{3+}$  に酸化させることによって、骨格構造を壊すことなく細孔内の有機分子を取り除くことができる興味深い化合物である。単結晶構造解析の結果、骨格構造の  $\text{AlO}_4$  四面体の50%が  $\text{CoO}_4$  四面体に置換され、骨格構造の化学組成は  $[\text{Al}_3\text{Co}_3\text{P}_6\text{O}_{24}]^{3-}$  と変化することが判明した。図7に示すように結晶構造には  $\text{AlO}_4\text{F}_4$  配位多面体は存在せず、 $(\text{Al,Co})\text{O}_4$  四面体と  $\text{PO}_4$  四面体のみで天然のチャバサイトと同じ骨格構造を形成している。細孔に位置するAEP分子は、3回回転軸や点対称などの対称要素は持たないため、秩序配列すれば空間

群は  $P\bar{1}$  となり、統計的に配列すればその自由度に従って空間群は  $P\bar{1}$ ,  $R\bar{3}$  や  $R\bar{3}$  となることが予想される。しかし、今回の解析からは結晶構造の対称性に関して空間群  $R\bar{3}$  からの積極的な逸脱が観察されず、結果として、骨格構造の負電荷をバランスする陽イオン化したAEPおよび  $\text{H}_3\text{O}^+$  などが細孔に統計的に分布していると推論できるのみで、有機分子と骨格構造の相互作用点を決定することができなかった。chabazite型  $[\text{Al}_3\text{Co}_3\text{P}_6\text{O}_{24}]^{3-}$  の細孔スペースが、2価の陽イオンとして機能できるAEPと  $\text{H}_3\text{O}^+$  などの組み合わせ以外の、MOR, PIP, 4IM有機分子では埋め合わせることができないという事実は、主としてCoの導入によってchabazite細孔が通常の  $\text{AIPO}_4\text{-34}$  より小さくなったことやMORなどの有機分子が通常ペアで機能することと関連しているとも考えることができるが、詳細は今後の課題である。

### 5. おわりに

今回の合成実験および単結晶構造解析によって、F型  $\text{AIPO}_4\text{-34}$  およびOH型  $\text{AIPO}_4\text{-34}$  細孔と含有する有機分子の相互作用は、それぞれFおよびOH部位にあることが判明した。さらに、OH型  $\text{AIPO}_4\text{-34}$  の細孔は、主としてOH基の異方的な形状のため内包できる有機分子に強い空間的な制約を与えることも明らかとなり、各種  $\text{AIPO}_4\text{-34}$  の構造的特徴を有機分子との相互作用の観点から整理することができた。一方、Coを導入した  $\text{AIPO}_4\text{-34}$  に関しては、依然として骨格構造と有機分子の相互作用は不明瞭であり、今後とも骨格構造の化学組成、有機分子サイズおよび対称性をキーポイントに系統的な合成実験

が不可欠である。通常の陽イオンとは異なる有機分子の利用は、ゼオライト細孔構造の評価にこれまでになかった大きなものさしの利用を可能とし、新しい視点でゼオライト細孔内の特性が解析できる。また、細孔内有機分子の配列対称性を制御することによって、物理化学的特性を新たに発現させることができることも確実である。本研究グループは、このような研究を合成ゼオライトのみならず天然ゼオライトに展開することによって、ゼオライト材料素材の特性制御をオーダーメイドで実現する今後の発展が期待できると考えている。本稿が、天然ゼオライトや合成ゼオライトの結晶構造およびそれらの合成に関する分野に関心を持っておられる方々に少しでもお役に立てば幸いである。

## 文 献

- 1) L. S. Dent and J. V. Smith, *Nature.*, **181**, 1794 (1958).
- 2) J. V. Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 835 (1962).
- 3) J. V. Smith, F. Rinaldi, and L. D. Glasser, *Acta Cryst.*, **16**, 45 (1963).
- 4) J. V. Smith, C. R. Knowlers, and F. Rinaldi, *Acta Cryst.*, **17**, 374 (1964).
- 5) M. Calligaris, G. Nardin, and L. Randaccio, *Acta Cryst.*, **B38**, 602 (1982).
- 6) A. Alberti, E. Galli, G. Vezzalini, E. Passaglia, and P. F. Zanazzi, *Zeolite*, **2**, 303 (1982).
- 7) F. Mazzi and E. Galli, *N. Jb. Miner. Mh.*, 461 (1983).
- 8) E. Tillmanns, R. X. Fischer, and W. H. Baur, *N. Jb. Miner. Mh.*, 547 (1984).
- 9) S. T. Wilson, B. M. Lok, S. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
- 10) B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984).
- 11) M. Ito, Y. Shimoyama, Y. Saito, Y. Tsuruta, and M. Otake, *Acta Cryst.*, **C41**, 1698 (1985).
- 12) J. J. Pluth and J. V. Smith, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6516 (1989).
- 13) E. Dumitriu, A. Azzouz, V. Hulea, D. Lutic, and H. Kessler, *Microporous Materials*, **10**, 1 (1997).
- 14) M. M. Harding and B. M. Kariuki, *Acta Cryst.*, **C50**, 852 (1994).
- 15) S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **7**(5), 807 (1997).
- 16) N. Rajic, R. Gabrovsek, A. Ristic, and V. Kaucic, *Thermochimica Acta.*, **306**, 31 (1997).
- 17) N. N. Tusar, V. Kaucic, S. Geremia, and G. Vlaic, *Zeolites*, **15**, 708 (1995).
- 18) A. Tuel, I. Arcon, N. N. Tusar, A. Meden, and V. Kaucic, *Microporous Materials*, **7**, 271 (1996).
- 19) N. Rajic, A. Ristic, A. Tuel, and V. Kaucic, *Zeolites*, **18**, 115 (1997).
- 20) P. Feng, X. Bu, T. E. Gier, and G. D. Stucky, *Microporous and Mesoporous Materials*, **33**, 221 (1998).
- 21) K. O. Kongshaug, H. Fjellvag, and K. P. Lillerud, *Microporous and Mesoporous Materials*, **39**, 341 (2000).

---

## Synthesis and Structural Analysis of the Al-P-O Materials with the Chabazite Type Framework

Junya Takashima\*, Kazumasa Sugiyama\*, and Tokuhei Tagai\*\*

\*Dept. of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

\*\*Tokyo University Digital Museum

The interaction between the alumino-phosphate framework of  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  and the occluded organic molecule has been discussed through the structural analysis of a variety of  $\text{AlPO}_4\text{-34s}$ . The F-typed  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  is favored when the organic molecule of piperidine, morpholine, 4-methylimidazole or 1-(2-aminoethyl)piperazine is used as a templating agent. However, the novel OH-type  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  is produced only when 4-methylimidazole is employed. The space group symmetry of the obtained  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  is enhanced by the point symmetry of the organic molecule located in the zeolitic cavity.

Keywords: crystal,  $\text{AlPO}_4\text{-34}$ , chabazite, zeolite

## 〈レポート〉

## 「2003ゼオライトフォーラム」報告

岐阜大学工学部 窪田好浩

ゼオライト学会主催の2003ゼオライトフォーラムが、平成15年10月14日(火)、東京大学本郷キャンパスにて開催された。タイトルは「Advanced Functional Mesoporous Materials」であり、直前まで横浜で行われていたIUMRS-ICAM2003のために来日されていたコロラド大学のGin教授をはじめ、現在材料分野で大活躍中の諸先生方の貴重な講演を拝聴することができた。筆者は当日急遽参加を決めたが、ほかにも筆者のような飛び入り参加者も多数見受けられ、全国よりあわせて100名強(一般約60名、学生約50名)の聴衆が集まった。会場は立ち見がでるほどの盛況であった。

大久保達也先生による開会の辞に続き、韓国KAISTのRyoo教授が「Perspectives on SBA-15-Type Large Mesoporous Silicas, Carbon Replicas and Polymer-Carbon Composites」と題して、良質のSBA-15合成法、先生お得意のCarbon Replicaの合成、さらにCarbon Replicaと有機ポリマーを複合化した最近の仕事と順を追って一連の研究を紹介された。強行軍の日程で来日されたとのことで、少々お疲れの様子ではあったが、それでも会場からのたくさんの質問に丁寧にお答え下さった。次に、先述のGin教授からは「Functional, Nanostructured Materials via the Polymerization of Liquid Crystal Assemblies」と題して、液晶状態の有機分子を高分子化させることによる斬新なメソ構造合成およびその機能についての講演があった。先生はGrubbs' catalystで有名なカリフォルニア工科大学のGrubbs研のご出身とのことで、いかにもそれらしい(偏見か?)早口の語り口が印象的だった。といっても、Grubbs研の影響を強く受けた研究内容ではなく、柔軟性が感じ取れた。

休憩を挟んで、後半の講演ではまず名古屋大学の関隆広教授より「メソポーラス薄膜の光による配向制御」との題目で、光応答性単分子膜と偏光を利

用してメソ細孔の配向方向を制御する手法の紹介があった。背景から最新の成果まで、興味深い内容をわかりやすくご説明下さり、大変勉強になった。以前より「コマンドサーフェス」のお仕事を存じ上げていた筆者であるが、ここまで発展した内容に驚きを禁じえなかった。

最後に日立化成工業株式会社の阿部浩一氏より「ポーラスシリカの半導体材料(Low-k材)への応用」と題した講演があった。Low-k材料の設計指針について、初歩から踏み込んだ内容に至るまでわかりやすく整理してご説明下さり、筆者のような素人にとっても非常にためになる講演であった。このような用途がよりよく知られるようになれば、ポーラス材料合成の分野ももっと盛り上がるであろうと感じた。

講演内容はすべてホットな話題で、講演後は質問が絶えず、活発な質疑応答で盛り上がった。講演終了後は学内の会場で懇親会が開かれ、講演内容と豊富な料理を肴にして、さらなる討論と情報交換が行われていた。

最後に講師の先生方、ホストの大久保先生をはじめとする関係者の方々に、心より感謝申し上げます。



大勢の出席者を集めたフォーラム会場

## お知らせ

日本表面科学会関西支部第5回市民講座  
 「カーボンナノチューブ：ナノテクノロジーへの挑戦」

主催：日本表面科学会  
 協賛：ゼオライト学会ほか  
 日時：2004年3月13日（土）13時～15時  
 会場：大阪府立大学 学術交流会館（〒599-8531  
 堺市学園町1-1, TEL. 072-252-1161）

参加費：無料

定員：250名

プログラム：

- ・カーボンナノチューブを用いた未来のナノデバイス（大阪大学産業科学研究所教授）松本和彦
- ・カーボンナノチューブでナノ世界を観る，操る道具をつくる（大阪府立大学工学研究所教授）中山喜萬

申込締切：2004年3月10日（水）

申込方法：電子メール，FAX，または官製はがきに  
 下記事項をご記入の上お申込み下さい。

- ① 第5回市民講座申込，② 氏名（ふりがな），③  
 連絡先（学校，勤務先または自宅住所（〒付記），  
 TEL，FAX，電子メール）

申込先・問合せ先：

日本表面科学会関西支部幹事 大阪府立大学 総合  
 科学部 物質学科 梅澤憲司，〒599-8531 堺市学  
 園町1-1, TEL./FAX. 072-254-9719, E-mail:  
 umezawa@ms.cias.osakafu-u.ac.jp  
 http://www.osakafu-u.ac.jp/fudai/info1.html

14th International Zeolite Conference  
 April 25 - 30, 2004  
 Cape Town, South Africa

Organised by

The International Zeolite Association  
 Catalysis Society of South Africa & India

Plenary Lecturers

"Catalysis by Zeolites" *Giuseppe Bellussi* / "Advanced materials and new applications of zeolites and porous materials" *Jürgen Caro* / "Structure and characterisation of zeolites and other micro/mesoporous materials" *Lynne McCusker* / "Synthesis of zeolites and micro/mesoporous and mesostructured materials" *Tom Pinnavaia*

Keynote Speakers

"Advanced Materials" *Keui-jung Chao* / "Zeolites and environmental chemistry" *Pierre Jacobs* / "Modelling" *Rutger van Santen* / "Synthesis" *Jihong Yu*

Pre-Conference School Lecturers

"Synthesis" *John Casci* / "Catalysis" *Dirk de Vos* / "Catalysis" *Michael Stöcker* / "Structures" *Francis Taulelle* / "Separation Processes" *Martin Bülow* / "Advanced Materials" *Francois Fajula* / "Characterisation" *Michael Hunger*

Key Dates for Submission

Dec. 15, 2003 Submission of Revised Papers  
 Jan. 31, 2004 Submission of Revised Extended Abstracts  
 Jan. 31, 2004 Recent Research Reports submitted  
 Apr. 22-25, 2004 Pre-Conference School  
 Apr. 25-30, 2004 14th IZC  
 Commences May 1, 2004  
 Post-Conference Tour

Organising Secretariat

Electronically: izec@chemeng.uct.ac.  
 Mail: Organizing Secretary: 14th IZC  
 c/o Department of Chemical Engineering  
 University of Cape Town, Rondebosch  
 7701, South Africa  
 Fax: +27-0-689-7579  
 http://www.14izc.org.za/

4th International Mesostructured  
 Materials Symposium  
 IMMS 2004  
 May 1 - 4, 2004  
 Cape Town, South Africa

Main Topics

The symposium aims at discussions of most recent advances in synthesis, characterization, and applications

of mesostructured materials exhibiting the mesoscopic periodicity. Topics include

- ※ Synthesis and characterization of MCM-41-type periodic mesoporous silicas and other metal oxides
- ※ Organic-inorganic hybrids with mesoscopic periodicity
- ※ Sol-gel approach for mesostructured materials
- ※ Synthesis and applications of mesoporous carbons
- ※ Synthesis of new nanostructured materials using mesoporous templates
- ※ Mesostructured and mesoporous organic polymers
- ※ Pore size analysis and structure modeling
- ※ Host-guest interaction and molecular imprinting on mesoporous materials
- ※ Catalytic applications of mesoporous materials
- ※ Adsorption and separation using mesoporous materials
- ※ Application of mesostructured materials for optical, electronic, electric and magnetic devices

Abstract submission is only possible via the Internet but a WORD copy of your abstract will have to be Uploaded to our server.

#### Invited Speakers

- Pr. M. Jaroniec (USA)
- Pr. S. Kaliaguine (Canada)
- Pr. M. Lu (Australia)
- Pr. D. J. MacQuarrie (Great Britain)
- Pr. T. Maschmeyer (Holland)
- Pr. C. Sanchez (France)
- Pr. G. D. Stucky (USA)
- Pr. D. Y. Zhao (China)

#### Important dates

- Nov. 15, 2003 Deadline for 2 page extended abstracts
- Jan. 31, 2004 Acceptance of the paper
- Feb. 28, 2004 Deadline for recent reports (2 pages)
- Apr. 15, 2004 Deadline for full paper to be submitted for publication
- May 1-4, 2004 Symposium at Cape Town + book of abstract

Authors are invited to submit original contributions for presentation in oral or poster sessions.

#### Local Organizing Office

Catherine Mitchell (UCT, Cape Town)  
Tel: +27 21 650 5793

#### Contact Us

##### Conference co-chairmen

- Pr. Laurent Bonneviot (E-mail: [bonnevio@catalyse.univ-lyon1.fr](mailto:bonnevio@catalyse.univ-lyon1.fr))
- Pr. Peter Jacob

#### Conference coordinator

Bruno Bégin (E-mail: [bruno.begin@hospitalite.com](mailto:bruno.begin@hospitalite.com))

#### Secretariat

International Mesostructured Materials Symposium  
c/o Hospitalité Québec  
580, Grande Allée Est, suite 305  
Québec, Qc, Canada G1R 2K2

#### International

Tel: (418) 522-8182 Fax: (418) 529-7548  
[http://web.hospitalite.com/Clients/IMMA/IMMS/imms\\_home.html](http://web.hospitalite.com/Clients/IMMA/IMMS/imms_home.html)

### ICC 2005

— Claysphere: past, present and future —

August 21-27, 2005

Waseda University, Tokyo, Japan

Symposia -Clays, Science and Technology-

Symposia consist of presentations by invited persons.

- S1. Interstratified Minerals: Aspects of their Structure, Chemistry and Genesis
- S2. Crystal Structures of Clay Minerals
- S3. Exfoliation and Swelling of Clays
- S4. Clay-Polymer Nanocomposites
- S5. Advanced Applications of Clay-Organic Intercalation Compounds

#### General Session

- G1. Teaching Clay Science
- G2. Clays in Geology
- G3. Crystal Chemistry and Structure of Clays
- G4. Synthesis of Clays
- G5. Physical and Chemical Properties of Clays
- G6. Simulation
- G7. Characterization of Clays
- G8. Clays in Industry
- G9. Waste Management and Clay Barriers and Civil Engineering
- G10. Clays and Environment
- G11. Clays and Human Health
- G12. Clay-Biology Interface
- G13. Soil and Non-Crystalline Clays
- G14. Layered Double Hydroxides and Anionic Clays
- G15. Zeolites: Properties and Application
- G16. Activated Clays and Porous Materials
- G17. Organic-Clays
- G18. Other topics

**Field Excursions**

- F1. Bentonite resources of northern Honshu  
 F2. Clays in active (Hachimantai) and fossil (Kuroko deposit) hydrothermal systems, northern Honshu  
 F3. Sedimentary kaolin deposits in central Honshu  
 F4. Pyrophyllite deposit and Hiroshima peace memorial park  
 F5. Pottery stone deposit and Arita-yaki porcelain (Imari) of western Kyushu  
 F6. Volcanism, alteration, and clay mineralization in the southern end of Kyushu  
 F7. Clay mineral deposits in southern Korea  
 (F1: Pre-conference, F2-F7: Post-conference)

**Pre-conference Workshop**

It will be open at Kanazawa before the conference, probably from August 18-20, 2005. It is a workshop on biomineralization including field excursion and small conference at hotel. Also the participants can enjoy parts of Japanese traditional life such as Kutani pottery, Japanese garden and castle of Edo period, foods, sake etc.

Workshop will be organized by K. Tazaki (Kanazawa University)

**Time Schedule (tentative)**

Sep., 2004 Publication of second circular by web site  
 The end of Feb., 2005  
 Deadline for submission of abstract  
 The end of Feb., 2005  
 Deadline for pre-registration and publication of third circular by web site

**Address for Correspondence**

Prof. Takabumi Sakamoto  
 Secretary General 13th ICC  
 Faculty of Science  
 Okayama University of Science  
 1-1, Ridai-cho, Okayama 700-0005, JAPAN  
 Tel & Fax: 086-252-8922  
 E-mail: icc13@das.ous.ac.jp  
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/cssj2/13ICC/index.html>

# 吸着の科学と応用 新刊

小野 嘉夫／鈴木 勲・著

A5・174頁・定価:本体3,200円(税別)

吸着現象を論理的に取り扱うための科学的基礎を提供。最新の測定法の紹介から、多岐にわたる応用例を多数取り上げた。工学応用に携わる研究者・技術者向けの決定版。

**主な内容**

1.吸着の科学 吸着現象／物理吸着と化学吸着 2.吸着等温線 吸着等温線の型／吸着等温式／溶液における吸着 3.吸着量の測定 吸着量測定法／容量法吸着量測定／重量法吸着量測定／吸着速度の測定 4.表面積および細孔分布測定法 細孔構造と細孔容積／表面積測定法／細孔分布測定法 5.分子の吸着状態 分子の吸着状態を知る／分子はどこに吸着するか／吸着した分子の状態を知る／吸着熱から吸着状態を探る 6.吸着剤と吸着分離 工業用吸着剤に要求される性状／おもな工業用吸着剤／吸着の選択性を決める因子／分離係数／多成分系の吸着等温式／吸着装置 7.吸着現象の利用 生活の中にある吸着剤／工業における吸着装置／環境保全と吸着剤

## ゼオライトの科学と応用

富永 博夫・編

A5・232頁・定価:本体4,800円(税別)

ZSM-5など新しいゼオライトの登場により急速に展開した応用技術と、それを支える基礎科学の最新の知識を詳述。新たに天然ゼオライトの章を設け、前著「ゼオライト-基礎と応用」とあわせてゼオライトの全てを網羅。

## ゼオライトの科学と工学

小野 嘉夫／八嶋 建明・編 A5・270頁・定価:本体4,900円(税別)

新材料と環境保全・浄化を充実した第3作。ゼオライト膜、メソ多孔体物質、アルミノリン酸塩など新材料を加え、環境浄化プロセスに重点をおき時代の要請に対応。新材料の基礎科学、新しい解析手法も詳述。

東京都文京区音羽 2-12-21  
 振替 00180-1-3930

**講談社**

編集部 ☎03(3235)3701  
 販売部 ☎03(5395)3624

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成15年11月現在, 五十音順)

- |                        |                                      |
|------------------------|--------------------------------------|
| 1. 旭化成工業(株)            | 22. 東レ (株)                           |
| 2. 出光興産(株)             | 23. 栃木県産業技術センター                      |
| 3. エア・ウォーター(株)         | 24. (株) 豊田中央研究所                      |
| 4. エヌ・イー ケムキャット(株)     | 25. 日揮(株)                            |
| 5. 鹿島建設(株)             | 26. 日揮ユニバーサル(株) 研究所                  |
| 6. (株)クボタ              | 27. 日本化学工業(株)                        |
| 7. コスモ石油 (株) 中央研究所     | 28. 日本ケッチェン(株)                       |
| 8. JFE 技研 (株)          | 29. 日本酸素(株)                          |
| 9. (株) ジャパンエナジー中央研究所   | 30. 日本ベル(株)                          |
| 10. 昭和電工(株) 研究開発センター   | 31. 日本モービルカタリスト(株)                   |
| 11. 触媒化成工業(株)          | 32. (株) バイオ・ナノテック・リサーチ・<br>インスティテュート |
| 12. 新東北化学工業(株)         | 33. 丸善石油化学(株)                        |
| 13. 新日本石油(株)           | 34. 水澤化学工業(株)                        |
| 14. ズードケミー触媒 (株) 技術研究所 | 35. 三井化学(株)                          |
| 15. 住友化学工業(株)          | 36. 三井金属資源開発 (株) 石見鉱業所               |
| 16. 千代田化工建設(株)         | 37. 三菱化学(株)                          |
| 17. 帝人(株)              | 38. 三菱重工業(株) 技術本部                    |
| 18. 東京ガス(株)            | 39. 三菱レイヨン(株)                        |
| 19. 東ソー(株)             | 40. ユニオン昭和(株)                        |
| 20. 東燃化学(株)            | 41. ライオン(株)                          |
| 21. 東燃ゼネラル石油 (株) 総合研究所 |                                      |

## 表紙裏写真の説明

Lermerらの方法に従って合成したZSM-5単結晶  
(提供：防衛大学校応用化学科 西 宏二，横森慶信)

ゼオライトの巨大単結晶はX線による構造，拡散，触媒反応等の解析に有効であるばかりでなく，光学素子等の新たな用途の材料としても期待が高い。我々の研究室では単結晶X線回折法による固体触媒反応解析のために，Lermerらの方法 (Zeolites 5, 131 (1985)) に従ってZSM-5の単結晶を合成している。この方法はF<sup>-</sup>イオンの添加や非水溶媒系での合成等の特殊な方法は必要なく，比較的容易に欠陥の少ないきれいなcubic結晶が得られる。しかしながら，一度に得られるZSM-5の量はごくわずかで，得られる結晶のほとんどが球状のアナルサイムである。

## 編集後記

今年2003年はゼオライト学会設立20周年を祝う年でしたが、イラク戦争やSARSの影響によって、情報発信、収集や意見交換の場を削がれた残念な年でもありました。そんな年も早くも終わろうとしています。

さて、本号まで1年間に渡って、ゼオライト学会設立20周年記念企画として、産学両方の立場の先生方にゼオライト研究の20年を振り返ってご寄稿頂きました。学会創設期のご苦労から、この20年間での研究の進歩まで、思わず「へえ～」と言ってしまうことばかりでした。この先10年間でどれだけ新しい発見を積み重ねているのでしょうか。次の30周年企画が楽しみです。

最後になりましたが、20周年記念企画を組むにあたり、著者の先生方にはご多忙中にも関わらず、快くご執筆を承諾していただきました。この場をお借りしまして厚く御礼申し上げます。

(K. N.)

## ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

## 委員長

小松隆之 (東工大大学院理工)

## Editor-in-Chief

Takayuki Komatsu (Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

## 幹事

里川重夫 (東京ガス)

## Managing Editor

Shigeo Satokawa (Tokyo Gas Co., Ltd., Tokyo)

市橋 宏 (住友化学工業)

Hiroshi Ichihashi (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Ehime)

大久保達也 (東大大学院工)

Tatsuya Okubo (The University of Tokyo, Tokyo)

荻原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (The University of Tokyo, Tokyo)

加藤 元 (東レ)

Hajime Kato (Toray Ind., Inc., Nagoya)

久保百司 (東北大学院工)

Momoji Kubo (Tohoku University, Sendai)

呉 鵬 (横浜国大工)

Peng Wu (Yokohama National University, Yokohama)

斎藤純夫 (触媒化成工業)

Sumio Saito (Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki)

穴戸哲也 (東学大教)

Tetsuya Shishido (Tokyo Gakugei University, Koganei)

杉本道雄 (出光興産)

Michio Sugimoto (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Sodegaura)

鈴木邦夫 (産総研)

Kunio Suzuki (AIST, Tsukuba)

高木由紀夫 (エヌ・イー ケムキャット)

Yukio Takagi (N. E. CHEMCAT Corp., Shizuoka)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (Showa Denko K.K., Kawasaki)

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (TOSOH Corp., Yamaguchi)

西 宏二 (防衛大)

Koji Nishi (National Defense Academy, Yokosuka)

野村淳子 (東工大資源化学研)

Junko Nomura (Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

山崎淳司 (早大理工)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

ゼオライト Vol.20, No.4 平成15年12月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内

Tel. 0857-31-5256 Fax. 0857-31-5256

e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

(連絡はFax またはe-mailにてお願いいたします。)

URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>

印刷 有限会社 オフィス・ソフィエル

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439