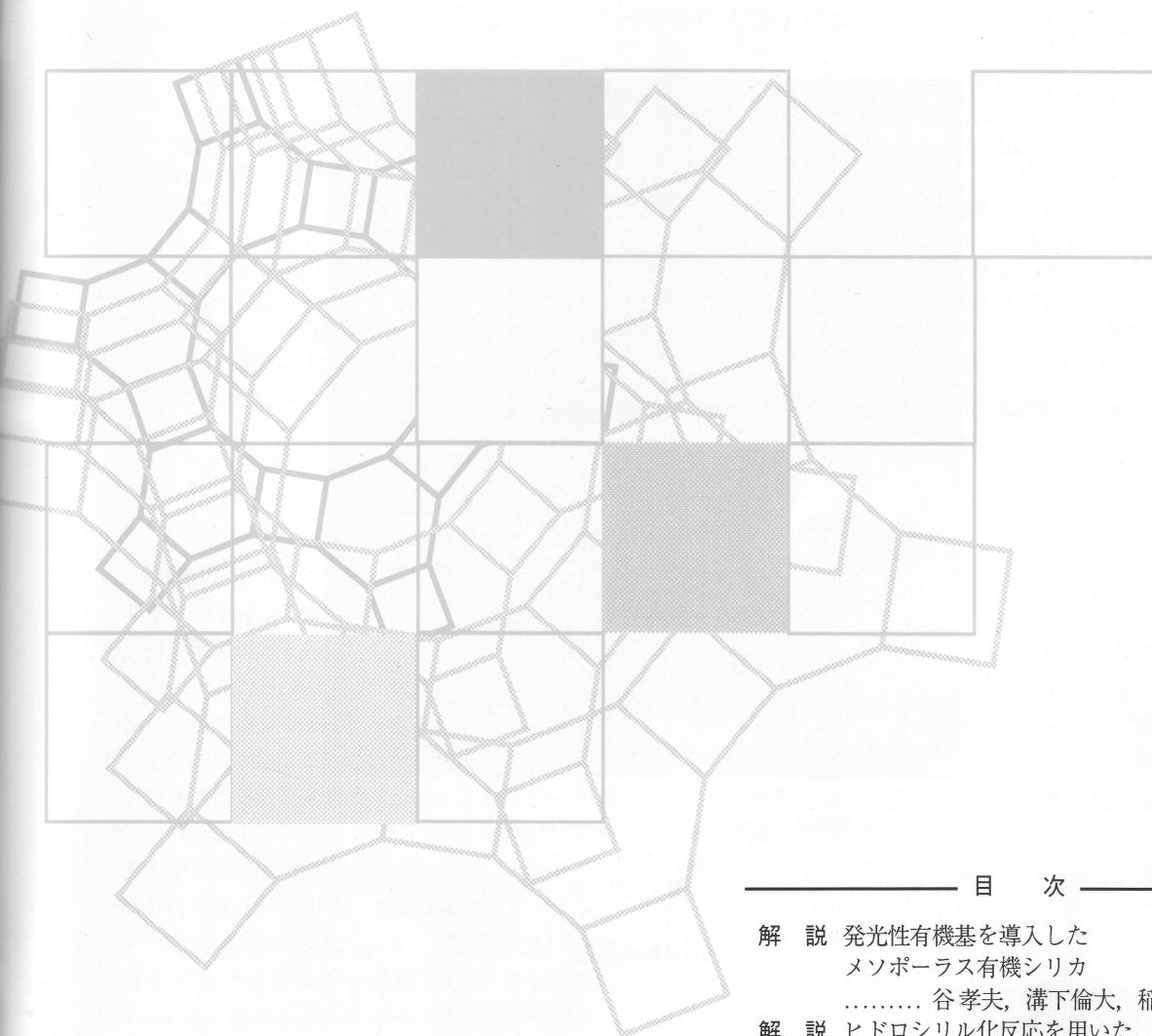


Vol.26
No.3
2009

ゼオライト

ZEORAITO (Zeolite)

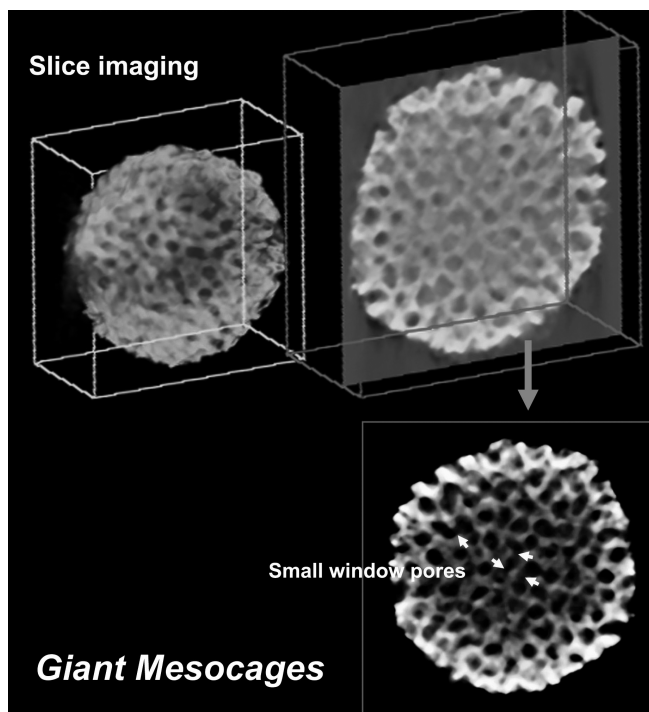


目 次

- 解 説 発光性有機基を導入した
メソポーラス有機シリカ
..... 谷 孝夫, 溝下倫大, 稲垣伸二 ... 85
- 解 説 ヒドロシリル化反応を用いた
メソポーラスシリカの有機修飾法
..... 釘田強志 ... 92
- 解 説 ゼオライトの形状選択性
ービフェニル及びナフタレンの
アルキル化を例として
..... 杉 義弘 ... 98
- 解 説 ゼオライト細孔内に固定化した
二核銅錯体の構造と酸化触媒作用
..... 清水研一 ... 108

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

お知らせ (115) 法人会員名簿 (129)



大細孔径メソポーラス白金の電子線トモグラフィー

(写真提供：物質・材料研究機構・山内悠輔，早稲田大学・黒田一幸)

写真説明はp.129

《 解 説 》

発光性有機基を導入したメソポーラス有機シリカ

谷 孝夫^{*,**}, 溝下倫大^{*,**}, 稲垣伸二^{*,**}

* 株式会社豊田中央研究所, ** JST-CREST

骨格に発光性有機基を導入したメソポーラス有機シリカ (PMO) に関して, 最近の研究動向を解説すると共に, 今後の方向性を議論する。PMO は, 細孔骨格及び細孔内に独立に異なる発光性分子を導入できるため, 骨格中の有機基から細孔内色素への励起エネルギー移動等, 細孔にのみ色素を固定したメソポーラスシリカにはないユニークな機能発現が期待できる。ビフェニル架橋PMO は骨格中に高密度に充填した有機基に基づく高い光吸収能と高い蛍光量子収率 ($\phi = 0.45$) を示し, PMO が発光材料として高い可能性を有することを示す。ナフタレン架橋PMO は骨格中の有機基が非晶質の場合はエキシマ的, 結晶状の場合はモノマー的な発光特性を示し, 架橋有機基の配列状態によって有機基間相互作用が異なった。一方, 可視発光性オリゴフェニレンビニレン架橋PMO では, 架橋有機基への嵩高い置換基の導入により有機基間相互作用が抑制され, 高効率発光 ($\phi = 0.66$) を示した。これらの知見は, 発光機能という着眼点がPMO の新たな研究領域として将来大いに発展することを示唆し, 今後の研究の進展が期待される。

キーワード: メソポーラス有機シリカ, 発光性有機基, 可視発光, 発光量子収率

1. はじめに

テトラエトキシシラン (TEOS) 等のシリカ原料と鋳型界面活性剤との自己組織化により合成されるメソポーラスシリカは, 1000 m²/g 以上の高い比表面積と規則的なメソ細孔構造を有し, 触媒や吸着材としての応用が期待されている^{1,2)}。また, メソポーラスシリカの更なる高機能化を狙い, 細孔内への機能物質 (クラスター, ナノワイヤー, 金属錯体等) の導入やシリカ骨格表面の有機修飾等, 多彩な検討が行われてきた^{3,4)}。一方, 有機基架橋アルコキシシラン [(R'O)₃Si-R-Si(OR')₃, R: 架橋有機基]⁵⁾ から合成されるメソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica: PMO)^{4,6-9)} は, 骨格中に有機基を導入できるため, 細孔空間を狭めることなく高機能化できるメリットがある。これまでに, エ

タン⁶⁾, ベンゼン¹⁰⁾, ビフェニル¹¹⁾, チオフェン¹²⁾, ジビニルベンゼン^{13,14)}, ジアセチレン¹⁵⁾, カルバゾール¹⁶⁾等, 多様な架橋有機基を持つPMO 合成が報告されてきた。特に, 相互作用の強い有機基 (ベンゼン, ビフェニル, ジビニルベンゼン等) は骨格中に規則的な配列構造が形成できることから, 有機基間相互作用に基づく特異な機能の発現が期待される。また, 骨格中の有機基のスルホ基¹⁷⁾, アミノ基¹⁸⁾等の官能基による化学修飾も報告されており, 特異な触媒, 吸着特性の付与が可能である。更に, PMO の低誘電率材料¹⁹⁾や液体クロマトグラフ充填材²⁰⁾への応用も検討されている。

一方, メソポーラスシリカは色素の分散担体としても優れている²¹⁾。これは, 色素が高表面積なメソ細孔内に分散されるため, 比較的高濃度でも濃度消光が抑制されるためである。また, 界面活性剤が細孔内に残った状態では, 色素がその極性に応じて界面活性剤ミセルの疎水部あるいは親水部に均一分散するため, 濃度消光をより抑制できる。例えば, Yang らはレーザ色素を高濃度にドーブしたメソ構造シリカ薄膜の導波路において低閾値での増幅自然

受理日: 2009 年 3 月 25 日

〒480-1192 愛知県長久手町

(株) 豊田中央研究所

e-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

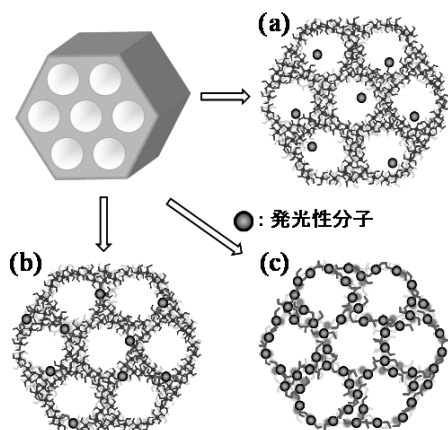


図1 発光性分子を導入したメソポーラスシリカあるいは有機シリカの分類。(a) 色素を細孔内に担持したメソポーラスシリカ、(b) 発光性有機基架橋シランとTEOS等のシラン原料との共縮重合により発光性有機基を骨格中へ導入したメソポーラス有機シリカ、(c) 発光性有機基架橋シラン100%の縮重合により発光性有機基を骨格中に高密度に導入したメソポーラス有機シリカ

放出 (amplified spontaneous emission) を報告した²²⁾。また、メソポーラスシリカの細孔表面に色素を固定した化学センサが提案されている²¹⁾。ここでは、メソ細孔内に分散した色素の発光をターゲット分子 (イオン) が効率的に消光するため、高感度な検出が可能となる。

最近、骨格中に発光性有機基を導入したPMOの合成が報告されるようになった。発光性分子を細孔内ではなく骨格中に配置することで、更に高度な光機能の発現が可能となる。例えば、骨格及び細孔内に異なる発光性分子を独立に配置できるため、骨格有機基から細孔内色素への励起エネルギー移動を利用した発光の増強が期待される^{23,24)}。また、化学センサとして応用する場合、発光性分子を細孔内ではなく骨格中に配置することで、細孔内の立体障害がなくなりターゲット分子 (イオン) の拡散性が向上し、応答が速くなることが期待される。更に、有機基を骨格中に高密度に充填できるため光吸収能に優れ、濃度消光を抑制可能な設計ができれば高発光性が付与できる²⁵⁾。このような発光性PMOを利用した応用研究は始まったばかりであり、今後の発展が大いに期待される。

ここでは、上記のように優れた応用性を有する発

光性PMOの合成と発光特性について、最近の研究動向を紹介する。最初に、TEOS等との共縮重合系 (図1(b)) 及び発光性有機基架橋シラン100%の縮重合系 (図1(c)) の発光性PMOに関する動向を述べる。次に、有機基が骨格中で規則配列したナフタレン架橋PMOの特異な発光特性、可視発光性PMOの高効率発光化、について報告する。

2. 共縮重合系の発光性PMO

比較的大きな発光性有機基を架橋した発光性PMOは、架橋有機シラン100%からの合成は通常困難であるため、TEOS等のシラン原料との共縮重合により合成される。共縮重合系では、骨格中へ有機基を高密度充填できないことがデメリットとなる。

Minoofarらは、六つのアルコキシシリル基を持つRu, Eu錯体とTEOS (>98 mol%) の共縮重合によってPMO薄膜を作製し、更に細孔内に種々の色素 (ピレン、ナフトキノン等) を導入し、骨格金属錯体と細孔内色素の発光特性を評価した²⁶⁾。更に彼らは、骨格中にTb錯体、細孔内にローダミン6Gを有するPMO薄膜の系で、骨格金属錯体から細孔内色素への励起エネルギー移動を初めて報告した²³⁾。Alvaroらは、9,10-ジアリールアントラセン架橋有機シランとTEOS (約95 mol%) からPMO薄膜を作製し、電界発光特性を評価した²⁷⁾。そして、作製薄膜がメソ構造のない有機シリカ薄膜と比較して遥かに強い電界発光を示すことを報告した。Wahabらは、1,4-ビス (ジフェニルアミノ) ビフェニル架橋有機シランとエタン架橋有機シラン (骨格形成剤: 約88 mol%) からPMO薄膜を作製し、発光性有機基の凝集がメソ構造のない有機シリカ薄膜よりも抑制されることを明らかにした²⁸⁾。一方、発光特性は示されていないものの、ビオロゲン²⁹⁾、ビスピリジルエチレン³⁰⁾、トリフェニルピリリウム³¹⁾、アゾベンゼン³²⁾といった光機能性有機基を骨格中に導入した共縮重合系PMOが報告されている。

3. 有機基架橋シラン100%縮重合系の発光性PMO

最近、骨格中への発光性有機基の高密度充填による新規な光機能材料の創生を狙い、架橋有機シラン100%からの発光性PMOの合成が報告され始めた。

Tatsumiらは、ビス (プロピルイミノメチル) フェノール架橋有機シラン100%から発光性PMO薄

膜の合成を報告した³³⁾。この薄膜は Fe^{3+} や Zn^{2+} 等の金属イオンとの親和性を示し、また取り込む金属イオン種によって発光スペクトルが変化することから、化学センサへの応用が期待される。この研究は、我々の知る限り、100 % 縮重合系PMOの発光特性とそれを利用した応用展開の可能性を示した最初の報告である。

Gotoらは、ベンゼン (Ph)、ビフェニル (Bp)、ナフタレン (Nph)、アントラセン (Ant) 架橋有機シラン100 % から合成したPMO 薄膜の光学特性を報告した²⁵⁾。これらの薄膜は前駆体である架橋有機シランモノマー希薄溶液と類似の吸収スペクトルを示し、芳香環が高密度に充填しているにも関わらず基底状態における相互作用が非常に弱いことが分かった (図2)。一方、蛍光スペクトルは前駆体希薄溶液と比較すると大幅にレッドシフトすると共にブロード化し、典型的なエキシマーの挙動を示した (図2)。このような励起状態における強い有機基間相互作用

により、Ph-, Nph-, Ant-PMO 薄膜の蛍光量子収率は、前駆体希薄溶液の値から大きく低下した (表1)。一方、Bp-PMO 薄膜においては、例外的に蛍光量子収率が前駆体希薄溶液の値から増加した。この特異な挙動は、薄膜のみではなくBp-PMO 粉末においても観察された³⁴⁾。こうした凝集による蛍光増強 (aggregation induced fluorescence enhancement) は、有機分子³⁵⁾、ポリマー³⁶⁾、有機ナノ粒子³⁷⁾等で幾つか報告例があるが、PMO 等の有機-無機ハイブリッド材料では初めての例である。現時点ではその理由は明らかではないが、架橋Bp基の分子内回転振動がPMO 骨格中で抑制され、そのエネルギーが蛍光増強に使われた可能性が考えられる。また、Bp-PMO 薄膜はBp基が高密度充填されているため、励起光を効率的に吸収可能である。吸収極大波長 (263 nm) における吸収係数は 87000 cm^{-1} と非常に大きく、色素を細孔内に担持したメソポーラスシリカを大きく上回る²⁵⁾。これら高い光吸収能と蛍光量子収率から、PMO が発光材料として高い可能性を有することが分かる。

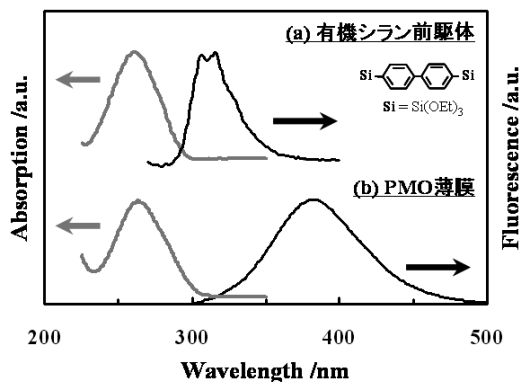


図2 ビフェニル架橋有機シラン (2-プロパノール溶液：(a)) とその縮重合により合成したメソポーラス有機シリカ薄膜 (PMO：(b)) の、吸収 (灰)、蛍光 (黒) スペクトル

4. 架橋有機基の規則配列によるPMOの発光特性変化

架橋有機基が規則配列した結晶状の骨格構造を持つPMOは、非晶質の壁構造を持つPMOとは異なる発光特性を示すことが予想される (図3)。

Mizoshitaらは、結晶状及び非晶質ナフタレン (Nph) 架橋PMO粉末を合成し、それらの蛍光特性を比較した³⁴⁾。その結果、非晶質PMOはエキシマー蛍光を示したのに対して、結晶状粉末では前駆体希薄溶液に近い蛍光 (モノマー蛍光) となった (図4(a)-(c))。この挙動は液体窒素温度 (-196°C) では更に顕著となり、結晶状PMOではモノマー蛍光

表1 ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン架橋メソポーラス有機シリカ (PMO) 薄膜の吸収係数 (α)、蛍光量子収率、及びそれらの前駆体である架橋有機シラン (2-プロパノール溶液) のモル吸光係数 (ϵ)、蛍光量子収率

架橋有機基	$\alpha / 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (吸収波長 / nm)	$\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (吸収波長 / nm)	蛍光量子収率 (励起波長 / nm)	
	PMO 薄膜	前駆体	PMO 薄膜	前駆体
ベンゼン	0.57 (270)	0.092 (270)	0.03 (266)	0.07 (266)
ビフェニル	8.7 (263)	5.7 (260)	0.45 (266)	0.35 (270)
ナフタレン	2.4 (282)	0.38 (278)	0.09 (266)	0.33 (280)
アントラセン	1.4 (382)	2.6 (380)	0.07 (380)	0.92 (360)

に特徴的な振動構造が観察された (図4(c))。Nph 基は骨格中で高密度に充填されているにも関わらず、規則配列させることで孤立した状態を作り出せることを示しており、大変興味深い。一方、Bp-PMOでは結晶状、非晶質粉末とも典型的なエキシマー蛍光を示した (図4(d)-(f))。Bp-PMOにおいては架橋Bp基のベンゼン環が重縮合後も回転運動可能なために規則配列した場合でも隣接するBp基とエキシマーを形成しやすいのに対し、Nph-PMOにおいては

架橋Nph基が回転運動できないために孤立化しモノマー蛍光を発現したと考えられる。これらの結果は、架橋有機基の配列状態によってPMO骨格の発光特性を制御できる可能性を示している。

5. 可視発光性PMOの設計

PMOを照明用途等の可視発光材料として利用する場合には、発光波長を可視光化すると共に、量子収率の更なる向上 (> 0.6 , 無機蛍光体レベル³⁸⁾) が必要である。そこで我々は、架橋有機基の π 共役系拡張による吸収及び蛍光の長波長化を検討した。なお、狙いは異なるものの、PMOにおける架橋有機基の π 共役系拡張は、Syari¹³⁾ら、Fröba^{14,39)}らによっても報告されている。

アントラセン (Ant) はPMOの可視発光を実現可能な架橋有機基候補の一つである。そこで、2,6位あるいは9,10位をシリル化したAnt架橋有機シランを合成し、それら前駆体100%からAnt-PMO薄膜を作製した (図5(a))^{25,40)}。両薄膜とも400 nm付近に吸収を有し、可視光領域 (450 ~ 500 nm) に青色蛍光を示した (図6)。しかしながら、蛍光量子収率は2,6-, 9,10-Ant-PMO薄膜でそれぞれ0.13, 0.07と低かった。ここで、9,10位置換よりも2,6位置換の方が量子収率がやや高いのは、2,6位置換ではSi-Cの回転軸が直線上にないため、Ant基の回転が抑

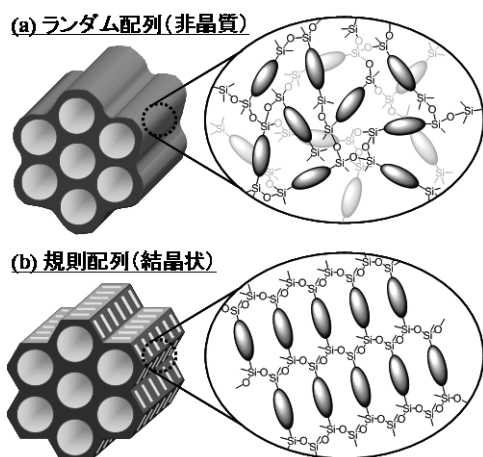


図3 架橋有機基が骨格中でランダム配列 (非晶質: 上) あるいは規則配列 (結晶質: 下) したメソポーラス有機シリカの構造モデル

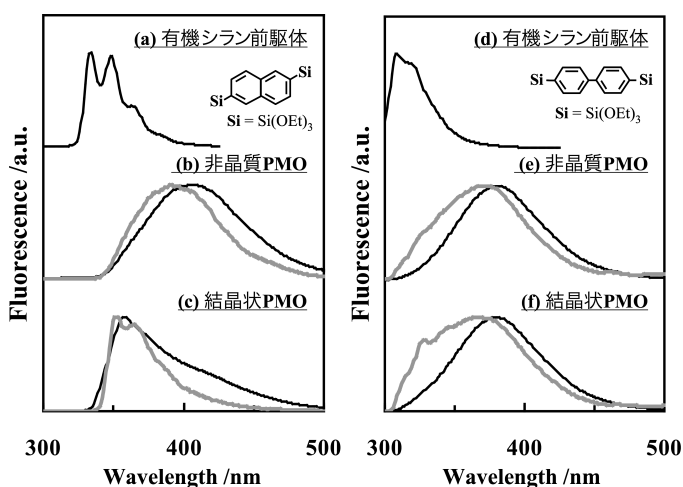


図4 非晶質あるいは結晶状のナフタレン (Nph: (a)-(c)), ビフェニル (Bp: (d)-(f)) 架橋メソポーラス有機シリカ、及びそれらの前駆体である架橋有機シラン (2-プロパノール溶液) の蛍光スペクトル。黒色は常温、灰色は液体窒素温度 (-196°C) での測定結果

制されたためと考えられる。

次に、同様に可視発光が期待される3種のオリゴフェニレンビニレン (OPV) 架橋有機シランを新たに合成し、それらからPMO 薄膜を作製した (図5(b))⁴¹⁾。この場合、OPV 架橋有機シラン100 %からの規則的なメソ構造の形成は困難であったが、TEOSを2倍量 (重量比) 混合することにより規則メソ構造を有するPMO 薄膜が得られた。側鎖を持たないOPV 基の場合 (OPV-H-PMO), 吸収及び発光の長波長化が十分でない上、蛍光量子収率も0.25と低かった (図7(a))。OPV 基の立体障害が小さい

ためにOPV 基同士が強く相互作用してH会合体を形成し、量子収率の低下を引き起こしたと考えられる。一方、OPV 基に嵩高い側鎖 (ヘキシロキシ基: C6, エチルヘキシロキシ基: EH) を導入した場合 (OPV-C6-PMO, OPV-EH-PMO), 吸収極大が400 nm 付近まで長波長化し、可視光領域 (450 ~ 500 nm) の青色蛍光を示した (図7(b),(c))。蛍光量子収率も、無機蛍光体と同等レベルになった (OPV-C6-PMO : 0.61, OPV-EH-PMO : 0.66)。側鎖の立体障害によって有機基間の相互作用が抑制されたためと考えられた。これらの結果は、架橋有機基の分子設計によりPMO の発光波長、量子収率を調整できることを示し、PMO の発光材料としての高いポテンシャルを示唆するものである。

6. まとめ

PMO の発光特性に着目した研究例を紹介した。共縮重合系の発光性PMO は、既に幾つかの報告があり、電界発光や励起エネルギー移動など、興味深い現象が報告されている。一方、架橋有機シラン100 %からの発光性PMO の合成は、報告例はまだ少ないが、光機能材料としての大きな可能性が示されつつある。ビフェニル (Bp) 架橋PMO 薄膜の高い光吸収能と蛍光量子収率は、PMO の発光材料としての可能性を示唆した。また、ナフタレン (Nph) 架橋PMO では、骨格中の有機基の配列構造の制御により光物性を制御可能であることが示された。更に、オリゴフェニレンビニレン (OPV) 架橋PMO

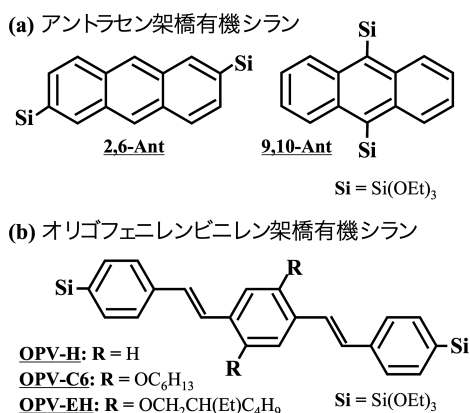


図5 可視発光性メソポーラス有機シリカ合成のために設計した架橋有機シランの構造式。(a) 2,6位あるいは9,10位をシリル化したアントラセン架橋有機シラン、(b) 側鎖 (R) が異なる3種のオリゴフェニレンビニレン架橋有機シラン

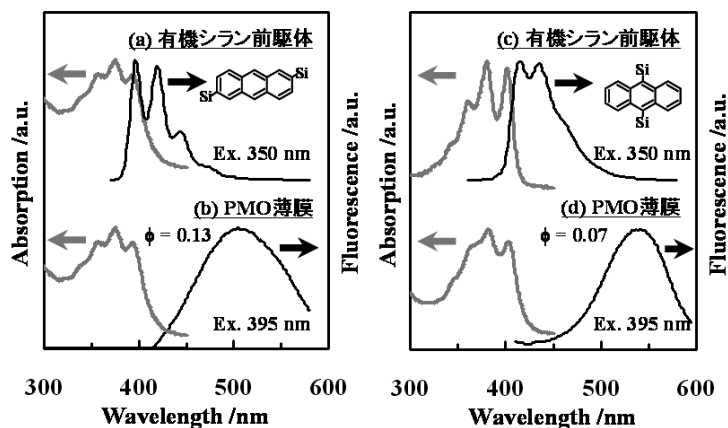


図6 2,6-あるいは9,10-アントラセン架橋有機シラン (2-プロパノール溶液: (a),(c)) とそれら重縮合により合成したメソポーラス有機シリカ薄膜 (b),(d) の、吸収 (灰), 蛍光 (黒) スペクトル。図中の ϕ は蛍光量子収率

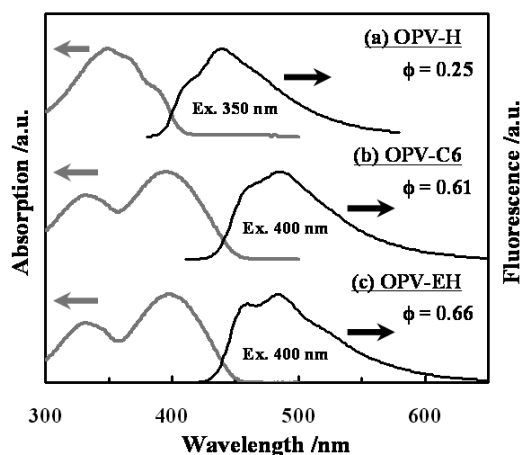


図7 側鎖が異なる3種のオリゴフェニレンビニレン架橋有機シリカ薄膜の吸収（灰），蛍光（黒）スペクトル。
(a) 側鎖なし：OPV-H，(b) ヘキシロキシ基：OPV-C6，(c) エチルヘキシロキシ基：OPV-EH。図中の ϕ は蛍光量子収率

では、有機基の分子設計により、PMOの発光波長や蛍光量子収率が調整できることが示された。これらの知見は、発光機能という着眼点がPMOの新たな研究領域として将来大いに発展することを示唆し、今後の研究の進展が期待される。

Translated from Takao Tani, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4451 (2009) by permission of The Royal Society of Chemistry.

文 献

- 1) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992); C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 2) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 3) K. Moller and T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998).
- 4) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 3216 (2006).
- 5) D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995); K. J. Shea, D. A. Loy, and O. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6700 (1992); R. J. P. Corriu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1376 (2000).
- 6) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- 7) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
- 8) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- 9) A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **12**, 1403 (2000); S. Fujita and S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **20**, 891 (2008).
- 10) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 11) M. P. Kapoor, Q. H. Yang, and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15176 (2002).
- 12) J. Morell, G. Wolter, and M. Fröba, *Chem. Mater.*, **17**, 804 (2005).
- 13) A. Sayari and W. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12194 (2005).
- 14) M. Cornelius, F. Hoffmann, and M. Fröba, *Chem. Mater.*, **17**, 6674 (2005).
- 15) H. Peng, J. Tang, L. Yang, J. Pang, H. S. Ashbaugh, C. J. Brinker, Z. Yang, and Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5304 (2006).
- 16) Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, and T. Shimada, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 6957 (2006).
- 17) Q. H. Yang, M. P. Kapoor, and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9694 (2002); Q. H. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, and K. Domen, *J. Mater. Chem.*, **15**, 666 (2005); K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, and J. N. Kondo, *Adv. Mater.*, **17**, 1839 (2005).
- 18) M. Ohashi, M. P. Kapoor, and S. Inagaki, *Chem. Commun.*, 841 (2008).
- 19) B. D. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. D. Perovic, and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 823 (2005).
- 20) V. Rebbin, R. Schmidt, and M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5210 (2006).
- 21) B. J. Scott, G. Wirnsberger, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **13**, 3140 (2001).
- 22) P. D. Yang, G. Wirnsberger, H. C. Huang, S. R. Cordero, M. D. McGehee, B. Scott, T. Deng, G. M. Whitesides, B. F. Chmelka, S. K. Buratto, and G. D. Stucky, *Science*, **287**, 465 (2000).
- 23) P. N. Minoofar, B. S. Dunn, and J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2656 (2005).
- 24) S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, and T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4042 (2009).
- 25) Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, and S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **20**, 4495 (2008).
- 26) P. N. Minoofar, R. Hernandez, S. Chia, B. Dunn, J. I. Zink, and A. C. Franville, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**,

- 14388 (2002).
- 27) M. Alvaro, M. Benitez, J. F. Cabeza, H. Garcia, and A. Leyva, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7532 (2007).
 - 28) M. A. Wahab, S. Sudhakar, E. Yeo, and A. Sellinger, *Chem. Mater.*, **20**, 1855 (2008).
 - 29) M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornes, and H. Garcia, *Chem. Commun.*, 2546 (2001).
 - 30) M. Alvaro, B. Ferrer, H. Garcia, and F. Rey, *Chem. Commun.*, 2012 (2002).
 - 31) M. Alvaro, C. Aprile, M. Benitez, J. L. Bourdelande, H. Garcia, and J. R. Herance, *Chem. Phys. Lett.*, **414**, 66 (2005).
 - 32) E. Besson, A. Mehdi, D. A. Lerner, C. Reye, and R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.*, **15**, 803 (2005).
 - 33) D. Chandra, T. Yokoi, T. Tatsumi, and A. Bhaumik, *Chem. Mater.*, **19**, 5347 (2007).
 - 34) N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, and S. Inagaki, *Chem.-Eur. J.*, **15**, 219 (2009).
 - 35) J. D. Luo, Z. L. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Y. Chen, C. F. Qiu, H. S. Kwok, X. W. Zhan, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 1740 (2001); Q. Zeng, Z. Li, Y. Q. Dong, C. A. Di, A. J. Qin, Y. N. Hong, L. Ji, Z. C. Zhu, C. K. W. Jim, G. Yu, Q. Q. Li, Z. A. Li, Y. Q. Liu, J. G. Qin, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 70 (2007).
 - 36) R. Deans, J. Kim, M. R. Machacek, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8565 (2000).
 - 37) B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14410 (2002).
 - 38) S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Boston, London, New York, Washington D.C. (1998).
 - 39) M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, and M. Fröba, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2587 (2008).
 - 40) Y. Goto, K. Nakajima, N. Mizoshita, M. Suda, N. Tanaka, T. Hasegawa, T. Shimada, T. Tani, and S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 535 (2009).
 - 41) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, and S. Inagaki, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3699 (2008).

Periodic Mesoporous Organosilicas Bridging Organic Chromophores

Takao Tani^{*,**}, Norihiro Mizoshita^{*,**}, Shinji Inagaki^{*,**}

^{*}Toyota Central R&D Laboratories, Inc.

^{**}Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), JST

This review focuses on progress in the development of periodic mesoporous organosilicas (PMOs) bridging luminescent organic groups and directions for future researches on them. Incorporation of luminescent organic groups in the PMO framework allows for the preparation of materials with dissimilar luminescent groups in two spatially separated regions; the framework and the mesopore channels, in contrast to conventional mesoporous silicas which bear luminescent dyes only in the channels. In the multi-dye system, excitation energy transfer from the framework donors to acceptors in the mesochannels is observed. Biphenyl-bridged PMO exhibits efficient light absorption due to the dense packing of chromophores in the framework, and a high luminescence quantum yield ($\phi = 0.45$), demonstrating the potential of PMOs as a luminescent material. Naphthalene-bridged PMOs with amorphous and crystal-like frameworks show excimer and monomeric fluorescence, respectively, indicating that the interaction among bridging organic groups in PMOs differs between these frameworks. On the other hand, efficiently visible-light fluorescent PMOs ($\phi = 0.66$) were developed by introduction of bulky substituents to the bridging oligo(phenylenevinylene) moieties. These recent developments highlight the potential of luminescent PMOs as a new technology, which should be supported by further investigation of the optical properties and functionalization of PMOs.

Keywords: Periodic mesoporous organosilica, Organic chromophore, Visible-light luminescence, Luminescence quantum yield

《 解 説 》

ヒドロシリル化反応を用いた
メソポーラスシリカの有機修飾法

釘田強志

帝京科学大学生命環境学部環境科学科

高い構造規則性と比表面積を持つシリカメソ多孔体MCM-41の表面に、各種の有機官能基を導入することで、高機能触媒または吸着剤を合成する試みが盛んに行われている。

本研究では、MCM-41表面水酸基をメトキシ化した後、水素化アルミニウムリチウムで還元することにより、固体表面にSi-H基を導入したHSi-MCM-41を合成し、これと種々のオレフィンとのヒドロシリル化反応により、MCM-41表面に様々な有機基を導入することに成功した。さらに、フェニル基を導入したMCM-41を濃硫酸で処理し、強酸性基であるフェニルスルホン酸に変換することで、固体酸の合成にも成功した。

合成した酸性基導入MCM-41の水溶媒に対する安定性を検討したところ、従来の有機修飾法である、シランカップリング反応を経由し導入したアルキルスルホン酸と比較して、高い安定性を有していることが明らかとなった。これは、本研究で導入したMCM-41の表面酸性基が、シリカ表面とSi-Cで結合しているためであり、このことは、本法で調製した触媒の回収、再利用が可能であることを示唆する。

キーワード：メソポーラスシリカ、MCM-41、固体酸、ヒドロシリル化

1. はじめに

メソポーラスモレキュラーシーブMCM-41は、規則的な一次元のナノ細孔と1000 m²/g以上という高い比表面積、ならびに高い耐熱性を有するシリカ多孔体である。そのため、触媒や吸着剤としての利用が期待されており、同時にこのナノ細孔内を高選択合成の反応場、いわゆるナノフラスコとして用いる研究も盛んに行われている¹⁻⁵⁾。このようなナノ細孔を高活性または高選択性の触媒や吸着剤として用いるためには、細孔内表面の高機能化が不可欠であり、その一つの方法である有機修飾による有機官能基の導入は、均一系触媒が有する多様な機能を固体の細孔内表面に発現させられる点で非常に重要な方法で

ある。

有機修飾には主に一置換トリアルコキシシランが用いられているが、その導入法は、メソポーラスシリカ合成の際直接シリカ源に加える共縮合法⁶⁻⁸⁾と、焼成後のシリカ表面水酸基と縮合させるGrafting法^{9,10)}とに分けられる。しかしながらこれらの方法で導入した有機基には、① 固体表面とシロキサン(Si-O-Si)結合を挟んで存在しているため、加水分解を受けやすい、② 共縮合法においては耐熱性が低い、③ Grafting法においては、表面水酸基3個または2個に対し一分子のトリアルコキシシランが反応するため官能基の導入量が少ない、などの問題点がある。

もし有機官能基を、MCM-41細孔内表面のケイ素原子に直接炭素-ケイ素結合で導入できれば、高い耐加水分解性と耐熱性をもつ高機能性メソポーラスシリカが合成でき、ナノ細孔内を用いた有機合成触媒としての用途が飛躍的に拡大すると考えられる。そこで、MCM-41細孔内表面に直接ケイ素-炭素結

受理日：2009年4月28日

〒409-0193 山梨県上野原市八ッ沢2525

帝京科学大学生命環境学部環境科学科

e-mail: kugita@ntu.ac.jp

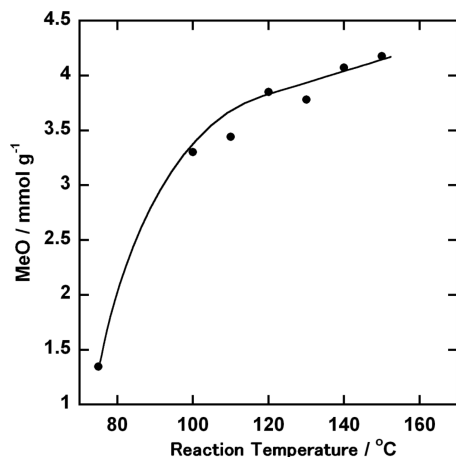


図1 MCM-41表面水酸基のメトキシ化に対するメタノールとの処理温度の影響

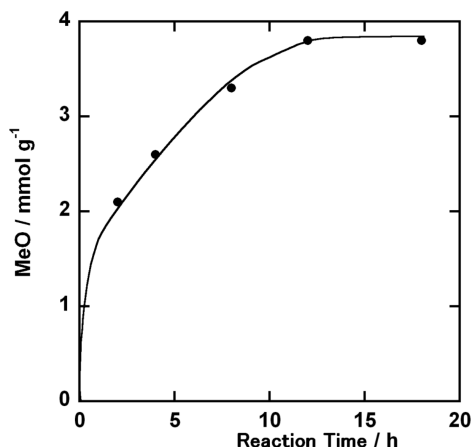


図2 MCM-41表面水酸基のメトキシ化に対するメタノールとの処理時間の影響

合を形成する方法の確立ならびに、導入した有機基末端への各種触媒活性点導入の検討を行っている。ここでは、ヒドロシリル化法を用いたシリカ表面の有機修飾法の詳細と酸性基導入について述べる。

2. MCM-41 表面Si-H基の形成

MCM-41 表面にヒドロシリル化法で有機基を導入するためには、シリカ表面にSi-H基を形成させる必要がある。Si-H形成法としては、Si-ハロゲンまたはSi-アルコキシ結合を還元処理する方法があるが、Si-ハロゲン結合は加水分解性が高く取り扱いが困難なため、ここではSi-アルコキシ結合の水素化アルミニウムリチウムによる還元法について説明する¹¹⁾。

シリカをアルコールで処理すると、比較的容易に表面シラノール基がアルコキシ化される¹²⁾。図1にMCM-41をメタノールで24時間処理した場合の、処理温度と処理後のシリカ表面メトキシ基の量との関係を示した。メトキシ基の量は、元素分析における炭素量により算出した。処理温度75℃にはオイルバスを、それ以上の温度での処理にはオートクレーブを用いている。従って一様には評価できないが、少なくとも温度上昇に従ってメトキシ化が早く進行していることがわかる。ただし、150℃、24時間処理では、MCM-41のシロキサン骨格の開裂によるメトキシ化も同時に起きていることが、重メタノールを用いた検討で明らかとなっている。そこで、処理温度130℃に固定しメトキシ化の経時変化を調べ

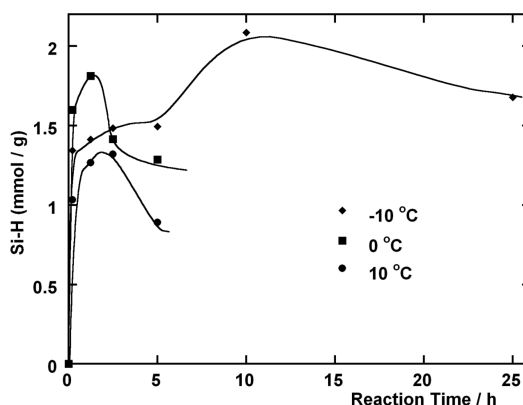


図3 MeO-MCM-41のLiAlH₄による水素化

た。図2に示すように、およそ12時間でメトキシ基の導入量は最大に達し、その後はほとんど変化しなかった。最大導入量は、3.8 mmol/gであった。これは1 nm²あたりに約2.3個のメトキシ基が存在していることを意味する。

メトキシ化したMCM-41、MeO-MCM-41の水素化は、水素化アルミニウムリチウムのジエチルエーテル飽和溶液での処理によって行った。図3に処理温度、10、0、-10℃における、得られたMCM-41表面のSi-H基量の変化を示す。Si-H基の定量は、赤外吸収スペクトルのSi-H伸縮振動ピーク(2250 cm⁻¹)の面積より行った。定量のための検量線作成には、標準物質としてトリス(トリメチルシロキ

表1 各種オレフィンとのヒドロシリル化反応により有機修飾したMCM-41

R-MCM-41 R =	導用量 (mmol/g)	BET 比表面積 (m ² /g)	密度 (/nm ²)
C ₂ H ₅ -	0.97	997	0.59
C ₆ H ₁₃ -	0.93	903	0.62
C ₈ H ₁₇ -	0.78	896	0.52
C ₁₀ H ₂₁ -	0.72	854	0.51
C ₁₂ H ₂₅ -	0.7	839	0.50
C ₁₄ H ₂₉ -	0.65	804	0.49
C ₁₆ H ₃₃ -	0.35	803	0.26
C ₁₈ H ₃₇ -	0.3	758	0.24
C ₂₀ H ₄₁ -	0.31	744	0.25
(CH ₃) ₂ C-C ₂ H ₄ -	0.75	668	0.68
C ₄ H ₉ (C ₃ H ₇)CH-	0.27	956	0.17
C ₆ H ₁₃ (CH ₃)CH-	0.62	795	0.47
C ₅ H ₁₁ (C ₄ H ₉)CH-	0.28	474	0.36
C ₄ F ₉ C ₂ H ₄ -	0.35	786	0.27
BrCF ₂ CF ₂ C ₂ H ₄ -	0.24	593	0.24
cyc-C ₆ H ₁₁	0.46	652	0.42
Grafted* C ₆ H ₁₃ -	0.52	776	0.40

反応条件；オレフィン過剰量，無溶媒，150 ℃（オートクレーブ），24 h

*；ヘキシルトリメトキシシランを用いたシランカップリング法による

シ）シラン，(Me₃SiO)₃SiH，を用いた。その結果，いずれの温度で処理した場合でも，反応初期に急激にSi-H基が生成し，その後緩やかに増加し，一定時間経過後は減少することが分かった。これは，生成したSi-H基の分解が起きているためであろう。そのため，これまでのところ-10 ℃，10時間の処理でSi-H基の生成量は，約2 mmol/gにとどまっている。

3. オレフィンとのヒドロシリル化反応

HSi-MCM-41 とオレフィンとのヒドロシリル化反応には，おもに塩化白金酸を触媒として用い，種々の反応条件で検討を行っている。一例として，オレフィン過剰，無溶媒，150 ℃オートクレーブ中，24時間，条件下での各種オレフィンとの反応結果を表1に示す。有機基の鎖長が長くまた，枝分かれした構造の方が導用量が低くなる傾向にある。これは，前駆物質の細孔内の拡散性の低下，または反応の際

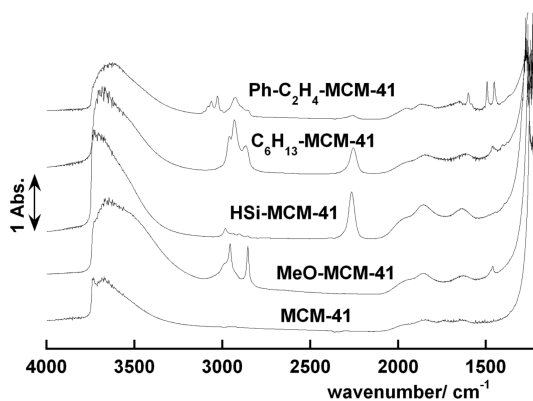


図4 各種MCM-41 サンプルのFT-IR スペクトル

の固体表面との立体障害のためであると考えられる。また，電子吸引性のフルオロ基を有する置換基は，ヒドロシリル化の反応性を低下させるため，導用量が低くなっている。

4. キャラクタリゼーション

各種処理を行ったMCM-41 サンプルのIR スペクトルには，それぞれ特徴的な吸収が現れ，相当する表面修飾が施されていることを確認できる。図4にシリカMCM-41，MeO-MCM-41，HSi-MCM-41ならびにR-MCM-41の一例としてC₆H₁₃-MCM-41およびPh-C₂H₄-MCM-41のIR スペクトルを示す。

まず，メタノール処理後のIR スペクトルでは，シリカMCM-41の孤立水酸基に由来する3800 cm⁻¹のピークが減少し，2950ならびに2850 cm⁻¹付近にメチル基のC-H伸縮振動が観測された。このことより，表面水酸基がメトキシ化されたことが分かった。これを水素化アルミニウムリチウムで処理した後のスペクトルでは，このMeO-MCM-41のC-H伸縮振動が消失し，新たに2250 cm⁻¹にSi-H結合に特徴的な伸縮振動ピークが現れた。さらに，1-ヘキセンとのヒドロシリル化反応後のスペクトルでは，Si-H基が減少し，新たに2900 cm⁻¹付近にC-H伸縮振動由来のピークが観測され，ヘキシル基が導入されたことが分かった。反応条件を変えることで，よりSi-H基のピークを減少させ，ヘキシル基の導用量を増やすことが可能である。また，スチレンとの処理後のスペクトルには，同じくSi-H基の減少に伴い，3050ならびに2900 cm⁻¹付近に，それぞれフェニル基ならびにアルキル基のC-H伸縮振動由来のピーク

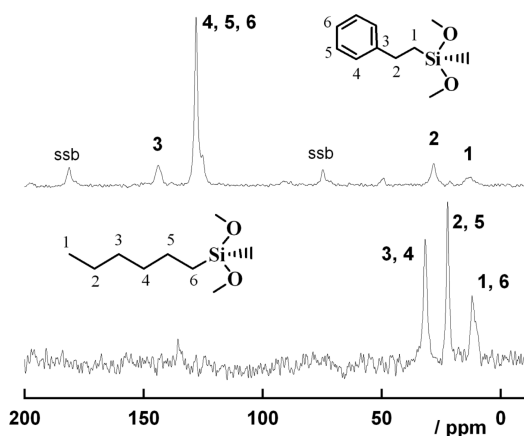


図5 C_6H_{13} -MCM-41 と $Ph-C_2H_4$ -MCM-41 の ^{13}C CP/MAS NMR

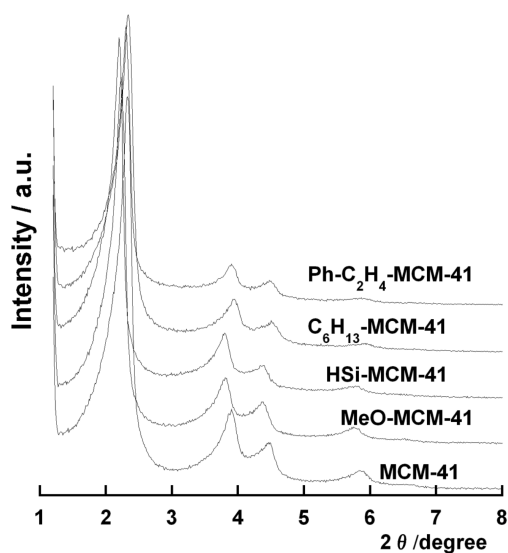


図6 各種MCM-41 サンプルのXRD パターン

クが現れ、フェニルエチル基が結合していることが分かった。ヘキシル基ならびにフェニルエチル基の導入は、図5に示した ^{13}C CP MAS NMR スペクトルからも確認できる。

最後に、図6に各MCM-41 サンプルのXRD パターンを示す。いずれの場合も、規則的な六方構造に由来するパターンが観測され、構造が保たれていることが分かる。

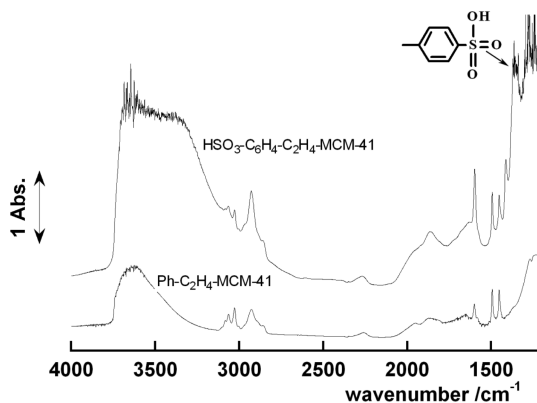


図7 $Ph-C_2H_4$ -MCM-41 および $HSO_3-C_6H_4-C_2H_4$ -MCM-41 のFT-IR スペクトル

5. 酸性基の導入

$Ph-C_2H_4$ -MCM-41 のフェニル基を濃硫酸でスルホン化することで、固体酸性を付与する試みを行った。室温で12時間、 $Ph-C_2H_4$ -MCM-41 を濃硫酸で処理した後、ろ液が中性になるまで純水で洗浄した。濃硫酸処理後のIR スペクトルでは図7に示すとおり、 1350 cm^{-1} 付近にスルホ基の $S=O$ の伸縮振動が観測され、スルホン化が進行していることが明らかとなった。

そこで、得られた固体酸MCM-41の酸量を酸—塩基滴定法で求めた。滴定には、 0.01 M 水酸化ナトリウム水溶液を用い、フェノールフタレインを指示薬として行った。その結果、得られたフェニルスルホン酸MCM-41、 $HSO_3-C_6H_4-C_2H_4$ -MCM-41、の酸交換容量は 1.3 mmol/g であった。以前、P. A. Jacobsらは、MCM-41へ3-メルカプトプロピル基をシランカップリング法で導入し、これを過酸化水素で処理してスルホン化した。このとき得られた固体酸の酸交換容量は、 0.7 mmol/g と報告しており¹³⁾、ヒドロシリル化法を経由した方法は、より高密度に有機基を導入でき、酸交換容量も大きいことが明らかとなった。

6. 水溶媒に対する安定性

導入した有機基の水溶媒での安定性について検討した。合成した $HSO_3-C_6H_4-C_2H_4$ -MCM-41 と従来のシランカップリング法でスルホ基を導入した $HSO_3-C_3H_6$ -MCM-41 (graft) とをそれぞれ、 50°C ならびに 100°C の純水中に懸濁し、所定時間経過後ろ

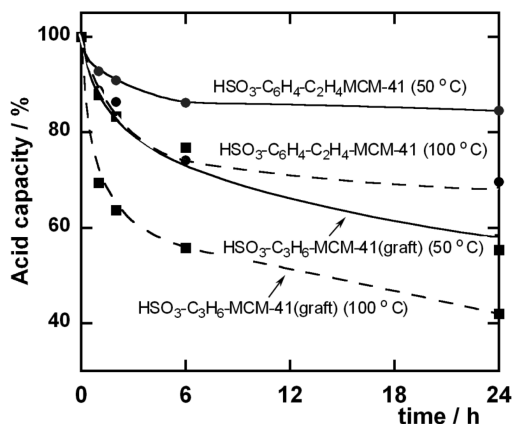


図8 有機スルホン酸導入MCM-41の水溶媒に対する安定性

過した。ろ液を0.01 Mの水酸化ナトリウムで滴定し、遊離のスルホ基の量を算出した。その結果を、縦軸に差し引き求めた固体表面の酸性基残存量をとり、経時時間に対する変化として図8に示す。まず50 °Cにおいては、シランカップリング法で導入した有機基は、2時間で既に約20%、24時間では40 %も遊離しているのに対し、ヒドロシリル化法で導入した有機基の遊離の割合は6時間で15 %と少なく、24時間経過してもその値は変化しなかった。100 °Cにおいては、初期段階での遊離の割合は増加し、6時間後に70 %近くまで減少したが、24時間後はほとんど変化しなかった。一方、シランカップリング法で導入した有機基は、時間経過とともに直線的に減少し続け、24時間後では40 %のみ残存する結果となった。

7. まとめ

MCM-41表面水酸基をメトキシ化した後、水素化アルミニウムリチウムで処理してSi-H基に変換した。これに、各種オレフィンとのヒドロシリル化反応を行い、相当する有機基の導入に成功した。また、得られたフェニルメチル基導入MCM-41を濃硫酸処理

し、フェニルスルホン酸に変換し、固体酸性の付与にも成功した。

導入した有機酸性基の水熱安定性について検討したところ、従来の有機修飾法であるシランカップリング法で導入した有機基と比較して、非常に安定であることが分かった。これは、ヒドロシリル化法で導入した有機基がシリカ表面Si原子と直接Si-Cで結合しているためであると考えられる。

しかしながら本修飾法における、メトキシ基からSi-H基への変換過程の最適条件は、これまでのところ-10 °C、10時間程度であるが、得られたHSi-MCM-41中のSi-H基の量は、前駆体中のメトキシ基に対して、約50 %程度にとどまっている。今後、より高密度の有機基を導入するために、反応条件を検討することが重要な課題である。

文 献

- 1) J. H. Clark, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 791 (2002).
- 2) A. P. Wight and M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **102**, 3589 (2002).
- 3) A. Corma and H. Garcia, *Chem. Rev.*, **103**, 4307 (2003).
- 4) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, and M. S. Wong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 56 (1999).
- 5) C. P. Mehnert, D. W. Weaver, and J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12289 (1998).
- 6) D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1996 (1961).
- 7) J. G. C. Shen, R. G. Herman, and K. Klier, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9975 (2002).
- 8) J. A. Melero, G. D. Stucky, R. van Grieken, and G. Morales, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1664 (2002).
- 9) X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemmer, *Science*, **276**, 923 (1997).
- 10) L. Mercier and T. Pinnavia, *Chem. Mater.*, **12**, 188 (2000).
- 11) T. Kugita and H. Higuchi, *Chem. Lett.*, **35**, 906 (2006).
- 12) K. Yamamoto and Y. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 459 (2001).
- 13) W. D. Bossaert, D. E. De Vos, W. M. Van Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet, and P. A. Jacobs, *J. Catal.*, **182**, 156 (1999).

Synthesis of Organo-functionalized Mesoporous Silica by Hydrosilylation Reaction

Tsuyoshi Kugita

Department of Material Science, Teikyo University of Science & Technology

The organic functionalized mesoporous molecular sieves, MCM-41 or SBA-15, have received much attention in terms of the application of such materials in the fields of catalysis and adsorption. The organofunctional groups introduced by the common methods connected to the silica surface by Si-O-Si bonds. Hence they are easily leached by the hydrolysis in an aqueous solution. On the other hand, Si-C bonds have a good thermal and solvolytic stability as compared with Si-O-Si bonds on the surface of silica. One of the most effective and elegant methods for Si-C bond formation is the hydrosilylation reaction, because the hydrosilylation reaction can incorporate a wide range of functional groups by use of the corresponding alkenes.

We have investigated the Si-H bond formation onto the surface of MCM-41 by the reduction of a methoxylated MCM-41 and the functionalization of several alkyl and phenyl groups by hydrosilylation reactions with corresponding olefins. Furthermore, MCM-41 with phenethyl sulfonic acid functionalized MCM-41 was prepared by treatment of phenethyl group introduced to MCM-41 with conc. sulfuric acid. The characterization and stability of the resulting material were also investigated.

Keywords: Mesoporous silica, MCM-41, Solid acid, Hydrosilylation

《 解 説 》

ゼオライトの形状選択性 — ビフェニル及び
ナフタレンのアルキル化を例として

杉 義弘

岐阜大学工学部機能材料工学科

多環芳香族炭化水素, 特に, ビフェニル及びナフタレンのアルキル化におけるゼオライトの選択性を中心に, 形状選択性の発現機構を考察した。これらの反応では, 最も小さい分子径を有し, 形状選択性の指標である4,4'-ジアルキルビフェニル (4,4'-DABP) 及び2,6-ジアルキルナフタレン (2,6-DAN) の選択率はゼオライトの細孔構造及びアルキル化剤の嵩高さに支配される。

ビフェニルのイソプロピル化では, 一次元ストレート細孔を有する12員環ゼオライトMOR, AFI 及び14員環ゼオライトCFIは, 高い4,4'-ジイソプロピルビフェニル (4,4'-DIPB) 選択率を与えるが, ケージ型細孔を有する12員環ゼオライトATS 及びIFR, 14員環ゼオライトDON, SFH 及び3次元ゼオライトFAU, BEA 及びCONの4,4'-DIPB 選択率は低かった。これらのゼオライトによる選択率の差は, 細孔内において嵩高い異性体を生成する遷移状態が規制されることに基づく。即ち, MOR 等のゼオライトでは, 嵩高い異性体を生成する遷移状態が規制され, 最も小さい4,4'-DIPB が選択的に生成する。しかし, そのほかのゼオライトでは, 嵩高い異性体に対する立体規制が十分でないので, 形状選択性よりも, 速度論的及び／または熱力学的な支配を受ける。しかし, アルキル化剤を変え, 嵩高い置換基を導入すると, MOR 以外のゼオライトでも4,4'-DABP の選択率が向上した。このことは, 置換基が大きくなるにつれ, 大きいゼオライト細孔でも嵩高い異性体に対する立体規制が働く様になると考えられる。

同様の傾向がナフタレンのアルキル化においてもみられ, 細孔構造と β,β -及び2,6-選択率の間に相関関係が存在する。

キーワード: ゼオライト, 形状選択性, ビフェニル, ナフタレン, 立体規制, 遷移状態, 細孔構造

1. はじめに

形状選択性は, ゼオライト等の規則的微小空間を反応場とする触媒反応において, 分子の形状または大きさにより, 基質, 生成物及び遷移状態等の間に幾何学的な差が生じることにより起こる選択性である。これらの形状選択性は, 反応物, 生成物及び／または遷移状態が微小空間において立体規制されることにより発現する¹⁻²⁾。この意味で, 通常の有機反

応が, 分子自体の持つ性質に従い速度論的及び／または熱力学的支配を受け, 異性体の混合物を生成するのは異なる選択性である。

触媒設計を行う上で, 選択性の制御が最も重要である。特に, ゼオライトの持つ微小空間における立体規制に基づき発現する形状選択性は, 機能性材料に求められる立体的に小さい対称的な異性体生成の尺度である¹⁻²⁾。この際, 形状選択性は, 細孔空間の構造に支配されるので, 各種のゼオライトがどのような機能を持つかを解明することは, 触媒設計に大きな意味を持つと期待される。

著者らは, ゼオライトの構造と機能の相関を明らかにする研究の一環として, 多環芳香族炭化水素のアルキル化反応におけるゼオライトの形状選択性に

受理日: 2009年4月14日

〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1番1

岐阜大学工学部機能材料工学科

e-mail: ysugi@gifu-u.ac.jp

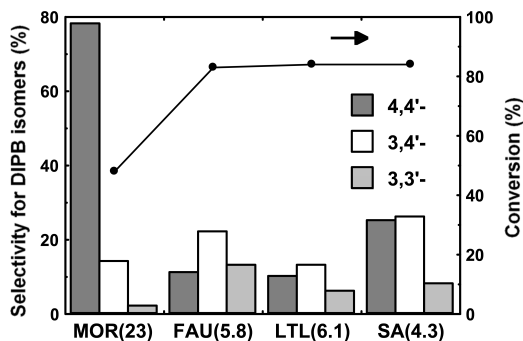


図1 The isopropylation of biphenyl over conventional zeolites. Reaction conditions: catalyst, 1 g; BP, 50 mmol; propylene, 100 mmol; solvent, *trans*-decalin, 20 ml; temperature, 250 °C; period, 4 h.

関する研究を行ってきた²⁻²⁴⁾。本稿では、多環芳香族炭化水素、特にビフェニル及びナフタレンのアルキル化を例として、形状選択性がどの様に発現するかを紹介したい。

2. ビフェニルのアルキル化

2.1 モルデナイト触媒の機能

ビフェニルのイソプロピル化における代表的なゼオライト触媒のジイソプロピルビフェニル (DIPB) 生成活性及び4,4'-DIPB 選択率を図1に示した^{7,8)}。12員環ゼオライトMOR (H-モルデナイト), FAU (HY) 及びLTL (HL) は、それぞれ全く異なる触媒活性及び選択性を示した^{*1)}。即ち、MORは、立体的に最も小さい4,4'-DIPBを選択的に与えたが、FAU及びLTLでは、4,4'-DIPB選択率が低く、無定形シリカ・アルミナ (SA) とほぼ同等であった。また、10員環ゼオライトMFI (H-ZSM-5) は、触媒活性が低かった。これらの事実は、ビフェニルのアルキル化には、12員環ゼオライトが触媒として適しているが、活性及び4,4'-DIPB選択率は、その入口径及び細孔構造により変化することを示すものである。

図2にMOR (220) を触媒とするビフェニルのイソ

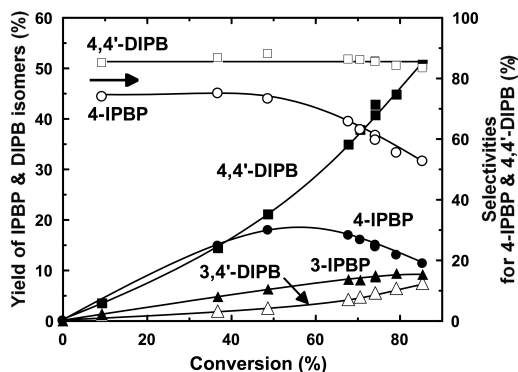


図2 The reaction profile of the isopropylation of biphenyl over HM(220). Reaction conditions: BP, 400 mmol; HM(220), 2 g; propylene pressure, 0.8 MPa; temperature, 250 °C.

プロピル化におけるビフェニル反応率と生成物収率との関係を示した⁴⁾。4,4'-DIPBの収率は、反応率と共に増加したが、4,4'-DIPB選択率は、反応中一定であった。一方、4-イソプロピルビフェニル (4-IPBP) の収率は反応率50~60%で極大に達し、その後減少した。これに対し3-IPBPは直線的に増加し、また、2-IPBPの生成は前記2異性体に比べ少なかった。これらの結果は、ビフェニルから4-IPBPが他の2異性体に比べて、優先的に生成すること及び生成したIPBP異性体の反応性に差があり、4-IPBPは4,4'-DIPBを生成するが、他のIPBP異性体は、DIPB異性体の生成に係わらないことを示している。この際、ビフェニルから4-IPBPの選択率は65~70%であり、4,4'-DIPBは、4-IPBPから選択率85~90%で生成したことになる。即ち、MORによるビフェニルのイソプロピル化は逐次反応であり、第1段階目のビフェニルからIPBP異性体の生成には、最も小さい4-IPBPが優先的に生成する。第2段階では、4-IPBPから4,4'-DIPBを選択的に生成する。この4-IPBP及び4,4'-DIPBの選択的生成、IPBP異性体間の反応性の差はMORの形状選択性によるものである。なお、第1段階と第2段階の選択性の差は、4-IPBPの4-イソプロピル基の影響により3,4-DIPBの生成が抑制されるためと考えられる。

MORには12員環細孔と8員環サイドポケットが存在する。このうち、8員環サイドポケットは嵩高い有機分子が進入出来ないので、ビフェニルのイソプロピル化は、一次元12員環ストレート細孔内で起

*1 ゼオライトの種類は、特に断らない限り、IZC (International Zeolite Association) が示す Framework Type Code (FTC) で表す²⁵⁾。なお、括弧内に慣用名を示した。

ことと考えられる。従来、MOR 一次元細孔は炭素質生成による細孔の閉そくを起こしやすいので、触媒機能を短時間で失活する例が多いとされてきたが、Karge らにより脱アルミニウムによってこれらの失活が改善されることが明らかにされて以来、MOR の触媒機能が注目されるようになった^{25,26)}。我々は、ビフェニルのイソプロピル化反応における脱アルミニウムした MOR の触媒機能を検討した (図3)¹⁰⁾。MOR の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低いと触媒活性及び 4,4'-DIPB 選択率が低いが、脱アルミニウムにより $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を高くすると、触媒活性及び 4,4'-DIPB 選択率共に向上する。特に、MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 220$) では 4,4'-DIPB 選択率が 90 % 近くであり、また、収率も 50 % に達した。これらの事実は、脱アルミニウムした MOR の触媒機能が、脱アルミニウムにより酸濃度が減少するにもかかわらず著しく改善される。この改善は、脱アルミニウムにより有機物からの炭素質生成が減少し、細孔閉塞が改善されることに基づくと考えられる。事実、反応に使用した触媒の熱重量 (TG) 分析から脱アルミニウム前の MOR には多量の炭素質が存在するが、脱アルミニウムによりその量が減少した。即ち、脱アルミニウムによる MOR 触媒活性及び 4,4'-DIPB 選択率の向上は、酸点の減少及び酸強度の低下に基づく炭素質生成量の減少によるものであり、アルキル化に参与する MOR の酸点は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比にかかわらず少量であることを示唆している。

反応中に触媒に包接された反応生成物は細孔内で起こる反応を明らかにする上で重要な情報が含まれている。そこで、反応に使用したゼオライトをフッ化水素酸で分解することにより得られる触媒内包接物に含まれる DIPB の異性体分布を検討した (図3)¹⁰⁾。前述のように $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低い MOR では液相生成物中の 4,4'-DIPB 選択率が低い傾向が見られるが、触媒に包接された 4,4'-DIPB の選択率は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比にかかわらず、ほぼ一定であった。このことは、MOR 細孔の形状選択性が、脱アルミニウムによる酸濃度の変化によるものではなく、MOR の細孔構造に依存することを示している。この際、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低い MOR における低い 4,4'-DIPB 選択率は、外表面酸点における非選択的反応によるものと考えられる。即ち、反応初期には、細孔内で形状選択的なイソプロピル化が起こるが、反応が進む

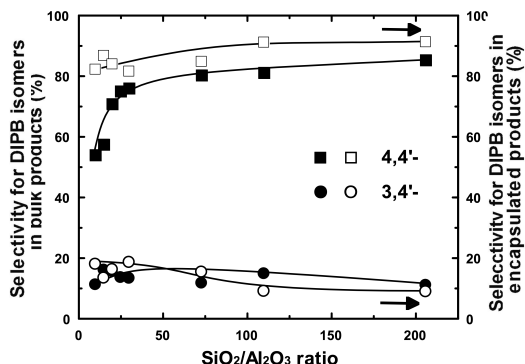


図3 The influence of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of H-mordenite on the isopropylation of biphenyl. Reaction conditions: biphenyl, 200 mmol; MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \sim 206$), 2 g; propylene pressure, 0.8 MPa; temperature, 250 °C; period, 4 h.

と共に、炭素質生成による細孔閉塞により細孔内の反応が阻害されるようになる。一方、外表面酸点における非選択的反応による嵩高い異性体の生成が、引き続き起こるので、4,4'-DIPB 選択性が低下すると考えられる。

著者らは、ビフェニルのイソプロピル化において MOR 細孔が高い選択性で 4,4'-DIPB を与えることに関し、分子径が最も小さい 4,4'-DIPB は、他の嵩高い異性体に比較して細孔との立体的相互作用の最も少ない遷移状態を形成するために、形状選択性が発現したものと考えている^{2,4)}。しかし、生成物規制¹⁾、即ち、細孔内で非選択的反応により生成する DIPB 異性体のうち、最も拡散速度の大きい 4,4'-DIPB が優先的に細孔外に拡散する機構が関与している可能性がある。著者らは、図3に示した様に触媒内包接物中の 4,4'-DIPB 選択率が $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によらず高い値を示すことから、この規制が作用する可能性は低いと考えている。

ビフェニルのイソプロピル化は、反応条件により触媒活性及び 4,4'-DIPB 選択率が変化する。例えば、図4に反応温度が DIPB 異性体の選択率に与える効果を示した¹⁰⁾。適当な条件下、例えば、250 °C、プロピレン圧 0.8 MPa で行くと、4,4'-DIPB 選択率 85 ~ 90 % で円滑に反応が進行する。しかし、約 275 °C 付近を境にして 4,4'-DIPB 選択率の低下が起こり、代わって 3,4'-DIPB 選択率が増加する。さらに温度を上げると、3,3'-DIPB の生成が著しくなる。この

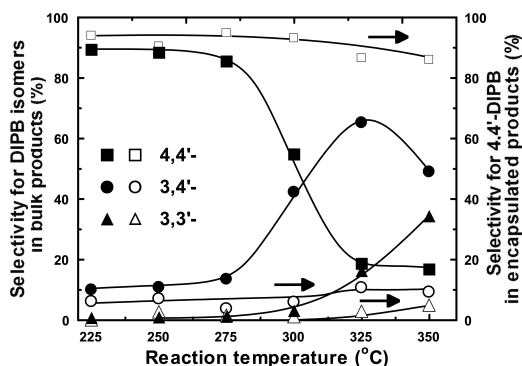


図4 The influence of reaction temperature on the isopropylation of biphenyl. Reaction conditions: biphenyl, 200 mmol; MOR(206), 1 g; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

際、触媒に包接された4,4'-DIPBの選択率は、高温で多少の低下は認められるものの、高水準を維持しており、細孔内で3,4'-及び3,3'-DIPBの選択率に顕著な増加は起こらなかった。即ち、ビフェニルのイソプロピル化においては、高温においてもMOR細孔内で形状選択的に4,4'-DIPBが生成することが確認された。以上の結果から4,4'-DIPB選択率の低下は、外表面酸点において熱力学的に安定な3,4'-及び3,3'-DIPBに異性化すると考えられる^{*2}。このような外表面酸点における4,4'-DIPBの異性化反応は、低プロピレン圧¹¹⁾、あるいは多量の触媒を用いた際にも見られた¹²⁾。

上記の4,4'-DIPBの選択的生成は、形状選択性の高い細孔内反応が優先し、BPのイソプロピル化及び4,4'-DIPBの異性化等の非選択的反応が触媒外表面で進行しないことによると考えるのが妥当である。著者らは、これらの条件では、外表面酸点上に強く吸着したプロピレンが、BP及びその誘導体の酸点への接近を阻害することが原因であると考えている。一方、細孔内における迅速的な形状選択的イソプロピル化は、細孔内では吸着したプロピレンが立体的制限のためにBP及びその誘導体の吸着阻害を起こさず、迅速に吸着プロピレンと反応し生成物を与え

ると考えられる。外表面で4,4'-DIPBの異性化反応が進行する原因として、温度の上昇、プロピレン圧の低下、触媒量増加等により、プロピレンの吸着が抑制され、プロピレンの吸着しない酸点が現れることが示唆される。このような酸点においては、4,4'-DIPBの吸着が起これ、吸着した4,4'-DIPBが異性化すると考えられる。

2.2 ゼオライトの構造とビフェニルのイソプロピル化における形状選択性

前節で示した様に、12員環ゼオライトMOR, FAU及びLTLのうち、MORのみがビフェニルのイソプロピル化に形状選択性を発現した。このことは、形状選択性が細孔径及び細孔構造に関係することを示唆している。そこで、著者らは、最近報告された新規ゼオライトがどのような選択性を示すかに興味を持ち、いくつかの12-及び14-員環ゼオライトを合成し、ビフェニルのイソプロピル化における形状選択性の検討を行った⁶⁻¹⁷⁾。

図5に各種ゼオライトの4,4'-DIPB選択率を示した。これらのゼオライトの次元数、細孔入口径及び細孔構造を併せて示した。検討したゼオライト中で、いくつかのゼオライトが形状選択性を発現したが、細孔入口が12員環であるゼオライトのうち、4,4'-DIPB選択率が最も高いのはMORである。また、ストレート細孔を持つAFI(SSZ-24)及びSSZ-31の様なゼオライトも比較的高い選択性を示した。しかし、ケージ型細孔を有するゼオライトLTL, IFR(SSZ-42), ATS(SSZ-55)等及びSTF(SSZ-35; 10員環入口)の場合、4,4'-DIPB選択率は高くとも35%程度であり、高い形状選択性を示すとは言えない。さらに、細孔径がMORより小さいMTW(ZSM-12)では、4,4'-DIPB選択率がMORより低かった。一方、細孔入口が14員環であるCFI(CIT-5)及びDON(UTD-1)は、何れもほぼストレートな細孔を有するが、細孔径に大きな差があり、4,4'-DIPB選択率に大きな差が認められた。即ち、細孔が比較的狭いCFIでは、4,4'-DIPB選択率が60%であり、形状選択性が発現するが、細孔が大きいDONでは4,4'-DIPB選択率が10%台であり、形状選択性が認められなかった。なお、AFI構造を有するSAPO-5及びMAPO-5(M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)の4,4'-DIPB選択率は、SSZ-24とはほぼ同等であり、また、

*2 300℃におけるDIPB異性体の平衡値は、4,4'-9%, 3,4'-37%, 3,3'-33%, 3,5'-17%, その他4%である。

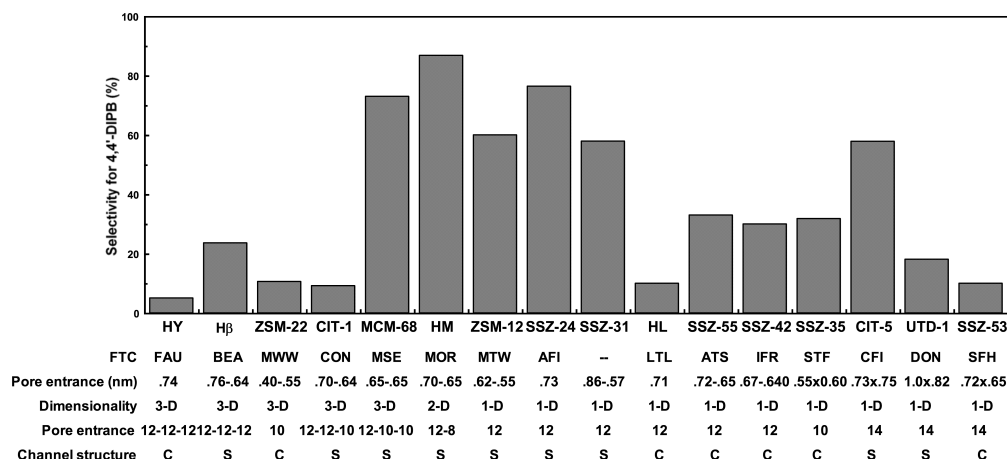


図5 The influence of types of zeolite on the selectivity for 4,4'-DIPB in the isopropylation of biphenyl.
Channel structure: S: straight channels; C: caged channels.

ATS構造を有するMAPO-36 (M = Mg, Zn) でもSSZ-55とほぼ同等であることより、形状選択性は、構成元素ではなく細孔構造に支配されることがわかる^{15,16)}。

以上の様に、4,4'-DIPB選択率はゼオライトの細孔構造に依存することがわかる。形状選択性が発現する条件として、ある範囲内の細孔径を有するストレート細孔が挙げられる。例えば、入口径がMORと同等でも内部にケージが存在する細孔では、高い形状選択性は期待できない。このことは、ゼオライトの持つ立体規制と細孔構造が関連することを意味するものであり、最も小さい異性体である4,4'-DIPBの生成が、細孔内での各異性体の遷移状態の出来やすさの差、即ち、遷移状態における立体規制により依存することを示している。

3次元ゼオライトFAU, BEA (H β), MWW (MCM-22), 及びCON (CIT-1) はいずれも低い4,4'-DIPB選択率を与えた。このことは、細孔内空間における反応場が大きいので立体的な規制が効きにくいことを示すものである。最近、MSE (MCM-68) がビフェニルのイソプロピル化に比較的高い4,4'-DIPB選択率を有することを見出した¹⁷⁾。このゼオライトは、12-10-10員環を有する3次元ゼオライトであり、12員環と10員環の交点に比較的大きな空間を有する²⁷⁾。しかし、ビフェニル及び反応生成物であるIPBP及びDIPB異性体は、12員環を通してのみしか出入りが出来ない構造となっており、基

本的にはMORの12員環と同様のストレート細孔を通して反応が起こり、BP及び生成物が拡散すると考えられるが、さらに類似構造を有するゼオライトとの比較検討を要する(図5参照)。

以上の様にビフェニルのイソプロピル化では、形状選択性の発現にゼオライトの細孔構造を反映する。即ち、DIPB異性体を生成する際のこれらのゼオライトの細孔による立体規制が形状選択性を決定する最も大きな要素である。MORの様に細孔による立体規制が働き、嵩高い異性体の生成が抑制されれば、最も小さい異性体である4,4'-DIPBの生成が選択的に生成することとなり形状選択性が発現する。一方、細孔が大きいゼオライトを用いると、立体的に嵩高い異性体(2,x'-DIPB (2,2'-, 2,3'-, 2,4'-))及び嵩高く熱力学的に安定な異性体(3,x'-DIPB (3,4'-, 3,3'-))等を主として生成し、ゼオライト細孔による立体規制は効かない。この様な場合は、形状選択性は発現せず、通常の有機反応機構に従い、速度論支配及び/または熱力学支配を受ける^{5,6)}。

2.3 アルキル化剤の嵩高さと形状選択性の関係

前節で示した様に、ビフェニルのイソプロピル化は、ゼオライトの細孔構造の差に基づく立体規制が形状選択性を支配すると考えられる。アルキル化剤の嵩高さを大きくすると、ゼオライト細孔に与える立体規制が大きくなり、特に嵩高い生成物の生成が抑制されると考えられる。ビフェニルの*sec*-ブチル

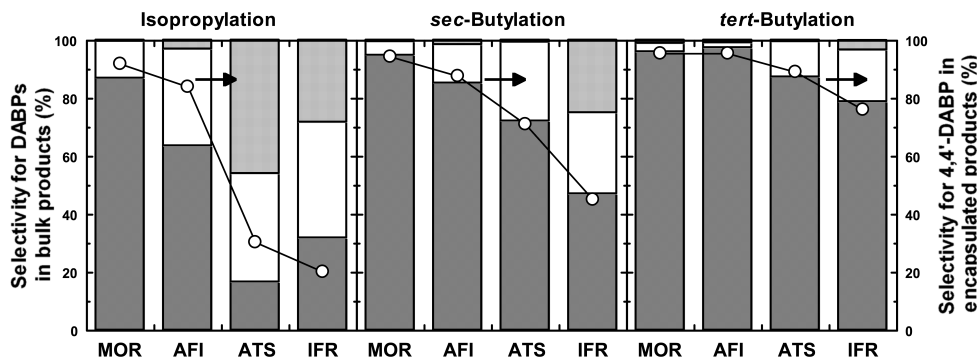


図6 The selectivity for dialkylbiphenyls in the alkylation of biphenyl over the zeolites. Reaction conditions: temperature, 250 °C; BP/zeolite, 200 mmol/g; period, 4 h; pressure: propylene, 0.8 MPa; butene-1 and 2-methylbutene, 0.5 MPa. Legends ■: 4,4'-DABP; □: 3,4'-DABP (3,4'-, 3,3'-, and 3,5'-); ▨: 2,x'-DABP (2,2'-, 2,3'-, and 2,4'-); ○: 4,4'-DABP in encapsulated products.

化及び $tert$ -ブチル化を検討し、イソプロピル化と比較した¹⁹⁻²¹⁾。これらの反応が生成する異性体の内、特に4,4'-ジアルキルビフェニル (4,4'-DABP; 4,4'-DIPB, 4,4'-ジ- sec -ブチルビフェニル (4,4'-DSBB), 4,4'-ジ- $tert$ -ブチルビフェニル (4,4'-DTBB)) の選択率に最も大きな影響を与えるのは最も小さい異性体である4,4'-DABPと2番目に小さい3,4'-DABPの嵩高さの差である。3,4'-DABPの分子直径は、3,4'-DIPB (0.85 nm) = 3,4'-DSSB (0.85 nm) \ll 3,4'-DTBB (0.90 nm) であるが、ゼオライトの狭い細孔内では、3,4'-DIPB < 3,4'-DSSB \ll 3,4'-DTBBである。その結果、3,4'-及び4,4'-DABPの嵩高さの差はこの順序に増加し、ゼオライト細孔との立体的相互作用が増加することになる。即ち、アルキル化剤とゼオライト細孔の相関関係を検討することにより形状選択性の発現機構の明確化が期待される。

図6に、一次元12員環ゼオライトを用いたビフェニルのアルキル化における4,4'-, 3,x'-(3,4'-, 3,3'-, 3,5'-) 及び2,x'-(2,2'-, 2,3'-, 2,4'-)DABP選択率を示した²⁰⁾。イソプロピル化において示した様に、ストレート細孔を有するMOR及びAFI (SSZ-24) は高い選択率で4,4'-DIPBを生成したが、ケージ型細孔を有するATS及びIFRでは、4,4'-DIPB選択率は低く、4,4'-DIPBより嵩高い2,x'-DIPB及び3,x'-DIPBが主として生成した。しかし、 sec -ブチル化では、いずれのゼオライトでも4,4'-DSBBの選択率が向上した。これは、イソプロピル基に比べて sec -ブチル基が嵩高いので、ゼオライト細孔内では、対応する

イソプロピル化に比べて3,4'-DSBBと4,4'-DSBBの立体規制の差が大きくなり、4,4'-DSBBの生成がより優位になると考えられる。しかし、AFI, ATS及びIFRでは3,x'-DSBBの生成がかなり多く、また、IFRではさらに嵩高い2,x'-DSBBの生成も認められ、これらの細孔が4,4'-DSSBの生成に対する立体規制が十分に働かないことを示している。一方、 $tert$ -ブチル化では、最も小さい4,4'-DTBBが非常に高い選択率で得られ、いずれのゼオライトでも4,4'-DTBB生成に立体規制が有効に働くことが示された。しかし、ATS及びIFRでは、3,4'-DTBBの生成が少量認められ、これらの細孔では、形状選択性が効きにくいことを示唆している。

三次元ゼオライトFAU, BEA, CON及び14員環細孔を有するCFI, DON, SFHを触媒とするビフェニルのアルキル化に関する検討を行った^{19,21)}。イソプロピル化では、これらのゼオライトは、2,x'-及び3,x'-DIPBを主生成物として与え、4,4'-DIPBの選択率が低いことからイソプロピル化に有効な立体的規制が働かないことを示している。一方、 sec -ブチル化では、BEAの4,4'-DSSB選択率がイソプロピル化に比べて改善が見られるが、いずれもゼオライトでも、主生成物は2,x'-及び3,x'-DSSBであり、高い形状選択性は認められなかった。しかし、イソプロピル化より嵩高い2,x'-DSSBが減少し、3,x'-DSSBが増加する傾向が見られた。このことは、イソプロピル基に比べて sec -ブチル基の立体規制が大きいことを示すが、高い4,4'-DSBB選択率を発現するもので

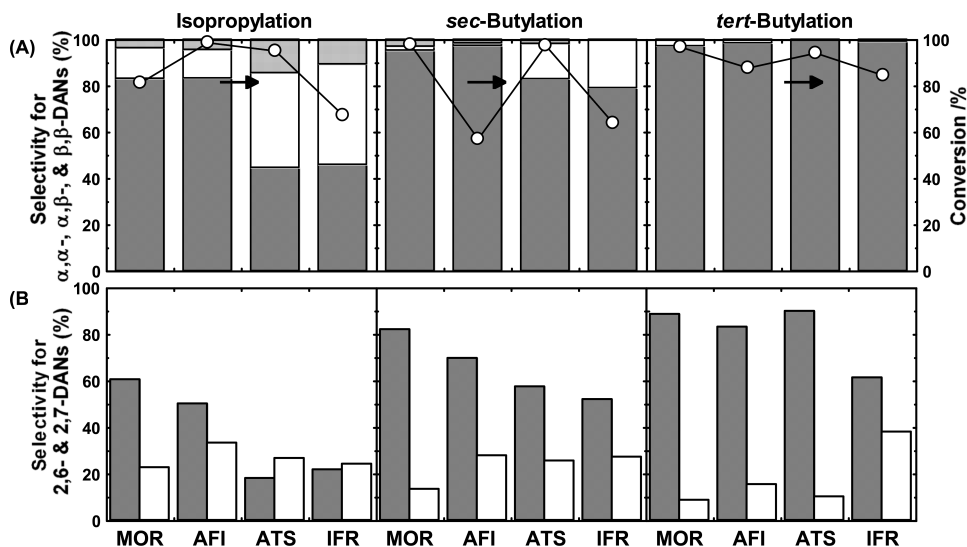


図7 The α,β - and 2,6-selectivities for dialkyl naphthalenes in the alkylation of biphenyl over the zeolites. Reaction conditions: temperature, 250 °C. NP/zeolite, 200 mmol/g; pressure: propylene, 0.8 MPa; butane-1 and 2-methylbutene, 0.5 MPa; period, 4 h. Legends for (A): ■: β,β -DAN (2,6- and 2,7-); □: α,β -DAN (1,3-, 1,6-, and 1,7-); ▨: α,α -DAN (1,4- and 1,5-). ○: conversion. Legends for (B): ■: 2,6 DAN; □: 2,7 DAN.

はなかった。*tert*-ブチル化では、特に、BEA 及び CON が 80 % 程度の 4,4'-DTBB 選択率を与えたが、FAU では 50 % 台に留まった。また、CFI, DON, SFH はいずれも 80 % 以上の 4,4'-DTBB 選択率を与えたが、その細孔構造を反映し、この順に低下する傾向が見られた。この際、いずれのゼオライトでも、アルキル化剤の嵩高さと共に、4,4'-DABP 選択率が増加し、細孔内遷移状態の規制が有効に働く様になることを示している。

以上に示した反応において、ゼオライトに包接された 4,4'-DABP の選択率は、いずれの場合も液相生成物のものとほぼ同等であった。これらの結果は、反応場がゼオライト細孔内であり、形状選択性の発現が細孔内における立体規制に基づくことを示している。なお、ビフェニルのアルキル化における各ゼオライトの触媒機能は原報を参照して頂きたい¹⁹⁻²¹⁾。

3. ナフタレンのアルキル化における形状選択性

ビフェニルのイソプロピル化と同様に、ナフタレンのイソプロピル化においても、MOR は高い選択率で 2,6-ジイソプロピルナフタレン (2,6-DIPN) を生成し、ビフェニルの場合と同様に形状選択性が発現する⁹⁾。そこで、ナフタレンのアルキル化におけ

るゼオライトの構造と形状選択性の関係を検討した²²⁻²⁴⁾。

ナフタレンのアルキル化では、生成するジアルキルナフタレン (DAN) の嵩高さに基づき、二種類の形状選択性、即ち、 α,α -(1,4-, 1,5-)、 α,β -(1,3-, 1,6-, 1,7-) 及び β,β -(2,6-, 2,7-)DAN からの β,β -DAN の選択を示す β,β -選択率と 2,6-DAN の選択を示す 2,6-選択率を議論する。 β,β -選択率は、DAN 異性体中の β,β -異性体のゼオライト細孔内における立体的相互作用を認識するものである。また、2,6-選択率は、 β,β -異性体、特に 2,6-/2,7-異性体間の立体的相互作用を認識するものである。これらの形状選択性を議論することにより、ゼオライト細孔が反応に及ぼす立体的相互作用を、より精細に明らかにすることが出来ると考えられる²²⁻²⁴⁾。

図 7(A) に 12 員環一次元ゼオライトの β,β -選択率を示した²²⁾。MOR 及び AFI はイソプロピル化、*sec*-ブチル化及び *tert*-ブチル化のいずれにおいても高い β,β -選択率を示し、アルキル化剤の嵩高さと共に向上した。しかし、ATS 及び IFR はイソプロピル化における β,β -選択率は低かったが、アルキル化剤の嵩高さと共に向上し、特に、*tert*-ブチル化では、いずれのゼオライトでも β,β -選択率がほぼ 100 % となっ

た。これらの結果は、イソプロピル化においては、 α,α -/ α,β -DIPNの生成がMOR及びAFI細孔により規制され、 β,β -DIPN生成のみが起こるが、ATS及びIFRでは、そのケージ型細孔による立体規制がMOR及びAFIに比べて緩いので、速度論的支配をうける α,α -/ α,β -DIPNの生成が起こると考えられる。しかし、*sec*-ブチル化においては、MOR及びAFIばかりでなく、ATS及びIFRにおいても細孔による立体規制が働き、速度論的支配をうける α,α -/ α,β -ジ-*sec*-ブチルナフタレン (α,α -/ α,β -DSBN)の生成が抑制されるために、 β,β -選択率がイソプロピル化に比べて高くなると考えられる。さらに、*tert*-ブチル化では、いずれのゼオライト細孔でも立体規制が働き、 α,α -/ α,β -ジ-*tert*-ブチルナフタレン (α,α -/ α,β -DTBN)の生成が完全に抑制されるために、ほぼ100 %の β,β -選択率が達成され则认为られる。

図7(B)に示した様に、2,6-選択率はゼオライト及びアルキル化剤により大きく影響される。イソプロピル化では、MORの2,6-選択率は60 %であり、2,6-DIPNが2,7-DIPNに比べて優位であった。また、AFIでは、2,6-選択率が50 %程度であったが、2,6-DIPNは2,7-DIPNに比べて多かった。一方、ATS及びIFRは2,6-選択率は20 %程度であり、また、2,6-/2,7-DIPNの生成はほぼ同等であった。即ち、イソプロピル化においては、MOR及びAFI細孔は2,6-/2,7-DIPNの差を認識できるが、ATS及びIFRでは、 β,β -選択率が低いことを考え合わせると、2,6-/2,7-DIPNの差を認識するには、細孔が大きすぎると思われる。しかし、*sec*-ブチル化ではいずれのゼオライトでも、細孔内における2,6-/2,7-DSBNの立体的な差が大きくなるために、2,6-選択率が高くなる傾向が見られた。しかし、MOR、AFI、ATS、IFRの順に2,6-選択率が低くなった。これらの差は、前節までに示した様に、細孔内の反応場が、この順に広くなることに対応している。*tert*-ブチル化では、2,6-選択率がさらに高くなり、特に、MOR、AFI、ATSでは、80~90 %に達した。一方、IFRは、他のゼオライトに比べて2,6-選択率が低く、70 %程度であった。これらの差は、IFRの細孔が他のゼオライトに比べて広いことに対応している。

1次元14員環ゼオライトCFI、DON、SFH及び3次元ゼオライトFAU、BEA、CONでも β,β -選択率

はアルキル化剤の嵩高さと共に高くなり、特に*tert*-ブチル化では β,β -選択率はほぼ100 %であった^{23,24)}。しかし、2,6-選択率ではゼオライト間に差が見られ、CFI、DON、SFHでは2,6-選択率がアルキル化剤の嵩高さと共に向上した²³⁾。一方、FAU、BEA、CONでは*tert*-ブチル化においても2,6-/2,7-DTBNがほぼ同量であった²⁴⁾。このことは、*tert*-ブチル化においてFAU、BEA、CON等のゼオライトは、 β,β -DTBNと α,α -/ α,β -DTBN間の差を完全に認識出来るが、2,6-体と2,7-体の差を認識出来ないことを示している。

4. おわりに

本稿においては、多環芳香族炭化水素の形状選択的アルキル化反応を例としてゼオライトの形状選択的触媒反応を議論した。

ビフェニルのアルキル化におけるゼオライトによる形状選択性の指標である4,4'-ジアルキルビフェニルの選択率が、ゼオライト細孔における立体規制に基づく嵩高い異性体の生成抑制に基づくことを明らかにした。即ち、ストレート細孔を有するMOR、AFIの様なゼオライトでは、アルキル化剤が小さいイソプロピル化でも形状選択性が発現するが、ケージ型細孔を持つATS、IFRでは、イソプロピル化では形状選択性が発現しない。一方、アルキル化剤が嵩高い*sec*-ブチル化及び*tert*-ブチル化では、ATS、IFR等のゼオライトでも形状選択性の発現が見られた。さらに、同様の形状選択性の向上は、14員環ゼオライト及び3次元ゼオライトでも見られた。

ナフタレンのアルキル化においてもゼオライト細孔及びアルキル化剤により形状選択性の指標である β,β -及び2,6-ジアルキルナフタレンの選択率が変化した。嵩高いアルキル化剤を用いるといずれのゼオライトでも高い β,β -選択率が観測され、 β,β -体以外の異性体の生成が抑制された。一方、細孔径及び嵩高さにより2,6-/2,7-体の差の認識が変化した。しかし、3次元細孔を有するBEA、FAU、CONは、*tert*-ブチル化においても2,6-/2,7-体の差を認識が出来ないことが明らかになった。以上の事実は、ゼオライトの形状選択性が、細孔構造及びアルキル化剤の嵩高さに基づく立体規制によるものであることを示している。

これらのことから、ゼオライト触媒による多環芳

香族炭化水素のアルキル化における形状選択性の発現は、ゼオライト細孔内における立体規制に支配されると結論される。

本稿で示した多環芳香族炭化水素のアルキル化におけるゼオライトの挙動は、形状選択性を利用したゼオライト触媒を設計する上で、いくつかの因子を考慮する必要性を示唆している。例えば、① 目的の異性体を合成することを考える上で、細孔内における基質及び生成物と活性点の立体的相互作用の解析を行う必要がある。② ゼオライト細孔は、ゼオライト特有のものであり、最適構造を見出すことが必要である。結晶外表面酸点の不活性化を行う必要がある等が挙げられる。

ゼオライトの形状選択性を利用した工業プロセスは、これまで、比較的簡単な単環芳香族炭化水素の変換に限られてきた。今後は、より複雑な分子の合成への適用が課題であり、細孔内における立体規制のデザインが不可欠である。本稿がそのきっかけになることを期待したい。

本稿の研究成果は、物質工学工業技術研究所（現産業技術総合研究所）及び岐阜大学における共同研究者の努力の賜である。また、多くの御討論を頂いた関係各位に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) S. M. Csicsery, *Zeolite*, **4**, 202 (1984).
- 2) Y. Sugi and Y. Kubota, *Catalysis*, **13**, 55 (1997).
- 3) Y. Sugi and M. Toba, *Catal. Today*, **19**, 187 (1994).
- 4) Y. Sugi, Y. Kubota, T. Hanaoka, and T. Matsuzaki, *Catal. Survey Jpn.*, **5**, 43 (2001).
- 5) 杉 義弘, 触媒, **47**, 213 (2005).
- 6) Y. Sugi, K. Komura, and J.-H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 235 (2006).
- 7) T. Matsuzaki, Y. Sugi, T. Hanaoka, K. Takeuchi, H. Arakawa, T. Tokoro, and G. Takeuchi, *Chem. Express*, **4**, 413 (1989).
- 8) 杉 義弘, 松崎武彦, 所 卓爾, 花岡隆昌, 竹内和彦, 屠新林, 竹内玄樹, 石油学会誌, **37**, 376 (1994).
- 9) J.-H. Kim, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, Y. Sugi, M. Matsumoto, and X. Tu, *Micropor. Mater.*, **5**, 113 (1995).
- 10) Y. Sugi, S. Tawada, T. Sugimura, Y. Kubota, T. Hanaoka, T. Matsuzaki, K. Nakajima, and K. Kunimori, *Appl. Catal. A: Gen.*, **189**, 251 (1999).
- 11) Y. Sugi, X. Tu, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, J.-H. Kim, M. Matsumoto, K. Nakajima, and A. Igarashi, *Catal. Today*, **31**, 3 (1996).
- 12) Y. Sugi, I. Toyama, H. Tamada, S. Tawada, K. Komura, and Y. Kubota, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, in press.
- 13) R. K. Ahedi, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, and J.-H. Kim, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **197**, 133. (2003).
- 14) H. Maekawa, T. Shibata, A. Niimi, C. Asaoka, K. Yamasaki, H. Naiki, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, J.-Y. Lee, J.-H. Kim, and G. Seo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **279**, 27 (2008).
- 15) M. Bandyopadhyay, R. Bandyopadhyay, S. Tawada, Y. Kubota, and Y. Sugi, *Appl. Catal. A: Gen.*, **225**, 51. (2002).
- 16) H. Maekawa, S. K. Saha, S. A. R. Mulla, S. B. Waghmode, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **263**, 238 (2007).
- 17) H. Maekawa, A. Iida, C. Naitoh, K. Nakagawa, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, D.-H. Choi, J.-H. Kim, and G. Seo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **274**, 24. (2007).
- 18) T. Shibata, S. Suzuki, H. Kawagoe, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, J.-H. Kim, and G. Seo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 216 (2008).
- 19) Y. Sugi, H. Maekawa, S. A. R. Mulla, A. Ito, C. Naitoh, K. Nakagawa, K. Komura, Y. Kubota, J.-H. Kim, and G. Seo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1418 (2007).
- 20) Y. Sugi, H. Maekawa, A. Ito, C. Ozawa, T. Shibata, A. Niimi, C. Asaoka, K. Komura, Y. Kubota, J.-Y. Lee, J.-H. Kim, and G. Seo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2232 (2007).
- 21) Y. Sugi, H. Maekawa, Y. Hasegawa, A. Ito, R. Asai, D. Yamamoto, K. Komura, Y. Kubota, J.-H. Kim, and G. Seo, *Catal. Today*, **131**, 413 (2008).
- 22) Y. Sugi, H. Maekawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 897 (2008).
- 23) Y. Sugi, H. Maekawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 1166 (2008).
- 24) Y. Sugi, H. Maekawa, Y. Hasegawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, *Catal. Today*, **132**, 27 (2008).
- 25) H. G. Karge and J. Weitkamp, *Chem. - Ing. Tech.*, **58**, 946 (1986).
- 26) M. Guisnet and P. Magnoux, *Appl. Catal.*, **54**, 1 (1989).
- 27) <http://www.iza-structure.org/databases/>

Shape-selective Catalysis by Large Pore Zeolites in the Alkylation of Biphenyl and Naphthalene

Yoshihiro Sugi

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Gifu University

Shape-selective alkylation of biphenyl and naphthalene was discussed in order to establish the catalysis by zeolite towards green-chemical organic synthesis. The selectivity for 4,4'-dialkylbiphenyl (4,4'-DABP) in the alkylation of biphenyl (BP) was varied with the types of zeolite and of alkylating agent, and determined by the steric restriction of the transition state of bulky isomers by the channels to predominate the slimmest isomers, 4,4'-DABP, where keys are the structure of zeolite channels and bulkiness of alkylating agent. MOR and AFI, which have straight channels with 12-membered (12-MR) pore entrances, gave high selectivity for 4,4'-diisopropylbiphenyl (4,4'-DIPB) in the isopropylation of BP; however, ATS and IFR, which have caged channels with 12-MR pore entrances, gave low selectivities in the level of 30~35 %. The channels of MOR and AFI are narrow enough to exclude the bulky isomers. However, the channels for ATS and IFR are too wide for the shape-selective catalysis: the catalysis by these zeolites occurs under kinetic and thermodynamic controls. The bulkiness of alkylating agent enhances the selectivity for 4,4'-di-*sec*-butylbiphenyl (4,4'-DSBB) in the *sec*-butylation and 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl (4,4'-DTBB) in the *tert*-butylation, where the restriction with the channels increases by bulky alkylating agent. Similar increases in the selectivity for 4,4'-DABP occur in the alkylation of BP over three-dimensional zeolites with 12-MR pore entrances: FAU, BEA, and CON, and one-dimensional zeolites with 14-MR pore entrances: CFI, DON, and SFH. The similar features of the shape-selective catalysis occurred in the alkylation of naphthalene.

It is essential to evaluate steric restriction at transition state of product isomers inside the pores of zeolites, and to design and find pore structure appropriate for the target reactions. The deactivation of external acid sites is also important to prevent non-selective catalysis.

Keywords: Zeolite, Biphenyl, Naphthalene, Steric restriction, Transition state, Channel structure

《 解 説 》

ゼオライト細孔内に固定化した二核銅錯体の
構造と酸化触媒作用

清水研一

名古屋大学大学院工学研究科

Cu(II) イオン交換ゼオライト触媒が、液相中での H_2O_2 によるシクロヘキサンやベンゼンの選択酸化に対して高い触媒性能を示すことを見出した。活性種の特定を目的として、各種キャラクタリゼーション (*in situ* UV-vis, *in situ* XAFS, Raman, O_2 昇温脱離) により Cu(II) 交換 Y 型ゼオライト (CuY) を H_2O_2 処理した試料の加熱時、及びシクロヘキサン/He(gas) 流通下で光照射した時の Cu 種と酸素種の構造変化を追跡した。本稿では上記の結果をもとに、ゼオライト内に生成する酵素の活性点に類似した酸素架橋二核銅(II) 錯体の構造、動的挙動、光反応性を解説する。 H_2O_2 処理により、ゼオライト中の単核 Cu(II) イオンは bis(μ -oxo)dicopper(II) (1) 及び O_2^{2-} または HOO^- に架橋された二核 Cu(II) 種 (2) に変化する。2 は室温で徐々に superoxodicopper(II) 種 (3) に変化し、373 K に加熱すると 3 の割合が増加する。さらに 473 K まで昇温すると、2 および 3 の架橋酸素は O_2 として熱脱離し二核種が単核種に戻る。シクロヘキサン酸化反応中においても錯体 2, 3 が形成され、光励起した錯体 2, 3 がシクロヘキサンに対して酸化活性種として作用することで、上記光触媒反応が進行することが明らかになった。

キーワード：選択酸化、ベンゼン、シクロヘキサン、酵素模倣触媒、銅

1. はじめに

酵素模倣型触媒反応の合成化学への応用を指向した基礎研究が長年なされてきたが未だに実用に近い系は見つかっていない。例えば、温和な条件での芳香族の水酸化能を有するチロシナーゼや、アルカンの水酸化能を有するパティキュレートメタンモノオキシゲナーゼは二核（もしくは複核）銅錯体を活性中心に含むことが知られている。生物無機化学の研究分野ではこれらの活性中心を模倣したモデル錯体の構造・機能に関して多くの研究がなされてきたが¹⁻¹²⁾、モデル錯体は二核構造の安定化のために有機系多座配位子を用いる必要があるため、配位子自身の酸化等の理由により触媒の物質当りの活性

(ターンオーバー数 = TON) は極めて低い。一方、工業用の選択酸化反応においては、シクロヘキサンの自動酸化に代表されるように、安定性は比較的高いが活性の低い無機触媒を用いて、過酷な条件（高温・高酸素圧下）での反応が採用されており、経済性、環境調和性の観点で改善の余地がある。このような背景のもと、最近、穏和な条件で作動する選択酸化触媒の開発を指向した酵素模倣型無機触媒の研究に注目が集まっている¹³⁻²¹⁾。二核銅錯体を活性中心に含む無機触媒も重要な研究ターゲットの一つであるが、生物無機化学におけるモデル錯体研究に比べて活性種の分子構造に関する検討例は数例に留まっている。Mizuno らのグループは Cu 二核種を γ -Keggin 型タングステイ酸に固定した均一系触媒を設計し、種々の酸化的 C-C、C-N 結合形成反応に高い触媒性能を示すことを見出した¹⁹⁻²¹⁾。分光法、速度論、計算化学により本系において還元された Cu 二核種が触媒作用において重要な役割を担うことが示された。

受理日：2009 年 6 月 12 日

〒464-8603 名古屋市中種区不老町

名古屋大学大学院工学研究科

e-mail: kshimizu@apchem.nagoya-u.ac.jp

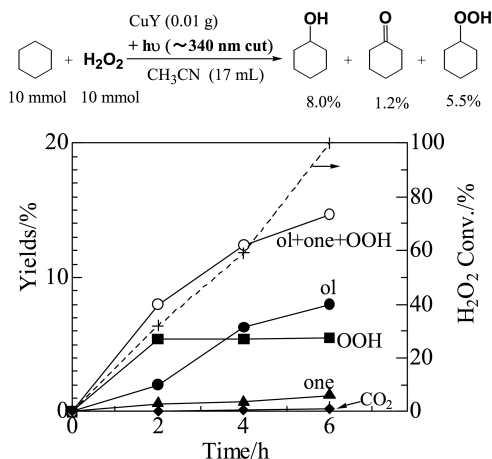


図1 CuY触媒を用いたH₂O₂によるシクロヘキサンの選択光酸化反応

銅イオン交換ゼオライト中に、酵素の活性中心のような酸化物クラスターが生成することは1990年代より複数の研究者により指摘されてきた²²⁻²⁴⁾。Iwamotoら²²⁾やHamadaら²³⁾は、NO分解反応条件下のCuMFI中において単核Cuイオン種が酸素原子に架橋された二核銅錯体に変化することを示唆する実験事実を報告している。その後、ダイマー種の形成を支持する実験結果が多く報告され²⁴⁻²⁸⁾、計算化学的にもその存在が裏付けられている^{29,30)}。この特異なCu錯体を選択酸化反応に応用できれば、穏和な条件下で作動する酵素模倣型の新規不均一触媒が設計できるはずである。最近、SchoonheydtらはCuMFIの単核Cu(II)種が723 Kで酸素処理することで、bis(μ-oxo) dicopper種に変化し、この錯体が448 Kでメタンの水酸化に活性を示すことを見出した²⁵⁾。TONが0.02の非触媒的な系ではあるが、ゼオライトを無機配位子として酵素模倣型選択酸化の可能性を示す興味深い結果である。

筆者らは、CuBEA及びCuY触媒中の孤立Cu(II)種がH₂O₂処理により、酸素架橋二核銅錯体に変化し、この錯体がベンゼンから二価フェノールへの光酸化、シクロヘキサンの選択光酸化に高いTONを示すことを見いだした^{27,28)}。本稿では、H₂O₂処理よりY型ゼオライト内に生成する酵素類似二核銅(II)錯体の構造解析の詳細を述べた後、この錯体を活性種とするH₂O₂によるシクロヘキサンの選択光酸化反応のメカニズムを解説する。

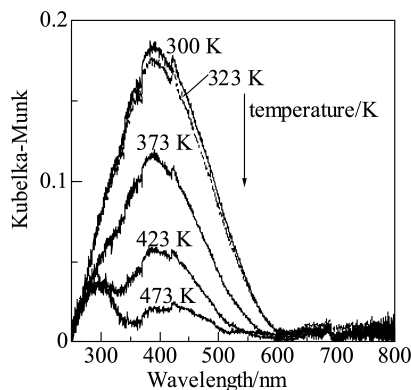


図2 CuY-H₂O₂をHe下で加熱した時の*in situ* UV-vis スペクトル (CuYとの差スペクトル)

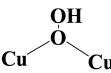
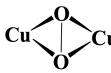
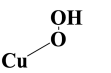
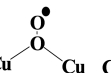
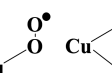
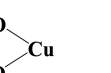
2. シクロヘキサン光酸化反応

銅イオン交換ゼオライト触媒 (CuY) はNaY型ゼオライト (Si/Al = 5.6) とCu(NO₃)₂を用いたイオン交換法により調製した。CuYを触媒に用いてシクロヘキサンのH₂O₂による光酸化を行った結果を図1に示す。反応はPYREX®製ガラス反応器に触媒0.01 g、シクロヘキサン10 mmol、30 % 過酸化水素水溶液 (H₂O₂ = 10 mmol)、CH₃CN溶媒17 mLを加え、空气中、室温で行った。カラーフィルターを用いて340 nm以下の波長の光をカットした条件下で懸濁液に6時間照射したところ、部分酸化物であるシクロヘキサノール (収率: 8.0 %)、シクロヘキサノン (1.2 %)、ヒドロペルオキシシクロヘキサン (5.5 %) が得られた。CO₂はほとんど生成せず、部分酸化物の合計収率は14.7 %、H₂O₂有効利用率は15.3 %であった。上記反応は、H₂O₂非存在下、触媒とH₂O₂存在下での暗反応、CuY非存在下でのH₂O₂による光酸化では進行しない。6時間後の全Cu当たりのTONが64に達したことも考慮すると、H₂O₂を酸化剤としたシクロヘキサン選択酸化反応がCuYの光触媒作用により進行すると結論できる。

3. H₂O₂処理後のCuYのキャラクタリゼーション

反応溶液添加直後、CuYが薄水色から薄茶色に変色した。H₂O₂溶液を滴下した場合も同様の現象が見られたことから、CuY中のCu(II)イオンがH₂O₂との反応により構造変化していることが示唆された。本試料の構造を検討するため、CuYにH₂O₂/CH₃CN溶液を滴下後、室温にて5分乾燥させた (以後、

表1 Yゼオライト中の銅(II)-酸素錯体(1,2,3)と既知構造の銅(II)錯体の分光学データ

	1	2	3						
$R_{\text{Cu-Cu}}/\text{\AA}^a$	2.83-2.91	3.28-3.30	3.28-3.30	2.95-3.11	3.2-3.4	—	No report	—	2.87
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}^b$	300,430	400	400	356-396	360 and 450	350-380	370 or 404	410	330 and 440
$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}{}^c$	—	829	1050	861-892	751	834-881	1131	1122	—
Ref.	This study	This study	This study	6,7,8	3	10,11	8,9	12	25,26

^a Cu-Cu interatomic distance.^b The wavelength of maximum absorption for LMCT band in UV-vis spectra.^c The wavenumber of $\nu_{\text{O-O}}$ band in Raman spectra.

H_2O_2 処理と表記)。このサンプル（以後、 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ と表記）のキャラクタリゼーションをRaman, EXAFS, *in situ* UV-vis等の分光法により詳細に検討した。

Cu K-edge XAFS測定の結果、吸収端の位置は H_2O_2 処理後もほとんど変化せず、吸収端手前のCu(I)に特徴的なピークも観測されなかったことから、 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ 上のCuは二価の酸化状態である。但し、 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ の孤立Cu(II)に起因するESR強度は処理前(CuY)の値の17%に低下したことも考慮すると、Cu(II)種が近接したESR-silentなCu(II)種として存在していることが示唆される。 H_2O_2 処理直後の試料のUV-visを測定した結果を処理前の試料との差スペクトルとして図2に示す。 Cu^{2+} によるd-d吸収帯(850 nm付近)は H_2O_2 処理後も変化しなかったが、400 nm付近に吸収極大をもつ強い吸収と300 nm付近の片ピークが現れた。これらの吸収帯の位置は酸素種を配位した二核または単核銅(II)錯体に特徴的なLMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) 遷移(配位子の酸素から中心金属の Cu^{2+} への電子移動)による吸収帯(表1)に近い。ゼオライト中のCu(II)錯体に配位した酸素種の構造はRamanスペクトル(図3)により決定される。 H_2O_2 溶液をCuYに滴下した直後(wet状態)のスペクトルには H_2O_2 に起因するバンド(879 cm^{-1})が見られるが、300 Kで5分放置した試料($\text{CuY-H}_2\text{O}_2$)のスペクトルには O_2^{2-} または OOH (829 cm^{-1})と O_2^- (1050 cm^{-1})に帰属されるバンドが出現した。30分経過すると O_2^{2-} または OOH (829 cm^{-1})の吸収は減少し、 O_2^- (1050 cm^{-1})の吸収強度は増加した。さらに、この試料を373 Kに加熱すると両バンドの強度は減少し、473 K加熱後には完全に消失した。

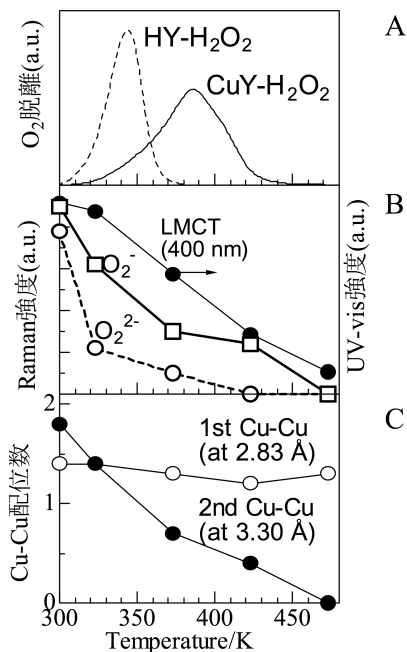


図3 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ をHe下で加熱した時の(A)酸素脱離プロファイル、(B)吸着酸素種のRaman強度、銅二核錯体のLMCTバンド強度(UV-vis)、(C)Cu-Cu配位数(EXAFS)

He流通下、10 K/minで $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ を昇温加熱し、試料から脱離する O_2 を測定したところ、310～460 Kの温度域において O_2 脱離がみとめられた(図4)。未処理のCuYからは460 K以下での O_2 脱離は確認されず、また H_2O_2 処理を行ったHY($\text{HY-H}_2\text{O}_2$)ではより低温(300～390 K)で O_2 脱離が起こった。従って、 $\text{CuY-H}_2\text{O}_2$ からの O_2 脱離ピークは物理吸着した H_2O_2 の分解や、CuYの熱還元($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$)に起因するものではなく、Cu種と相互作用した吸着

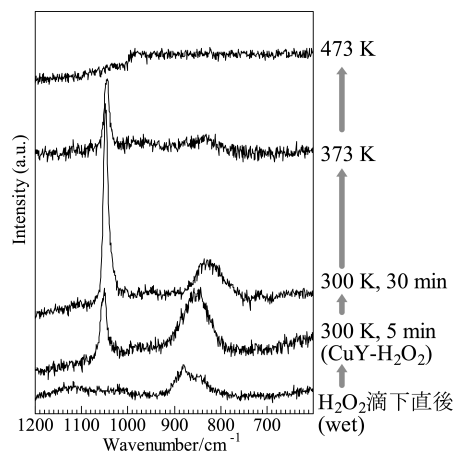


図4 CuY-H₂O₂をHe下で加熱した時のRaman スペクトル変化

酸素種に起因する。このことは、He 流通下でCuY-H₂O₂を加熱した時の*in situ* UV-vis測定 (図2)により確認される。400 nm 付近に極大をもつ酸素-Cu (II) 錯体の吸収は加熱により大幅に減少し、473 K 加熱後では300 nm と430 nm 付近の弱い吸収が観測された。以上の事実は、CuY-H₂O₂中のCu (II) イオンに配位した活性酸素種 (O₂²⁻, OOH, O²⁻) が加熱によりO₂として脱離することを示している。

以上の検討により、H₂O₂処理後のCuYに酸素-Cu (II) 錯体が生成することがわかった。Cu K-edge EXAFS (図5) より、この錯体が酸素により架橋された二核錯体か単核銅錯体のどちらの構造であるかが判別できる。CuY-H₂O₂には、処理前と同様の隣接酸素のピークに加えて、隣接Cuに帰属できるピークが新たに出現した。カーブフィッティングの結果、隣接酸素の距離 (1.92 Å), 配位数 (5.2~5.5) はH₂O₂処理前後でほとんど変化がなかった。隣接Cuは、距離2.83 Å (配位数1.4) と距離3.29 Å (配位数1.8) の2種類が観測された。He 流通下で加熱することにより、後者の隣接Cu (距離3.29 Å) の配位数は減少し、473 K ではほぼ消失したが、前者 (距離2.83 Å) の配位数は1.3とほとんど変化しなかった (図4)。これらの結果はCuY-H₂O₂中には酸素により架橋された2種類の多核Cu 錯体が存在し、加熱により片方の (Cu-Cu 距離3.29 Å) の錯体が単核種に熱分解することを示している。酵素模倣Cu 錯体の研究分野において、酸素架橋二核Cu (II) 錯体は

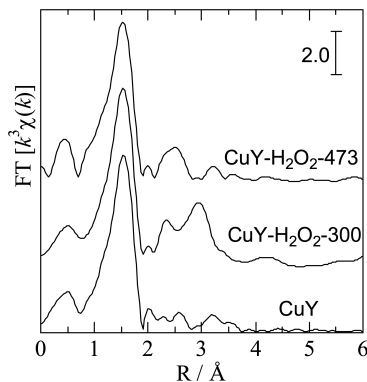


図5 Cu K-edge EXAFS

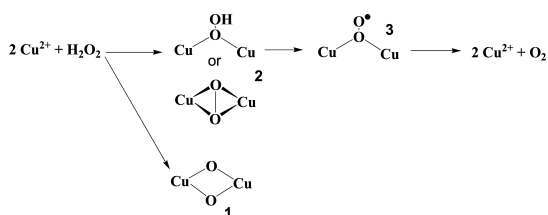


図6 Yゼオライト中の銅錯体 (1,2,3) の加熱による構造変化

酸素の配位形式ごとに特徴的なCu-Cu 距離を示すことが既に知られており (表1), Cu-Cu 距離が構造未知の錯体構造の推定に用いられる。本系でも、EXAFS より求めたCu-Cu 距離を指紋的に用いると、CuY-H₂O₂上の2種類のCu (II) 種は bis(μ-oxo)dicopper (II) (1) (距離2.83 Å, 配位数1.4) と O₂²⁻またはHOO⁻に架橋された二核Cu (II) 種 (2) (*R*_{Cu-Cu} = 3.29 Å, 配位数1.8) に帰属される。

H₂O₂処理によるCuの構造変化を図6のように考えることで、個々のキャラクタリゼーション結果は以下のように説明できる。H₂O₂処理によりCuY中の隣接する単核Cu (II) イオンが酸素種で架橋され、bis(μ-oxo)dicopper (II) (1) (*R*_{Cu-Cu} = 2.83 Å, λ = 300, 430 nm) と O₂²⁻またはHOO⁻に架橋された二核Cu (II) 種 (2) (*R*_{Cu-Cu} = 3.29 Å, λ = 430 nm, ν_{O-O} = 829 cm⁻¹) に変化する。2は室温で徐々に superoxodicopper (II) 種 (3) (*R*_{Cu-Cu} = 3.29 Å, λ = 400 nm, ν_{O-O} = 1050 cm⁻¹) に変化し、373 Kに加熱すると3の割合が増加する (図3)。さらに473 Kまで昇温すると、2および3の架橋酸素はO₂として熱脱離し (図4), 二核種 (2,3) が単核種に戻

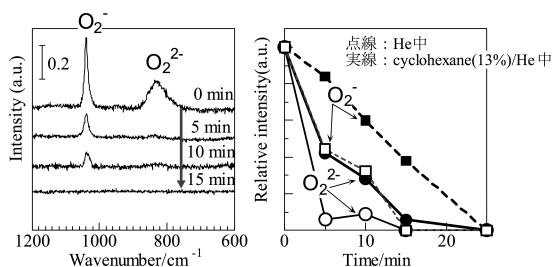


図7 CuY-H₂O₂をHe流通下で光照射 ($\lambda > 340$ nm) した時のRaman スペクトルの時間変化

ることでEXAFSの $R_{\text{Cu-Cu}} = 3.29 \text{ \AA}$ におけるCu-Cuピークは消失する。一方、**1**は比較的热安定性が高く、473 Kまで昇温してもEXAFSに変化は見られない。473 K加熱後のUV-visスペクトルに観測された300, 430 nmの吸収はbis(μ -oxo) dicopper (II) 錯体のUV-vis吸収の文献値に近いことからこのモデルが支持される。

4. 二核錯体の光反応性とシクロヘキサン光酸化反応のメカニズム

H₂O₂処理後のCuYに存在する二核Cu錯体の光反応性を検討するために、UV-vis測定を行った(図7)。CuY-H₂O₂を300 KにてHe流通下に曝しても二核Cu錯体(2,3)の酸素 \rightarrow Cu²⁺のLMCT遷移吸収(400 nm)は変化しなかったが、この状態で*in situ*反応器の外部より光照射($\lambda > 340$ nm)すると吸収強度が徐々に減少した。この結果は、二核Cu錯体(2,3)が光励起に伴って分解したと解釈できる。同一の光照射条件で、流通ガスをシクロヘキサン(13%)/He混合ガスにしてUV-vis測定を行うと、He下の場合よりも吸収強度の減少速度が大きかった。一方、暗所にてシクロヘキサン(13%)/Heに曝しても吸収スペクトルはほとんど変化しなかった。照射した光の波長域が二核Cu錯体(2,3)のLMCTバンドの波長域に含まれることを考慮すると、LMCT遷移(光励起)した二核Cu錯体(2,3)がシクロヘキサンに対して反応性を示すことがわかる。

二核Cu錯体(2,3)中の活性酸素種の光反応性をRamanスペクトルにより検討した。暗所にてシクロヘキサン(13%)/He混合ガスに曝してもRamanスペクトルはほとんど変化しなかったが、シクロヘキサン/He流通下で光照射($\lambda > 340$ nm)するとO₂⁻

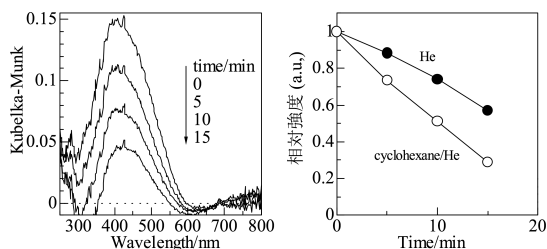


図8 CuY-H₂O₂をHe流通下で光照射 ($\lambda > 340$ nm) した時のUV-vis スペクトルの時間変化

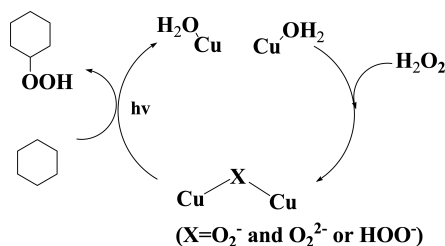


図9 CuY触媒によるシクロヘキサン光酸化反応機構

(1050 cm⁻¹), O₂²⁻またはOOH (829 cm⁻¹)に帰属されるバンドの強度が減少した(図8)。He下での光照射でもバンド強度は減少するが、シクロヘキサン/He流通下の方が減少速度が大きいため、光励起した錯体上の架橋酸素がシクロヘキサンとの反応で消費したと解釈できる。これらの結果から、二核Cu錯体(2,3)を活性種とするシクロヘキサンの光酸化反応機構を図9に提案する。はじめにCu(II)イオンがH₂O₂との反応で二核Cu(II)錯体(2,3)に変換される。これらの錯体を光照射すると架橋酸素からCu(II)へのLMCT遷移が起こる。電子遷移により求電子性が増した架橋酸素がシクロヘキサンのC-H結合を攻撃することで、ヒドロペルオキシシクロヘキサン**3**中間体が生成するものと推測している。なお、本系におけるbis(μ -oxo) dicopper (II) (**1**)の役割は不明であり、今後、ゼオライト中に単一のCu錯体を選択的に調製し反応性を検討する必要がある。

5. おわりに

酸素架橋多核金属錯体を活性中心に持つ酵素やそれらの酵素を模倣した錯体を用いた触媒的酸化反応は、無機化学、触媒化学の重要な課題であるが、分

離回収の可能な不均一系触媒による成功例はほとんど報告例がない。ほとんどの先行例は有機化合物を配位子に用いているため、反応中の配位子の酸化による触媒の失活が避けられない。本稿で紹介したゼオライトを無機配位子に用いた酸素架橋多核Cu錯体は、酸化による構造破壊（失活）の心配はない。一方、最近の、触媒化学、錯体化学の発展により酸化の対象となる化学種（アルカン、アルケン、芳香族）と各基質の選択酸化に適した錯体構造との関係が明確化されつつある。従って、今後、ゼオライト固定化多核金属錯体の合成条件（ゼオライト・遷移金属イオンの選択、前処理条件）の更なる検討により、特定の酸化反応に有効な錯体のみをゼオライト中に選択合成することが可能になれば、従来の酵素模倣錯体触媒の問題を解決した実用的なグリーン酸化プロセスの開発に発展するものと期待している。

文 献

- 1) 伊藤 忍, 触媒, **46**, 274 (2004).
- 2) R. Balasubramanian and A. C. Rosenzweig, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 573 (2007).
- 3) L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, and T. D. P. Stack, *Chem. Rev.*, **104**, 1013 (2004).
- 4) E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S. Lee, and A. E. Palmer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4571 (2001).
- 5) L. Que Jr and W. B. Tolman, *Nature*, **455**, 333 (2008).
- 6) E. Pidcock, H. V. Obias, M. Abe, H. Liang, K. D. Karlin, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1299 (1999).
- 7) K. Itoh, H. Hayashi, H. Furutachi, T. Matsumoto, S. Nagatomo, T. Tosha, S. Terada, S. Fujinami, M. Suzuki, and T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5212 (2005).
- 8) M. Kodera, Y. Tachi, S. Hirota, K. Katayama, H. Shimakoshi, K. Kano, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, Y. Naruta, and T. Kitagawa, *Chem. Lett.*, 389 (1998).
- 9) M. Mahroof-Tahir and K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7599 (1992).
- 10) A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, and H. Einaga, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 798 (1998).
- 11) P. Chen, K. Fujisawa, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10177 (2000).
- 12) M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, E. Hoemann, B. Jung, S. Kaderli, and A. D. Zuberbuhler, *Inorg. Chem.*, **23**, 1800 (2003).
- 13) U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, P. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacá, and E. L. Pires, *Appl. Catal. A*, **211**, 1 (2001).
- 14) N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, and M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9267 (1998).
- 15) A. M. Kirillov, M. N. Kopylovich, M. V. Kirillova, M. Haukka, M. F. C. Guedes da Silva, and A. J. L. Pombeiro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 4345 (2005).
- 16) M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, and R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1394 (2005).
- 17) P. J. Smeets, M. H. Groothaert, and R. A. Schoonheydt, *Catal. Today*, **110**, 303 (2005).
- 18) C. N. Kato, M. Hasegawa, T. Sato, A. Yoshizawa, T. Inoue, and W. Mori, *J. Catal.*, **230**, 226 (2005).
- 19) K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15304 (2008).
- 20) K. Kamata, S. Yamaguchi, M. Kotani, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 189 (2008).
- 21) K. Yamaguchi, K. Kamata, S. Yamaguchi, M. Kotani, and N. Mizuno, *N. J. Catal.*, **258**, 121 (2008).
- 22) M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W. X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, and S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9360 (1992).
- 23) H. Hamada, N. Matsubayashi, H. Shimada, Y. Kintaichi, T. Ito, and A. Nishijima, *Catal. Lett.*, **5**, 189 (1990).
- 24) Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, T. Morimoto, and M. Nagao, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1583 (1992).
- 25) M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, and R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7629 (2003).
- 26) M. H. Groothaert, K. Lievens, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, K. Pierloot, and R. A. Schoonheydt, *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 626 (2003).
- 27) K. Shimizu, R. Maruyama, T. Hatamachi, and T. Kodama, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6440 (2007).
- 28) K. Shimizu, Y. Murata, and A. Satsuma, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 19043 (2007).
- 29) B. R. Goodman, K. C. Hass, W. F. Schneider, and J. B. Adams, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10452 (1999).
- 30) T. Yumura, M. Takeuchi, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *Inorg. Chem.*, **48**, 508 (2009).

Dicopper (II) Complexes in Zeolite: Structure and its use for Catalytic Oxidation

Ken-ichi Shimizu

Department of Molecular Design and Engineering,
Graduate School of Engineering, Nagoya University

Copper (II)-exchanged zeolites act as effective catalysts for the selective photooxidation of cyclohexane and benzene with hydrogen peroxide. The structure of active species in the H_2O_2 -treated copper (II)-exchanged Y zeolite ($\text{CuY-H}_2\text{O}_2$) was characterized by in situ UV-vis, in situ XAFS, and Raman spectroscopies. This review describes the structure, dynamic behavior, and photo-reactivity of the dicopper (II) complexes whose structure is similar to that of active species in copper-enzymes. The reaction of H_2O_2 with isolated Cu (II) ions in the zeolite yields the bis(μ -oxo)dicopper (II) (**1**) and the O_2^{2-} or HOO^- -bridged dicopper (II) (**2**). The complex **2** is partly converted to superoxodicopper (II) (**3**) at ambient temperature. At higher temperature, the thermal desorption of the bridged dioxygen species in the complexes **2** and **3** occurs to yield two monomeric Cu(II) complexes and O_2 , while the complex **1** remains unchanged up to 473 K. Under photoirradiation the dioxygen species in complexes **2** and **3** react with cyclohexane, suggesting that this reaction step is an important step of the selective cyclohexane oxidation.

Keywords: Selective oxidation, Benzene, Cyclohexane, Enzyme-inspired catalyst, Copper

お知らせ

第25回ゼオライト研究発表会

2009年度の「第25回ゼオライト研究発表会」は、北九州市で下記のとおり開催されます。例年、ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した最新の研究成果が発表され、活発な討論が行われています。今年も多数の研究者・技術者の皆様のご参加をお待ちしております。

なお、最新の情報はゼオライト学会のホームページ (<http://www.jaz-online.org/>)、および第25回ゼオライト研究発表会のホームページ (<http://www.7b.biglobe.ne.jp/~zeolite/25meeting/>) にて公開していますので、ご参照下さい。

主 催：ゼオライト学会

協 賛：化学工学会、触媒学会、石油学会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本化学会、日本吸着学会、日本セラミックス協会、日本地質学会、日本粘土学会、日本膜学会（五十音順）

会 期：2009年11月25日（水）～11月26日（木）

会 場：西日本総合展示場新館展示場（〒802-0001 北九州市小倉北区浅野3-8-1, <http://www.convention-a.jp/nishiten/>）および、リーガロイヤルホテル小倉（〒802-0001 北九州市小倉北区浅野2-14-2, <http://www.rihga-kokura.co.jp/index.html>）

JR小倉駅徒歩5分

特別講演（11月25日）：

牛尾賢先生（日揮触媒化成）

「重質油の水素化分解 ― ゼオライト系DAO水素化分解触媒の開発 ―」

辰巳敬先生（東京工業大学）

「ゼオライト合成の多様性を求めて」

発表での使用機器：液晶プロジェクターのみとします。PCはできるだけ各自でご用意下さい。発表者は講演開始前や休憩時間に各会場にて必ず試写を行って下さい。データ損傷等により発表不可能となった場合にも、主催者側では一切の責任を負いかねますのでご了承下さい。

予稿原稿締切：11月6日（金）（9月中旬に執筆要領を講演申込時の連絡先 E-mail アドレスにお送りします。）

参加登録費：会員（主催・協賛学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属の方を含む）5,000円、学生 2,000円、非会員 10,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

懇親会：11月25日（水）講演終了後、リーガロイヤルホテル小倉にて。参加費 6,000円（学生 3,000円）の予定（当日申し受けます）。

問合先：浅岡佐知夫（北九州市立大学国際環境工学部）

TEL: 093-695-3290, FAX: 093-695-3382, E-mail: zeolite@env.kitakyu-u.ac.jp

プログラム
第一日目 11月25日 (水)

午前の部

A会場	B会場	C会場
(9:10～)	(9:10～)	(9:10～)
A1 Oriented Growthによるメソポーラス薄膜中のメソチャネルの垂直配向 (物材機構 ^A ・JSTさきがけ ^B) ○山内悠輔 ^{A,B}	B1 B-BEAを前駆体としたMo含有BEAの調製 (早大先進理工 ^A ・早大理工研 ^B) 松方正彦 ^{A,B} ・○海老原亮人 ^A ・宮下直哉 ^A ・関根泰 ^{A,B} ・菊地英一 ^{A,B}	C1 MSE型ゼオライト前駆体YNU-2Pのスチーマ処理による構造変化の解析 (産総研 ^A ・横国大院工 ^B) ○池田卓史 ^A ・稲垣怜史 ^B ・窪田好浩 ^B ・花岡隆昌 ^A
A2 シリカメソ多孔体含有メンブレンフィルターの創製 (産総研 ^A ・物材機構 ^B) ○木村辰雄 ^A ・山内悠輔 ^B	B2 緩衝溶液系で調製したTS-1の構造特性と酸化触媒特性 (東工大資源研) ○清川 豪・横井俊之・今井裕之・野村淳子・辰巳敬	C2 層状チタノシリケートの層間修飾 (広大院工 ^A ・産総研 ^B) ○宮野哲行 ^A ・近江靖則 ^A ・池田拓史 ^B ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A
A3総 コロイド状メソ構造体シリカナノ粒子の調製と特性 (早大理工 ^A ・物材機構 ^B ・JSTさきがけ ^C ・早大材研 ^D) ○浦田千尋 ^A ・青山祐子 ^A ・山田統理 ^A ・山内悠輔 ^{A,B,C} ・黒田一幸 ^{A,D}	B3総 Ti-MCM-68の調製と疎水化による酸化触媒としての高機能化 (横国大院工) ○山田 拓・小山啓人・佐藤裕哉・稲垣怜史・窪田好浩	C3総 シランカップリング剤による層状チタン酸塩の表面修飾ー精密／複雑なナノ構造設計に向けてー (早大地学) ○井出裕介・小川 誠

休憩 (10分)

A会場	B会場	C会場
<p>(10:30～)</p> <p>A4 粒子形態を完全制御したキラルメソポーラス材料の合成 (東工大資源研^A・横国大院工^B) ○小川恭平^A・横井俊之^A・窪田好浩^B・辰巳敬^A</p>	<p>(10:30～)</p> <p>B4 クリノプチロライトを用いたクマリン類の合成 (秋田大工学資源^A・成蹊大^B) ○中野知佑^A・山城崇^A・佐藤寛次^A・野村正幸^A・中田真一^A・里川重夫^B</p>	<p>(10:30～)</p> <p>C4 アルカリ金属カチオン修飾による特異吸着能を有するメソポーラスシリカの創製と触媒担体への応用 (大阪大工) ○桑原泰隆・西澤和人・亀川孝・森浩亮・山下弘巳</p>
<p>A5 ポスト合成により中空構造を形成した球状中空メソポーラスシリカの合成 (東工大院理工) ○黄惠敏・岡本昌樹</p>	<p>B5 ターシャリーブタンチオールの分解反応におけるゼオライト種類の影響 (成蹊大理工) 早野慎太郎・戸谷光男・浦崎浩平・小島紀徳・○里川重夫</p>	<p>C5 規則性細孔構造を有するシングルサイト光触媒薄膜の創製と高機能化 (大阪大工) ○堀内悠・亀川孝・森浩亮・山下弘巳</p>
<p>A6 ブロモフェニル基を有するD4Rユニットからのシロキサン系ハイブリッド多孔体の合成 (東大院工) ○Watcharop Chaikitisilp・下嶋敦・大久保達也</p>	<p>B6 各種ゼオライト, 固体超強酸を用いたn-heptane骨格異性化の検討 (早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{A,B}・○田中勇希^A・関根泰^{A,B}・菊地英一^{A,B}</p>	<p>C6 層状ニオブ酸塩のシリル化による水中フェノール類の吸着と光分解 (東農工大院BASE^A・豊田通商^B) ○木場祥介^{A,B}・芳賀潤一^A・橋本祥歌^A・中戸晃之^A</p>
<p>A7総 高分散性メソポーラスシリカナノ粒子の合成と光学応用 (東大院工^A・パナソニック電工^B) ○大久保達也^A・干川康人^A・野村篤朗^A・下嶋敦^A・矢部裕城^B・山本健之^B</p>	<p>B7 CVD法を用いて調製したSn-zeoliteのBaeyer-Villiger酸化に対する触媒特性の検討 (早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{A,B}・○鈴木紘二^A・薮崎佑介^A・関根泰^{A,B}・菊地英一^{A,B}</p>	<p>C7総 メソポーラス有機シリカの発光材料への応用 (豊田中研^A・CREST-JST^B) ○後藤康友^{A,B}・溝下倫大^{A,B}・前川佳史^{A,B}・谷孝夫^{A,B}・稲垣伸二^{A,B}</p>

午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:00～)</p> <p>A8総 溶液還元法によるナノポーラス金属の合成と応用 (物材機構^A・JSTさきがけ^B) 王 亮^A・鈴木孝宗^A・根本善弘^A・山内悠輔^{AB}</p>	<p>(13:00～)</p> <p>B8総 ゼオライト固体酸触媒によるMTO反応(東工大資源研) ○大塚彩乃・吉岡真人・Zhu Qingjun・Chao Man-Chien・今井裕之・横井俊之・野村淳子・辰巳敬</p>	<p>(13:00～)</p> <p>C8総 アミノ基置換ポリシルセスキオキサン超薄層固体およびその誘導体の集合構造、官能基密度制御と遷移金属カチオンの吸着 (横国大院工^A・広大院工^B) ○吉武英昭^A・中条貴幸^A・権田 優^A・中嶋ひとみ^A・近江靖則^B・佐野庸治^B</p>
<p>A9 ブロックコポリマーを用いたメソポーラス白金の構造・形態制御 (早大理工^A・物材機構^B・JSTさきがけ^C) ○高井あずさ^A・山内悠輔^{ABC}・黒田一幸^A</p>	<p>B9 Sr含有ZSM-5型ゼオライト触媒によるエタノールからのプロピレン合成 (広大院工^A・産総研^B) ○後藤大助^A・原田泰光^A・近江靖則^A・高橋 厚^B・藤谷忠博^B・定金正洋^A・佐野庸治^A</p>	<p>C9 AlPO₄-5から得られる層状結晶AlPO-NSの形成過程 (産総研^A・東北大多元研^B) ○小平哲也^A・奈幡明子^A・池田卓史^A・江島丈雄^B</p>
<p>A10 多段階ハーブテンプレートによる高規則性Ru系メソ多孔体の合成 (早大理工^A・物材機構^B・JSTさきがけ^C・早大材研^D) ○土井洋二^A・高井あずさ^A・山内悠輔^{ABC}・黒田一幸^{AD}</p>	<p>B10 スルホ基およびメルカプト基を固定化した層剥離MWWを触媒とするビスフェノールA合成 (横国大工^A・横国大学際^B) ○稲垣怜史^{AB}・北村知大^A・窪田好浩^A</p>	<p>C10 AlPO₄-5へのS, Se, Teの吸着 (産総研^A・東北大多元研^B) ○小平哲也^A・池田卓史^A・眞子祥子^A・江島丈雄^B</p>
休憩 (10分)		

A会場	B会場	C会場
<p>(14:20～)</p> <p>A11 層状化合物を出発物質としたメソ多孔体の合成 (産総研) ○川合章子・小平哲也・池田拓史・水上富士夫</p> <p>A12総合成 リン酸カルシウム／有機分子複合体の合成 (産総研^A・広大院工^B) ○井川信彰^A・木村辰雄^A・近江靖則^B・遠藤明^A・佐野庸治^B</p>	<p>(14:20～)</p> <p>B11 シリカ蒸着HZSM-5触媒を用いたパラキシレンの選択的合成：蒸着過程での水蒸気処理による影響 (鳥取大院工) ○高橋 慶・富永健之介・片田直伸・丹羽 幹</p> <p>B12 赤外分光法によるゼオライト上のメトキシ種の反応性に関する検討 (東工大資源研) ○山崎弘史・今井裕之・横井俊之・辰巳敬・野村淳子</p>	<p>(14:20～)</p> <p>C11 有機基を含んだALPOモレキュラーシーブの合成とその吸着挙動 (東農工大院工) ○原口紗羅・水戸裕治・柳瀬哲也・山崎 務・前田和之</p> <p>C12総 ゼオライトを用いた溶融塩化物中の放射性廃棄物の処理技術の開発 (電中研^A・カワサキプラント^B) ○魚住浩一^A・塚田毅志^A・木下賢介^A・三浦秀徳^{AB}・小山正史^A</p>
休憩 (20分)		
(15:30～) 総会	休憩 (5分)	
(16:25～)	休憩 (5分)	
特別講演1	重質油の水素化分解－ゼオライト系DAO水素化分解触媒の開発－ (日揮触媒化成) 牛尾 賢	
(17:30～)	休憩 (5分)	
特別講演2	ゼオライト合成の多様性を求めて (東工大資源研) 辰巳敬	
(18:30～)	懇親会	

第二日目 11月26日 (木)			
午前の部			
A会場	B会場	C会場	
(9:00～) A13 BTMAOH存在下でのゼオライト転換法による高シリカゼオライトの合成 (広大院工) ○板倉正也・近江靖則・定金正洋・佐野庸治 A14 種結晶存在下でのFAU*BEAゼオライト転換 (広大院工) ○本田昂太郎・矢鋪綾子・板倉正也・近江靖則・定金正洋・佐野庸治 A15 ゼオライト転換法における出発ゼオライト結晶構造の影響 (広大院工) ○柴田翔平・大田快・板倉正也・近江靖則・定金正洋・佐野庸治 A16 ゼオライト合成における硝酸塩の添加効果(成蹊大理工) ○清水辰吾・浦崎浩平・里川重夫	(9:00～) B13 シリカライナトナノ結晶積層親水性膜による含水極性有機物からの水の選択分離 (北大院工) ○橋本龍馬・佐藤由貴・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫 B14 バイオエタノールのVPP脱水プロセスで使われたA型ゼオライト膜の結晶構造解析 (産総研 ^A ・三菱化学イオン研 ^B) ○池田卓史 ^A ・花岡隆昌 ^A ・水上富士夫 ^A ・京谷智裕 ^B ・齋藤準 ^B ・中根 堯 ^B B15 チャバサイト (CHA) 膜の合成における二次成長長液の影響 (産総研 ^A ・住友電気工業 ^B) ○志村瑞己 ^A ・清住嘉道 ^A ・長谷川泰久 ^A ・長瀬多加子 ^A ・湯塩泰久 ^B ・金澤進 ^B ・柏原秀樹 ^B ・中井龍資 ^B B16 チャバサイト (CHA) 膜の合成と浸透気化特性 (産総研 ^A ・住友電気工業 ^B) ○清住嘉道 ^A ・志村瑞己 ^A ・長谷川泰久 ^A ・長瀬多加子 ^A ・湯塩泰久 ^B ・金澤進 ^B ・柏原秀樹 ^B ・中井龍資 ^B	(9:00～) C13 粉砕法によるA型ゼオライトの微細化 (横国大 ^A ・ロンドン大 ^B ・Spring-8 ^C) ○市川竜麻 ^A ・脇原 徹 ^A ・多々見純一 ^A ・米屋勝利 ^A ・目黒竹司 ^A ・Gopinathan Sankar ^B ・小原真司 ^C C14 高比表面積をもつカーボンナノチューブの合成と電極材料への応用 (横国大) ○及川皓司・稲垣怜史・窪田好浩 C15 熱伝導性ファイラーを混合したゼオライト成形体のヒートポンプへの応用 (島根産技セ) ○田島政弘 C16 マイクロ流路内 <i>in situ</i> 合成によるリン酸マゲネシウムアモニウムの分散固定化 (北大院工) ○増田隆信・山田 泉・向井 紳	
休憩 (10分)			

A会場	B会場	C会場
<p>(10:30～)</p> <p>A17 メカケケミカル法を用いたTS-1ナノ構造を有するメソポーラス物質の合成 (北九州市大^A・産総研^B) ○五十嵐直子^A・池田卓史^B・山本勝俊^A</p>	<p>(10:30～)</p> <p>B17 NaY型ゼオライト膜による水/2-プロパノール蒸気透過分離 (早大理工^A・早大理工総研^B) 澤村健一^A・○古畑泰介^A・関根 泰^{AB}・菊地英一^{AB}・松方正彦^{AB}</p>	<p>(10:30～)</p> <p>C17 氷晶テンプレート法を利用したラジアルフロー誘導型モノリス体の創製 (北大理工) ○江口愛子・増田隆信・山田 泉・向井 紳</p>
<p>A18 結晶性層状ケイ酸塩H-LDSを用いたハイシリカゼオライトの合成 (岐阜大工) ○横内乾人・村瀬智之・瀬瀬 守・小村賢一</p>	<p>B18 固体塩基触媒を用いたブレコセン I 合成条 件の検討 (秋田大工学資源) ○佐々木一樹・小笠原正剛・堀内宏佑・加藤純雄・中田真一</p>	<p>C18 ヘテロポリ酸塩スポンジ結晶の細孔特性 (広大院工) ○大丸 啓・宇山 健・川越 弘・山中昭司</p>
<p>A19 Sn含有有機化合物をピラー剤に用いた層間拡張型ゼオライトの合成 (東工大資源研) ○薬師寺光・今井裕之・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬</p>	<p>B19 Si-Nb-Mo系メソ多孔体の合成と液相酸化触媒活性評価 (秋田大工学資源) ○小笠原 正剛・小原 晃一・天本優作・加藤純雄・中田真一</p>	<p>C19 欠損型タングステン酸セシウム塩の特異な水収着特性 (北大院環境^A・北大院地球環境^B) ○三浦裕紀^A・神谷裕一^B</p>
<p>A20 金属-3,3',5,5'-ビフェニルテトラホスホネートの合成 (東農工大理工) ○山下大輔・前田和之</p>	<p>B20 含水ニオブ酸メソ多孔体の合成と酸触媒特性 (東工大応セラ研^A・東工大資源研^B・神奈川科学技術アカデミー^C) ○中島清隆^A・福井剛史^A・北野政明^A・加藤英樹^A・野村淳子^B・原 亨和^{AC}</p>	<p>C20 固体NMRによるジクロロメタンのゼオライトへの吸着及び動的挙動 (産総研) ○小島奈津子・林 繁信</p>

午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:00～)</p> <p>A21 P^{5+} ドープシリケートゼオライトの合成と表面特性 (東大生研) Subramaniam Vishnupriya・渡部景一郎・〇小倉賢</p> <p>A22 有機構造規定剤を用いないMTW型ゼオライトの合成 (東大院工) 〇伊與木健太・板橋慶治・下嶋敦・大久保達也</p> <p>A23 有機構造規定剤を用いないゼオライトbeta及びgreen betaの合成とその特性 (東大院工) 〇上村佳大・Watcharop Chaikititilp・板橋慶治・干川康人・下嶋敦・大久保達也</p> <p>A24 シリル基を有する有機構造規定剤を用いたシリカライト-1の合成 (東大院工) 〇石井大貴・下嶋敦・大久保達也</p>	<p>(13:00～)</p> <p>B21 メソポーラスSm-Ta酸化物上でのH₂の低温解離吸着 (東工大資源研) 〇井口愛・魯大凌・今井裕之・横井俊之・辰巳敬・野村淳子</p> <p>B22 ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (1) N₂O分解 (北九州市大) 〇木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫</p> <p>B23 ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (2) バイオ油脂からの液体燃料合成 (北九州市大) 〇佐田博紀・佐々木達也・木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫</p> <p>B24 ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (3) ブロパンの芳香族化 (北九州市大) 〇早川由起・木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫</p>	<p>(13:00～)</p> <p>C21 単結晶中性子構造解析による有機物内包MFI巨大単結晶の構造解析 (島根産技セ^A・原子力機構^B) 〇田島政弘^A・大原高志^B</p> <p>C22 silicalite-1骨格へのEtOH吸着過程の単結晶X線構造解析 (防衛大応化) 〇神谷奈津美・松尾浩人・西宏二・横森慶信</p> <p>C23 X線単結晶法によるジメチルエーテルのsilicalite-1への吸着過程の検討 (防衛大応化) 〇清野慎太郎・神谷奈津美・西宏二・横森慶信</p> <p>C24 X線単結晶法によるbromobenzene-silicalite-1の吸着過程検討 (防衛大応化) 〇岩間渉・神谷奈津美・西宏二・横森慶信</p>
休憩 (10分)		

A会場	B会場	C会場
<p>(14:30～)</p> <p>A25 Al分布の均一なNa-ZSM-5巨大結晶の合成 (2) (防衛大応化) 中村祐子・神谷奈津美・西宏二・〇横森慶信</p> <p>A26 水／界面活性剤／有機溶媒を利用するゼオライトナノクリスタル合成法 (北大院工) 〇多湖輝興・表上あゆみ・中坂佑太・増田隆夫</p> <p>A27 ナノサイズZSM-5の合成と酸触媒特性評価 (東工大資源研) 〇望月大司・渡邊亮太・今井裕之・横井俊之・辰巳敬</p> <p>(15:30～)</p> <p>A28 ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (5) ナノサイズMFI系メタロシリケートの合成 (北九州市大) 〇畑 就士・木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫</p> <p>A29 メカノケミカル反応を利用したゼオライト合成 (北九州市大^A・産総研^B) 〇山本勝俊^A・安田麻理恵^A・出田知愛^A・五十嵐直子^A・池田卓史^B</p>	<p>(14:30～)</p> <p>B25 メタノール触媒とゼオライトのハイブリッド触媒による合成ガスからLPGへの直接合成 (北九州市大) 〇友延徹平・黎 曉紅</p> <p>B26 Selective Synthesis of Higher Octane number Gasoline from Syngas over Hybrid Catalysts (北九州市大) 〇陳 春・黎 曉紅</p> <p>B27 SBA-15担持硫酸化ジルコニアの調製条件の検討 (早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{A,B}・〇茅沼雄介^A・関根 泰^{A,B}・菊地英一^{A,B}</p> <p>(15:30～)</p> <p>B28 スルホ基固定化メソポラスシリカを触媒とするシクロヘキセンのジヒドロキシル化 (横国大院工) 〇受川智子・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p>B29 赤外分光法によるアミン固定化SBA-15触媒上でのアルドール反応の観測 (横国大) 〇山口仁司・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p>B30 マイクロトレンチ内部のSBA-15膜の配向制御 (産総研^A・東大院新領域^B) 〇遠藤 明^A・巽直也^B・片岡 祥^A・大宮司啓文^B</p>	<p>(14:30～)</p> <p>C25 ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (4) イオン交換 (北九州市大) 〇藤野勝成・木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫</p> <p>C26 CuMFI中のCu⁺とN₂との間の室温における強い相互作用の解析 (岡山大院自然科学^A・京都工繊大^B) 〇板谷篤司^A・森 俊謙^A・田中大士^A・小林久芳^B・黒田泰重^A</p> <p>C27 ゼオライトにおけるNaの電荷と芳香族化合物吸着熱との相関性 (鳥取大院工) 〇谷口文彦・鈴木克生・吉本亮介・片田直伸・奥村和・丹羽 幹</p> <p>(15:30～)</p> <p>C28 3Aゼオライト中のカチオン運動と異常な活性化エネルギー (豊橋技科大) 足立裕道・酒井雄也・〇大串達夫</p> <p>C29 Ag型ゼオライトへの粒子線照射によるAgクラスターの形成 (JFCC^A・原研^B・山口大^C) 〇佐々木優吉^A・小林みどり^A・岡安 悟^B・喜多英敏^C</p> <p>C30 高炉ガスからCO₂を分離するPSA法の動的シミュレーション (名大エコ研) 〇遠藤浩史・小林敬幸</p>

お知らせ

膜学実験法「人工膜編」講習会

主 催：日本膜学会
 共 催：先端膜工学研究推進機構
 協 賛：ゼオライト学会 他
 会 期：2009年10月29日（木）、30日（金）
 会 場：東京理科大学森戸記念館（新宿区神楽坂4-2-2）

プログラム：

10月29日（木）

気体透過膜の評価法（永井一清）
 浸透気化／蒸気透過の評価法（吉川正和）
 無機膜の調製法と膜孔径の評価法（都留稔了）
 高分子膜の調製法（松山秀人）

10月30日（金）

逆浸透膜，ナノろ過膜，限外ろ過膜の評価法（中尾真一）
 精密ろ過膜の評価法と膜構造（マクロ孔）の評価法（久保田 昇）
 膜透過における分子シミュレーションの基礎（高羽洋充）
 パソコンを用いた膜透過の分子シミュレーションの実習（高羽洋充）

参加費：（テキスト代含む）日本膜学会会員・協賛団体会員 30,000円／非会員 42,000円／学生 8,000円

テキスト：日本膜学会編膜学実験法「人工膜編」CD版（膜透過の分子シミュレーションソフトウェア付属）

注意事項：本講習会のテキストは、CDで配布いたします。また、会場にて分子シミュレーションの実習を行います。各自、ノートパソコン（Windows、CDドライブ付）をご持参ください。なお、初めての方でもその場で分子シミュレーションソフトが操作できるように、実習アシスタントがサポートする予定です。

申込方法：日本膜学会事務局まで、名前・所属・連絡先・会員・非会員・学生の別を記載してメールでお申し込みください。協賛学協会告知をご覧の

方はその旨お書きください。

請求書必要の有無と送付先（申込人と住所が異なる場合）もお知らせください。

申込先：〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702,
 日本膜学会事務局
 TEL.&FAX. 03-3815-2818
 E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp
 URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/membrane/>

第28回無機高分子研究討論会

主 催：高分子学会 無機高分子研究会

協 賛：ゼオライト学会 他

会 期：2009年11月5日（木）～6日（金）

会 場：東京理科大学 森戸記念館 第1フォーラム
 （東京都新宿区神楽坂4-2-2, TEL. 03-3260-4271）

討論主題：（I）無機高分子の合成（1. ゼルレーゲル関連化学，2. ケイ素等のヘテロ元素含有高分子，3. 遷移金属含有高分子，4. その他）；（II）無機高分子の構造と機能（1. 有機無機ハイブリッド，2. ポーラス材料，3. ナノ粒子／粉体，4. その他）；（III）無機高分子の応用（1. 構造材料，2. 電子・光学材料，3. セラミックスおよびセラミックスプレカーサー，4. 触媒，5. 充填剤，6. その他）

形 式：口頭発表（既発表内容を含んでもよい）

時 間：発表10分，討論5分

使用機器：液晶プロジェクター

参加登録：本討論会は全員登録制です。発表者および共同研究者で本討論会に出席される方は、10月以降必ず参加登録をしていただき、参加費をご送金下さい。

参加費：（税込）企業・大学・官公庁 7,350円，学生 3,150円

懇親会：11月5日（木）研究発表終了後，同会館第1会議室，懇親会費 4,000円

振込先：三菱東京UFJ銀行 銀座支店 普通預金 1126232 社団法人高分子学会

連絡先・原稿送付先：〒104-0042 東京都中央区入船3-10-9新富町ビル，（社）高分子学会 第28回無

機高分子研究討論会係

TEL. 03-5540-3771, FAX. 03-5540-3737

URL <http://www.spsj.or.jp/c12/gyoji/inorganic.html#top>

第4回ナノ空間触媒フォーラム

主 催：文部科学省科学研究費補助金 学術創成研究「ナノ空間触媒化学」

共 催：触媒学会規則性多孔体研究会，触媒学会バイオマス変換触媒研究会

協 賛：ゼオライト学会 他

会 期：2009年11月6日（金）13:00～17:45

会 場：鬼怒川温泉 ホテル鬼怒川御苑（TEL. 0288-77-1070）〔交通〕東武鉄道鬼怒川温泉駅より徒歩約10分。交通の詳細は<http://www.kinugawagyoen.co.jp/access/index.html>をご覧ください。

招待講演：

規則性ナノ空間をもつカーボンの合成とその応用（東北大）京谷 隆

超臨界水と固体触媒を利用するオルガノマス変換反応（産総研）白井誠之

ケミカルズ合成を指向した触媒法バイオマス変換（北大）福岡 淳

ゼオライト分離膜を用いた省エネルギー技術の可能性（早稲田大）松方正彦

研究報告：

MCM-41 細孔内での金属間化合物微粒子の形成とその触媒作用（東工大）小松隆之

中空ミクロおよびメソ多孔体の合成とその利用（東工大）岡本昌樹

Ni イオン担持シリカメゾ多孔体中のエチレン二量化活性点の局所構造解析（東工大）田中大士

参加費：無料（講演会）。宿泊される方は宿泊費15,000円（1泊2食付き）を当日受付にてお支払い下さい。

申込方法：参加ご希望の方は、連絡先（所属，住所，

TEL，FAX，E-mail）および宿泊希望の有無を明記の上，下記連絡先宛E-mailまたはFAXでお申し込み下さい。

申込締切：10月30日（金）

連絡先：〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1-E1-10，東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻，小松隆之

TEL. 03-5734-3532, FAX. 03-5734-2758

E-mail: komatsu@chem.titech.ac.jp

URL <http://www.shokubai.org/general/kaikoku/091106nano.htm>

第19回キャラクターゼーション講習会

主 催：触媒学会

協 賛：ゼオライト学会 他

会 期：2009年11月13日（金）13:00～17:00

会 場：鳥取大学工学部大学院棟大ゼミナール室（鳥取市湖山町南4-101）

プログラム：

松本明彦（豊橋技科大）タイトル未定

山本 孝（徳島大）「軟X線XAFSによる多孔質材料の評価」

池田卓史（産総研）「粉末X線回折法によるゼオライトの構造解析 — 位相決定から構造精密化まで —」

西岡麻依子（日産アーク）「固体NMRを用いたゼオライト触媒の分析」

ポスターセッション，優秀発表の表彰

参加登録費：一般 5,000円，主催・協賛学会員 3,000円，学生 無料

問合先：奥村 和（触媒学会西日本地区幹事）

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101，鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

TEL.&FAX. 0857-31-5684

E-mail: okmr@chem.tottori-u.ac.jp

URL <http://toridai.jp/CS/>

GSC Tottori 2009
International Symposium on Green and
Sustainable Chemistry in Tottori

主 催：科学研究費補助金特定領域「イオン液体の科学」, 日本化学会中国四国支部

協 賛：ゼオライト学会 他

会 期：2009年11月14日(土) 9:00～17:00

会 場：鳥取大学工学部大講義室(鳥取市湖山町南4-101)

プログラム：

Plenary Lecture

Prof. Doug MacFarlane, Monash Univ., Australia

Invited Talks

Prof. Hyunjoo Lee, KIST, Korea

Prof. Toshio Fuchigami, Tokyo Institute of Technology, Japan

Prof. Kenji Takahashi, Kanazawa Univ., Japan

Dr. Asako Narita, Kyoto Univ., Japan

Prof. Hisashi Shimakoshi, Kyushu Univ., Japan

Prof. Seiji Suga, Okayama Univ., Japan

Dr. Mayumi Nishida, Koei Chemical Co. Ltd., Japan

Prof. Toshiyuki Itoh, Tottori Univ., Japan

Prof. Kazu Okumura, Tottori Univ., Japan

他交渉中

参加登録費：無料

問合先：片田直伸(日本化学会中国四国支部幹事)

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101, 鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻

TEL.&FAX. 0857-31-5684

E-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp

URL <http://toridai.jp/GSC/>

膜シンポジウム2009

主 催：日本膜学会

協 賛：ゼオライト学会 他

会 期：2009年11月18日(水), 19日(木)

会 場：広島大学医学部広仁会館大会議室, 〒734-

8551 広島市南区霞1丁目2-3(霞キャンパス)

<http://www.koujin-med.jp/>

参加費：主催・協賛学会員 6,000円(当日 7,000円), 非会員 9,000円(当日 10,000円), 学生 3,000円, 法人(5名まで参加可) 25,000円

懇親会：11月18日(水) 18時30分より広仁会館中会議室にて。会費 5,000円(当日 6,000円)

申込方法：E-mail で①氏名, ②所属, ③連絡先, ④懇親会参加の有無を明記の上, 下記メールアドレスまでお申し込み下さい。

事前申込締切：11月4日(水)

申込・問合先：〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702, 日本膜学会事務局膜シンポジウム2009係
 担当：木下

TEL.&FAX. 03-3815-2818

E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

URL <http://www.shokubai.org/general/kaikoku/091118maku.htm>

第23回日本吸着学会研究発表会

主 催：日本吸着学会

協 賛：ゼオライト学会 他

会 期：2009年11月27日(金), 28日(土)

会 場：豊橋技術科学大学(〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)

発表形式：口頭発表 講演15分, 質疑5分。ビデオプロジェクター(Power Point)で発表。

ポスター発表：発表時間 1時間30分。

発表申込：次の①～⑤の事項を記入し, E-mail(23kyuchaku@tutms.tut.ac.jp)またはFax(0532-48-5833)でお申込下さい。①講演題目, ②研究者所属機関(略称), ③研究者氏名(発表者に○), ④希望発表形式(「口頭」, 「ポスター」, 「何れでも可」のいずれかを指定してください。)希望に添えない場合があります。⑤連絡者(所属, 住所, 氏名, Tel, Fax, E-mail)

要旨集原稿：A4版1ページに, 講演題目, 1行あけて所属(略称), 氏名(発表者に○), 1行あけて要旨を1行あたり45字, 1段送りで記載し, 最下

行に連絡先 (TEL, FAX, E-mail) を記入してください。原稿はなるべく E-mail の添付書類 (MS Word ver.6 以上) として、下記実行委員会宛てにお送りください。なお、ホームページに原稿のテンプレートを用意しますのでご利用ください。参照できない場合には下記連絡先までお問い合わせください。

懇親会：11月27日 (金) 豊橋技術科学大学福利厚生施設内 ひばりラウンジ (ポスター会場と同じ)

参加登録費：

日本吸着学会・協賛学会会員 8,000 円 (官・学), 10,000 円 (産), 4,000 円 (学生)

非会員 10,000 円 (官・学), 12,000 円 (産), 4,000 円 (学生)

* 10月26日までに参加予約をして参加登録費を振り込まれる場合は2,000円割引。(要旨集のみ購入の場合は1冊 3,000円)

懇親会費：一般 7,000 円, 学生 5,000 円。ただし、10月26日までに予約の場合は1000円割引。

参加予約申込：次の①～③の事項を記入し、下記 E-mail または FAX でお申込下さい。① 氏名, ② 所属 (勤務先・大学名等, 郵便番号, 所在地, TEL・FAX 番号, E-mail アドレス), ③ 懇親会の参加, 不参加。また, お申し込み後は速やかに参加登録費 (当日登録費から2000円を引いた額) と懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。(振り込み手数料はご負担ください。)

【銀行口座】三井住友銀行, 豊橋支店, 普通預金, 口座番号 3520867, 口座名義 第23回日本吸着学会研究発表会実行委員会

発表申込締切：9月25日 (金) (必着)

要旨集原稿締切：10月26日 (月) (必着)

参加予約締切：10月26日 (月) (必着)

申込・連絡先：〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1, 豊橋技術科学大学工学部物質工学系, 松本明彦

TEL. 0532-47-0111 (代表), FAX. 0532-48-5833

E-mail: 23kyuchaku@tutms.tut.ac.jp

URL <http://23kyuchaku.tutms.tut.ac.jp/>

逐次更新します。最新情報はホームページでご確認ください。

触媒学会横浜地区講演会

ー 新しい炭素材料の調製とその応用 ー

主 催：触媒学会東日本地区

協 賛：ゼオライト学会 他

会 期：2009年12月10日 (木) 13時30分～17時

会 場：横浜国立大学 教育文化ホール 中集会室 (横浜市保土ヶ谷区常盤台79-1)

http://www.ynu.ac.jp/access/acc_10.html

参加申込締切：定員 (70名) になり次第締切

プログラム：

1. コロイド結晶鑄型法による規則配列多孔炭素の合成と蓄電デバイスへの応用 (横浜国大大学院工学研究院) 獨古 薫

2. 有機鑄型剤を用いたポーラスカーボンの合成と応用 (大阪大大学院基礎工学研究科) 西山憲和

3. グラフェンをベースにした固体触媒 (東工大応用セラミックス研究所) 原 亨和

※ 詳細は触媒学会HP (<http://www.shokubai.org/>) にも掲載します。

参加費：無料

懇親会：講演会終了後, 講師を囲んで簡単なミキサーを開催します (会費2000円)。

参加申込方法：下記へ E-mail または FAX でお申し込み下さい。その際, 懇親会への出欠をお知らせ下さい。

申込・問合先：〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5, 横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門, 窪田好浩

TEL. 045-339-3926, FAX. 045-339-3941

E-mail: kubota@ynu.ac.jp

16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium (IZC-IMMS 2010)

**Engineering of new micro- and meso-
structured materials
Sorrento, July 4-9, 2010**

The International Zeolite Association (IZA) and the International Mesostructured Material Association (IMMA), together with the Italian Zeolite Association (AIZ), the Interdivisional Group of Catalysis and the Division of Industrial Chemistry of the Italian Chemical Society (SCI), extend a cordial invitation to the colleagues in the field of micro- and meso-porous materials and related S&T to participate to the 16th International Zeolite Conference (16th IZC) joint with the 7th International Mesostructured Materials Symposium (7th IMMS), which will be held from July 4 to July 9, 2010 in Sorrento, Italy.

DATES to NOTE

Dec. 1st, 2009 Deadline for extended abstracts
Feb. 15th, 2010 Notification of the acceptance
April 15th, 2010 Deadline early registration / Hotels
June 1st, 2010 Deadline Recent Research Reports

Visit the Conference web site for update information and abstract submission

http://idecat.unime.it/Congress_IZC-IMMS
www.IZC-IMMS2010.org (soon operative)

SCOPE AND SCIENTIFIC ASPECTS

The conference deals with all aspects of natural and synthetic micro- and meso-porous materials (MMM) with ordered nanostructure. The conference is organized in the following four macro-areas, with the aim to foster an interdisciplinary and not sectorial approach.

1. Synthesis and Characterization

- 1.1 Advanced synthesis, crystal-growth and post-treatment
- 1.2 Insights on natural and synthetic MMM, and genesis conditions

2. Structure and theory

- 2.1 Advances on structural aspects
- 2.2 Theory and computational design

3. Applications

- 3.1 Catalysis and membranes
- 3.2 Adsorption/diffusion and ion exchange

4. New frontiers in Micro and Mesostructured materials

- 4.1 Hybrid and composite materials (CTF, ECS, MOF, PMO, ZIF, etc.)
- 4.2 New applications: bio-materials, nano-medicine, opto- and nano -electronics
- 4.3 From minerals to materials

PLENARY LECTURE (*preliminary*)

Stacey ZONES (Chevron Richmond, CA -USA)

"Synthesis of zeolites and industrial applications"

Dongyuan ZHAO (Fudan Univ. Shanghai China)

"Mesoporous materials and new synthesis methods"

Xiaodong ZOU (Stockholm University, Sweden)

"Advanced characterization of micro- and meso-porous materials"

Luisa DE COLA (Univ Münster, Germany)

"Zeolites as key-components of new multifunctional nanomaterials"

Rainer Albert RAKOCZY (Süd-Chemie AG, Catalytic Technol., München - Germany) (to be confirmed)

"Challenge in Industrial Zeolite Catalysis"

KEY-NOTES (*preliminary*)

Shinji INAGAKI (Toyota Central R&D Labs., Japan)

"Hybrid materials"

Valentin VALTCHEV (ENSICAEN-CNRS, Caen France)

"Hierarchical organized zeolite"

Carlo PEREGO (Centro Ricerche per le Energie Non Convenzionali - eni Istituto Donegani, Novara Italy)

"Micro- and meso-porous materials for sustainable energy"

Takashi TATSUMI (Tokyo Institute of Technology Japan)

"Advanced zeolitic materials for synthesis of fine chemicals"

Panagiotis MISAEILIDES (Aristotle University of Thessaloniki, Greece)

"Application of natural zeolites in environmental remediation: past, present and future"

Jesus SANTAMARIA (University of Zaragoza, Spain)

"Membranes based on zeolites"

Philip LLEWELLYN (CNRS UMR 6264, Marseille, France)

"Adsorption-storage properties of MOF"

CONTACTS US

Chairpersons:

Prof. Gabriele CENTI (IZC15)

centi@unime.it

Prof. Girolamo GIORDANO (IMMS7)

ggiorda@unical.it

Prof. Paolo CIAMBELLI (Organization)

pciambelli@unisa.it

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成21年8月現在, 五十音順)

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ (株) | 19. 帝人ファイバー (株) |
| 2. 出光興産 (株) | 20. 東京ガス (株) |
| 3. イビデン (株) | 21. 東ソー (株) |
| 4. エア・ウォーター (株) | 22. (株) 豊田中央研究所 |
| 5. エクソンモービルカタリスト (株) | 23. 日揮 (株) |
| 6. エス・イー ケムキャット (株) | 24. 日揮触媒化成 (株) |
| 7. 花王 (株) 素材開発研究所 | 25. 日揮ユニバーサル (株) 研究所 |
| 8. コスモ石油 (株) 中央研究所 | 26. 日本ガイシ (株) |
| 9. JFE スチール (株) | 27. 日本化学工業 (株) |
| 10. シスメックス (株) | 28. 日本ケッチェン (株) |
| 11. (株) ジャパンエナジー 精製技術センター | 29. 日本ベル (株) |
| 12. 昭和電工 (株) 研究開発センター | 30. 富士化学 (株) |
| 13. 新東北化学工業 (株) | 31. 水澤化学工業 (株) |
| 14. 新日本石油 (株) | 32. 三井化学 (株) |
| 15. ブードケミー触媒 (株) | 33. 三菱化学 (株) |
| 16. 住友化学 (株) | 34. 三菱樹脂 (株) |
| 17. 大陽日酸 (株) | 35. 三菱レイヨン (株) |
| 18. 千代田化工建設 (株) | 36. ユニオン昭和 (株) |

表紙裏写真の説明

大細孔径メソポーラス白金の電子線トモグラフィー

(写真提供: 物質・材料研究機構・山内悠輔, 早稲田大学・黒田一幸)

透過電子顕微鏡 (TEM) は, 試料を透過した電子で形成される2次元の透過像を観察するため, その分解能は0.1 nm 前後と極めて高いが, 試料の厚み方向の情報を精度よく求めることは困難であった。近年, CT (Computed Tomograph) 法の原理を応用することにより, 3次元的にナノ構造を確認することが可能となってきた。本図は, コンピュータ上に構築された大細孔径メソポーラス白金の3次元イメージング, および任意の面でスライスした画像であり, 粒子内部にメソ細孔が形成していることが明らかにわかる。

編集後記

昨年より編集委員を仰せつかっております。実は、ゼオライトもメソポーラス物質も研究生活の中でほとんど扱ったことのない人間ですが、ZMPCの前身CMPCで国際会議を初体験して以来、本会でいろいろ勉強させていただきましたので、少しでも恩返しをするのが役目と思っています。

ところで、今さら申し上げるまでもないことですが、CMPCの当時と今とを比べると、ゼオライト関連研究の幅は広がり、論文数も増加しています。それとともに、総説、解説記事を取り巻く状況が変わってきているのではないのでしょうか。メソポーラス物質研究のように、ものすごい数の原著論文が次々と生産される状況では、個人で分野の全体を俯瞰することが、そう簡単ではなくなりつつあるように感じます。したがって、網羅的でしかも著者の深い洞察に貫かれた総説は、今後ますます重要になってくるでしょう。その一方で、論文を渉猟し、網羅し、総説に仕立てる、という作業を個人の力で行うこともまた、時間の面を含めて厳しくなりつつあるようです。

本誌が会員の皆様にとって魅力的な会誌であるための基本は、やはり良質な総説、解説記事の掲載にあるでしょう。読者と著者を結び、研究状況の変化に合わせて、タイムリーな記事を発信することの重要性和難しさをあらためて感じます。

(T. N.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

佐野庸治 (広島大)

Editor-in-Chief

Tsuneji Sano (*Hiroshima University, Higashi-Hiroshima*)

幹事

西 宏二 (防衛大)

Managing Editor

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

伊藤宏行 (エヌ・イー ケムキャット)

Hiroyuki Itoh (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

牛尾 賢 (日揮触媒化成)

Masaru Ushio (*JGC Catal. Chem. Ltd., Kawasaki*)

遠藤 明 (産総研)

Akira Endo (*AIST, Tsukuba*)

近江靖則 (広島大)

Yasunori Oumi (*Hiroshima University, Higashi-Hiroshima*)

岡本昌樹 (東工大)

Masaki Okamoto (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

小川 宏 (東ソー)

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K.K., Tokyo*)

杉山和正 (東北大)

Kazumasa Sugiyama (*Tohoku University, Sendai*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

中戸晃之 (東京農工大)

Teruyuki Nakato

(*Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei*)

松本明彦 (豊橋技科大)

Akihiko Matsumoto (*Toyohashi Univ. of Tech., Toyohashi*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

山本 純 (住友化学)

Jun Yamamoto (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Ichihara*)

水熱合成反応装置

Zeolites 合成反応装置

☆仕様条件

- ・設計圧力：3MPa 設計温度：210℃
- ・リアクター材質：外筒SUS304、内筒PTFE

☆主な特徴

- ・リアクターを加熱装置内に設置して回転させる攪拌方式
- ・合成反応中の温度均一性及び内容物の剥離性を重視
- ・異なる試料を同時に（2-12種）実験することができ、比較実験に最適
- ・初めての方にも容易に扱える操作性



特注：2 段式



外筒：SUS304 内筒：PTFE

横浜支社 住所：〒231-0013 横浜市中区住吉町 5-64-1

電話：045-350-3436 FAX：045-350-3438

本 社 住所：横浜市港南区大久保 2 丁目 2 番 2 6 号

E-MAIL：info@hiro-company.co.jp HP：<http://www.hiro-company.co.jp>

H I R O C O M P A N Y



高温加圧酸分解容器

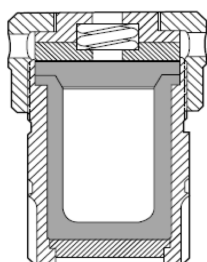
ACID DIGESTION BOMBS



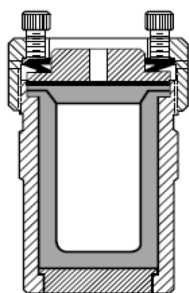
迅速処理

Parr 社製高温加圧酸分解容器は分析用サンプルの前処理に適しています。薬品耐性の高い密閉式 PTFE ライナーとシール性の高い圧力容器を組み合わせることにより、従来のサンプル前処理と比較して様々な利点があり、迅速なサンプルの可溶化や分解可能にします。強酸や強アルカリを通常の沸点よりも高い温度で維持することにより、次の様な利点が生じます。

- ・ 大気圧下では分解速度が遅いサンプルを、迅速に酸分解処理が可能
- ・ フッ化水素や王水などの強酸の使用に耐性有
- ・ 検査物質のロスや容器自身からのコンタミの無い分析サンプルの可溶化
- ・ 処理時間の大幅短縮を可能にする活発な化学反応促進
- ・ 他の方法では困難であったサンプルの分解



Model 4749



Model 4748

製品ラインナップ

安全破裂ディスク（ラブチャーディスク）

高内圧による破裂や危険性から容器や使用者を保護するために、殆どの機種では安全破裂ディスクが装着されております。

Model	4745	4749	4744	4746	4748
内容積(ml)	23	23	45	23	125
推奨最高温度(°C)	150	250	250	275	250
最大圧力(psi)	1200	1800	1800	5000	1900
ラブチャーディスク	無し	あり	あり	あり	あり
締付方法	手締め	スパナ	スパナ	手締め	スクリュー

ユニダックス 株式会社

東京都武蔵野市境南町 5-1-21

特販営業グループ 島崎明

TEL: 0422-31-4250 FAX: 0422-33-1621

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol.26, No.3 平成21年9月10日発行

発 行 ゼオライト学会

〒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

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFax またはe-mail にてお願いいたします。)

URL <http://www.jaz-online.org>

印 刷 有限会社 オフィス・ソフィエル