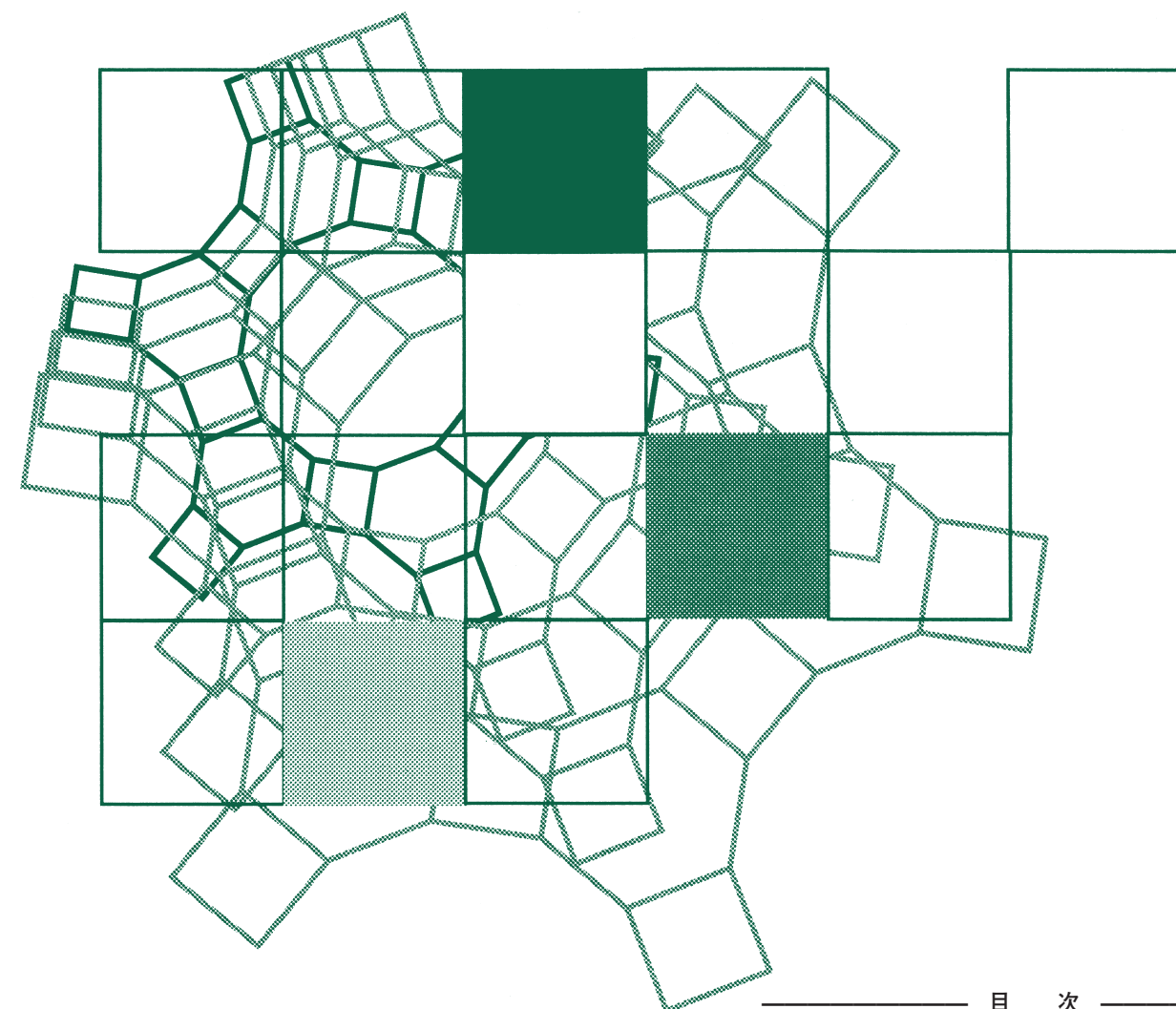


Vol.29  
No.3  
2012

# ゼオライト

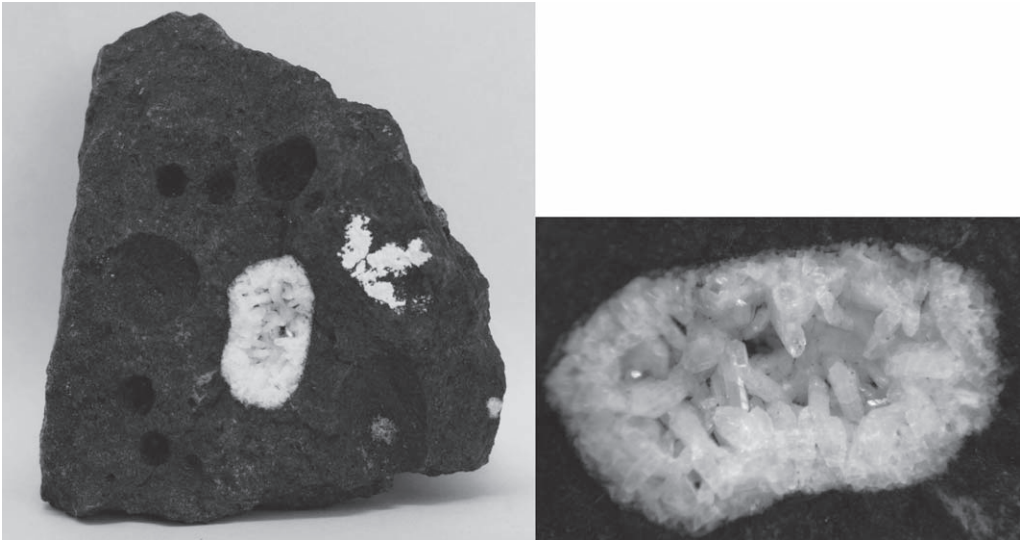


## 目次

- 解 説 スカベンジャーシリカゲルの製造と応用  
..... 信原一敬 ... 69
- 解 説 メソポーラス膜を用いた高性能・長寿命酵素  
センサーの開発 ..... 伊藤徹二・下村 威 ... 80
- 解 説 層状チタン酸塩の機能化  
..... 井出裕介・小川 誠 ... 89
- 解 説 環境調和型有機合成反応に向けたカチオン交  
換モンモリロナイト触媒の開発  
..... 水垣共雄 ... 96

レポート (104) お知らせ (108) 法人会員名簿 (124)

ゼオライト学会  
Japan Association of Zeolite



レピナイト

(写真提供：豊橋技術科学大学 松本明彦，長谷川雄士)  
写真説明は p.124

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 29, No. 3 平成24年9月7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 株式会社 国際文献印刷社

## 《 解 説 》

## スカベンジャーシリカゲルの製造と応用

信原一敬

富士シリシア化学株式会社 新種製品開発グループ

医薬品、電子材料などの有機合成物から残存する微量触媒金属を除去する方法としてシリカゲルに表面修飾を行い、目的とする金属との特異的に結合する官能基を導入した“スカベンジャーシリカゲル”が工業的に使用され始めている。特に近年では医薬品関係において人体への安全面から含有金属についての規制がおこなわれ、これに適合するようにスカベンジャーシリカゲルが導入される例が多い。著者らも多くの官能基と金属との相互作用について検討を行ってきた。ここでは官能基のシリカ表面への導入法とその効果について紹介すると共にその特長を生かした触媒担体としての利用を解説する。また、最近注目されているセシウム吸着剤としての応用例についてのべる。

キーワード：スカベンジャー、重金属、除去、シリカゲル、鈴木-宮浦クロスカップリング反応、セシウム

## 1. はじめに

近年医薬品の創薬において、鈴木-宮浦クロスカップリング反応など遷移金属触媒を用いた有機合成法について多くの応用が行われている。合成法の検討と同時に、反応系に使用した金属の除去も大きな課題である。除去方法の1つとして多孔質材料の固体表面に金属触媒を特異的に結合する官能基を導入してスカベンジャーとして利用する方法が行われている。従来はポリマー系材料に官能基を導入したタイプが試みられたが<sup>1)</sup>、シリカゲルのような高表面積でかつ細孔径が制御可能で、また溶剤に対して溶解、膨潤などを起こさない材料をベースとして製造されたスカベンジャーが高い除去効率をあげることが認められ、工業的に使用されるようになった。ここではベースとなるシリカゲルの製造と物性制御について、またシランカップリング剤を使用した官能基の導入とその重金属捕捉効果について述べる。

## 2. シリカゲルの製造と物性制御

シリカゲルは組成式  $\text{SiO}_2$  で示される多孔性の無機材料として乾燥材、吸着材、クロマトグラフィー分離材および触媒などの担体として、また微粉末シリカは塗料におけるつや消し剤、樹脂フィルムのアンチブロック剤、歯磨きの研磨剤、増粘剤など化学工業、食品工業、医薬品工業や電子材料分野など多くの産業で使用されてきており、また用途も拡大している。シリカゲルは数ナノメートルのコロイド状シリカを一次粒子とした集合体で図1のような模式図で示される<sup>2)</sup>。一次粒子の表面積全てを合わせた単位重量あたりの表面積が比表面積であり、通常数百  $\text{m}^2/\text{g}$  の高い値が示される。粒子同士の間には数ナノメートルの隙間が有り、細孔と呼ばれる。その空間には多くの液体を保持させることが可能である。また、一次粒子の表面にはシラノール基 ( $\text{Si-OH}$ ) と呼ばれる水酸基が数多く存在して水素

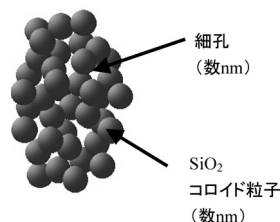


図1 シリカゲルの構造模式図

受理日：2012年2月14日

〒487-0013 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

富士シリシア化学株式会社 新種製品開発グループ

E-mail: nobuhara@fuji-silysia.co.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

結合やイオン結合により他の物質をひきつける力があり、「吸着」と呼ばれる現象を起こす。また、シラノール基はシランカップリング剤と容易に反応して種々の有機官能基を導入することができる。特にクロマトグラフィー分野では、図2に示すように、ジメチルオクタデシルクロロシランを用いて表面に(C18オクタデシル基, ODS)を導入した疎水性型充填剤が核酸、蛋白質、ペプチドのような親水性化合物の分離精製に工業的にも使用されている。

シリカゲルは一般には珪酸ソーダ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ )と硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を原材料として製造される。テトラエトキシシランなどの有機珪素を出発原料とする製造も可能であるが、コスト面および可燃による危険性から通常行われていない。適度に濃度を調整した珪酸ソーダと硫酸とを均一混合するとシリカゾルと呼ばれるコロイド粒子が液中に生成する。一次粒子は一時的に安定であるが次第に粒子同士が接触、水素結合によりくっつきあい最後には溶液全体でシリカ一次粒子同士が結合した状態で固化する。この状態を「ゲル化」と呼び、水を含んだ状態なので「ヒドロゲル」と呼ぶ。この状態では副成する硫酸ナトリウムや硫酸を含んだ状態なので水洗

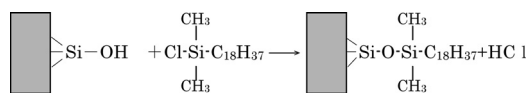


図2 シリカゲル表面へのODS (C18) の固定化

してこれらを除去する。このまま乾燥して水分を除去すると比表面積が高く(700-800  $\text{m}^2/\text{g}$ )、細孔径の小さな(2 nm程度)乾燥剤タイプのシリカゲルが得られる。ヒドロゲルの状態でpHと温度を制御するとしだいにシリカの一次粒子が成長して大きくなり、同時に細孔径も大きなタイプのシリカを製造することができる(図3)。図4に典型的な物性のシリカのTEM写真をしめた。図4-1は細孔径6 nmのシリカゲルで比表面積値は500  $\text{m}^2/\text{g}$ 程度で「Bタイプ」と呼ばれる。図4-2は細孔径10 nmのシリカゲルで比表面積値は300  $\text{m}^2/\text{g}$ 程度で「IDタイプ」と呼ばれる。IDタイプのシリカゲルはBタイプのシリカゲルよりも一次粒子が大きく成長していることが認められる。有機化合物の精製には精製される分子のサイズからこの2つが多く使用されている。また蛋白質のようなマクロ分子についてはさら

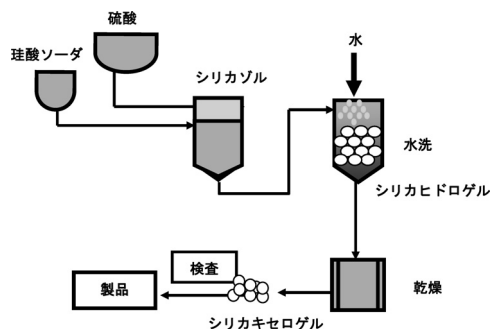
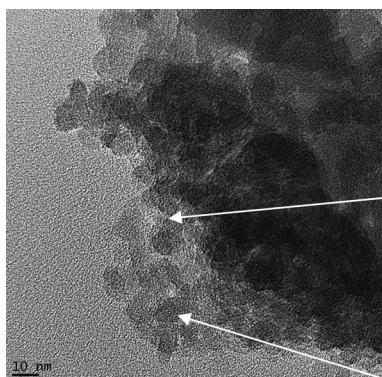
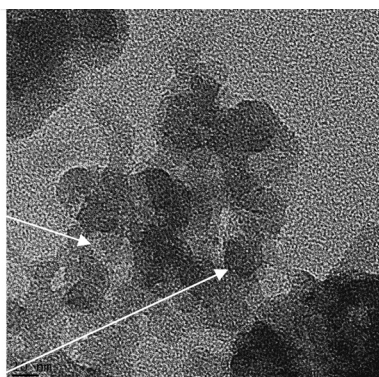


図3 シリカゲルの製造工程図



(4-1)

シリカ一次粒子



(4-2)

B Type

表面積:500 $\text{m}^2/\text{g}$ , 細孔径:6nm

ID Type

表面積:300 $\text{m}^2/\text{g}$ , 細孔径:10nm

図4 シリカゲルのTEM写真

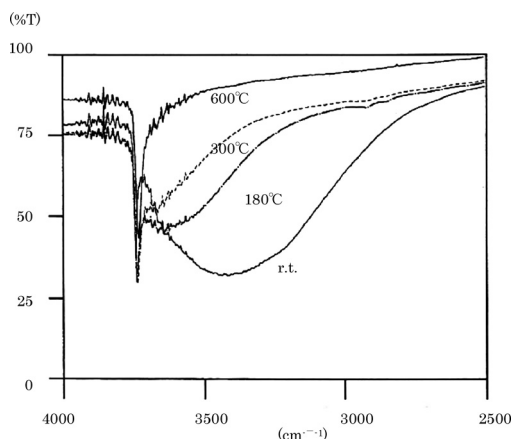


図5 水素結合性シラノール基の脱水によるIRスペクトルの変化

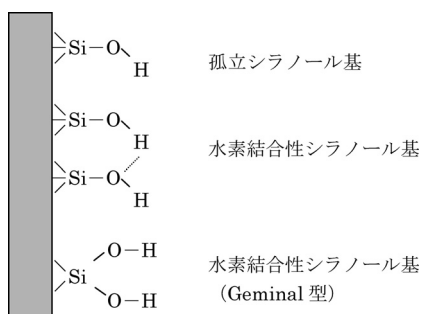


図6 シラノール基の種類

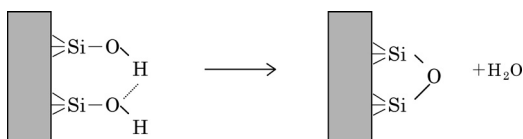


図7 水素結合性シラノール基の脱水

に大きい細孔径 (30 nm 程度) が必要とされる。シリカゲル表面に存在するシラノール基にはいくつかのタイプがある。図5にシリカゲルのIRチャートを示すが、 $3747\text{ cm}^{-1}$ に孤立シラノール基と呼ばれる鋭い吸収が有り、また $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ の低波数側にブロードな吸収がみられ水素結合性シラノール基と呼ばれる (図6)。水素結合性シラノール基は $300^\circ\text{C}$ 以上に加熱することでしだいに脱水して消失する (図7)。また図8に $^{29}\text{Si}$  MAS NMR チャートを示した。 $\text{SiO}_2$ 骨格の $\text{Q}^4$ 、シングルシラノール基を有する $\text{Q}^3$ およびGeminalシラノール基を有する $\text{Q}^2$ が認められる。図9にはトリメチルシランとの

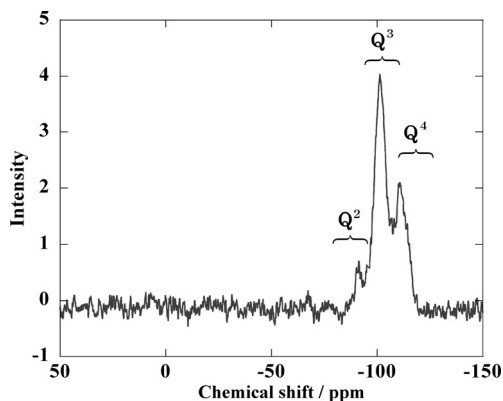


図8 シリカゲルの $^{29}\text{Si}$  MAS NMR

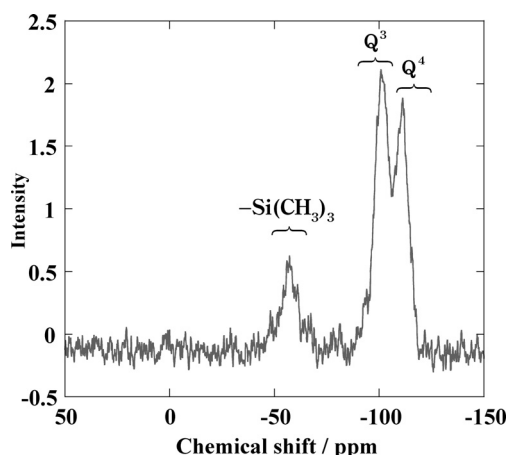


図9 トリメチルシランを導入したシリカゲルの $^{29}\text{Si}$  MAS NMR

反応を行った後の $^{29}\text{Si}$  MAS NMRを示した $\text{Q}^4$ ピークに比べて $\text{Q}^3$ ピークの強度の減少が認められ、また新たに $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のピークが出現している。

### 3. スカベンジャーシリカゲルの合成とその特性<sup>3)</sup>

#### 3.1 スカベンジャーシリカゲルの製造

鈴木-宮浦反応など新しくC-C結合を生成する反応は有機合成分野には有用で有り、医薬分野では創薬部門において新薬の合成に応用されてきている。これらはPdなど遷移金属を触媒として利用した反応であるが一方医薬品の安全性から金属 (Ir, Pd, Rh, Ru, Os, Pt, Mo, V, Cu, Ni, Cr, Mn, ZnおよびFe) について人体に摂取する許容指針が (EMA The European Agency for the Evaluation of Medical Product. Evaluation of Medicines for Human

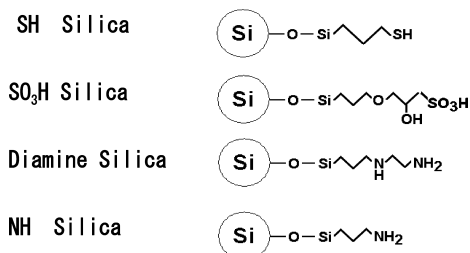


図10 スカベンジャーシリカゲルの標準グレード

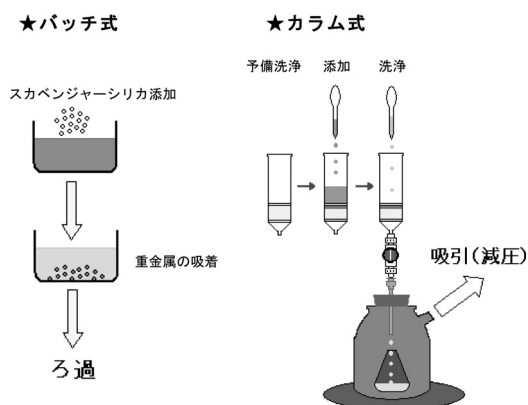
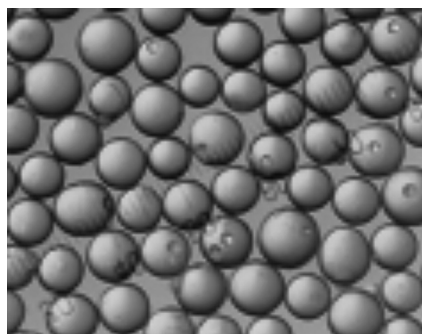


図11 スカベンジャーシリカゲルを用いた処理方法

Use)<sup>4)</sup>によって定められている。医薬品としての安全性確保のため、医薬品中の重金属類は指針の許容限度以下にする必要がある。重金属除去については結晶化法、溶剤抽出法など様々な手段で行われているが、反応後の金属はイオンの価数もさまざまで、一部はポリマー化しており、また一部は有機物内に取り込まれており、除去が容易でない場合も多い。このため目標とする金属と強い親和性を有する官能基を表面に有したスカベンジャーがその目的に使用され始めている。基材としての多孔材料は樹脂またはシリカゲルが使用されるが、樹脂は細孔径制御が困難であること、また使用する溶剤により膨潤して細孔が閉塞することで除去効率が悪くなる場合や樹脂の一部が溶解して製品に混入する場合があります、耐熱性も低い。このためシリカゲルベースのスカベンジャーが有利に使用されている。重金属を除去するためにシリカゲル表面に種々の官能基が導入される。主として錯形成による親和性を目的としてチオール型 (-SH)、アミン (-NH<sub>2</sub>) およびジアミン型 [-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>] が用いられ、一部ではイオン交換型として4級アンモニウム型 (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・



100 μm

図12 ベースシリカゲルの顕微鏡写真

表1 ベースシリカの物性値

比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	粒子径 (μm)
310	0.84	75-200

Cl) およびスルホ基 (-SO<sub>3</sub>H) が使用される (図10)。使用方法としては重金属不純物を含む医薬品の溶液にバッチとして投入して一定時間攪拌後固液分離して行う方法とカラムに通液する方法との2種類がある (図11)。このため使用するシリカゲルはろ過を行いやすい粒子径でかつ微粉の存在しないものが望ましい。弊社では球状シリカゲルで平均粒子径100 μm、細孔径10 nmのシリカをこのベースとして使用している (図12)。

物性を表1に示した粒子径100 μm、細孔径10 nmの球状シリカゲルを各シランカップリング剤とトルエンスラリー中で還流してそれぞれ反応させ3種の官能基を有する試料(1) SHタイプ(2) Diamineタイプ(3) EDTAタイプを得た。各試料の元素分析値から官能基密度を求めた (表2)。

### 3.2 スカベンジャーシリカゲルのイオン交換容量測定

各試料0.25 gを0.01 M酢酸パラジウムクロロホルム溶液25 mlに加え5時間攪拌後ろ過、減圧乾固した後25 ml 1 M塩酸水溶液とした。ICP法でパラジウム濃度を測定し、Pd交換容量を求めた。また各試料0.25 gを0.01 M酢酸ニッケル四水和物水溶液

表2 官能基修飾量と交換容量

種類	C%	修飾量 (mmol/g)	Pd 交換容量 (mmol/g)	Ni 交換容量 (mmol/g)
SH type	2.81	0.714	0.816	0.143
Diamine type	6.19	1.01	0.948	0.313
EDTA type	7.39	0.473	0.497	0.356

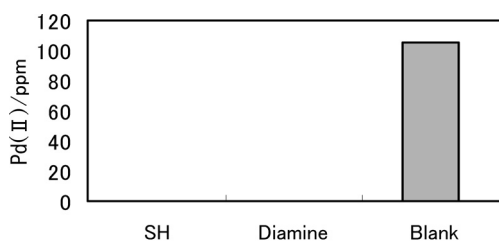


図13 Pd(II)残存量

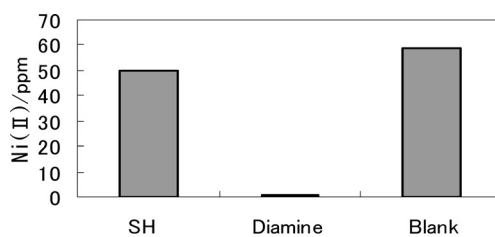


図15 Ni(II)残存量

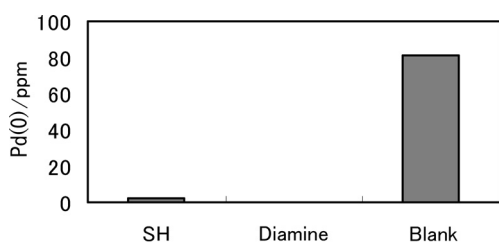


図14 Pd(0)残存量

表3 スカベンジャーシリカゲルの種類と適する吸着種

グレード	吸着種
SH Silica	Pd(II), Pt, Ru, Hg
SO <sub>3</sub> H Silica	amines
Diamine Silica	Ni(II), Pd, Zn, Cd, Ru
NH Silica	acid chloride, iso cyanate

25 ml に加え 5 時間攪拌後ろ過して ICP 法によりニッケル濃度を測定し、Ni 交換容量を求めた。表2に示すように Pd の交換容量は各試料の官能基量とほぼ 1:1 の関係にあったが Ni の交換容量は各官能基との親和性の違いによる差が見られた。

### 3.3 スカベンジャーシリカゲルの特性

パラジウムとニッケルの試料溶液に「スカベンジャーシリカ」SH Silica, Diamine Silica を添加し、吸着処理後の残存金属量（除去量）を求めた。

（条件）金属濃度 0.001 M

Pd: 酢酸 Pd/CHCl<sub>3</sub>

→Pd 液 (25 ml) + 0.25 g 試料 → 攪拌 1 hrs  
→ろ過 → ICP 測定 (ICP: プラズマ発光分析)

Ni: 酢酸 Ni/H<sub>2</sub>O

→Ni 液 (25 ml) + 0.25 g 試料 → 攪拌 1 hrs  
→ろ過 → ICP 測定

Pd 溶液中の Pd の残存量を図13および14に示した。また、Ni の残存量を図15に示した。Pd(II)については SH Silica, Diamine Silica いずれも良好な吸着を示した。Pd(0)についても Pd(II) よりも能力は低下するがいずれも良好な吸着を示した。Ni(II)については Diamine Silica のみ良好な吸着を示した。Ni(II)については Diamine Silica が推奨される。その他スカベンジャーシリカゲルの種類と適する金属イオンとを表3に示した。

### 3.4 溶媒の影響

「スカベンジャーシリカゲル」の除去限界への溶媒の影響確認としてクロロホルム、メタノール、酢酸エチル、トルエンを用いてそれぞれ約 200 ppm の酢酸 Pd 溶液を調製し、各基剤を 0.25 g ずつ加えた。攪拌後、各溶媒中の残存 Pd 量を ICP にて測定した。結果を表4に示した。クロロホルム、酢酸エチルは影響なく、メタノールでは Diamine Silica の

表4 パラジウム除去における溶剤の影響

評価	溶媒：クロロホルム	濃度 (ppm)	評価	溶媒：メタノール	濃度 (ppm)
—	無処理	207	—	無処理	200
◎	SH 0.25 g	N.D.	◎	SH 0.25 g	N.D.
◎	Diamine 0.25 g	N.D.	△	Diamine 0.25 g	1.92

評価	溶媒：酢酸エチル	濃度 (ppm)	評価	溶媒：メタノール	濃度 (ppm)
—	無処理	208	—	無処理	202
◎	SH 0.25 g	N.D.	◎	SH 0.25 g	0.07
◎	Diamine 0.25 g	N.D.	△	Diamine 0.25 g	N.D.

# N.D.は測定限界以下 (0.05 ppm 以下)

表5 Pd吸着速度

トルエン溶剤	Pd濃度 (ppm)
無処理	186
1min 後	0.12
5min 後	0.03
10min 後	N.D.
30min 後	N.D.
60min 後	N.D.

# N.D.は測定限界以下 (0.05 ppm 以下)

吸着能力低下, トルエンではSH Silicaの吸着能力低下が確認されたが大きな変動は認められなかった。

### 3.5 吸着速度

吸着除去速度測定に試料として200 ppmの酢酸Pd/トルエン溶液を100 ml調製し, 攪拌しながら溶液中に2 gのSH Silicaを添加した。添加時から1分, 5分, 10分, 30分, 60分後に溶液を採取してPd残存量をICPで測定した。Pdの時間における濃度変化を表5に示した。添加して1分後で溶液は1 ppm以下のPd濃度となり, わずかな時間でほとんどの吸着が達成された。

### 3.6 カラム破過試験

図16に示すようにカラムにSH Silica 0.7 gを充填し, 流速2.4 ml/minにて約350 ppmの酢酸Pd/クロロホルム溶液を通液させ, 破過試験を行った。通液開始から10 mlずつ分画し, ICPにてそれぞれのPd

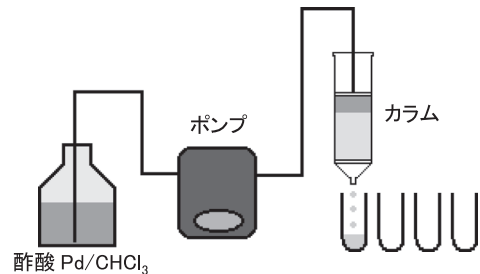


図16 カラム破過試験装置

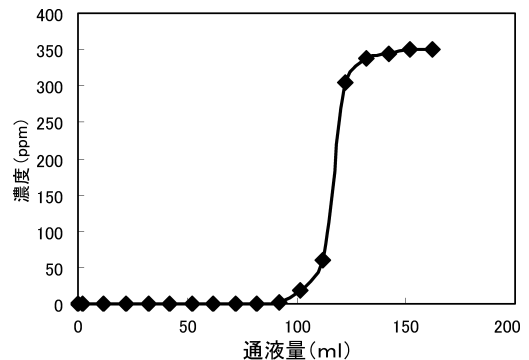


図17 カラム破過曲線

残存濃度を測定し図17に示した。

90 mlまできれいに除去できていることが示され, その後カラムは破過して原液濃度と同じ濃度を示した。

破過容量:  $90 \times 350 / 1000 =$

Pd 31.5 mg/カラム…Pd 45 mg/SH silica(g)

### 3.7 スカベンジャーシリカゲルの脱着

図18にDiamine silicaカートリッジを使用したPd

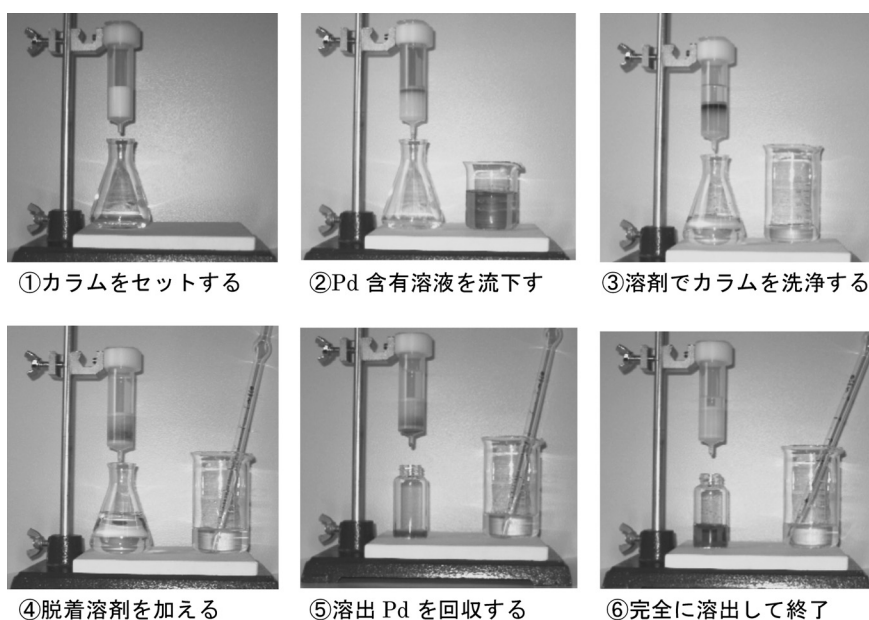


図18 2%チオ尿素/1 M HCl・メタノール溶液を使用したカラムの脱着方法

の吸着と脱着回収例を示した。Pd の95% 以上を回収することが可能であった。

脱着溶剤：2%チオ尿素/1 M HCl・メタノール溶液

SH Silicaについては同様な操作を行ったが吸着が強く本条件では溶出しなかった。

#### 4. スカベンジャーシリカゲルの合成触媒としての応用<sup>5)</sup>

スカベンジャーシリカゲルは合成反応後に生成物中から含有するPdの除去に使用されるが反応系において担体にPdを担持して不均一系で反応を行うことでPdの回収および系外の流出を抑える試みが行われている<sup>6,7)</sup>。スカベンジャーシリカゲルも表面に安定にPdを担持することができるので鈴木-宮浦カップリング反応の触媒としての可能性を確認する試験を行った。

##### 4.1 パラジウム・シリカゲル触媒の調製

SH基の導入：基材として細孔径7, 10および30 nmの球状シリカゲル（SMBシリカゲル粒子径30  $\mu\text{m}$ ）を使用し、シランカップリング剤と反応させ3種のSH Silica試料を得た。各試料の元素分析値からそれぞれの官能基量を求めた。

表6 各基材シリカゲルの物性値および修飾後の官能基（SH基）量

試料	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{mL}/\text{g}$ )	細孔径 (nm)	SH基量 ( $\text{mmol}/\text{g}$ )
SMB-70	495	0.82	7	0.97
SMB-100	288	0.81	10	0.72
SMB-300	94	0.85	29	0.18

パラジウムの担持：所定量の塩化パラジウムを精秤して、塩酸にて溶解後50 ml水溶液とした。調製したSH基導入シリカゲルを加え30分攪拌後ろ過、続いて蒸留水で洗浄を行いさらにメタノール、ジクロロメタンで洗浄後風乾してパラジウム担持シリカゲルを得た（図19参照）。

##### 4.2 鈴木-宮浦カップリング反応試験

Phenylboronic acid (1.5 mmol), 4-Bromoanisole (1 mmol) を50 mlフラスコに精秤し*o*-キシレン10 mlを加え加温溶解させた。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 mmol) および所定量の触媒を加えた後、油浴120℃で窒素パージしながら攪拌した。1, 2, 4, 8, 24時間後に順次一部採取して反応率をHPLCにて測定した。内部標準試料としてアントラセンを使用した（図20参照）。

表7に各条件と24時間後の反応率を示した。また

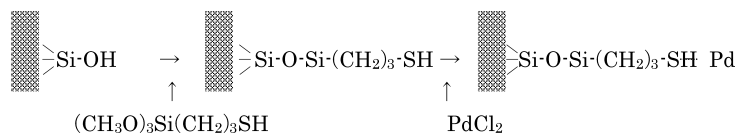


図19 シリカの表面の改質とPd担持

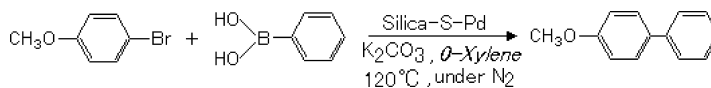


図20 鈴木-宮浦カップリング反応

表7 反応試験条件と24時間後の反応率

	Base シリカ	モード	Pd 担持量	添加量	溶媒	反応率 (%)
A	SMB-70	SH	0.3 mmol/g	0.5 g	<i>o</i> -Xylene	25
B	SMB-70	SH	0.1 mmol/g	0.5 g	<i>o</i> -Xylene	0
C	SMB-100	SH	0.3 mmol/g	0.5 g	<i>o</i> -Xylene	55
D	SMB-100	SH	0.1 mmol/g	0.5 g	<i>o</i> -Xylene	0
E	SMB-300	SH	0.3 mmol/g	0.5 g	<i>o</i> -Xylene	82
F	SMB-300	SH	0.1 mmol/g	0.2 g	<i>o</i> -Xylene	92
G	SMB-300	SH recycle1	0.1 mmol/g	0.17 g	<i>o</i> -Xylene	100
H	SMB-300	SH recycle2	0.1 mmol/g	0.15 g	<i>o</i> -Xylene	100

\*G, Hは反応Fの触媒を繰り返し使用

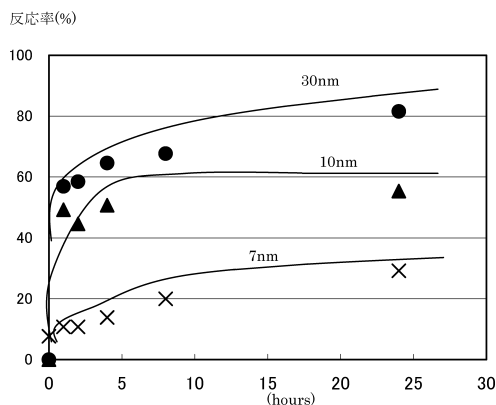


図21 Pd0.3 mmol/g添加時の反応率

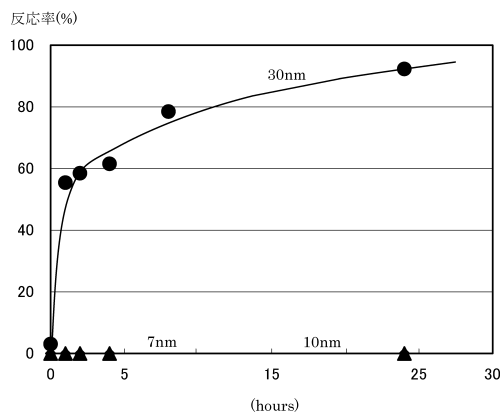


図22 Pd0.1 mmol/g添加時の反応率

図21及び22に各パラジウム添加量別に細孔径と反応率を時間ごとに示した。反応率はパラジウム量よりもベースとなるシリカの細孔径に依存した。細孔径30 nmのシリカゲルが良好な活性を示し、反応生成における立体効果が考えられる。またリサイクル試験F～Hに示されるように触媒の繰り返し使用でも高収率での反応が可能であった。

結果からパラジウムを使用した鈴木-宮浦反応には細孔径30 nmのSH型シリカゲルが推奨された。

#### 5. スカベンジャーシリカゲルのセシウム吸着剤としての応用<sup>8)</sup>

本年震災による原子力発電所の事故から放射性セシウムの除去方法に関心が向けられている。特に海

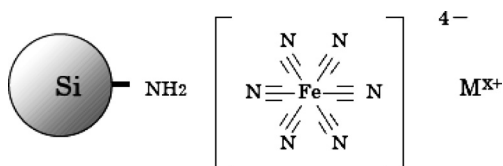


図23 フェロシアン金属担持シリカゲル

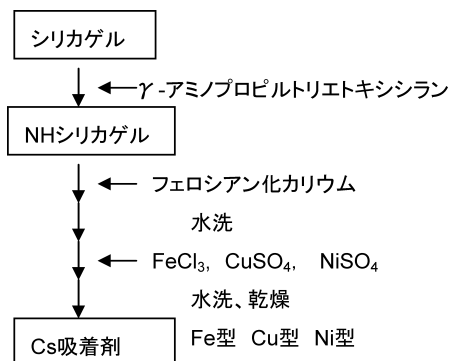


図24 フェロシアン金属担持シリカゲルの製造フロー

水中の様な多くのイオンが共存する状態でセシウムを選択吸着させる材料が望まれている。筆者らもスカベンジャーシリカゲルを使用したセシウム吸着剤の試作を検討した。先行文献としてフェロシアン金属錯体やリンモリブデン酸塩を物理的に担持した無機担体材料を使用したセシウム吸着剤の調製方法が特許に開示されている<sup>9,10)</sup>。筆者らはフェロシアンイオンの担体上への高分散かつ液相中への溶出防止のため、シリカゲル表面に各種イオンにて不溶化させたシリカゲル吸着剤を試作し、各試料についてセシウムを含有する人口海水中からの吸着能を測定してセシウム吸着剤としての応用を試みた。

### 5.1 フェロシアン金属担持シリカゲル (図23) の作成

球状シリカゲル (比表面積 526 m<sup>2</sup>/g, 細孔容積 0.86 mL/g, 細孔径 7 nm, 粒子径 0.15-0.50 mm) をトルエンスラリーとしアミノプロピルトリエトキシシランを加え窒素雰囲気下加熱還流した。メタノールで洗浄, 80℃減圧乾燥, 水スラリー中でフェロシアン化カリウムを加え常温で攪拌した。吸引ろ過により固液分離し, 蒸留水で洗浄を行い80℃減圧乾燥させた。フェロシアン担持シリカゲルを水スラリーとし, それぞれ塩化第2鉄, 硫酸銅および硫酸ニッ

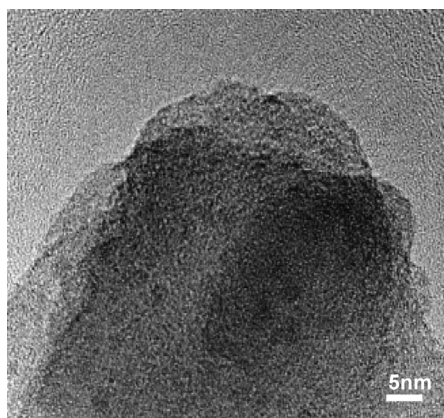


図25 フェロシアン化ニッケル担持シリカゲルのTEM写真

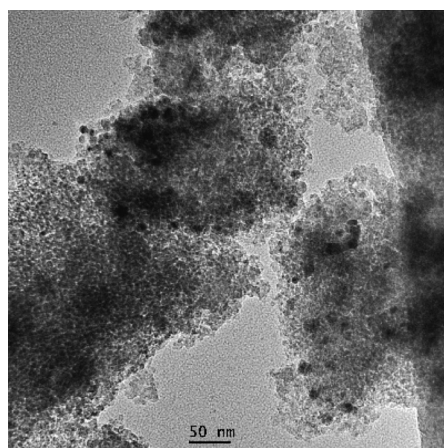


図26 フェロシアン化鉄担持シリカゲルのTEM写真

ケルを加えて常温で攪拌した後吸引ろ過により固液分離し, 蒸留水で洗浄を行い80℃減圧乾燥させてフェロシアン金属塩担持シリカゲルを得た (図24フロー図参照)。フェロシアン化ニッケル担持NHシリカゲルのTEM写真を図25に示した。シリカゲル細孔表面に2-3 nmの金属が単分散されているのが示された。一方従来法に基いて作成したフェロシアン化鉄(III)のTEM写真を図26に示した。10 nm程度の凝集した金属粒子が観察された。

### 5.2 セシウム吸着試験

セシウムを約3 mg/L含む人口海水溶液 100 mL中に, 得られたフェロシアン金属担持させた試料1 gを加え常温16時間攪拌し, 固液分離したのち蛍光

表8 各フェロシアン金属担持シリカゲルのCs除去能

フェロシアン	残留Cs濃度 (mg/L)	Cs除去率 (%)	溶出Fe濃度 (mg/L)
K・[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	2.73	0	10.7
Fe・[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	2.36	13	0.8
Cu・[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.43	84	0.2
Ni・[Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0	100	0.2

(原液Cs濃度2.73 mL/g)

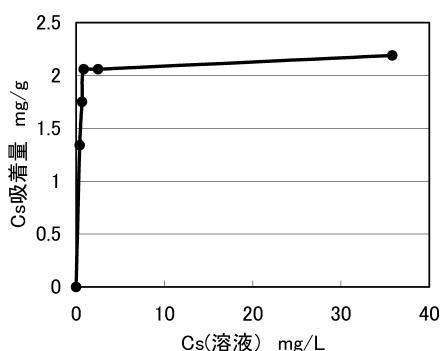


図27 フェロシアン化鉄担持シリカゲルの人工海水中におけるCs吸着等温線 (25℃)

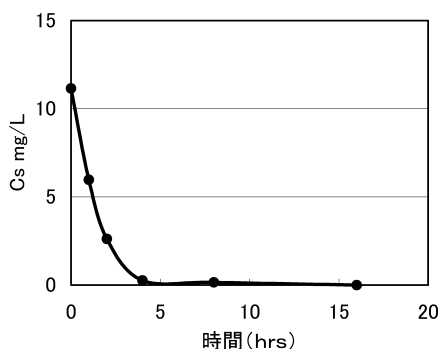


図28 フェロシアン化鉄担持シリカゲルの人工海水中におけるCs吸着速度 (25℃)

光度法にて残留セシウム濃度を測定し各吸着剤のセシウム吸着能を評価した。表8にシリカゲルに担持した① フェロシアン化カリウム② フェロシアン化鉄(III)③ フェロシアン化銅④ フェロシアン化ニッケルについての海水中のセシウム吸着を示した。カリウム体では全く吸着が生じないが重金属塩にすることでセシウムを吸着し、吸着能はNi>Cu>Feの順であった。またフェロシアン化合物の溶出も銅、ニッケルでは少ないことが鉄イオンの分析から示さ

れた。試験からフェロシアン化ニッケルをシリカ表面に担持した吸着剤がセシウムの選択吸着剤として優れていることが示唆された。(図27, 28参照)

## 6. おわりに

近年、化学物質の安全性については今まで以上に厳しい規制が行われ、原材料から製品に至るまで含有する不純物についてもその有害性の検証など種々の安全性データが必要とされるようになっている。特に食品、医薬品のように直接人体に摂取される物質については更なる厳しい規制がある。このため医薬品中の重金属の定量や、その除去方法に多くの努力が払われている。スカベンジャーシリカゲルはその要望にこたえるものとして業界に受け入れられている。シリカゲルは有機分子の大きさに相当する細孔径を有しており、また目的に応じて容易に制御できることがその応用面を広くしている。また表面を改質するためのシランカップリング剤はさまざまな官能基を有したものが市販されており、またアミノ基、エポキシ基やクロロ基などは再反応により更なる表面改質ができるためその目的に応じてこれからも多くの用途が期待できる。

## 謝 辞

本研究については試料の<sup>29</sup>Si MAS NMR 測定およびTEM観察について、信州大学理学部尾関研究室において測定していただきその解析に大いに役立ちました。ここにお礼を申し上げます。

## 文 献

- 1) Sigma-Aldrich カタログ“Scavenger Resins”.
- 2) R. K. Iler “The chemistry of silica” Wiley Interscience Publications” (1977).

- 3) 日本プロセス化学会2005サマーシンポジウム, P.56-57.
  - 4) "Note for guidance on specification limits for residues on metal catalysts" EMEA (2002).
  - 5) 日本プロセス化学会2006サマーシンポジウム, P.132.
  - 6) Shimizu et al., *J. Catalysis*, **228**, 141-151 (2004).
  - 7) Crudden et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10045-10050 (2005).
  - 8) 第27回日本イオン交換研究発表会講演要旨集, P.107.
  - 9) 特許第3749941号セシウム分離材の製造方法.
  - 10) 特許第3020158号セシウム分離・回収剤及びその製造方法.
- 

## Preparation and Application of Scavenger Silica Gel

Kazunori Nobuhara

Fuji Silysia Chemical Ltd.

Recently "Scavenger silica gels" have been applied in industrial fields especially for pharmaceutical and electric devices to remove heavy metals which remaining in the organic products used as catalyst metals. It is important for the safety of human health to remove trace metals in pharmaceutical products. "Scavenger silica gels", that have appropriate organic groups introduced on the surface of silica gel, are applied for this purpose. We introduce the synthesis and application of the scavenger silica gels in this review. Catalytic synthesis of the scavenger silica gels and an application to removal of cesium ion are also reviewed.

Key words: scavenger, heavy metals, silica gel, Suzuki-Miyaura coupling reaction, cesium

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

メソポーラス膜を用いた高性能・  
長寿命酵素センサーの開発

伊藤徹二\*・下村 威\*\*

\*(独)産業技術総合研究所 コンパクト化学システム研究センター

\*\*(株)船井電機新応用技術研究所

環境中や生体試料中のような多成分試料の中から、特定成分の存在量を高精度に定量する方法として、酵素の優れた反応性・選択性を利用する酵素センサーが知られている。これらは、一般に、電極と酵素固定層から構成され、試料中の被測定物質と酵素の反応により生じる物質変化を電極により電気信号の変化量として電気化学的に検出する。しかしながら、酵素は、タンパク質であるので、外部環境の変化に伴って立体構造が変化して活性が低下してしまう。そのため、酵素センサーは、無機触媒を用いているセンサーに比べて安定性に欠け、センサー寿命が短く、実用化を進める上での大きな障害となっており、その改善が望まれていた。私たちは酵素サイズと合致するように制御した細孔径を有するメソポーラスシリカ膜を用い、その細孔内へ酵素を固定化することにより、良好なセンサー安定性をもった高感度で高速応答性に優れたセンサーを開発した。

キーワード：酵素センサー、メソポーラスシリカ膜、ホルムアルデヒド、農業

## 1. はじめに

生体内で様々な役割をする酵素は、エネルギー消費が少なく副生成物（廃棄物）も少ない、環境と調和した低環境負荷型の産業システムを実現する技術として注目されている。

その酵素のもつ極めて高い選択性や低濃度での反応性を利用し、環境中や生体試料中から得られた多成分の試料から特定成分を高精度に定量する方法として、酵素を利用したセンサーの研究が進められている。これらは電極と酵素固定層から構成され、試料中の被測定物質と酵素の反応により生じる物質の変化を、電位や電流の変化量として電気化学的に検出するものである。医療分野における酵素センサーの代表例はグルコース酸化酵素およびグルコース脱水素酵素を用いた血液自己管理用のグルコースセン

サーである<sup>1,2)</sup>。このセンサーは市場において広く浸透しており、市場に受け入れられた理由として、簡便性と定量性を兼ね備えた点であると考えられる。ポスト・グルコースセンサーとしては、その場測定（POCT; Point of Care Testing）の研究・開発が進んでいる。POCT開発においては、マイクロ流路をベースしたセンサーヘッド（分離・反応・測定）をマイクロチップ化する開発が進められている<sup>3)</sup>。しかし、ヘッドを小型化するだけではPOCT用としては十分ではなく、測定システム、送液システムも小型にする必要性があり、実用化にはマイクロ化が重要なカギとなる。また GFP（Green Fluorescent Protein）などの蛍光タンパク質を用いたプローブ研究においては、遺伝子工学により、特定のタンパク質に結合したものを細胞内で生産することができ、FRET（Fluorescence Resonance Energy Transfer）<sup>4,5)</sup> や BRET（Bioluminescence Resonance Energy Transfer）<sup>6,7)</sup> を利用し、細胞や組織などの化学物質の濃度を簡便に選択的に測定することが可能である。しかし、このようなプローブを用いる系は、非接触、リアルタイムの測定が可能であるが、定量性としては必ずしも十分ではなく、

受理日：2012年3月27日

〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1

産業技術総合研究所 コンパクト化学プロセス研究センター

E-mail: t-itoh@ni.aist.go.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

生体に導入する場合の影響についても考慮する必要がある。このように、医療分野においては、センサーの重要性は感度および定量性であり、センサーの寿命や安定性に関しては必ずしも重要とはされていない。しかし、様々な分野で酵素センサーを使用する場合にはコスト面を考えるとやはり寿命や安定性が重要な要素になってくる。その理由として酵素は外部環境の変化で活性や選択性が低下することが多く、非酵素型のセンサーに比べ安定性に欠けて寿命が短くなりやすく、医療分野以外では実用化の上で大きな障害となっているからである。このため酵素の性能を損なわずに高い安定性を実現できる酵素の固定化方法の開発が望まれている。

私たちは、以前からシリカを材料とした直径2-10 nm程度の均一で規則的なメソ細孔を有する多孔体の構造精密制御技術に注目し<sup>8-10)</sup>、その開発に取り組んできた。また、メソポーラスシリカの細孔サイズはタンパク質やDNAなどの巨大生体分子と同等の大きさであり、均一で規則的であるという特徴をもつため、酵素を細孔内へ固定化して安定化する研究をすすめ、有機溶媒中での酵素の反応性や熱安定性の大幅な向上などを実証してきた<sup>11-15)</sup>。一方、従来より環境中の有害物質検出用センサーの研究開発を行ってきた(株)船井電機新応用技術研究所は、このメソポーラスシリカ多孔体による酵素安定化技術に着目し、小型・高性能なセンサーデバイスの実現を目指し、高感度で高速測定可能な、高い安定性を有する酵素センサーおよびセンシング技術に関する共同研究を開始するに至った。その中で特に、シックハウス症候群を引き起こす原因物質として生体への影響が危惧されているホルムアルデヒド、および、中国などにおける加工食品・野菜などで近年問題が多発している残留農薬に注目し、ホルムアルデヒドおよび農薬検出用の酵素センサー計測システムについての研究開発を行ったので、その成果を紹介する。これらの技術は、我々の生活や健康を脅かす環境中の極微量物質を素早く高感度で検出する、「生活環境センシング技術」開発の一環としても重要な意味をもつ。

## 2. ホルムアルデヒドセンサーの開発

### 2.1 酵素センサー計測システムの開発

#### 2.1.1 酵素複合膜の作製<sup>16, 17)</sup>

ホルムアルデヒドを選択的に検出するセンサーを構築するため、酵素としてホルムアルデヒド脱水素酵素を用いた。酵素センサーの高い安定性を実現させるため、酵素の分子サイズ(8 nm程度)に合致した細孔径を有するメソポーラスシリカ膜を構成し、その膜に酵素を固定した酵素複合膜の作製を検討した。

酵素固定化用の膜には、①細孔が規則正しく配列していること、②細孔径を精密に制御できること、③基質および反応生成物が効率良く移動できるよう、メソ細孔が基板と垂直に配向していること、が求められる。しかし、現在合成されているメソポーラスシリカ膜の多くは①および②は満たすものの、メソ細孔が基板と平行に配向しているために薄膜内の細孔に対する物質の拡散性が悪く、③を満足しない。この問題を解決するため、筆者らは東北大学と共同で、多孔性の陽極酸化アルミナ膜のもつ円柱状の細孔内にアルミナ膜表面に対して垂直配向(アルミナ膜の細孔に対して平行)したメソ細孔を有するメソポーラスシリカ膜の合成に成功した。さらにメソ細孔内にホルムアルデヒド脱水素酵素を導入することで酵素複合膜を構築した(図1)。

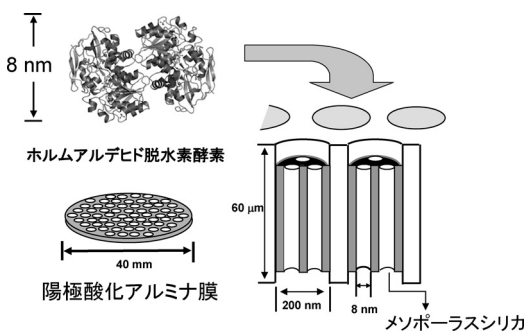


図1 酵素複合膜の作製

#### 2.1.2 水溶液中での酵素センサーの性能<sup>18, 19)</sup>

続いて2.1で作製した酵素複合膜に電極と電子伝達物質を組み合わせ、新しい酵素センサー計測システムを開発した。すなわち酵素膜を作用電極上に固定化し、適切な電子伝達物質によって固定化酵素と電極間の電子授受を媒介させる仕組みにより、ホル

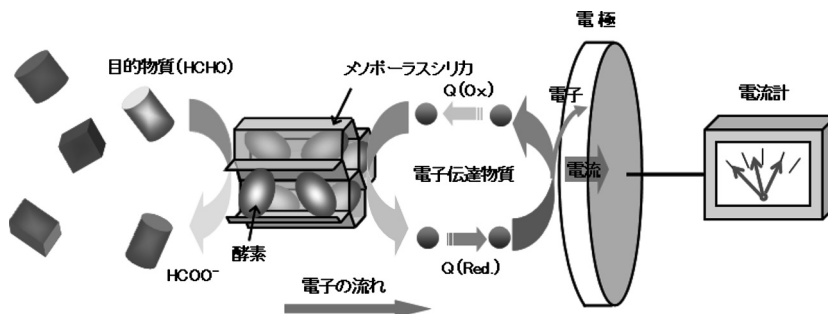


図2 ホルムアルデヒド酵素センサーによる計測システム

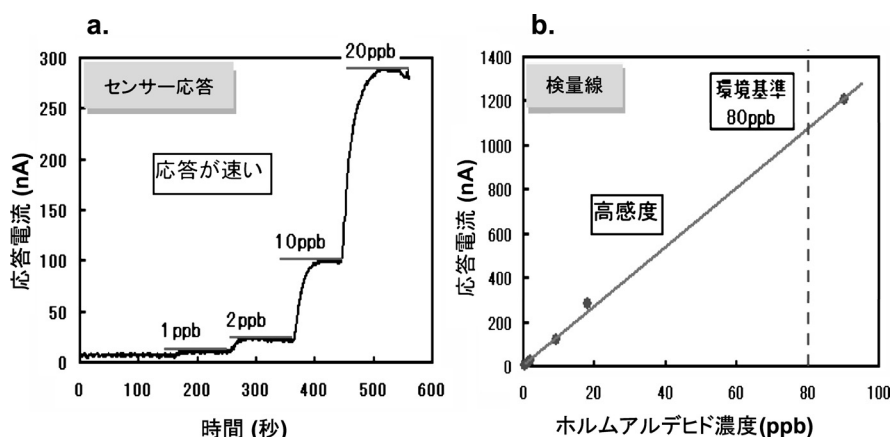


図3 水中ホルムアルデヒドに対するセンサーの応答性 (a) と検量線 (b)

ムアルデヒドに対し高い感度・選択的検出能力と応答速度を示すシステムを得ることができた (図2)。

この酵素センサーによる水中のホルムアルデヒド (25℃) 検出の評価結果を図3に示す。時間に対するセンサー応答 (図3a) から、応答速度が1分以内 (90%応答) と高速であり、また検量線 (図3b) からわかるように、環境基準である 80 ppb を遥かに下回る濃度領域 (サブ ppb 領域 ( $10^{-11}$ )) でもホルムアルデヒド濃度に比例した出力が得られ、ホルムアルデヒドを超高感度で検出できている。この結果は、メソポーラス膜に固定化することで酵素の有する能力が最大限に引き出されたことによると考えられる。

### 2.1.3 酵素センサーの安定性

酵素センサーの安定性評価のため、繰り返し測定および保存期間に対するセンサー応答変化について測定した (図4)。繰り返し安定性では、本セン

サーで同様の測定を 20 回以上繰り返し行っても安定な出力を維持することが確認された。一方、アガロースゲルに包括固定化した酵素 (ゲルの網目の中に酵素を絡ませて閉じ込めたもの) を使用した場合は、10 回の繰り返しで応答がなくなった (図4a)。また溶液中での保存安定性に関しては、未固定の遊離酵素の場合は 30 日程度で応答が消失するのに対し、本酵素複合膜を使用した場合は 100 日以上も安定した出力が維持され、飛躍的な安定性の向上が確認できた。また、センサーの選択性も非常に高く、ホルムアルデヒドだけを選択的に検出することもわかった。

以上より、本酵素センサーが、水中に存在するホルムアルデヒドに対して高い選択的検出能力をもち、高速・高感度で長寿命な性能を有することが示された。

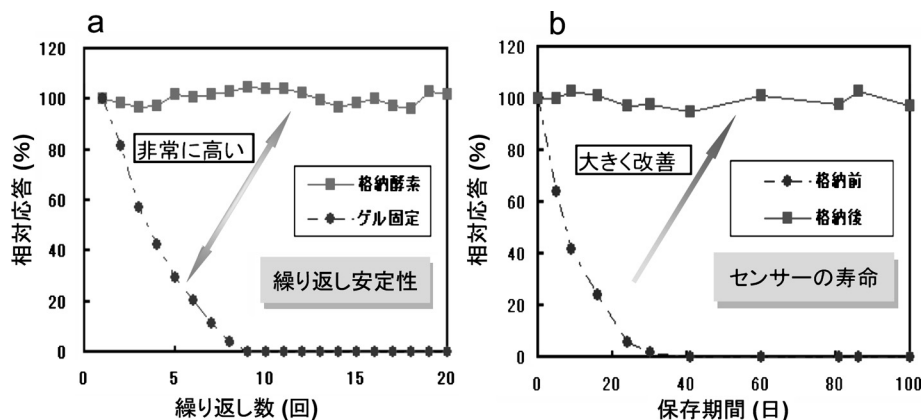


図4 水中ホルムアルデヒドに対するセンサー応答の繰り返し安定性 (a) と保存安定性 (b)

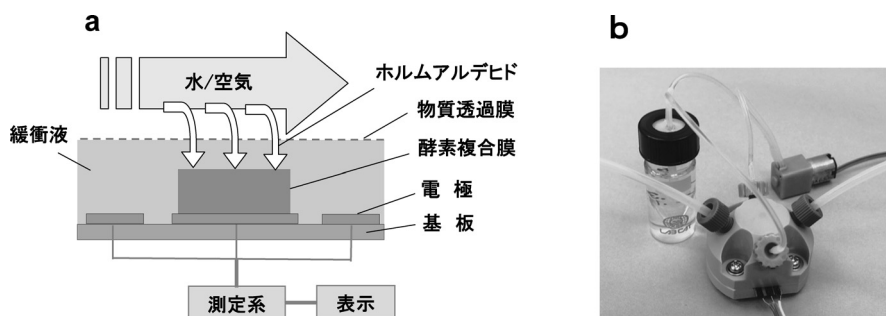


図5 プロトタイプガスセンサーの構造 (a) と外観 (b)

これらの性能は、

- 1) メソポーラスシリカ多孔体の細孔径を酵素サイズと合致するように制御し、酵素を細孔内部へ固定化することにより、酵素同士の凝集を抑えるとともに立体構造の安定性を高め、酵素活性の低下を防ぐ。
- 2) 適切な電子伝達物質（キノン）を用いて酵素と電極間の電子の授受を行うことにより、感度と応答速度を向上させる。

の2つのコンセプトにより実現したと考えられる。

### 2.3 ホルムアルデヒドガスセンサーへの応用

次に、この酵素センサーにより大気中ホルムアルデヒドを検出する実験を行い、ガスセンサーとしての性能を評価した。酵素センサーの構造および測定システムを図5aに、開発したプロトタイプのガスセンサーの外観を図5bに示す。本酵素センサーは、

電極上に酵素固定化膜を形成し、そこに緩衝液を物質透過膜で閉じ込めた構造となっており、大気中のホルムアルデヒドは物質透過膜を介して溶液中に溶け込み、電極で直接検出される。

センサーには、緩衝液の液溜とポンプ、試料の入出力口などが設けてあり、大きさは約4 cm×4 cm×3 cm程度である。またセンサー評価のためのホルムアルデヒドガスは、独自に開発した極低濃度ガス発生装置により生成し、センサー部へ供給した。ガス発生方法の流れは、以下の通りである。ホルムアルデヒド標準ガスを高純度空気と混合・希釈することで極低濃度ガスを発生させる。そして、DNPH捕集管により試料ガスをサンプリングして抽出後、HPLC分析によりこのガス濃度を算出・保証する（DNPH-HPLC法）。目的とする濃度に合わせて混合比を変化させ、所定のガス濃度が得られるまでその操作を繰り返す。ただし、試料ガスのサンプリングと濃度決定には熟練および長い測定時間を

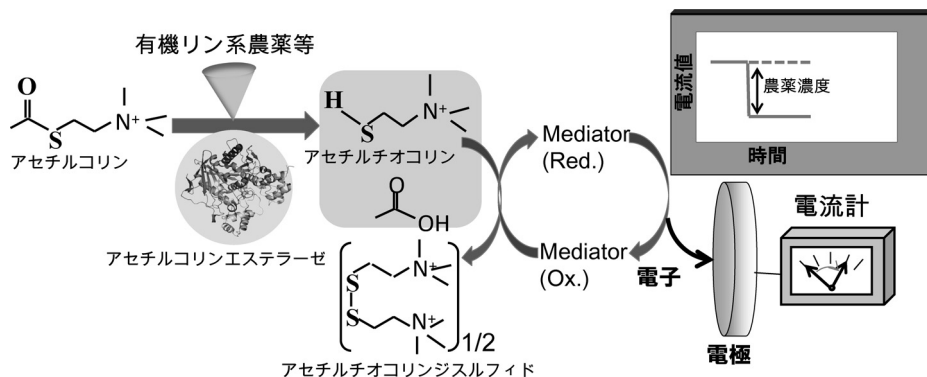


図6 コリンエステラーゼを用いた農薬センサーによる計測システム

要することに注意する。

このガス発生装置を用いて低濃度のホルムアルデヒドガスを生成し、開発したプロトタイプを用いてガス中のホルムアルデヒドガスの検出を行った。濃度10 ppbのホルムアルデヒドガスを導入した場合、ガス導入直後に十分な応答を示した。実際に、サブppbレベルのホルムアルデヒドガスを2分以内で検出することに成功した。現在は、さらに感度を向上させる技術的な目途もついており、犬の鼻に匹敵する高感度が期待できる。

これらの性能は、2.3に示したコンセプトの1)、2)に加え、

- 3) 電極を含むセンサー構造を最適化し、ガスに対する感度・応答速度、測定の実現性を大幅に向上させた。
- 4) 緩衝液を循環する方式により、出力信号を測定後に素早く基準値に戻し、繰り返し測定を迅速化することに成功した。

ことにより達成されたものである。なお、本酵素センサーは、電極材料および電子伝達体の改良などにより、低い印加電圧（+30 mV）で動作している。

### 3. 農薬センサーの開発

#### 3.1 高性能計測技術の開発

##### 3.1.1. 酵素複合膜の作製<sup>20)</sup>

ホルムアルデヒドセンサーの開発を基に農薬センサーの開発を行った。本開発では、有機リン系およびカーバメート系農薬を検出するため、酵素（アセチルコリンエステラーゼ）の活性阻害反応を利用し

た。すなわち、図6に示す一連の酵素反応において、試料中に有機リン系およびカーバメート系の農薬が存在すると、コリンエステラーゼの酵素活性が低下し、電極上で計測される電流値が低下する。この電流値低下から、試料中の農薬濃度を決定する。

農薬の検出の場合、ホルムアルデヒドとは違い、検出対象物が大きいいため、酵素固定化担体が検出対象物質の拡散を阻害することによる反応効率の低下などが起こり、センサーの感度・応答速度・精度などが著しく劣化してしまうことが予想される。我々は、酵素本来の優れた特性を十分に引き出すため、酵素を“はめ込む”サイトと検出対象物を通るサイトを分離した無数の規則的な微細孔を有し、物質拡散制限がない高次ナノ構造をもつ薄膜状の構造体の合成を行った。具体的な方法としては、シリカと界面活性剤を混合した前駆溶液を、所定の細孔径をもつ陽極酸化ポーラスアルミナ膜の微細孔に流し込み、乾燥・焼成することで高次ナノ構造体を作製した。この際、界面活性剤のアルキル鎖長、拡張剤の添加、前駆溶液調整条件等の制御により、界面活性剤にF127（{(EO)<sub>100</sub>(PO)<sub>65</sub>(EO)<sub>100</sub>））、前駆体の攪拌時間15時間、温度60度で目的とする構造の高次ナノ構造体を作製した（図7a）。得られた構造は走査電子顕微鏡（SEM）・透過電子顕微鏡（TEM）観察、窒素吸着測定およびX線回折により、微細管の径、微細孔径、均一性、規則性を評価した。

電子顕微鏡による測定は、高次構造体のアルミナ部分を10%リン酸水溶液によりエッチングし、円柱状メソポーラスシリカを捕集した後に行った。図7b-i)に示すように陽極酸化アルミナ細孔壁面に

チューブ状の高次ナノ構造体が形成していることが確認できる。また、アルミナ部分をリン酸でエッチングすることにより、アルミナ細孔内に形成された直径約200 nm、内径約100 nmのシリカチューブが観察された(図7b-ii))、その表面のSEMおよびSTEM観察により、規則的な13~14 nm程度の細孔が基板から内側に向けて開いていることを確認した(図7b-iii), b-iv))。また、シリカチューブ内のSEM観察でも規則的な細孔が観察できた(図7b-iv)。さらに窒素吸着からも約14 nmの規則的な細孔(BJH法)をもつ構造であることが確認され、STEM像での細孔径の値と一致した。この微細孔内に酵素を固定化すれば、酵素の凝集を抑えて高密度集積するとともに構造安定性を高めて失活を防ぎ、酵素の触媒能力と安定性を飛躍的に向上させることができると考えられる。

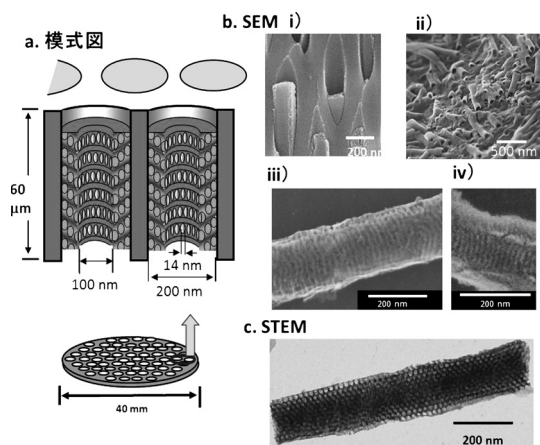


図7 開発した高次ナノ構造体の模式図とSEM, STEM像

### 3.1.2 酵素固定化プロセスの確立<sup>21)</sup>

高次ナノ構造体の微細孔内にアセチルコリンエステラーゼ (AChE) を固定化し、高密度で効率的な固定化技術の開発を実施した(図8a)。実験方法は高次構造体膜(100 mg)を5 mlの酵素溶液(0~3 mg/l)に入れ、15時間、4度で攪拌した。吸着量の測定は吸着前後の上澄みの酵素濃度変化から計出した。タンパク質の濃度はBCA法を用いて決定した。その結果、酵素の吸着量はタンパク濃度に応じて担体への吸着量が増加し、吸着量は0.38wt%程度で飽和することを確認した。また、吸着酵素は担体から流出しないこと、酵素が安定に固定化されていることを確認した。

次に、固定化した酵素の反応性のバラツキについて別々に調整した酵素複合膜を用い、その活性に伴う電極反応性を評価した。図8aの模式図のように電極に酵素膜を固定し、電流応答を測定した。なお、作用極はグラッシカーボン電極(GC)、電子伝達物質としてテトラシアノキノジメタン、基質はアセチルチオコリンを用いた。測定結果を図8bに示す。縦軸は相対電流値、横軸は各々同じ方法で作製した酵素複合膜を示している。個別に作製した酵素複合膜を使用した場合でも、電極の応答性のバラツキは±5%以下であることが確認できた。

図9に遊離酵素および固定化酵素の場合の応答の比較例を示す。遊離酵素の場合、基質であるアセチルチオコリンを一定量反応溶液内に導入すると、時間とともに電流値が上昇し、ピークを示した後に急速に低下し、電流値の安定は見られなかった。このときのピーク電流値は、ほぼアセチルチオコリン濃度に比例する。一方、高次ナノ構造体に固定化した

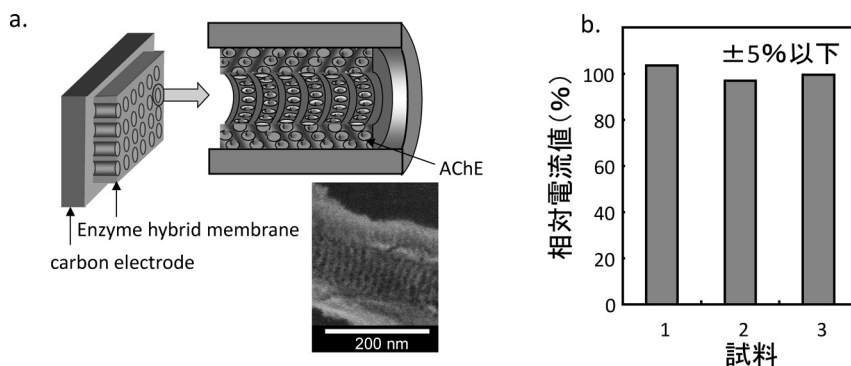


図8 酵素固定化高次ナノ構造体を電極に固定した模式図(a)と応答電流(b)

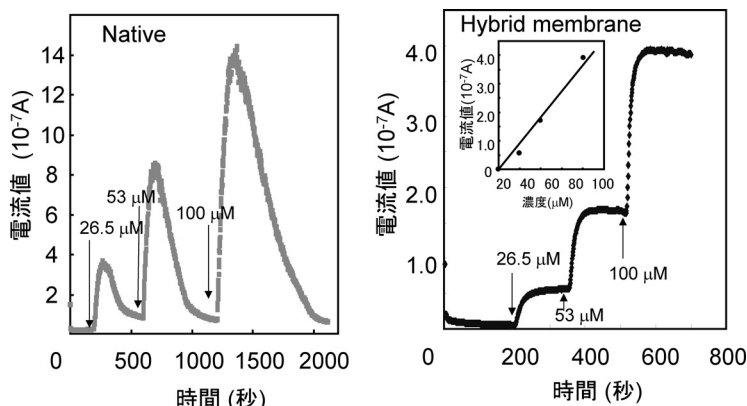


図9 酵素固定化高次ナノ構造体の基質濃度変化による応答電流

酵素の場合、遊離酵素に比べ最大電流値は約1/3に低下しているが、基質添加後の電流値は一定である(図9b)。また、この定常電流値は、アセチルチオコリン濃度に比例している。開発する農薬センサーでは、図6に示すように、一定のアセチルチオコリンの存在下で農薬成分により電流が低下する状況の検出を想定しているため、酵素固定化高次ナノ構造体を酵素電極に使用することにより、遊離酵素を使用する場合と比較してより安定な測定が可能になると考えられる。

### 3.1.3 酵素センサーの安定性

図10に酵素固定化高次ナノ構造体の繰り返し安定性(a)と保存安定性(b)について示す。図10aでは縦軸が相対値、横軸に繰り返し回数を示している。酵素固定化高次ナノ構造体は、10回繰り返し使用しても相対値の低下が見られなかった。これはタンパク質が安定に固定化され、繰り返しによって酵素活性が低下しないことを示している。図10bは保存安定性の実験結果を示す。縦軸は相対値、横軸

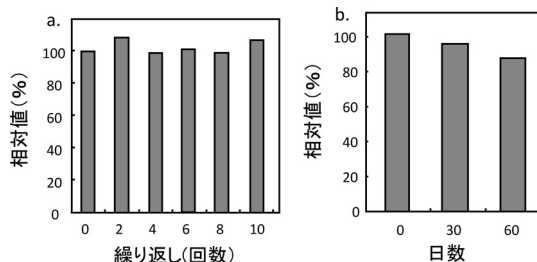


図10 酵素固定化高次ナノ構造体の繰り返しおよび保存安定性

は日数を示している。酵素固高次化ナノ構造体は60日たっても80%以上の活性を維持していることがわかる。以上の結果から開発した酵素固定化高次ナノ構造体を用いた電極は、遊離酵素と比較して安定な測定が可能であることが確認され、繰り返し安定性、および、保存安定性が高いことが示された。

### 3.2 プロトタイプ農薬センサーの開発<sup>22)</sup>

酵素固定化高次ナノ構造体をスクリーン印刷により作製した電極上に固定化し、さらに、農薬検出・結果表示のためのセンサヘッドおよび周辺回路技術も設計・製作し、残留農薬センサーのプロトタイプを開発した。なお、今回開発した試作品の検出部への試料の導入には簡便で安価なディスペンス方式を採用し、電極を含む検出部の大きさは10 cm×10

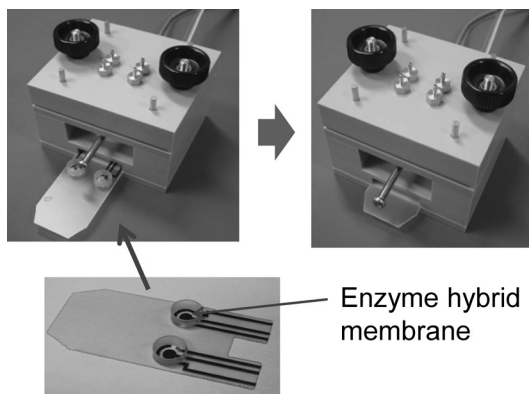


図11 開発したプロトタイプセンサーおよびセンサーヘッドの外観

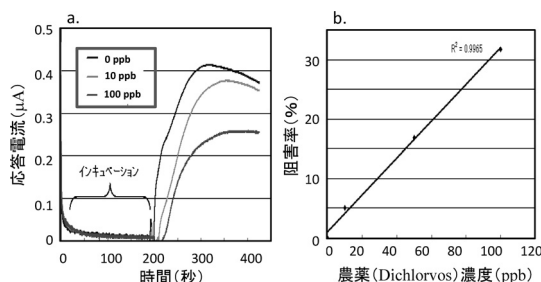


図12 ジクロロボスの検出例 (a) および検量線 (b)

cm×10 cm以内を実現した (図11)。

開発したプロトタイプを用いて、数種類の有機リン系およびカーバメート系農薬に対する農薬検出実験を行った。図12にジクロロボス (Dichlorvo, 有機りん系農薬) 検出に対する応答電流測定例 (a), および、検量線 (b) を示す。

図12aより、基質であるアセチルチオコリンを添加すると急激に電流値が上昇し、ほぼ一定の電流値に到達することがわかる。また、添加するメタミドホス濃度の増加に伴い、電流値の低下が観測される。これは、固定高次ナノ構造体に固定化された酵素がメタミドホスによって阻害され、応答電流値低下を引き起こしたためと考えられる。阻害率  $I$  (%) は、応答後の電流値  $i$  を用いて、

$$I(\%) = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100$$

で表される。ただし、 $i_0$  はジクロロボス無添加時の応答電流である。この式を用いて実際に検量線の算出を行い (図12b)、複数の有機リン系およびカーバメート系農薬に対して、農薬濃度10 ppbが5分程度で検出できることが確認できた。

### 3.3 各種センシングへの応用

上述のように、本酵素センサーは、酵素の選択とメソポーラスシリカ多孔体の最適化により、他の様々な種類の物質の検出にも応用することが可能である。実際に、飲酒量のチェックとなるアルコール、口臭指標となるアンモニアなどのガスセンシングへと応用し、これらの極低濃度ガスの検出にも成功している。さらに、我々の生活や健康を脅かす環境中の極微量濃度の有害物質の高速・高感度検出についても現在取り組んでいるところである。

### 4. おわりに

メソポーラスシリカ膜のメソ細孔に酵素を固定化することにより、高性能・長寿命な酵素センサーの開発に成功した。これは従来の酵素センサーの課題であった不安定性を克服し、小型で高性能なセンサーの実用化へ大きく前進したものといえ、高感度・高選択性が求められる検出方法として本センサーおよびセンシング技術が有望であると考えられる。今後、大掛かりな装置を必要としない小型で高性能なセンシングデバイスの実現、また、それによる安全・安心・快適な暮らし、社会の実現に向けて大きく貢献することが期待できる。またセンシングデバイスのみならず、本酵素安定化技術を用い、より耐環境性を向上させた超高速・高選択性を有する環境に優しい触媒と、それによる機能性化学品の製造プロセスの実現も目指していきたいと考えている。

### 謝 辞

酵素複合膜作製において研究協力していただいた茨城大学理学部、山口央准教授、東北大学大学院理学研究科、寺前紀夫教授に感謝いたします。本研究の一部は独立行政法人科学技術振興機構 (JST) で行われたものであり、ここに謝意を表します。

### 参考文献

- 1) S. Tsujimura, S. Kojima, K. Kono, T. Ikeda, M. Sato, H. Sanada and H. Omura, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 654 (2006).
- 2) H. Yamaoka and K. Sode, *Diabet. Sci. Technol.*, **1**, 28 (2007).
- 3) T. G. Henares, F. Mizutani, H. Hisamoto, *Anal. Chim. Acta*, **611**, 17 (2008).
- 4) Selvin, P. R. (1995) *Methods in Enzymology: Fluorescence resonance energy-transfer*, Volume 246, pp. 300-334, Academic Press, San Diego.
- 5) Ha, T., Enderle, T., Ogletree, D. F., Chemla, D. S., Selvin, P. R., and Weiss, S., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **93**, 6264 (1996).
- 6) H. Hoshino, Y. Nakajima and Y. Ohmiya, *Nat. Methods*, **4**, 637 (2007).
- 7) S. B. Kim, T. Ozawa, S. Watanabe and Y. Umezawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **101**, 11542 (2004).
- 8) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 9) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 10) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc.*,

- Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 11) T. Itoh, R. Ishii, T. Ebina, T. Hanaoka, Y. Fukushima, F. Mizukami: *Bioconjugate Chem.*, **17**, 236 (2006).
  - 12) T. Itoh, R. Ishii, T. Ebina, T. Hanaoka, T. Ikeda, Y. Urabe, Y. Fukushima, F. Mizukami: *Biotechnol. Bioeng.*, **97**, 200 (2007).
  - 13) Y. Urabe, T. Shiomi, T. Itoh, A. Kawai, T. Tsunoda, F. Mizukami, K. Sakaguchi, *ChemBioChem*, **8**, 668 (2007).
  - 14) S. Matsuura, T. Itoh, R. Ishii, K. Sakaguchi, T. Tsunoda, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Bioconjugate Chem.*, **19**, 10 (2008).
  - 15) T. Itoh, R. Ishii, S. Matsuura, S. Hamakawa, T. Hanaoka, T. Tsunoda, J. Mizuguchi, F. Mizukami: *Biochem. Eng. J.*, **44**, 167 (2009).
  - 16) A. Yamaguchi, H. Kaneda, W. Fu, N. Teramae: *Adv. Mater.*, **20**, 1034 (2008).
  - 17) T. Itoh, R. Ishii, Y. Hasegawa, J. Mizuguchi, T. Shiomi, T. Hanaoka, T. Shimomura, A. Yamaguchi, H. Kaneda, N. Teramae, F. Mizukami: *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **57**, 183 (2009).
  - 18) T. Shimomura, T. Itoh, T. Sumiya, F. Mizukami, M. Ono: *Sens. Actuator B-Chem.*, **135**, 268 (2008).
  - 19) T. Shimomura, T. Itoh, T. Sumiya, F. Mizukami, M. Ono: *Talanta*, **78**, 217 (2009).
  - 20) T. Itoh, T. Shimomura, Y. Hasegawa, J. Mizuguchi, T. Hanaoka, A. Hayashi, A. Yamaguchi, N. Teramae, M. Ono and F. Mizukami: *J. Mater. Chem.*, **21**, 251 (2011).
  - 21) T. Itoh, T. Shimomura, T. Sumiya, M. Ono and T. Hanaoka, *2nd International Conference on Bio-Sensing Technology 2011*, 44 (2011).
  - 22) T. Shimomura, T. Itoh, T. Sumiya, F. Mizukami, M. Ono: *Enzyme and Microbial Tech.*, **45**, 443 (2009).

---

## High-performance Enzymatic Biosensor with Long-Term Stability

Tetsuji Itoh\* and Takeshi Shimomura\*\*

\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

\*\*Funai Electric Advanced Applied Technology Research Institute Inc. (FEAT)

We have succeeded in assembling a highly durable membrane capable of high-density accumulation to have developed encapsulation technologies of enzymes into nanoporous membrane by controlling their pore sizes and conditions, and a novel detection method, based on the biosensors composed of an immobilized enzymes in the mesoporous silica membranes, an electrochemical mediator and an electrochemical cell, using the enzyme, i.e. formaldehyde dehydrogenase or acetylcholinesterase. Those biosensors show rapid response and high sensitivity in aqueous solution. Furthermore, those sensors show high selectivity, reusability and remarkable storage stability, indicating enzymes remains in highly ordered structure in those mesoporous silica membrane. These results indicate that the mesoporous silica materials can provide favorable methods for enzyme immobilization on the electrode and then are useful for electrochemical biosensors with high performance. Additionally, choosing proper enzymes for the purposes and optimizing the pore size of mesoporous silica membrane, the technique is generally applicable to the detection of various other substrates and contributes to the development of small-sized and high-performance sensing device.

Key words: mesoporous silica membrane, biosensors, formaldehyde, organophosphorous pesticides

## 《 解 説 》

## 層状チタン酸塩の機能化

井出裕介\*・小川 誠\*\*

\* 広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

\*\* 早稲田大学教育・総合科学学術院 地球科学専修

レピドクロサイト型層状チタン酸塩 ( $A_xTi_{2-y}M_yO_4$ , A: 層間陽イオン; M: 金属もしくは空孔) を母体に、無機イオンや有機官能基、金属微粒子の分布を精密に制御して固定したハイブリッドの構造と機能設計について紹介する。

キーワード：ハイブリッド，層間化合物，精密設計，分子認識

## 1. はじめに

粘土鉱物やグラファイトなどの層状無機結晶は、吸着剤や触媒（触媒担体）、薬剤担体などとして魅力的な材料であるが、それはnmの厚さのナノシートの構造と表面の化学的反応性（イオン交換やグラフティングなど）を巧く使いナノシート表面に自在に機能ユニットを組織化し分子認識機能を設計できるからである<sup>1-4)</sup>。最近のナノ構造評価技術の進歩にも裏打ちされ、様々な機能ユニットをインターカレートした無機-無機、無機-有機ハイブリッドの構造と、構造に由来した分子認識機能との相関の議論が進んでいる<sup>5, 6)</sup>。ホスト、ゲストの選択、あるいはゲストの分布を制御することによって多様な構造を設計できる。有機アンモニウムビラー化粘土において電荷密度の異なる粘土を使い分け層間にサイズや化学的性質の異なる隙間を設計することで分子認識を実現した例がある<sup>7, 8)</sup>。層間の拡がり（膨潤）は組成（ホストの電荷密度、ゲストの種類や吸着量）に依存することがあるので<sup>9-11)</sup>、スメクタイト

の単位シートが樹脂中で無限膨潤した樹脂添加剤としての応用<sup>12)</sup>、後述する層間距離の違いを利用した分子ふるい、吸着をあらかじめインターカレートした分子の構造変化（配座や配向）により検知する材料設計などがなされている<sup>5)</sup>。触媒機能の最適化にむけて層状ゼオライトの有機修飾に関する興味深い研究が活発に行われているが<sup>13-18)</sup>、本稿では層状結晶を母体として層間に場を設計することにしぼって紹介することとする。最近、ナノシート構造内にテトラメチルアンモニウム（TMA）を含む層状ケイ酸塩をシリル化し元の構造を維持させTMAを脱着させると（TMAの刷り込み）、誘導体がTMAを選択的に吸着することが報告された<sup>19)</sup>。

層状チタン酸塩は負に帯電したチタネートナノシートと陽イオンとの交互積層によりなる物質である。この材料は陽イオン交換<sup>20, 21)</sup>や層表面水酸基のグラフティング<sup>22, 23)</sup>などの反応性に加え、ワイドバンドギャップ半導体で光触媒活性があるので<sup>24, 25)</sup>、光触媒や新規光機能材料の開発に向けて盛んに研究されている<sup>26-28)</sup>。本稿では層状チタン酸塩の中でもレピドクロサイト型構造をとるものをホストに用い、ゲストの分布を精密に制御し分離や選択的光触媒反応、樹脂中での膨潤を実現した我々の最近の研究を、固定した機能ユニット（無機イオン、有機官能基、微粒子）で分けて紹介する。

受理日：2012年6月29日

\* 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

E-mail: yusuke-ide@hiroshima-u.ac.jp

\*\* 〒169-8050 東京都新宿区西早稲田1-6-1

早稲田大学教育・総合科学学術院 地球科学専修

E-mail: makoto@waseda.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 2. レピドクロサイト型層状チタン酸塩の組成制御, 組成に依存した膨潤および選択的光触媒反応<sup>29, 30)</sup>

レピドクロサイト型チタン酸塩 ( $A_xTi_{2-y}M_yO_4$ , A: 層間陽イオン; M: 金属もしくは空孔) は,  $TiO_6$  八面体が頂点と稜共有によって連結したナノシートと, Tiの一部が低電荷の金属 (もしくは空孔) で置換されることで生じるナノシートの負電荷を補償する層間アルカリ金属イオンからなる (図1に結晶構造とSEM像を示す)。他の層状チタン酸塩と同様,  $TiO_2$  と金属炭酸塩との固相反応によって合成できるが, 原料の組成によって多様な組成をとるのが特徴である (例えば  $CsRb_{0.75}Ti_{1.25}Mn_{0.75}O_4$  や  $K_{0.8}Ti_{1.6}Ni_{0.4}O_4$ ,  $Cs_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$  ( $\square$  は空孔サイト) など)<sup>31, 32)</sup>。我々は電荷密度を制御できれば粘土鉱物のようにイオン交換による機能設計が可能であると考え,  $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$  の合成を調査した。炭酸リチウムと炭酸カリウム, ルチル型酸化チタンの混合比を調整し反応させても (800℃), 単相で得られる生成物は  $x=0.80$  程度の  $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$  のみであった。一方, 固相反応で得られた  $K_{0.78}Ti_{1.81}Li_{0.19}O_4$  を硫酸水溶液で処理しアニール (600℃) することで, 硫酸の添加量に応じて  $x=0.73, 0.67$ , および  $0.64$  の  $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$  を合成できた<sup>29)</sup>。さらに層間Kを定量的にLiとNaと交換することで, 層間陽イオンの種類と量の異なるチタン酸塩が得られる ( $A_xTi_{2-y}Li_yO_4$ , A=K, Li, Na;  $x=0.61\sim0.76$ )<sup>30)</sup>。層状粘土鉱物スメクタイト族の水和・膨潤が組成 (電荷密度と層間陽イオンの種類) に依存することをヒントに<sup>9)</sup>, 得られた材料を水とさせたところ, 組成によって吸着水量および水合時の層間距離が異なり, K型は水をほとんど吸着しない一方, Li型とNa型は層間陽イオンが少ないもの程多量の水を吸着し層

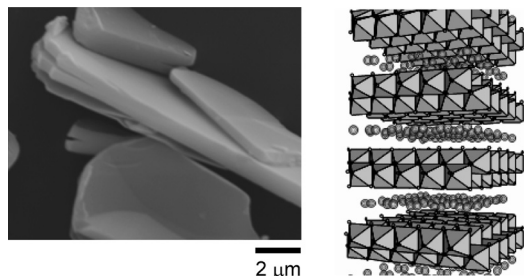


図1  $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$  の形態と構造

間距離が広がった<sup>30)</sup>。この結果は  $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$  の電荷密度が制御できたことに起因していると考えている。

$A_xTi_{2-y}Li_yO_4$  とベンゼン, フェノールおよびブチルフェノール混合水溶液とを反応させると, 層間距離に応じてベンゼンを選択的に吸着し, 紫外線照射に伴ってベンゼンを選択的に分解した (図2)<sup>30)</sup>。層間距離よりも分子サイズの小さいベンゼンが分子ふるい的に層間に吸着した結果であると考えた。この組成制御は様々な層状無機結晶に応用でき, 基質選択性を付与する一手法として期待できる。ここでは層間陽イオンは触媒活性点ではなく, 基質選択性に寄与している。

層状チタン酸塩の層間陽イオンをアルキルアンモニウムで交換したものは, 後述する層間シリル化の中間体や, 有機樹脂のフィラーに利用される。アルキルアンモニウム交換型チタン酸塩は, 一般的に, 直接合成できず, 例えば長鎖アルキルアンモニウム型を合成する際は, 母体とプロピルアミンとの反応生成物を中間体とする多段階の操作を要する<sup>22)</sup>。一方固相反応後の酸処理とアニリングを経て合成した  $K_xTi_{2-y}Li_yO_4$  とドデシルアミンとを反応させるとドデシルアンモニウム交換型チタン酸塩がone-stepで得られる。これは電荷密度の低さが一因と

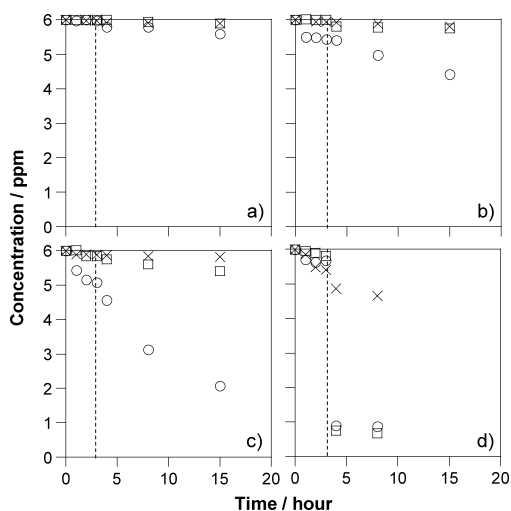


図2 (a)  $K_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$  ( $x=0.74$ ), (b)  $Li_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$  ( $x=0.76$ ), (c)  $Na_xTi_{2-x/3}Li_{x/3}O_4$  ( $x=0.61$ ), および (d)  $TiO_2$  (P25) による (○) ベンゼン, (□) フェノール, および (×) 4-ブチルフェノールの分解 (点線はUV光照射の開始を示す)

考えられ、層状チタン酸塩有機誘導体を合成する上でのレビドクロサイト型層状チタン酸塩のメリットと言える。

### 3. アルキル基/フェニル基修飾チタン酸塩によるノニルフェノールの濃集<sup>33, 34)</sup>

筆者らは層状アルカリケイ酸塩の一種マガディアイト ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ ) の層間にオクチルシリル基を固定したシリル化誘導体へのアルキルアルコールの吸着を調査し、オクチルトリクロロシランを使って調製したシリル化物にはアルキルアルコールが吸着する一方、オクチルジメチルクロロシランを使ったシリル化物には吸着せず、さらにオクチルシリル基による被覆密度が小さいもの程多くのアルコールを吸着することを報告した<sup>35-37)</sup>。この現象は、層表面に固定されたオクチル基と(シロキサン結合形成に加え層表面に残る  $\text{SiCl}$  基と水との反応により形成した)  $\text{SiOH}$  基が、アルキルアルコールのアルキル基および水酸基と協奏的に相互作用するためであると考えられた。そこで層間に複数の種類の有機シリル基を固定することで、さらに精密な分子認識機能が設計できると考えた。ドデシルアンモニウム交換型  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$  をオクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランと続けて反応させることで、図3のようにオクタデシルシリル基とフェニルシリル基が同一層間に固定されたシリル化

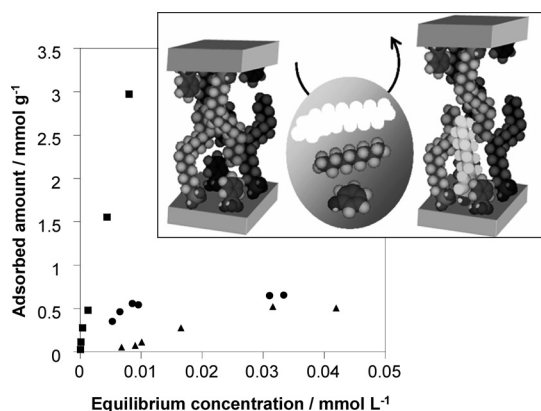


図3 (■) 4-ノニルフェノール, (●) ノナン, および (▲) フェノールのオクタデシルシリル基/フェニルシリル基修飾  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$  への吸着等温線 (挿図: シリル化物へのノニルフェノールの吸着)

物が合成できる。このハイブリッドはノニルフェノール、ノナンおよびフェノール混合水溶液中からノニルフェノールを選択的かつ(活性炭よりも)大容量に吸着した(図3)<sup>33)</sup>。どちらか一方の有機官能基で表面修飾したシリル化物にはノニルフェノールが効果的には吸着しなかったので、層表面に近接して存在するオクタデシル基とフェニル基、 $\text{SiOCH}_3$  の加水分解によって生じた  $\text{SiOH}$  とノニルフェノールのノニル基、フェニル基および水酸基がノニルフェノールの濃集に重要な役割を果たしていると考えた。

オクタデシルシリル基とフェニルシリル基の分布密度を制御することで、さらに複雑な分子認識も可能であった。層状アルカリケイ酸塩(オクテシリケート,  $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$ ) を用い、両シリル基の固定量の異なるシリル化物を創り分け、それらを用いて、ノナン、フェノールおよびノニルフェノールよりも分子構造の類似性から分離が困難なブチルフェノール、ヘキシルフェノールおよびノニルフェノールの分離を調査した。するとオクタデシルシリル基とフェニルシリル基が同じ割合で且つ密に固定されたハイブリッドにのみノニルフェノールが濃集した(図4)<sup>34)</sup>。この結果はチタネート、シリケートナノシート上のアルキル基とフェニル基(および水酸基)の分布が制御されていることを支持すると共

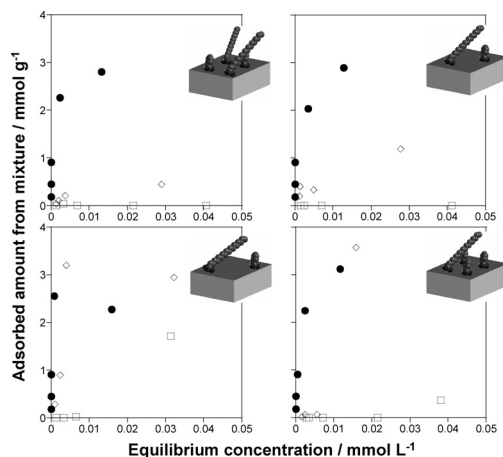


図4 (●) 4-ノニルフェノール, (◇) 4-ヘキシルフェノール, および (□) 4-ブチルフェノールのオクタデシルシリル基とフェニル基の分布が制御されたシリル化オクテシリケートへの吸着等温線

に、層状無機結晶とシランカップリング剤との反応で得たハイブリッド中での酵素-基質間で見られるような複雑かつ精緻な多点相互作用の存在を示唆している<sup>6)</sup>。

オクトシリケート誘導体は、表面シリル基の被覆密度を  $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$  誘導体のものと同じになるよう調整すれば、シリカはチタニアに比べ密度が低いため、グラムあたりのノニルフェノール吸着容量が大きいと期待した。ところが両シリル化物の吸着等温線（ともにH型）から予想される最大吸着容量はほとんど変わらなかった<sup>34)</sup>。ノニルフェノールの吸着に伴い  $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$  誘導体の方が層間の拡がりが大きく、吸着量にはシリル基の空間分布だけでなく膨潤能も影響していると考えている。

#### 4. アルキル基/グリシジル基修飾チタン酸塩とエポキシ樹脂との複合化<sup>38)</sup>

層状粘土鉱物や層間陽イオンを長鎖アルキルアンモニウムなどで交換した有機修飾粘土が樹脂中で無限膨潤した構造をとるクレイ-ポリマーナノコンポジットは、スメクタイト粘土との複合化によるポリイミドのガスバリア性向上が報告されて以来<sup>12)</sup>、様々な樹脂の物性改善や新たな機能の付与が報告されてきた<sup>39)</sup>。一方、粘土鉱物以外の層状結晶に関しては、組成の異なる様々なものが利用できるのにも関わらず、膨潤しにくいことから、樹脂と複合化できた例はほとんどなかった<sup>40, 41)</sup>。レピドクロサイト型層状チタン酸塩は膨潤性があるため、表面設計次第ではナノコンポジットを合成できると考えた。エポキシ樹脂はLEDの封止材として利用されるため、紫外線に対する耐候性の向上と屈折率の制御が求められている。そこで紫外線を吸収し、エポキシ樹脂よりも高い屈折率をもつチタネートナノシートとの複合化を試みた。

層間にオクタデシルシリル基、およびエポキシモノマーと共重合可能なグリシジル基を有するシリル基を固定した  $K_{0.59}Ti_{1.66}Li_{0.34}O_4$  とエポキシ樹脂とを混合し、その後硬化させると、エポキシ樹脂中にチタネートナノシートが分散したナノコンポジットが得られた（図5）<sup>38)</sup>。グリシジル基のみで表面修飾した層状チタン酸塩はエポキシ樹脂と複合化しなかったことから、オクタデシル基で層間を拡げたことで、エポキシモノマーの層間への導入、およびそ

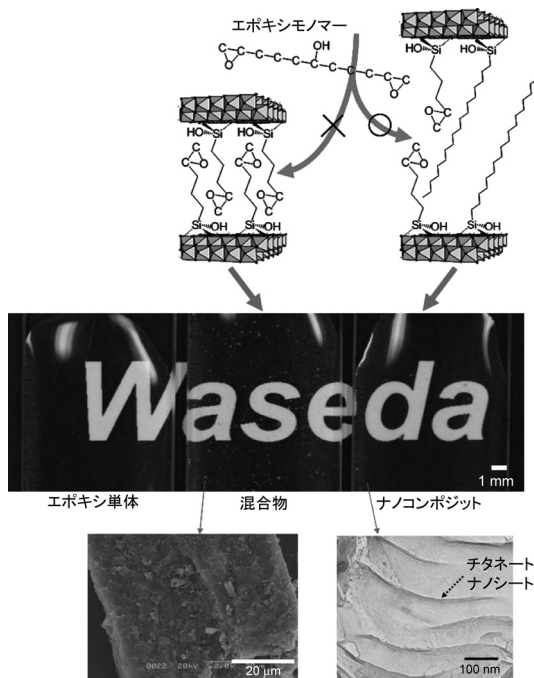


図5 オクタデシル基/グリシジル基、グリシジル基のみで表面修飾した  $K_{0.59}Ti_{1.66}Li_{0.34}O_4$  とエポキシ樹脂との混合

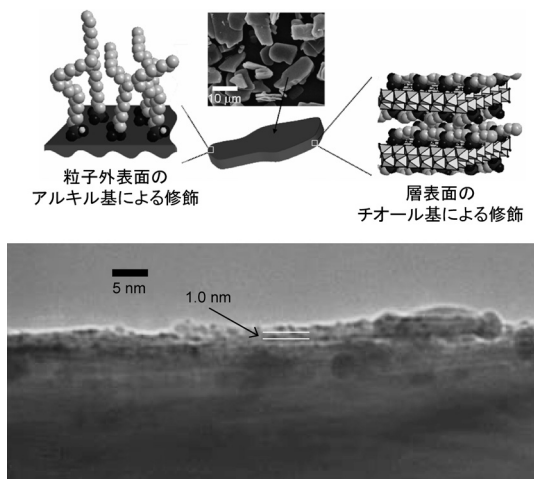


図6  $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$  層間への金微粒子の析出方法及び生成物の断面TEM像

の後のモノマーとナノシート表面グリシジル基との共重合が促進されたと考えた（図5）<sup>42)</sup>。期待通り、ナノコンポジットはエポキシ樹脂単体やグリシジル基のみで表面修飾した  $K_{0.59}Ti_{1.66}Li_{0.34}O_4$  を用いて得られた混合物に比べ優れた紫外線安定性を示し、さ

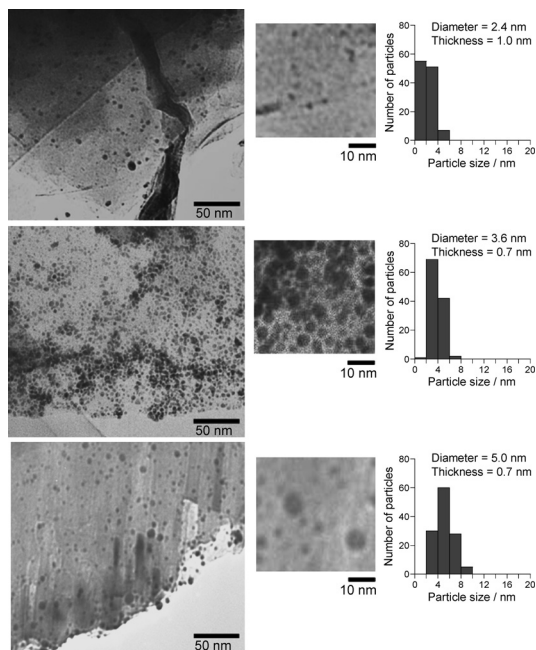


図7 金微粒子ピラー化  $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$  のTEM像 (アルカンチオールによる被覆密度は上から下の順に大きい)

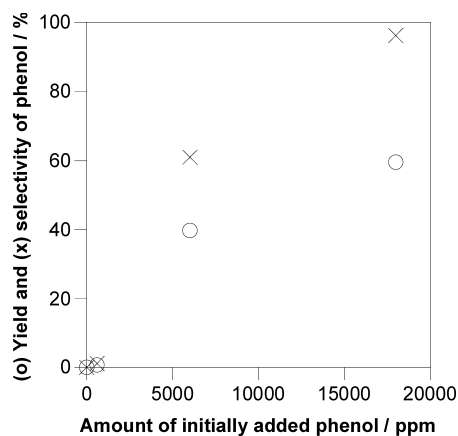


図8 金微粒子ピラー化  $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$  によるフェノール存在下でのベンゼンの直接酸化

らに、シリル化物添加量に応じて屈折率を制御できた<sup>38)</sup>。

##### 5. ディスク状金微粒子ピラー化チタン酸塩によるベンゼン直接酸化<sup>43, 44)</sup>

金微粒子担持酸化チタンは最近、可視光応答型光

触媒としても盛んに研究されている<sup>45-47)</sup>。筆者らは、 $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$  の層表面にメルカプトプロピルシリル基を固定したシリル化合物を塩化金酸と反応させ、その後  $NaBH_4$  によって還元することにより、1 nm 以下の厚さのディスク状金微粒子を層間に析出させることに成功した (図6)<sup>43)</sup>。このハイブリッドのDSC曲線において金の融解に由来するピークが160℃付近に検出でき、nmの厚さの金微粒子をチタニアナノシートに結合したチオールとの相互作用によって安定に固定できたことがわかった。さらにメルカプトプロピルシリル基の被覆密度を調整すると、金微粒子の厚さや直径が変化し、層間での分布密度も変わった (図7)。この構造の違いはニトロフェノールの吸着にも反映され、同分子は、厚く、大きな金ナノディスクが少量固定されたハイブリッドにより効率的に吸着した。

同材料を可視光照射によるベンゼン直接酸化触媒に応用したところ、フェノールが生成した。この反応を出発混合液にフェノールを添加して行くと、フェノール添加量に応じて収率と選択率 (ベンゼン基準) が劇的に向上した (図8)<sup>44)</sup>。ベンゼンを選択的に吸着しない触媒 (粒子表面にのみ金微粒子を析出させた  $K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$  と有機色素増感  $TiO_2$ ) を同じ条件で反応させても活性の向上は見られなかった。従ってベンゼンとフェノールを認識する光触媒活性には、構造に由来する分子認識機能が重要な役割を果していると考えた。

##### 6. まとめと展望

レピドクロサイト型層状チタン酸塩を使った機能設計に関する最近の我々の研究を紹介した。組成の多様性、構造の設計性に由来した興味深い分離や選択的光触媒反応、樹脂との複合化が実現している。薄膜化<sup>48)</sup>や微粒子化などマクロな形態の制御にも着実な進歩がみられ、レピドクロサイト型層状チタン酸塩を用いた機能性材料設計の更なる発展に期待したい。

##### 文 献

- 1) M. Ogawa and K. Kuroda, *Chem. Rev.*, **95**, 399 (1995).
- 2) M. Ogawa and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2593 (1997).
- 3) S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta (eds.), *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker (2004).

- 4) 小川 誠 (監修), 機能性粘土素材の最新動向, シーエムシー出版 (2010).
  - 5) T. Okada, Y. Ide and M. Ogawa, *Chem. Asian J.*, **7**, 1980 (2012).
  - 6) Y. Ide, N. Kagawa, M. Itakura, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2186 (2012).
  - 7) R. M. Barrer, *Clay Clays Miner.*, **37**, 385 (1989).
  - 8) T. Okada, T. Matsutomo and M. Ogawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 539 (2010).
  - 9) H. V. Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-Interscience, New York (1977).
  - 10) Y. Ide, G. Ozaki and M. Ogawa, *Langmuir*, **25**, 5276 (2009).
  - 11) M. Sohmiya, S. Omata and M. Ogawa, *Polym. Chem.*, **3**, 1069 (2012).
  - 12) Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1988).
  - 13) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007).
  - 14) P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki and T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008).
  - 15) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature*, **461**, 246 (2009).
  - 16) A. Corma, U. Díaz, T. García, G. Sastre and A. Velty, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15011 (2010).
  - 17) 池田卓史, 触媒, **53**, 398 (2011).
  - 18) Y. Asakura, Y. Matsuo, N. Takahashi and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 968 (2011).
  - 19) Y. Ide, M. Torii, N. Tsunoji, M. Sadakane and T. Sano, *Chem. Commun.*, **48**, 7073 (2012).
  - 20) Y. Komatsu and Y. Fujiki, *Chem. Lett.*, **9**, 1525 (1980).
  - 21) T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **107**, 111 (1986).
  - 22) Y. Ide and M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1262 (2003).
  - 23) Y. Ide and M. Ogawa, *Chem. Lett.*, **34**, 360 (2005).
  - 24) M. Shibata, A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya and T. Onishi, *Chem. Lett.*, 1017 (1987).
  - 25) Y. I. Kim, S. Salim, M. J. Huq and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9561 (1991).
  - 26) J. L. Gunjakar, T. W. Kim, H. N. Kim, I. Y. Kim and S.-J. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14998 (2011).
  - 27) R. Sasai, N. Iyi and H. Kusumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 562 (2011).
  - 28) H. Hattori, Y. Ide, S. Ogo, K. Inumaru, M. Sadakane and T. Sano, *ACS Catalysis*, **2**, 1910 (2012).
  - 29) Y. Fuse, Y. Ide and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 767 (2008).
  - 30) Y. Ide, Y. Nakasato and M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3601 (2010).
  - 31) A. F. Reid, W. G. Mumme and A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24**, 1228 (1968).
  - 32) D. Groult, C. Mercey and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **32**, 289 (1980).
  - 33) Y. Ide and M. Ogawa, *Angew. Chem.*, **119**, 8601 (2007).
  - 34) Y. Ide, S. Iwasaki and M. Ogawa, *Langmuir*, **27**, 2522 (2011).
  - 35) M. Ogawa, S. Okutomo and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7361 (1998).
  - 36) I. Fujita, K. Kuroda and M. Ogawa, *Chem. Mater.*, **15**, 3134 (2003).
  - 37) I. Fujita, K. Kuroda and M. Ogawa, *Chem. Mater.*, **17**, 3717 (2005).
  - 38) Y. Fuse, Y. Ide and M. Ogawa, *Polym. Chem.*, **1**, 849 (2010).
  - 39) T. J. Pinnavaia and G. W. Beall (eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley, New York (2000).
  - 40) R. Hiroi, S. S. Ray, M. Okamoto and T. Shiroi, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1359 (2004).
  - 41) S. Tahara, T. Okamoto and Y. Sugahara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **7**, 446 (2006).
  - 42) K. Isoda, K. Kuroda and M. Ogawa, *Chem. Mater.*, **12**, 1702 (2000).
  - 43) Y. Ide and M. Ogawa, submitted.
  - 44) Y. Ide, M. Matsuoka and M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16762 (2010).
  - 45) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2005).
  - 46) E. Kowalska, R. Abe and B. Ohtani, *Chem. Commun.*, 241 (2009); A. Primo, A. Corma and H. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 886 (2011).
  - 47) D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka and T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6309 (2012).
  - 48) M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **24**, 210 (2012).
-

# Functionalization of Layered Titanates

Yusuke Ide\* and Makoto Ogawa\*\*

\*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

\*\*Department of Earth Sciences, Waseda University

Our recent studies on hybrid materials derived from the intercalation of inorganic cations, organic functional groups and metal nanoparticles into lepidocrocite-type layered titanates ( $A_xTi_{2-y}M_yO_4$ , A: interlayer cation; M, metal or vacancy) are reviewed. The effect of the kind and the spatial distribution of guests of the hybrids on the functions is discussed.

Key words: hybrid, intercalation compound, precise design, molecular recognition

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

環境調和型有機合成反応に向けたカチオン交換  
モンモリロナイト触媒の開発

水垣共雄

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

層状粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間カチオン交換能を利用して、プロトンや金属カチオン、金属酸化物を導入することで、カチオン交換型モンモリロナイトを調製した。このカチオン交換型モンモリロナイトは、導入したカチオン種の種類によってブレンステッド酸やルイス酸性を示し、種々の有機合成反応に優れた触媒作用を示す効率的な固体酸触媒として機能する。本稿では、モンモリロナイトを固体ブレンステッド酸触媒として用いる炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応を例として筆者らのグループの最近の例を述べる。

キーワード：モンモリロナイト、固体触媒、固体酸、グリーンケミストリー

## 1. はじめに

近年、化石資源や化石燃料の利用による大気中の二酸化炭素の増加と地球温暖化問題の懸念から、循環型の低炭素社会の実現が望まれており、資源・エネルギーを有効利用する効率的な化学反応プロセスの構築、および二酸化炭素やバイオマスの再資源化など、グリーン・サステナブルケミストリーを指向した革新的な化学技術の開発が求められている<sup>1)</sup>。硫酸や塩化アルミニウムに代表される酸触媒は、Fischer エステル化やFriedel-Crafts アルキル化反応など、各種の有機合成で古くから用いられているが、反応後に多量の塩が生成し反応の原子効率が悪いことや、反応後の触媒と生成物との分離操作が煩雑であること、触媒の回収・再使用が困難であること、などの問題があった。そのため、グリーン・サステナブルケミストリーの観点からは、液相で機能する高効率かつ高選択的な固体酸触媒の開発が望まれている。

酸性層状粘土鉱物の一種であるモンモリロナイト(mont)は、2枚のシリカ四面体シートがアルミナ

八面体シートを挟み込んだ2:1の基本層からなる。アルミナシート中の $\text{Al}^{3+}$ が $\text{Fe}^{2+}$ や $\text{Mg}^{2+}$ などの二価イオンに置換されることで、電荷を補償するために中間層に $\text{Na}^+$ や $\text{Ca}^{2+}$ など対イオンを取込んだ積層構造をとる。この層間 $\text{Na}^+$ が水や極性溶媒中では水和(溶媒和)することで、モンモリロナイトは非常に高い膨潤性を示し、有機反応における反応場として十分に機能する。また、層間 $\text{Na}^+$ は、容易に $\text{H}^+$ や多価金属イオンと交換することができ、ピラーを立てるなどナノ空間を高度に利用する試みもなされている。さらには硫酸処理など新たなイオン交換能をもつ無機イオン交換体として利用されている(Fig. 1)<sup>2)</sup>。

筆者らのグループでは、層間 $\text{Na}^+$ を $\text{H}^+$ や種々の多価金属イオン、有機アミンに交換したモンモリロナイトを調製し、液相での各種有機合成反応の優れた固体酸触媒となることを報告してきた<sup>3)</sup>。層間内での金属イオン種の形態は、金属イオンの加水分解定数に関係しており、金属カチオンの種類によって、鎖状酸化物集合体やサブナノ金属クラスター、単核金属種を作り分けることができ、それぞれ特徴的な反応が進行する。本稿では、グリーン・サステナブルケミストリーを指向する有機合成反応、なかでもモンモリロナイトを固体ブレンステッド酸触媒として用いる炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素

受理日：2012年7月19日

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

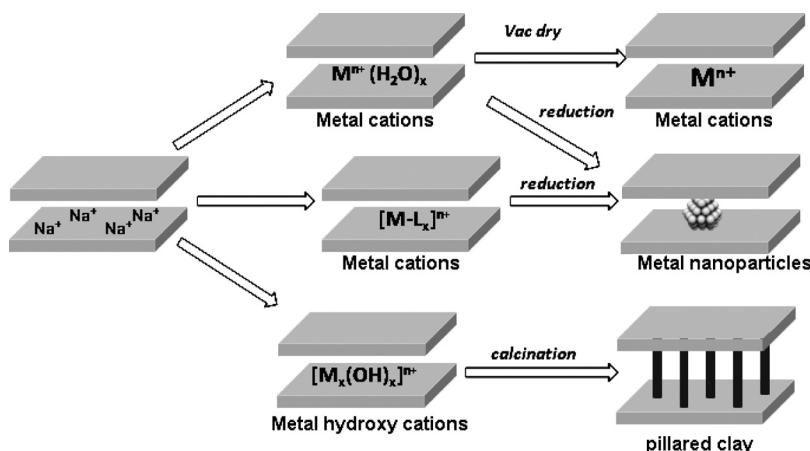
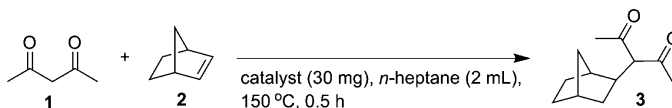


Fig. 1 Various types of metal-exchanged montmorillonites.

Table 1. Addition of **1** to **2** using various acid catalysts<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	Ammount of acid site (mmol/g cat) <sup>b</sup>	Pore size (Å)	Conv. <b>1</b> (%) <sup>c</sup>	Yield <b>3</b> (%) <sup>c</sup>
1	H-mont	0.86	—	87	83
2	H-USY	0.53	7.4 × 7.4	37	37
3	mont K-10	0.25	—	9	8
4	Al-MCM-41	0.15	27 × 27	7	5
5	H-mordentie	1.07	6.5 × 7.0	11	trace
6	H-ZSM-5	0.87	5.1 × 5.5	n.r.	—
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ZrO <sub>2</sub>	n.m.	—	n.r.	—
8	Na <sup>+</sup> -mont	n.m.	—	n.r.	—
9 <sup>d</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	29	4
10	<i>p</i> -TsOH	—	—	n.r.	—
11	none	—	—	n.r.	—

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (1.3 mmol), **2** (1.0 mmol). <sup>b</sup> Estimated by NH<sub>3</sub>-TPD.

<sup>c</sup> Determined by GC and <sup>1</sup>H-NMR. <sup>d</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 mmol). n.r.=no reaction, n.m.=not measured.

結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応を例として筆者らのグループの最近の例を述べる。

## 2. プロトン交換モンモリロナイト (H-mont) 触媒

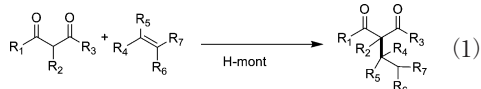
### 2.1. 炭素-炭素結合形成反応

炭素-炭素結合形成反応は、ファインケミカルズ、バルクケミカルズを問わず、新たな分子骨格を構築するために極めて重要な反応である。例えば、フリーデルクラフツ反応のように、ハロゲン化アルキルを試剤とするアルキル化反応や、硫酸などの液体

酸をブレンステッド酸触媒として用いた反応では、反応後の中和処理によって多量の塩が副生することや、生成物の選択性制御が困難であるなどの問題点があった。近年では、金属錯体を用いた中性条件での選択的炭素-炭素結合形成反応が広く研究されているが、反応後の触媒と生成物との分離が困難といった課題がある。

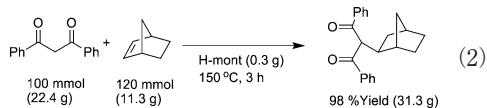
Na-montを塩酸水溶液で処理すると、mont層間に $H^+$ を導入したプロトン交換モンモリロナイト(H-mont)を調製することができる。このH-mont

は、優れた固体ブレンステッド酸触媒となり、不活性な単純オレフィンへの1,3-ジカルボニル化合物の付加反応が効率よく進行する (Eq. 1)<sup>4)</sup>。



従来の酸塩基触媒を用いる1,3-ジカルボニル化合物のオレフィンへの付加反応では、使用できるアクセプターは $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン等の活性オレフィンに限定されていた<sup>5)</sup>。種々の酸触媒を用いてアセチルアセトンのノルボルネンへの付加反応を行ったところ、H-montを用いると収率90%で相当する付加体が得られた (Table 1)。固体酸として知られるH-USYの触媒活性は低く、酸強度の大きいH-mordenite、細孔径の大きいAl-MCMや均一系の硫酸等を用いても反応はほとんど進行しない。H-montを用いる反応系では、ジケトンだけでなく、ケトエステルの反応にも適応可能である。さらに、ノルボルネン以外にも1-ヘキセンやシクロヘキセン、スチレンといった単純オレフィンへの付加反応も進行する。H-mont層間に濃縮されたブレンステッド酸点がオレフィンとジカルボニル化合物の両方を活性化し、これまで困難であった単純オレフィンへの付加反応が進行すると考えられる (Table 2)。

反応後の触媒は、遠心分離やろ過により容易に回収が可能であり、活性および選択性の低下なく7回の再使用が可能であった。また、100 mmolスケールのノルボルネンとジベンゾイルメタンとの反応は、H-mont (0.3 g)を用いると3時間ではほぼ完了する (Eq. 2)。



反応終了後、生成物は溶媒である $n$ -ヘプタンから再結晶で容易に単離が可能である。この反応においてH-montの酸点あたりのTONは327, TOFは109  $\text{h}^{-1}$ となり、これまでに報告された触媒系に比べ非常に高い値である。本反応は、均一系試剤である硫酸や $p$ -トルエンスルホン酸を用いても全く進行しない。このH-montは、基質と求核剤の両方を活性化 (dual activation) できるため、ユニークな触媒

Table 2. Addition of 1,3-dicarbonyls to alkenes catalyzed by H-mont<sup>a</sup>

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <math>\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}</math> <b>1a</b>  <math>\text{R}_1=\text{Ph}, \text{R}_2=\text{Me}</math> <b>1b</b>  <math>\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Ph}</math> <b>1c</b>  <math>\text{R}_1=\text{Me}, \text{R}_2=\text{OEt}</math> <b>1d</b>  <math>\text{R}_1=\text{Ph}, \text{R}_2=\text{OEt}</math> <b>1e</b> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{R}_1=\text{CH}_2, \text{R}_2=\text{Me}</math> <b>1f</b>  <math>\text{R}_1=\text{O}, \text{R}_2=\text{Me}</math> <b>1g</b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>2a</b>  <math>n=1</math> <b>2b</b>  <math>n=2</math> <b>2c</b> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{R}_3=n\text{-C}_6\text{H}_{13}</math> <b>2d</b>  <math>\text{R}_3=n\text{-C}_8\text{H}_{17}</math> <b>2e</b>  <math>\text{R}_3=\text{Ph}</math> <b>2f</b>  <math>\text{R}_1=4\text{-Cl-Ph}</math> <b>2g</b> </div> </div>					
Entry	<b>1</b>	<b>2</b>	Time (h)	Temp. (°C)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	<b>1a</b>	<b>2a</b>	1	150	90
2	<b>1b</b>	<b>2a</b>	1	150	88
3	<b>1c</b>	<b>2a</b>	1	150	93
4	<b>1d</b>	<b>2a</b>	1	150	(71)
5	<b>1e</b>	<b>2a</b>	1	150	74
6	<b>1f</b>	<b>2a</b>	1	150	83
7	<b>1g</b>	<b>2a</b>	1	150	87
8 <sup>c</sup>	<b>1c</b>	<b>2b</b>	24	180	(66)
9 <sup>c</sup>	<b>1b</b>	<b>2c</b>	24	180	78
10 <sup>c</sup>	<b>1c</b>	<b>2c</b>	24	180	(80)
11 <sup>d</sup>	<b>1c</b>	<b>2d</b>	24	150	53
12 <sup>d</sup>	<b>1c</b>	<b>2e</b>	24	150	60
13 <sup>e</sup>	<b>1e</b>	<b>2f</b>	3	150	72 <sup>f</sup>
14 <sup>g</sup>	<b>1f</b>	<b>2g</b>	3	150	72 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (1 mmol), **2** (1.3 mmol), H-mont (0.115 g),  $n$ -heptane (2 mL). <sup>b</sup> Isolated yield based on **1**. Values in parentheses are GC yield. <sup>c</sup> **2** (5 mmol). <sup>d</sup> **2** (15 mmol). <sup>e</sup> **1e** (3 mmol), **2f** (1 mmol). <sup>f</sup> Isolated yield based on **2**. <sup>g</sup> **1f** (1.3 mmol), **2g** (1 mmol).

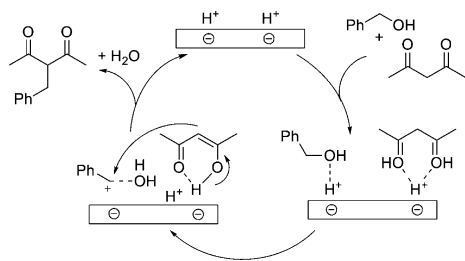
作用が発現したと考えられる。

H-montのブレンステッド酸点は、アルコールをアルキル化試剤とする1,3-ジカルボニル化合物のアルキル化においても高い触媒活性を示す<sup>6)</sup>。求核置換反応にはハライドやアセテート、およびカーボネートを用いた方法が一般的であるが、廃棄物として塩が生成する問題があった。アルコールを用いた方法は水のみを副生することから理想的であるが<sup>7)</sup>、反応性が低いため一般的に困難であり、当量もしくはそれ以上の試剤が必要であった。最近では、均一系酸触媒として、 $\text{NaAuCl}_4$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ , (La, Yb, Sc, および Hf の) 金属トリフラート,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{BF}_3$ , および  $p$ -トルエンスルホン酸を用いたアミド<sup>7)</sup>, 1,3-ジカルボニル化合物<sup>8)</sup>, およびアリルシラン<sup>8d,9)</sup>による、アルコールの求核置換反応が報告されている。しかし、これらの触媒は触媒活性および選択性が低いこと、再使用が困難であることや環境

Table 3. Benzylation of allylation of 1,3-dicarbonyls with alcohols<sup>a</sup>

$R_1-C(=O)-CH_2-C(=O)-R_2 + R-CH(OH)-R' \xrightarrow{\text{H-mont}(0.15\text{g}), 1\text{h}}$ $R_1-C(=O)-CH(R)-C(=O)-R_2$				
Entry	<b>1</b>	Alcohol R, R'	Temp. (°C)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	<b>1a</b>	Ph, Me	100	90
2	<b>1a</b>	4-Cl-Ph, Me	150	80
3 <sup>c</sup>	<b>1a</b>	2naphthyl, Me	150	72
4	<b>1a</b>	Ph, Ph	100	91
5	<b>1a</b>	2-cyclohexenol	90	80 <sup>d</sup>
6 <sup>e</sup>	<b>1d</b>	Ph, Me	100	86
7 <sup>c</sup>	<b>1f</b>	Ph, Me	150	86
8	<b>1d</b>	Ph, Me	100	88
9	<b>1e</b>	Ph, Me	100	51
10	<b>1d</b>	2-cyclohexenol	90	48

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (1.5 mmol), **2** (1 mmol), H-mont (0.15 g), *n*-heptane (2 mL). <sup>b</sup> Isolated yield based on alcohol. <sup>c</sup> Time 0.5 h. <sup>d</sup> GC yield. <sup>e</sup> **1b** (1 mmol).



Scheme 1

に優しくないハロゲン溶媒の使用が必要であるなどの問題があった。これに対して、H-montを用いた反応系では、種々のベンジル型およびアリル型アルコールの水酸基が効率的に脱離基として機能し、1,3-ジカルボニル化合物のアルキル化が進行する (Table 3)。上述のオレフィンのアルキル化と同様に、層間のブレンステッド酸点での dual activation により効率的に反応が進行している (Scheme 1)。

## 2.2. 炭素-窒素結合形成反応

上述のアルキル化反応では、H-montのブレンステッド酸点が特異な活性、選択性に寄与し、新たな炭素-炭素結合が生成した。このようなアルコールの脱水によるカルボカチオン生成と求核剤との反応を利用すると、種々の炭素-窒素結合形成反応への応用が可能となる。H-montは、アリル型アルコール、ベンジル型アルコールを用いたアニリン

(Table 4) やスルホンアミドのように塩基性の低い窒素求核剤のアルキル化にも高活性を示す<sup>10)</sup>。シクロヘキサノールを用いたアニリンのアルキル化では、ゼオライト系触媒に比べてH-montが優れた機能を発揮する。H-betaやH-USYも良好な収率を与えるが、H-ZSM-5や濃硫酸、*p*-トルエンスルホン酸は低活性であった。また、*p*-トルエンスルホンアミドを求核剤とする場合にも効率良く反応が進行し、各種のベンジル型アルコールにより炭素-窒素結合が生成する。これらの窒素求核剤を用いた炭素-窒素結合形成反応においても、先述の炭素-炭素結合形成と同様に、層間のブレンステッド酸点による基質の dual activation によって反応が進行すると考えられる (Scheme 2)。

## 3. Tiイオン交換モンモリロナイトによる炭素-酸素結合形成反応 (グリセロールの選択的アセタール化)

バイオマス資源の一つであるグリセロールは、最も単純な三炭糖 (トリオース) であり、主に石鹸や油脂工業における副生物として得られる。最近では世界的なバイオディーゼルの生産増加により、大幅にその生産量が増加している。それに伴い、グリセロールからの種々の有用化合物への高度変換は盛んに研究されはじめているが (Scheme 3)、未だ多くのグリセロールは焼却処理しているとされ、有用物

Table 4. Benzylation of anilines catalyzed by H-mont<sup>a</sup>

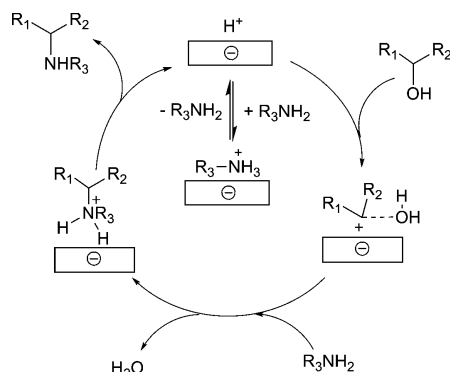
$X = H$  **4a**  
 $X = 4\text{-Cl}$  **4b**  
 $X = 4\text{-NO}_2$  **4c**  
 $X = 4\text{-MeO}$  **4d**

$R = H, R' = Ph$  **5a**  
 $R = Cl, R' = Ph$  **5b**  
 $R = H, R' = Me$  **5c**  
 $1\text{-(2-naphthyl)etanol}$  **5d**

**7**  
**8**

Entry	Amine	Alcohol	Time(h) / temp(°C)	Yield(%) <sup>b</sup>	<b>6:7:8</b> <sup>c</sup>
1	<b>4a</b>	<b>5a</b>	1/150	96	51: 0: 49
2	<b>4b</b>	<b>5a</b>	3/150	83	100: 0: 0
3	<b>4c</b>	<b>5a</b>	1/100	97	100: 0: 0
4 <sup>b</sup>	<b>4c</b>	<b>5a</b>	1/100	98	100: 0: 0
5	<b>4d</b>	<b>5a</b>	30/150	39	100: 0: 0
6	<b>4c</b>	<b>5b</b>	1/100	93	100: 0: 0
7	<b>4a</b>	<b>5c</b>	15/125	93	54: 28: 18
8	<b>4c</b>	<b>5c</b>	1/100	77	100: 0: 0
9	<b>4a</b>	<b>5d</b>	30/100	99	82: 9: 18
10	<b>4c</b>	<b>5d</b>	1/100	93	100: 0: 0

<sup>a</sup> Reaction conditions: **4** (2 mmol), **5** (1.0 mmol), H-mont (0.1 g), 1,4-dioxane (2 mL). <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> Determined by GC. <sup>d</sup> Third reuse experiment.

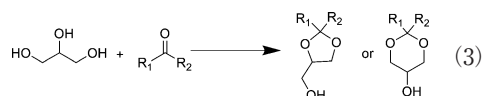


Scheme 2

質への高選択的変換法の確立が望まれている<sup>11)</sup>。

グリセロールの誘導体化法として、酸触媒を用いグリセロールのヒドロキシル基をケトンやアルデヒドと反応させアセタール化する手法がある (Eq. 3)<sup>12)</sup>。アセタール化することで、3つの水酸基のうち2つのヒドロキシル基を保護し、さらに残り1つのヒドロキシル基を選択的に反応させることが可能になる。また、有機溶媒への溶解性が向上しグリセロールに比べて非常に扱いやすくなるという利点がある。これらのアセタールはバイオディーゼルやガ

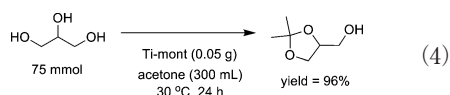
ソリンの添加剤としても有用である。



Ti イオン交換モンモリロナイト (Ti-mont) は、Na-mont を四塩化チタン水溶液で処理して調製した<sup>3f)</sup>。Ti-mont の層間には鎖状水酸化物種が生成し、架橋酸素上のプロトンが強いブレンステッド酸性を発現し、アルキル化反応やエステル化、アセタール化、脱アセタール化などに優れた固体触媒として機能する<sup>3f, 13)</sup>。Ti-mont を触媒として、アセトン を自己溶媒に用いグリセロールと反応させたところ、収率>99%で5員環アセタール化物(**1**)が得られた (Table 5)<sup>14)</sup>。強酸性ゼオライトとして知られる、H-ZSM-5やH-Betaでは、反応はあまり進行しない。同様に超強酸性イオン交換樹脂であるNafion-H NR50では収率7%、市販の硫酸処理されたモンモリロナイトであるK-10では5%とほとんど反応が進行しなかった。また、H-Yゼオライトを触媒とした場合では、まったくアセタール化反応を触媒せず、Ti-montはグリセロールとアセトンからの環状アセタール合成反応に対し、穏和な条件で従来

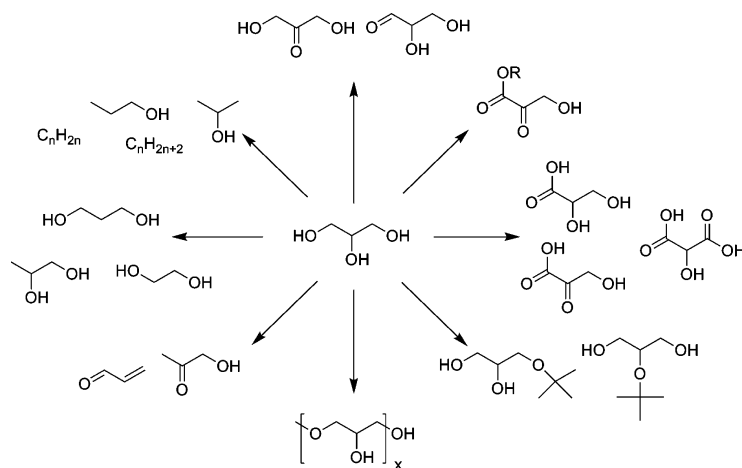
の固体酸触媒に比べ非常に高い触媒活性を示した。

Ti-mont 触媒の再使用性の検討を行ったところ、触媒活性・選択性の低下なく少なくとも3回の再使用が可能であった。グリセリン 75 mmol を用いたラージスケールでの反応においても、30℃、空気中で24時間攪拌したところ単離収率96%で5員環アセタール化合物が得られた (Eq. 4)。



グリセロールと種々のカルボニル化合物との反応を行ったところ、Table 6に示すようにケトンおよ

びアルデヒドで相当するアセタールが高収率で得られた。ケトンとの反応では高選択的に5員環アセタールが得られる。これは、ケトンとの反応においては、ヘミアセタールからの脱水により、3級のカルベニウムイオン(C)が生成し、その後、素早く2級のヒドロキシル基が求核攻撃することで、速度論的に優先する5員環アセタールが選択的に生成するためと考えられる (Scheme 4)。一方、アルデヒドを用いた場合は、(C)に比べて(F)の寿命が長いいため、速度論的に優先な5員環アセタールだけでなく熱力学的に安定な6員環アセタールも生成する。



Scheme 3

Table 5. Acetalization of glycerol with acetone using various acid catalysts<sup>a</sup>

$\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow[\text{catalyst}]{-\text{H}_2\text{O}}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">   <b>1</b> </div> <div style="text-align: center;">   <b>2</b> </div> </div>				
Entry	Catalyst	Time (min)	Yield of <b>1</b> (%) <sup>b</sup>	Yield of <b>2</b> (%) <sup>b</sup>
1	Ti-mont	6	88	5
2	Ti-mont	15	>99	<1
3	Ti-mont (reuse 1)	6	>99	<1
4	Ti-mont (reuse 2)	6	>99	<1
5	Ti-mont (reuse 3)	6	99	1
6	H-ZSM-5	6	17	5
7	H-Beta (Si/Al=12.5)	6	16	4
8	Nafion NR50	6	7	3
9	K-10	6	5	2
10	HY	6	0	0

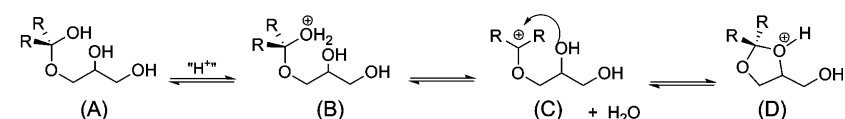
<sup>a</sup> Reaction conditions: catalyst (0.05 g), glycerol (5 mmol), acetone (4 mL), room temp. <sup>b</sup> Determined by GC-MS using an internal standard method.

Table 6. Synthesis of cyclic acetals of glycerol<sup>a</sup>

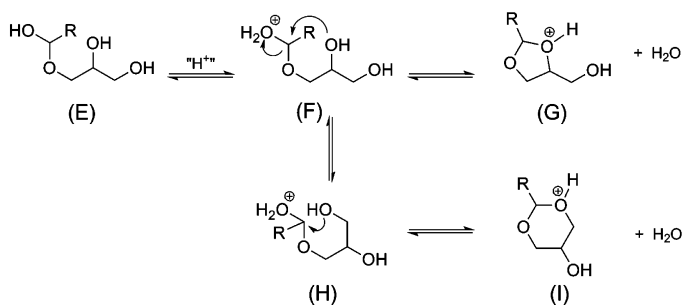
$\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH} + \text{R}_1\text{C(=O)R}_2 \xrightarrow[\text{Ti-mont}]{-\text{H}_2\text{O}} \begin{matrix} \text{R}_1\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_2\text{O} \end{matrix} \text{CH}_2\text{OH} + \begin{matrix} \text{R}_1\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_2\text{O} \end{matrix} \text{CH}_2\text{OH}$				
Entry	Substrate	Time (h)	Yield (3+4) (%) <sup>b</sup>	Ratio (3:4) <sup>b</sup>
1		15	99	98 : 2
2		1	99	99 : 1
3		0.5	99	>99 : <1
4		8	95	99 : 1
5		15	97	66 : 34
6		8	99	42 : 58
7		1	94	60 : 40

<sup>a</sup> Reaction conditions: glycerol (1 mmol), carbonyl compounds (2 mmol), Ti-mont (0.1 g), MS4A (0.5 g), 1,4-dioxane (5 mL), room temp. <sup>b</sup> Determined by GC based on glycerol.

## Cyclization with ketones



## Cyclization with aldehydes



Scheme 4

## 4. おわりに

H-mont や Ti-mont は高選択的な C-C, および C-N, C-O 結合形成反応に優れた固体酸触媒として機能することを見出した。これらの触媒は、環境に優しい天然の層状粘土であり、適応した反応のみならず、触媒自体も環境に優しい化合物と言える。今後、モンモリロナイトでは、オングストロームスケールの層間酸点の強度や量の制御、層を構成するシリケート層との協奏機能など、新たな触媒設計と新規反応の開拓を行いたい。

## 文 献

- 1) B. M. Trost, *Science*, **254**, 1471 (1991).
- 2) (a) P. Laszlo, *Science*, **235**, 1473 (1987). (b) T. J. Pinna-vaia, *Science*, **220**, 365 (1983). (c) J. H. Clark, D. Mac-quarrie, *J. Chem. Soc. Rev.* **25**, 303 (1996). (d) Y. Izumi, M. Onaka, *Adv. Catal.* **38**, 245 (1992). (e) P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.* **19**, 121 (1986).
- 3) (a) K. Kaneda, *Synlett*, 999 (2007). (b) T. Kawabata, M. Kato, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* **11**, 288 (2005). (c) T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10486 (2003). (d) T. Mitsudome, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.*, **34**, 1626 (2005). (e) K. Ebitani, M. Ide, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem.*

- Commun.*, 690 (2002). (f) K. Ebitani, T. Kawabata, K. Nagashima, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Green Chem.*, **2**, 157 (2000).
- 4) K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2605 (2006).
- 5) (a) T. Pei, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11290 (2001). (b) X. Wang, T. Pei, X. Han, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.*, **5**, 2699 (2003). (c) D. Yang, J.-H. Li, Q. Gao, Y.-L. Yan, *Org. Lett.*, **5**, 2869 (2003). (d) A. Leitner, J. Larsen, C. Steffens, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.*, **69**, 7552 (2004). (e) X. Yao, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6884 (2004). (f) R.-V. Nguyen, X.-Q. Yao, D. S. Bohle, C.-J. Li, *Org. Lett.*, **7**, 673 (2005). (g) X. Yao, C.-J. Li, *J. Org. Chem.*, **70**, 5752 (2005).
- 6) K. Motokura, N. Nakagiri, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kanda, *J. Org. Chem.*, **72**, 6006 (2007).
- 7) (a) M. Noji, T. Ohno, K. Fuji, N. Futaba, H. Tajima, K. Ishii, *J. Org. Chem.*, **68**, 9340 (2003). (b) V. Terrasson, S. Marque, M. Georgy, J.-M. Campagne, D. Prim, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 2063 (2006).
- 8) (a) F. Bisaro, G. Prestat, M. Vitale, G. Poli, *Synlett*, **11**, 1823 (2002). (b) G. C. Gullickson, D. E. Lewis, *Aust. J. Chem.*, **56**, 385 (2003). (c) InCl<sub>3</sub>: M. Yasuda, T. Somyo, A. Baba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 793 (2006). (d) R. Sanz, A. Martínez, D. Miguel, J. M. Álvarez-Gutiérrez, F. Rodríguez, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1841 (2006).
- 9) (a) BF<sub>3</sub>: J. A. Cella, *J. Org. Chem.*, **47**, 2125 (1982). (b) HN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>: G. Kaur, M. Kaushik, S. Trehan, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2521 (1997). (c) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O: A. Schmitt, H.-U. Reißig, *Eur. J. Org. Chem.*, 3893 (2000). (d) B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: M. Rubin, Gevorgyan, *Org. Lett.*, **3**, 2705 (2001). (e) InCl<sub>3</sub>: M. Yasuda, T. Saito, M. Ueba, A. Baba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1414 (2004). (f) ZrCl<sub>4</sub>: G. V. M. Sharma, K. L. Reddy, P. S. Lakshmi, R. Ravi, A. C. Kunwar, *J. Org. Chem.*, **71**, 3967 (2006).
- 10) K. Motokura, N. Nakagiri, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kanda, *Org. Lett.*, **8**, 4617 (2006).
- 11) (a) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **107**, 2411 (2007). (b) M. Pagliaro, M. Rossi, *The Future of Glycerol*, second ed., Royal Society of Chemistry, Great Britain, 2010.
- 12) (a) A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.*, **10**, 13 (2008). (b) M. J. Climent, A. Corma, A. Velty, *Appl. Catal. A: General*, **263**, 155 (2004).
- 13) (a) T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8329 (2001). (b) T. Kawabata, M. Kato, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.*, **32**, 648 (2003). (c) T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 9205 (2003).
- 14) T. Mitsudome, T. Matsuno, S. Sueoka, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Heterocycles*, **84**, 371 (2012).

## Development of cation-exchanged montmorillonite catalysts for green organic synthesis

Tomoo Mizugaki

Department of Materials Engineering Science, Graduate School of  
Engineering Science, Osaka University

Montmorillonites have cation exchangeability of the interlayer sodium cations with proton, metal cations, and metal oxides. According to the properties of the exchanged cations, the montmorillonites show Lewis acidity and/or Brønsted acidity, which act as efficient solid acid catalysts. Recent examples of the various C-C, C-N, and C-O bond formations using the montmorillonite catalysts with Brønsted acid are described.

Key words: montmorillonite, heterogeneous catalyst, solid acids, green sustainable chemistry

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 2012年度ゼオライトフォーラム

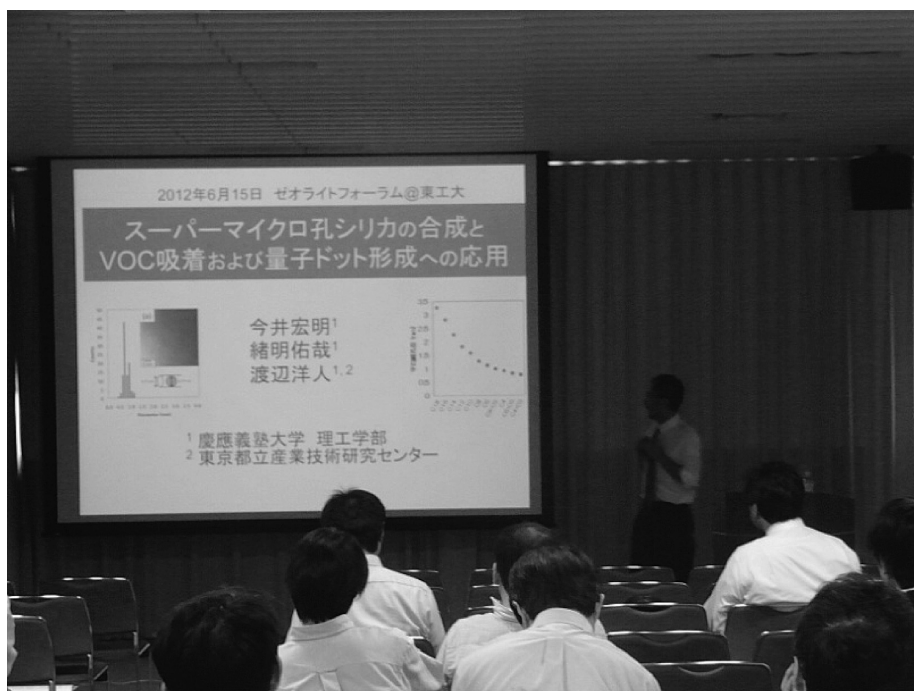
東京工業大学大学院理工学研究科 応用化学専攻  
和田・鈴木研究室 博士課程3年  
徐 晨（じょ しん・XU Chen）

6月15日に2012年度の「ゼオライトフォーラム」が東京工業大学の大岡山キャンパスで開催されました。今回のフォーラムのテーマは「クリーンな未来をつくる環境浄化技術」です。大学や研究所の先生をお招きして、4件の講演が行われました。私は今年度のフォーラムに参加させていただきました。短い時間でしたが、講演や討論を通じて、貴重な知見を得ることができました。

今回の講演には、最近の環境浄化技術にかかわるホットな話題が多く含まれていました。まず、竹下健二先生（東京工業大学）が放射性物質で汚染された水の回復技術について講演されました。今、東北地方で福島原発事故による水の汚染が起きていま

す。被災地でゼオライトによる放射能汚染水の処理も検討されていましたが、その除染能力は不十分です。竹下先生は、凝集沈殿法および吸着法による放射性核種の除去方法を紹介しました。具体的に、フェロシアン化鉄でセシウムカチオンをイオン交換吸着させた後、凝集沈殿剤でセシウムが吸着したフェロシアン化鉄を回収します。この技術が実用化すれば、汚染海水や漏えい地下水の浄化手法として大変期待されています。

続いて、今井宏明先生（慶應義塾大学）がスーパーマイクロポラスシリカを利用した揮発性有機化合物（VOC）の除去技術について紹介されました。VOCは紫外線照射を受けて、光化学オキシダ



フォーラム講演の様子

ントを生成し、光化学スモッグの発生の原因となります。トルエンやキシレンなどの有機溶剤はVOCの代表的な化合物です。VOCは通常光触媒や燃焼触媒による酸化、あるいは吸着剤により除去することができます。シリカは不燃性のため、活性炭とくらべVOCの吸着剤として安全です。今井先生のグループは、無溶媒合成法でメソポーラスシリカより細孔径が小さく、ゼオライトより細孔径の大きいスーパーマイクロポーラスシリカの合成法を確立しました。合成した材料をトルエンの吸着剤に応用した結果、市販シリカの三倍、また活性炭とほぼ同等の吸着力を示しました。さらに、メソポーラスシリカの応用の展開として、シリカ細孔内で量子ドットを形成し、量子ドットのバンドギャップを制御することもできました。異なるバンドギャップをもつ半導体を組み合わせ、光を選択的に吸収できる光触媒への応用が可能です。もの作りと光触媒の両方の観点から興味深くお話を聞かせていただきました。

また、VOC分解技術として、金賢夏先生（産業技術総合研究所）に低温プラズマとゼオライト複合システムを紹介いただきました。高吸着能力を持つゼオライトと酸化分解力の強いプラズマ触媒装置により、高いVOC除去性能力をもちます。省エネ

ギー型のプロセス設計は、通常の化学合成のみならず、環境浄化においても必須の技術であり、たいへん参考になりました。

最後に、堀越智先生（上智大学）はマイクロ波加熱を利用した技術について講演されました。マイクロ波による加熱手段は、すでに焼成プロセスや化学合成反応に応用されており、省エネルギー技術や環境負荷低減技術として期待されています。堀越先生の講演の中で、私は特に興味を持ったのは、マイクロ波照射下で、酸化チタンによる色素分解効率が向上した内容でした。私もゼオライトや酸化チタンを用いた光化学反応について研究しているので、自分の研究にマイクロ波加熱の技術を応用できるのではないかと思いを馳せることができました。

このような講演会に参加し、ゼオライトやスーパーマイクロポーラスなどさまざまな物質を、プラズマやマイクロ波など多様なプロセスと複合的に利用することによる新たな環境浄化方法の可能性をお教えいただきました。また、研究のモチベーションを広く持て、自分の研究を推進していくことに大変役立ちました。このような会に参加させていただき、ゼオライト学会および本フォーラムを開催していただいた先生方に感謝いたします。

## IZA Ambassador Lynne McCusker 博士 日本滞在報告

東京農工大学大学院工学研究院 前田和之

ゼオライト粉末X線結晶構造解析の分野で世界的に著名なLynne McCusker博士（スイス連邦工科大学（ETH）チューリヒ校）が国際ゼオライト協会（International Zeolite Association, IZA）のAmbassadorとして4月21日～27日にかけて来日された。今回の滞在に際して国内滞在費をゼオライト学会国際交流基金の援助により賄わせて頂いたので、招聘経緯も踏まえて報告させて頂くことにする。

合成ゼオライトでは単結晶試料が得られることは稀であり、多結晶体の粉末試料しか得られないことがほとんどである。最近では単結晶試料が得られさえすればよほど複雑な構造でない限り結晶構造解析

が成功する可能性が高くなった。しかし、粉末試料しか得られない場合、粉末X線回折法による複雑な未知構造の決定は依然として難易度が高いチャレンジであると言わざるを得ない。こうした中、McCusker博士と共同研究者で夫のChristian Baerlocher博士は、ETHのLaboratory for CrystallographyにおいてWalter Meier教授とともに粉末X線回折法によるゼオライトの結晶構造解析の手法を発展させてきた。Meier教授の退職後も夫妻で研究グループを引継ぎ、ゼオライトなどの複雑な構造を有する化合物に対し斬新なアイデアと現実的な方法論で数多くの成功を収めてきた。XRS-82, FOCUS,



写真1 IZA Ambassador講演会（東京農工大学）

powder Charge Flipping, electron microscopy など、ゼオライトの粉末X線構造解析に有用な手法およびソフトウェアの開発を通して、VPI-5, SAPO-40, EMC-2, VPI-9, UTD-1, IM-5 など、複雑な構造を有するゼオライト類縁化合物の結晶構造解析に数多く成功した。こうした研究上の卓越した貢献が高く評価され、第15回IZC (International Zeolite Conference) (2007年、北京)にて夫妻と寺崎治先生にBreck Awardが授与されたことは記憶に新しい。もしも McCusker 博士の名前になじみがなかったとしても、大半の読者は IZA Structure Commission HP のゼオライト結晶構造データベース (<http://www.iza-structure.org/databases/>) を利用したことがあるものと思う。このデータベース (DB) は夫妻によってメンテナンスされており、非常に便利なDBが容易に利用できるのも彼女らの献身的なサポートあってのことである。優れた研究上の貢献に留まらないゼオライトコミュニティへの多大な貢献に対して、McCusker 博士に2010年に IZA Award が授与された。受賞者は3年間世界各国のゼオライトコミュニティからの依頼に応じて IZA Ambassador として派遣され、その渡航費は IZA により賄われることになっているので、招聘を希望する場合には現地 (国内) 滞在費のみ招聘者が負担すればよい。

昨年 (2011年) 7月に IZA Ambassador のアジア訪問ツアーの可能性について中国ゼオライト学会より打診があり、日本側としても異存なく受け入れることとなった。私事ながら1999年から2000年にかけてETHにて夫妻の研究グループに博士研究員と



写真2 ファインセラミックスセンター訪問 (右から Baerlocher 博士, McCusker 博士, 佐々木博士)

して滞在しており、同研究グループに在籍した唯一の日本人ということで、ゼオライト学会の理事でもある筆者が世話役を務めさせて頂いた。当初は昨年10月に日中韓を巡るアジアツアーを行う方向で検討していたが日程の調整がつかず、結局本年4月に各国約1週間ずつ滞在することで調整がついた。IZA Ambassadorの受け入れについては、これまで外部の助成金等を獲得して滞在費を賄ったようであるが、当初の打診がかなり急な話であったうえ、日程変更もあってなかなか詳細が確定しなかった。そこで、昨年度制定した国際交流基金取扱規則にて外国人招聘に関わる支出が可能になったので、理事会の承認を得てこれを利用して頂くことにした。

中国、韓国と滞在した後の4月21日 (土) の到着で少々お疲れかとは思ったが、遅い桜も見られそうなので翌日曜日に箱根への小旅行を提案した。Baerlocher 博士は東京で開催された第7回IZC (1986年)に参加されており、エクスカッションで訪問した箱根彫刻の森美術館が面白かったということだったので、あいにくの天気ではあったが再訪することにした。ゼオライトチャンネルの巨大な透明模型にも見える屋外遊戯彫刻 (シャボン玉の城) は

健在で、以前よりもさらにバージョンアップしたようである。もしかしたら今後の彼女らの講演で穴の中に入った彼女らの写真が見られるかもしれない。他にも Crystallographer として非常に興味深い作品があったようで、少々時期のずれた桜も楽しんでいただけたようである。滞在期間中、東農工大（東京）、東工大（横浜）で“The challenges in zeolite structure analysis”，ファインセラミックスセンター（名古屋）では“Powder diffraction and electron microscopy — a powerful combination”と題して講演を行って頂いた。このほか早稲田大学でも研究室見学やセミナー等で対応頂いた。彼女の講演で特に印象深かったのは、IZA DBにあるゼオライト骨格で近年構造が決定されたもののうち天然ゼオライトや単結晶構造解析によるものを除くと、FOCUS, Charge Flipping など彼女らが発展させた手法によるものの割合がかなり高いことであった。懇親会では、彼女らが蓄積してきた結晶構造解析のノウハウやこれまですばらしくメンテナンスされてきた結晶構造DBが今後どう引き継がれるのかということが少なからず話題となった。彼女らによると結晶学はもはや研究分野というよりサービスとみなされがちで、博士を取得してもなかなかアカデミックの分野に残ることが困難で、もし残れたとしてもゼオライト関連の研究を続けることは難しいため、ゼオライト分野では直接の後継者はいないとのことである。IZA Structure Commissionでも次世代のメンバーの発掘に力を入れているが、DBについて手伝ってくれそうな人がなかなか見つからないとのことであった。

時間の関係で訪問が叶わなかった研究グループが数多くあったが、特に関東地区ではゼオライト学会の主要メンバーの多くに夫妻と接する機会をもってもらえたことで、国際交流基金の目的にも適った非

常に有意義な滞在であったと思う。今回の滞在期間にお世話になった多くの皆様にこの場を借りて謝意を表させて頂く。McCusker 博士からゼオライトコミュニティ、特に若い研究者へのメッセージを頂いたので、最後に掲載させて頂く。

During the course of the last five days, Christian Baerlocher and I have had the pleasure of visiting five zeolite groups in four different institutions in the Tokyo/Nagoya area of Japan. We were also able to enjoy the natural beauty of the Hakone region, learn the history of the Nagoya Castle, and have a wide variety of delightful culinary experiences. Our discussions with zeolite scientists, both scientific and philosophical, have been most stimulating and enjoyable. We have seen high-level research conducted in very efficiently used lab space, and have been able to admire much state-of-the-art characterization equipment in the various laboratories. We were particularly pleased to have had several opportunities to meet and talk with some of the newer generation of Japanese zeolite scientists. As IZA ambassador for 2010–2013, I am very happy to see that the future of zeolite science in Japan is in such good hands. I can only encourage these young researchers to continue their endeavors to produce interesting new porous materials, to characterize these materials using as many techniques as possible, to take advantage of any specialists who may visit, and, above all, to enjoy the satisfaction that comes with careful and innovative research. I wish you all success in your future careers.

Lynne McCusker

お知らせ

## 第28回ゼオライト研究発表会

「第28回ゼオライト研究発表会」は、東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。例年、ゼオライト、メソ多孔体、およびそれら類縁化合物に関連した最新の研究成果が発表され、活発な討論の場になっております。今年も多数の研究者・技術者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/>) をご参照ください。

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、有機合成化学協会（五十音順）

会 期：2012年11月29日（木）～11月30日（金）

会 場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀 4-1-1, TEL: 03-5676-2211, <http://www.towerhall.jp/>）

※会場内の発表場所は従来と異なりますので予め学会ホームページ (<http://www.jaz-online.org/>) でご確認ください。

特別講演：

三村 均先生（東北大学大学院工学研究科）

「福島原発事故高汚染水処理におけるゼオライトの役割」

瀬戸山 亨先生（三菱化学株式会社）

「原料転換触媒／機能性無機材料としてのゼオライトの応用・展開」

発表での使用機器：液晶プロジェクターのみとします。パソコンは出来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、主査者側では一切責任を負いかねますのでご了承下さい。

予稿原稿締切：10月26日（金）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite@apc.titech.ac.jp

参加登録費：会員（主催ならびに協賛等の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）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29日（木）講演終了後、同館内にて。参加費5,000円（学生3,000円）の予定

問合先：里川重夫（成蹊大学理工学部）

TEL: 0422-37-3757, FAX: 0422-37-3871, E-mail: [satokawa@st.seikei.ac.jp](mailto:satokawa@st.seikei.ac.jp)

プログラム 第一日目 11月29日(木) 午前の部			
A会場	B会場	C会場	
(9:30~) A1総 セラミックプロセッシングに倣うゼオライトの新規ポスト処理法 (横国大院工) ○脇原 徹・多々見純一・稲垣怜史・窪田好浩	(9:40~) B1 Fe触媒を用いたCMK-3の細孔壁の部分的なグラフアイト化による電気二重層容量の向上 (横国大院工) ○横尾勇樹・三木俊宏・稲垣怜史・窪田好浩	(9:40~) C1 高シリカCHA膜(MSM-1)のガス透過特性 (三菱化学科学技術研究セ) ○林 幹夫・藤田直子・宮城秀和・杉田美樹・大島一典・武脇隆彦	
A2 種々のシリカゲルとアミンを用いたシリカライト-1の大きな結晶の合成 (岐阜大工) ○大石翔太・伴 隆幸・大矢 豊	B2 メソポーラスシリカにおける表面有機基の細孔内合成および逐次合成:細孔構造の影響 (横国大院工) ○佐藤圭悟・吉武英昭	C2 高エネルギーイオンビームを用いたゼオライト膜の後処理 (芝浦工大工 <sup>A</sup> ・原子力機構量子ビーム <sup>B</sup> ・JFCC <sup>C</sup> ) ○野村幹弘 <sup>A</sup> ・酒井章吾 <sup>A</sup> ・小野竜平 <sup>A</sup> ・玉城大己 <sup>A</sup> ・ボカリアブドラ <sup>A</sup> ・杉本雅樹 <sup>B</sup> ・吉川正人 <sup>B</sup> ・佐々木優吉 <sup>C</sup>	
A3 アルカリ金属塩を添加したモデルゼオライトの合成 (防衛大応化) ○西 宏二・定森健次朗・柏川雅弘・溝渕美那子・神谷奈津美・横森慶信	B3 チタン含有メソポーラスシリカの水中ルイス酸触媒特性 (東工大応セラ研) ○新宅 泰・中島清隆・北野政明・原 享和	C3 アルカリ後処理を用いたMOR膜の透過機構検討 (芝浦工大工 <sup>A</sup> ) ○小野竜平 <sup>A</sup> ・玉城大己 <sup>A</sup> ・ボカリアブドラ <sup>A</sup> ・野村幹弘 <sup>A</sup>	
休憩 (10分)			

第一日目 11月29日(木) 午前の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(10:50~)</p> <p>A4 室温におけるゼオライト A からの Li 型 ABW の合成 (栃木県産技セ<sup>A</sup>・龍谷大<sup>B</sup>) ○松本泰治<sup>A</sup>・後藤義昭<sup>B</sup></p> <p>A5 ゼオライト転換法 CHA 型ゼオライトの耐酸性評価 (広大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○山中直樹<sup>A</sup>・板倉正也<sup>A</sup>・清住嘉道<sup>B</sup>・井出裕介<sup>A</sup>・定金正洋<sup>A</sup>・佐野庸治<sup>A</sup></p> <p>A6総 ゼオライト転換過程の解明を目指して (広大院工) ○板倉正也・井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p>	<p>(10:50~)</p> <p>B4 SBA-15 を触媒とする直接的アミド化反応の研究 (岐阜大工) ○村瀬大介・原科龍平・額綱守・小村賢一</p> <p>B5 ハードテンプレート法により合成したメソポーラス酸化タングステンの微構造と光触媒活性 (早大創造理工<sup>A</sup>・成蹊大理工<sup>B</sup>) 山崎淳司<sup>A</sup>・本郷照久<sup>B</sup>・長尾全寛<sup>A</sup>・○宮崎 梓<sup>A</sup></p> <p>B6総 メソポーラス有機シリカを用いた有機系光触媒の構築 (東工大院理工<sup>A</sup>・豊田中研<sup>B</sup>・CREST JST<sup>C</sup>・ALCA JST<sup>D</sup>・新 潟 大 自 然<sup>E</sup>) ○竹 田 浩之<sup>A,B,C,D</sup>・大橋雅卓<sup>B,C</sup>・後藤康友<sup>B,C</sup>・谷孝夫<sup>B,C</sup>・上田裕太郎<sup>A,C</sup>・由井樹人<sup>A,C,E</sup>・石谷 治<sup>A,C,D</sup>・稲垣伸二<sup>B,C</sup></p>	<p>(10:50~)</p> <p>C4 炭化水素異性体分離用管状 silicalite-1 膜調製法の検討 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A,B</sup>・○酒井 求<sup>A</sup>・金子拓矢<sup>A</sup></p> <p>C5 Clear solution 中における NaY 型ゼオライト膜の成長過程 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A,B</sup>・○豊田真琴<sup>A</sup>・倉下将光<sup>A</sup></p> <p>C6 カチオン交換 ZSM-5, Y 型ゼオライト膜によるプロパン/プロピレン分離の検討 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A,B</sup>・○伴野泰介<sup>A</sup>・酒井 求<sup>A</sup></p> <p>C7 MOR 型ゼオライト水分離膜の微細構造解析 (JFCC<sup>A</sup>・早大理工<sup>B</sup>) ○佐々木優吉<sup>A</sup>・吉田要<sup>A</sup>・関川みゆき<sup>A</sup>・今西勇平<sup>B</sup>・豊田真琴<sup>B</sup>・松方正彦<sup>B</sup></p>

第一日目 11月29日(木) 午後の部			
A 会場		B 会場	C 会場
(13:20~)	(13:20~)	(13:30~)	(13:30~)
A7総 CBU 仮説に基づくゼオライト合成とその展開 (東大院工 <sup>A</sup> ・産総研 <sup>B</sup> ) ○板橋慶治 <sup>A</sup> ・上村佳大 <sup>B</sup> ・伊與木健太 <sup>A</sup> ・下嶋 敦 <sup>A</sup> ・大久保達也 <sup>A</sup>	B7総 ZnMFI 中での原子状 Zn 種の形成とその特異な反応性 (岡山大院自然 <sup>A</sup> ・京都工繊大 <sup>B</sup> ) ○黒田泰重 <sup>A</sup> ・織田 晃 <sup>A</sup> ・鳥越裕恵 <sup>A</sup> ・板谷篤司 <sup>A</sup> ・大久保貴広 <sup>A</sup> ・湯村尚史 <sup>B</sup> ・小林久芳 <sup>B</sup>	C8 合成-LIT 型ゼオライトのイオン交換特性と構造変化 (産総研) ○長瀬多加子・池田卓史・日吉範人・阿部千枝・花岡隆昌	C9 SiO <sub>2</sub> -choline hydroxide-NaOH-H <sub>2</sub> O系からの新規層状ケイ酸塩の合成 (広大院工 <sup>A</sup> ・産総研 <sup>B</sup> ) ○津野地直 <sup>A</sup> ・池田卓史 <sup>B</sup> ・井出裕介 <sup>A</sup> ・定金正洋 <sup>A</sup> ・佐野庸治 <sup>A</sup>
A8 CBU 仮説に基づく MAZ 型ゼオライトの合成 (東大院工 <sup>A</sup> ・産総研 <sup>B</sup> ) ○小川 灯 <sup>A</sup> ・伊與木健太 <sup>A</sup> ・上村佳大 <sup>B</sup> ・板橋慶治 <sup>A</sup> ・大久保達也 <sup>A</sup>	B8 スルホン化したミクロポラスカーボンの酸触媒特性 (東工大応セラ研 <sup>A</sup> ・産総研 <sup>B</sup> ) ○中島清隆 <sup>A</sup> ・福原紀一 <sup>A</sup> ・北野政明 <sup>A</sup> ・林 繁信 <sup>B</sup> ・原 亨和 <sup>A</sup>	C9 新規層状ケイ酸塩 HUS-2 の結晶構造解析 (産総研 <sup>A</sup> ・広大院工 <sup>B</sup> ) ○池田卓史 <sup>A</sup> ・津野地直 <sup>B</sup> ・井出裕介 <sup>B</sup> ・定金正洋 <sup>B</sup> ・佐野庸治 <sup>B</sup>	C10 新規層状ケイ酸塩 HUS-1 および HUS-2 の分子認識 (広大院工) ○鳥居誠人・井出裕介・定金正洋・佐野庸治
A9 種結晶添加法によるジンコンアルミノシリケートゼオライトペーパの有機構造規定剤無添加合成 (東大院工) ○伊與木健太・板橋慶治・大久保達也	B9 USY ゼオライトのアンモニウム塩処理によるナノ結晶生成とその触媒作用 (鳥取大院工) ○大山丈太・奥村 和・片田直伸	C11 新規層状ケイ酸塩 HUS-1 および HUS-2 の分子認識 (広大院工) ○鳥居誠人・井出裕介・定金正洋・佐野庸治	
A10 MOR 型ゼオライトの構造規定剤フリー合成における界面活性剤添加効果 (北大院工) ○谷口太一・藤原沙緒梨・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫	B10 ITQ-21 による n-ヘプタン異性化反応とその触媒特性 (東工大・日大) 宗像 元・小山 徹・八嶋建明・本倉 健・宮地輝光・○馬場俊秀		
休憩 (10 分)			

第一日目 11月29日(木) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(15:00～)</p> <p>A11 新規化合物 AIPO-NS の熱物性と構造の相関 (産総研<sup>A</sup>・大阪府大<sup>B</sup>) ○小平哲也<sup>A</sup>・阪本康弘<sup>B</sup>・池田卓史<sup>A</sup></p> <p>A12 AIPO45 配向自立膜の形成過程・合成条件 (産総研) ○小平哲也・関口ちか子・池田卓史</p> <p>A13 有機 SDA 含有 RUB-50 の構造解析にもとづく、ゼオライト骨格と有機 SDA サイズについての考察 (北九大<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○山本勝俊<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup></p> <p>A14 Al 含量の多い MSE 型ゼオライトの新規合成法 (横国大院工) ○坪井靖之・Tuan Syahylah・稲垣怜史・窪田好浩</p>	<p>(15:00～)</p> <p>B11 ポスト処理の異なる MWW 型ゼオライトの酸性質評価 (東工大資源研) ○松永祐一・横井俊之・辰巳 敬・野村淳子</p> <p>B12 H-ZSM-5 を用いた炭化水素分解反応に及ぼす酸点位置の影響 (東工大資源研) ○望月大司・横井俊之・難波征太郎・野村淳子・辰巳 敬</p> <p>B13 調製法の異なる SFH 型ゼオライトの構造特性と酸触媒特性 (東工大資源研) ○劉明・横井俊之・野村淳子・辰巳 敬</p> <p>B14 <sup>1</sup>H MAS NMR からみた高温におけるゼオライトの水酸基の性質と酸触媒特性 (東工大・日大) 宗像 元・小山 徹・八嶋建明・本倉 健・宮地輝光・○馬場俊秀</p>	<p>(15:00～)</p> <p>C12 Si/Al 比の異なる defect-free フェリエライトの合成とその親・疎水性評価 (産総研<sup>A</sup>・東大院工<sup>B</sup>) ○上村佳大<sup>A</sup>・下村真理江<sup>A</sup>・遠藤 明<sup>A</sup>・山中健司<sup>B</sup>・板橋慶治<sup>B</sup>・大久保達也<sup>B</sup></p> <p>C13 ピリジン系配位子をピラーとする銅-1,3,5-ペンゼントリホスホネートの吸着挙動 (東農工大院工) ○里見徳哉・武田理恵・東佳奈未・近藤篤・前田和之</p> <p>C14 単結晶 X 線回折法による MFI 型ゼオライト細孔への CO<sub>2</sub> の進入経路の検討 (防衛大応化) ○藤山伸次郎・神谷奈津美・西 宏二・横森慶信</p> <p>C15 PSA 法による高炉ガスからの CO<sub>2</sub>/CO 分離システムの構築 ～可燃ガスの回収と吸着層内温度分布の変化～ (JFE スチール) ○斉間 等・茂木康弘・原岡たかし</p>
休憩 (10分)		
総会		
休憩		
(17:20～)		
特別講演 1 「原料転換触媒／機能性無機材料としてのゼオライトの応用・展開」 (三菱化学(株)) 瀬戸山 亨		
(18:30～)		
懇親会		

第二日目 11月30日(金) 午前の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(9:30~)</p> <p>A15 電気化学的ミセル集積法によるナノポーラス金属の合成と応用 (物材機構<sup>A</sup>・早大先進理工<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>) Hamed Araee-Esfahani<sup>A,B</sup>・○山内悠輔<sup>A,B,C</sup></p> <p>A16 ブロックコポリマーのミクロ相分離を利用したシリカメソ多孔体の合成 (産総研) ○片岡 祥・竹内康隆・川合章子・上村佳大・遠藤 明</p> <p>A17 ポリジメチルシロキサン含有ジブロッコポリマーを用いたメソポーラス酸化物薄膜の作製 (早大理工<sup>A</sup>・早大材研<sup>B</sup>) ○安部拓矢<sup>A</sup>・戸田重水<sup>A</sup>・河原一文<sup>A</sup>・福島悠太<sup>A</sup>・菅野陽将<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A,B</sup></p> <p>A18 球状中空メソ多孔体の合成におけるアルカリ処理による中空形成機構 (東工大理工) ○塚田洋行・岡本昌樹</p>	<p>(9:30~)</p> <p>B15 コアシェル型触媒のワンポット酸化反応への応用と高次構造制御による高効率化 (大阪大工) ○王生翔平・岡田周祐・亀川孝・森 浩亮・山下弘巳</p> <p>B16 アルカリ金属カチオン交換 Y ゼオライトへ内包した可視光応答性ルテニウム錯体光触媒の選択酸化反応 (大阪大学院工) ○河嶋将慈・森 浩亮・山下弘巳</p> <p>B17 層状ケイ酸塩マガダイアイトから調製したフェノール吸着剤存在下での TiO<sub>2</sub> によるペンゼン/フェノール転換 (広大工学院) 鳥居誠人・○井出裕介・定金正洋・佐野庸治</p> <p>B18 CVD 法により調製した Ti-MFI のフェノールの水酸化における触媒特性 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A,B</sup>・○石井真理子<sup>A</sup>・岩淵良祐<sup>A</sup></p>	<p>(9:30~)</p> <p>C16 球面収差補正 TEM によるゼオライト骨格微細構造の可視化 (JFCC<sup>A</sup>・京大化研<sup>B</sup>) ○吉田 要<sup>A</sup>・佐々木優吉<sup>A</sup>・倉田博基<sup>B</sup></p> <p>C17 粉末 X 線回折による OSDA-free Beta の不規則構造の解析 (産総研<sup>A</sup>・東大院工<sup>B</sup>・JFCC<sup>C</sup>) ○池田卓史<sup>A</sup>・板橋慶治<sup>B</sup>・佐々木優吉<sup>C</sup>・大久保達也<sup>B</sup></p> <p>C18 SDA-free beta 型ゼオライトの微細構造解析 (JFCC<sup>A</sup>・愛知県<sup>B</sup>・東大院工<sup>C</sup>・産総研<sup>D</sup>) ○佐々木優吉<sup>A</sup>・鈴木陽子<sup>B</sup>・板橋慶治<sup>C</sup>・池田卓史<sup>D</sup>・大久保達也<sup>C</sup></p> <p>C19 脱 Al 処理ゼオライトにおけるメソ孔形成過程の BIB-SEM 観察 (産総研) ○遠藤 明・上村佳大・山田満彦</p>
休憩 (10分)		
(11:00~)		
特別講演 2 「福島原発事故高汚染水処理におけるゼオライトの役割」(東北大) 三村 均		

第二日目 11月30日(金) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(13:20~)</p> <p>A19 規則性メソポーラスカーボン薄膜の細孔構造制御 (阪大院基工) ○三留敬人・内田幸明・江頭靖幸・西山憲和</p> <p>A20 メソポーラスシリカを鋳型としたAuナノ構造体の新規合成法 (早大理工<sup>A</sup>・早大材研<sup>B</sup>) ○北原真樹<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A,B</sup></p> <p>A21 ピリジン系配位子含有メソポーラス有機シリカ表面上での金属錯体形成とその構造解析 (分子研<sup>A</sup>・豊田中研<sup>B</sup>) ○脇 稔<sup>A</sup>・前川佳史<sup>B</sup>・石黒 志<sup>A</sup>・邨次智<sup>A</sup>・唯美津木<sup>A</sup>・稲垣伸<sup>B</sup></p> <p>A22 プルシアンブルー型金属錯体を用いたナノポーラス金属酸化物の合成 (物材機構<sup>A</sup>・早大先進理工<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>) NagyTorad<sup>A,B</sup>・MingHu<sup>A</sup>・○山内悠輔<sup>A,B,C</sup></p>	<p>(13:20~)</p> <p>B19 ZSM-5を用いたn-hexキサン接触分解の反応工学的解析 (北大院工) ○岡村拓哉・今野大輝・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫</p> <p>B20 TON型ゼオライトの脱アルミニウム機構 (岐大院工<sup>A</sup>・岐阜大工<sup>B</sup>・横国大院工<sup>C</sup>・岐大生命セ<sup>D</sup>) ○玉川博康<sup>A</sup>・河村亮宏<sup>B</sup>・草次俊介<sup>B</sup>・稲垣怜史<sup>C</sup>・窪田好浩<sup>C</sup>・宮本学<sup>B</sup>・上宮成之<sup>B</sup>・近江靖則<sup>D</sup></p> <p>B21 ハイシリカ MFI のアルカリ処理に及ぼすカチオン種の影響の検討 (早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A,B</sup>・○長島健太郎<sup>A</sup></p> <p>B22 ZSM-5ゼオライトのリン酸処理による外表面修飾 (横国大院工) ○篠田翔馬・稲垣怜史・窪田好浩</p>	<p>(13:20~)</p> <p>C20 天然モルデナイトを用いた放射線セシウムの最終貯蔵 (防衛大応化) ○横森慶信・神谷奈津美・戸田鉄也・有賀 敦・西 宏二</p> <p>C21 ゼオライトカラムによる溶融塩化物中の放射性核種の除染処理技術の開発 (電中研<sup>A</sup>・東大工<sup>B</sup>) ○魚住浩一<sup>A,B</sup>・土方孝敏<sup>A</sup>・塚田毅志<sup>A</sup>・小山正史<sup>A</sup>・寺井隆幸<sup>B</sup>・鈴木晶大<sup>B</sup></p> <p>C22 ゼオライトによる溶融塩化物中の陰イオン吸着に関する研究 (東大工<sup>A</sup>・電中研<sup>B</sup>) ○杉原 圭<sup>A</sup>・魚住浩一<sup>A,B</sup>・塚田毅志<sup>B</sup>・小山正史<sup>B</sup>・寺井隆幸<sup>A</sup>・鈴木晶大<sup>A</sup></p> <p>C23 ヒト培養細胞を用いた機能性ゼオライトによる過酸化水素およびカドミウム除去効果の検討 (千葉大院医<sup>A</sup>・千葉大院薬<sup>B</sup>・千葉健康づく<sup>C</sup>) ○菅谷 茂<sup>A</sup>・喜多和子<sup>A</sup>・田中健史<sup>A</sup>・鈴木紀行<sup>B</sup>・鈴木信夫<sup>C</sup></p>
休憩 (10分)		

第二日目 11月30日(金) 午後の部		
A会場	B会場	C会場
<p>(14:50~)</p> <p>A23 水系における ZIF-8 結晶の合成 (関西大工) ○来田康司・沖田宗之・藤田浩輔・田中俊輔・三宅義和</p> <p>A24 Nドナー層間架橋配位子を含む希土類 1,3,5-ベンゼントリホスホネートの合成と構造 (東農工大院工) ○荒木孝啓・近藤 篤・前田和之</p> <p>A25 シロキサンユニットのジオール架橋によるミクロ多孔体の合成 (東大院工) ○下嶋 敦・和田友布子・伊與木健太・鳴瀧彩絵・大久保達也</p> <p>A26総 ヘテロ配位種の導入による新規シリケート物質の創製 (北九大<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○山本勝俊<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup>・出田知愛<sup>A</sup>・安田麻理恵<sup>A</sup>・大橋妙子<sup>A</sup>・半田敏典<sup>A</sup></p>	<p>(14:50~)</p> <p>B23 PtCr/beta 触媒における白金とクロムの担持状態 (早大) ○井筒義行・日高裕介・中嶋吉規・袋井 詢・関根 泰・松方正彦</p> <p>B24 第四級ホスホニウム塩を用いた有機無機複合体の調製 (秋田大院工資<sup>A</sup>・秋田大工資<sup>B</sup>) ○小笠原正剛<sup>A</sup>・齋藤和也<sup>A</sup>・千田 凌<sup>B</sup>・加藤純雄<sup>A</sup>・中田真一<sup>A</sup></p> <p>B25 固体塩基触媒を用いたクネベナーゲル縮合反応 (秋田大院工資) ○細田哲也・野村正幸・佐藤寛次・中田真一</p>	<p>(14:50~)</p> <p>C24 天然ゼオライトのカソードルミネッセンスにおける温度消光効果 (岡山理大・生地) ○西戸裕嗣</p> <p>C25 周波数応答法によるゼオライト細孔内への気体拡散の解析 (豊橋技科大工) ○柴田祐希・竹口翔太・松本明彦</p> <p>C26 スチーミング処理による YNU-2 ゼオライトの骨格構造の安定化 (横国大院工) ○佐々木麻希子・佐藤裕哉・稲垣怜史・窪田好浩</p> <p>C27 縮合反応が誘起するマクロポーラス酸化チタン薄膜の構造 (産総研) ○木村辰雄</p>

お知らせ

**First Announcement**  
**8th International Mesostructured**  
**Materials Symposium**  
**~Toward Practical Applications:**  
**Challenges and Breakthrough~**  
**May 20-24, 2013, Awaji island, Hyogo, Japan**



**Website:** <http://www.imms2013.iis.u-tokyo.ac.jp/>

#### Invitation

The organizing committee cordially invites you to the 8th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS-8, IMMS2013) which will be held in Awaji Island, Hyogo, during May 20-24, 2013. It is kindly supported by Japan Association of Zeolite and Catalysis Society of Japan.

International Mesostructured Materials Association, IMMA, organizes continuous IMMS meetings. The related meetings were held in Baltimore (IMMS-1, 1998), Quebec (IMMS-2, 2000), Jeju Island (IMMS-3, 2002), Cape Town (IMMS-4, 2004), Shanghai (IMMS-5, 2006), Namur (IMMS-6, 2008), and Sorrento (IMMS-7, 2010, joint with 16 IZC).

#### Scope of the Meeting

The symposium is particularly dedicated to sustainable development, with special emphasis on discussing recent progress, but not restricted to, in the synthesis, characterization and applications (electronic, photonic, optical, magnetic, catalytic, biological, etc.) of mesostructured materials and related porous materials including MOFs, PCPs, COFs, and so on.

The major topics of the symposium will be:

1. Synthesis and Characterization
2. Morphological control and Hierarchical design
3. Catalysis
4. Adsorption and Separation
5. Environmental and Energy applications
6. Bio-organic applications
7. Electronic and Optical applications
8. Others

in order to address important issues in the modern world.

#### Scientific Program

The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, invited and selected oral presentations, and poster presentations. Details, including additional invited speakers, will be announced through the website.

#### — Plenary speakers —

Markus Antonietti (MPI Golm, Germany) "Mesoporous engineering polymers and functional carbons"

Thomas Bein (University of Munich, Germany) "Bio-applications of mesoporous materials"

Sheng Dai (Oak Ridge National Lab., USA) "Tailoring mesoporous carbons and related materials for energy applications"

David Grosso (University of Paris, France) "Liquid deposition approaches towards complex mesoporous films"

Sang-Eon Park (Inha University, South Korea) "Challenges and strategies in catalysis by organic-inorganic hybrid mesoporous materials"

#### — Keynote speakers —

Shunai Che (China)

He-Xing Li (China)

Ahmad Mehdi (France)

Hirokatsu Miyata (Japan)

Sara H. Tolbert (USA)

Maria Vallet-Regi (Spain)

Yusuke Yamauchi (Japan)

Jeffrey Zink (USA)

### Key dates

- 15 Oct 2012: Deadline of extended abstracts (for oral and poster presentations)
- 20 Jan 2013: Notification of the acceptance
- 28 Feb 2013: Deadline for early-bird registration
- 20 March 2013: Deadline for RRR posters
- 31 March 2013: Notification of the RRR acceptance

### Conference Venue

IMMS 2013 will be held at Awaji Yumebutai International Conference Center (AYICC, Awaji island, Hyogo) in Kansai area assembled by famous and traditional cities such as Osaka, Kobe, Kyoto, and so on. Awaji island is a famous nature-rich resort island!

— Access to Awaji island (Hyogo) —

AYICC is located at the north part of Awaji island marked with red circle near Osaka and Kobe. Details for the access are announced on the AYICC website (<http://www.yumebutai.org/>).

### Accommodations

The Westin Awaji Island (<http://www.westin-awaji.com/en/>) is adjacent to the Conference venue and provided at the Conference rate through the website.

Reasonable hotels (e.g., Seaside Hotel Maiko Villa Kobe) near the Conference venue will also be announced on the website.

### Submission of abstracts

All presenters, including Plenary and Keynote speakers, are required to send extended (one-page) abstract.

A word template for preparation of the one-page abstract will be provided through the website. The abstracts should be uploaded on the website with preferred presentations (Oral or Poster).

Authors who submit latest results as Recent Re-

search Report (RRR) will also be selected on the basis of extended abstracts.

### Publications

All accepted abstracts are published in the Book of Abstracts, which will be distributed at the Conference.

### Registration

The registration fee is to be announced on the website in October 2012.

If we have not received registrations by one of the oral and poster presenters by 28 Feb 2013 (deadline for early-bird registration), we reserve our rights to remove your contribution from the conference program in order to avoid the risk of no-shows.

### Language

The official language is English.

### Organizing Committee:

Honorary Chair: Kazuyuki KURODA (Waseda University)

Chair: Shinji INAGAKI (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

Co-Chair: Hiromi YAMASHITA (Osaka University)

Secretary General: Tatsuo KIMURA (AIST Chubu)

Treasurer: Hideaki YOSHITAKE (Yokohama National University)

Program: Masaru OGURA (University of Tokyo) & Mahendra P. KAPOOR (Taiyo Kagaku Co., Ltd.)

Local Arrangement: Junko N. KONDO (Tokyo Institute of Technology) & Kohsuke MORI (Osaka University)

— Local Directors —

Satoru NISHIYAMA (Kobe University)

Yuichi ICHIHASHI (Kobe University)

Shunsuke TANAKA (Kansai University)

Hiroshi KOMINAMI (Kinki University)  
 Norikazu NISHIYAMA (Osaka University)  
 Takashi KAMEGAWA (Osaka University)  
 Masaya MATSUOKA (Osaka Prefecture University)  
 Yu HORIUCHI (Osaka Prefecture University)  
 Yasuhiro SAKAMOTO (Osaka Prefecture University)

#### Contacts for general information

Secretary General  
 Tatsuo Kimura (AIST Chubu)  
 E-mail: IMMS2013@ni.aist.go.jp

### ケイ素-酸素系に基づく機能材料に関する国際シンポジウム

主 催：早稲田大学理工学術院「元素戦略プロジェクト（文部科学省）」  
 共 催：早稲田大学ナノ理工学研究機構メソスケール材料研究所  
 協 賛：ゼオライト学会，日本化学会，触媒学会他  
 会 期：9月25日(火)9時30分～18時  
 会 場：早稲田大学西早稲田キャンパス55号館N棟1階大会議室（東京都新宿区大久保3-4-1）  
 交 通：東京メトロ副都心線西早稲田駅より徒歩15分  
 JR 高田馬場駅より徒歩15分

参加申込締切：定員（100名）になり次第  
 参加費：無料

ケイ素酸素系化合物に関する最先端の研究を展開している国内外の第一線の研究者を招き講演会を開催する。またポスターセッションは，イノベーションを意識した元素戦略推進を図る産学官融合の場として設定する。次世代を担う若手研究者らの研究交流の場として広く開放する。

講演者予定：Kyung Byung Yoon (Sogang Univ., Korea)  
 Peng Wu (East China Normal Univ., China)

Robert Raja (Univ. of Southampton, UK)  
 Mika Lindén (Ulm Univ., Germany)  
 内野隆司（神戸大）  
 中野秀之（豊田中研）  
 黒田一幸（早稲田大）他  
 （順不同・敬称略）

ポスター発表：ケイ素酸素系化合物に限らず，元素戦略に関する研究発表を広く募集します。学官との関わりに関係なく，多くの企業のポスター発表も募集します。

ポスター発表締切：8月28日(火)

ポスター予稿締切：9月11日(火)

参加申し込み方法：E-mailにて 1. 氏名，2. 所属，3. 職名または学年，4. 連絡先，5. ポスター発表の有無（有の場合はポスタータイトル）を明記の上，申し込み先までご連絡ください。ポスター有の場合は折り返し予稿集フォームをお送り致します。

申込先/問合せ先：〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻 黒田研究室 朝倉裕介  
 Tel/Fax 03-5286-3199  
 Email: asasuke-y@asagi.waseda.jp

### 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis (ABC-7)

主 催：Organizing Committee of 7th Symposium of Acid and Base Catalysis  
 共 催：一般社団法人触媒学会  
 協 賛：公益社団法人日本化学会，公益社団法人石油学会，ゼオライト学会，公益社団法人化学工学会，公益社団法人日本表面科学会，公益社団法人日本セラミックス協会，公益社団法人高分子学会，公益社団法人新化学技術推進協会，化学連合  
 会 期：2013年5月12日(日)～5月15日(水)  
 会 場：TKP ガーデンシティ品川 (SHINAGAWA GOOS) (〒108-0074 東京都港区高輪3丁目13番3号) URL: <http://www.shinagawa-goos.com/index.html>  
 会場へのアクセス：京急線品川駅 高輪口から徒歩

3分

**Invitation**

The ABC is a successful series of symposia. The 7th ABC will provide a forum for scientists and engineers from both academia and industry to discuss most recent developments and technological opportunities in this vibrant area of research as well as the past ABC symposia, promoting a global and interdisciplinary approach towards both fundamental science and industrial applications of acid-base catalysis. The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations. We hope many people engaging in the acid-base catalysis field participate in ABC-7.

**Scope**

The scope of ABC-7 is to cover the most advanced research topics in acid-base catalysis. The major topics of the symposium will be

- ・ Fundamental Science on Acid-Base Catalysis
- ・ Novel Applications of Acid-Base Catalysis
- ・ Materials for Acid-Base Catalysis
- ・ Engineering of Acid-Base Catalysis
- ・ Biomass Conversion with Acid-Base Catalysis
- ・ Acid-Base Catalysis for Green Chemistry

**Plenary lecturers**

- ・ Guido Busca (Università degli Studi di Genova, Italy)
- ・ Kazuaki Ishihara (Nagoya University, Japan)
- ・ Johannes Lercher (Technische Universität München, Germany)
- ・ Unni Olsbye (Oslo University, Norway)
- ・ Bert Weckhuysen (Universiteit Utrecht, The Netherlands)

発表申込方法：予稿原稿（A4サイズ2ページ）と共に web ページ (URL : <http://www.shokubai.org/abc/>) よりお申し込みください。

予稿原稿締切：2012年11月16日

参加登録費：共催、協賛会員と非会員の参加費は同額です。

- ・ 早期登録 (2013年2月28日まで)：一般 50,000

円, 学生 20,000円

- ・ 通常登録 (2013年4月20日まで)：一般 55,000円, 学生 30,000円

- ・ 現地登録：一般 60,000円, 学生 30,000円, 同 伴者 15,000円

内容、申込方法など問合せ先

〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259-R3-33 東京工業大学・応用セラミックス研究所  
ABC-7組織委員会

原亨和 Phone: +81-45-924-5311

Fax: +81-045-924-5381

E-mail: [abc-7@shokubai.org](mailto:abc-7@shokubai.org)

URL: <http://www.shokubai.org/abc/>

**膜シンポジウム2012****MEMBRANE SYMPOSIUM****発表論文募集**

主 題：“膜科学と膜工学の更なる発展をめざして”

膜シンポジウム2012を下記の要領にて神戸大学で開催します。本年度の主題は“膜科学と膜工学の更なる発展をめざして”とし、異なる専門領域間の交流を通して、膜科学と膜工学の更なる発展のための討論の場とできればと考えております。生体膜、生体模倣膜、人工膜を問わず膜を使った新しい試みをはじめ、膜構造と膜機能に関する基礎から応用までの広範囲にわたる研究発表をお寄せいただきたいと考えております。発表内容は、十分に討論できる内容であれば未発表、既発表を問いませんので、是非ともご発表いただきたく案内申し上げます。また昨年と同様、学生による優秀な発表に対して学生賞を設けますので、ふるってご応募ください。ただし、学生賞の審査対象はポスター発表に限ります。

主 催：日本膜学会

共 催：先端膜工学研究推進機構、神戸大学先端膜工学センター

協 賛：ゼオライト学会他

開催日：2012年11月6日(火)～7日(水)

会 場：〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1 神戸大学百年記念館（神大会館）

<http://www.kobe-u.ac.jp/guid/access/>

rokko/rokkodai-dai2.html

発表形式：口頭発表あるいはポスター発表（学生賞  
審査対象発表のみ）

発表時間：口頭発表（発表15分、討論10分）（予  
定）

研究発表申込み締切：8月4日（土）必着

以下の事項を記入の上、E-mailにて日本膜学会事  
務局にお申し込み下さい。

（1）発表題目、（2）所属、（3）研究者（発表者に  
○印、ただし研究者に会員がいることが必須）、（4）  
発表内容（150字程度）、（5）口頭発表かポスター発  
表の区別、（6）連絡先（氏名、所属、郵便番号、住  
所、電話、E-mail）

講演要旨締切：9月14日（金）必着 執筆要領は申込  
みに連絡致します。

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  
学生の参加者は、平成24年度日本膜学会  
学生会員として登録されます。

懇親会：11月6日（火）18時より神戸大学瀧川記念学  
術交流会館にて開催。

会費5,000円（当日6,000円）

膜シンポジウム2012運営委員長 松山秀人  
副委員長 蔵岡孝治

申込み・問い合わせ先：日本膜学会事務局 担当：  
木下

〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702

Tel/Fax: 03-3815-2818

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

運営委員長連絡先：〒657-8501 神戸市灘区六甲台  
町1-1

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻  
松山秀人

E-mail: matuyama@kobe-u.ac.jp

## 化学工学会 反応工学会 反応分離分科会 「反応分離シンポジウム2012」

主 催：化学工学会反応工学会「反応分離分科  
会」

協 賛：化学工学会分離プロセス部会「膜工学分科

会」、化学工学会エネルギー部会、触媒学  
会、石油学会、日本膜学会、日本エネル  
ギー学会、ゼオライト学会、産業技術総合  
研究所（交渉中を含む）

後 援：新化学技術推進協会・GSCN（グリーン・  
サステナブル ケミストリー ネットワー  
ク）

日 時：平成24（2012）年11月9日（金）

13:30～19:00（13:00受付開始）

講演会場：産業技術総合研究所つくばセンター 共  
用講堂 多目的室

[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/guidemap/  
tsukuba/center/tsukuba\\_map\\_c.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/guidemap/tsukuba/center/tsukuba_map_c.html)

概 要：ゼオライト膜を利用した反応分離の各種反  
応への応用に関する講演会を企画致しまし  
た。近年ゼオライトの膜化技術の進展は目  
覚しく、いわゆるゼオライトの持つ本来の  
機能の発現とそれを利用した分離や反応が  
可能になってきております。本シンポジウ  
ムでは、最新の膜化と分離や反応分離への  
応用研究開発状況をご講演いただきます。  
講演会後には懇親のための技術交流会もご  
ざいます。多数の方のご参加をお待ちして  
おります。

## プログラム

1) 講演会（13:30～17:00）

13:30～13:35 主催者挨拶

岐阜大学 上宮成之 氏

13:35～14:25 「膜分離法によるバイオブタノー  
ル濃縮技術の開発」

産業技術総合研究所 根岸秀之 氏

14:25～15:15 「脱水用ゼオライト膜の高耐久化  
とエステル化反応への利用」

産業技術総合研究所 長谷川泰久 氏

15:30～16:20 「ナノゼオライト積層触媒膜によ  
るオレフィン合成」

北海道大学 多湖輝興 氏

16:20～17:00 見学

（産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門、  
次世代化学材料評価技術組合）

2) 技術交流会（17:15～19:00）

定 員：50名

参加費：（当日徴収します：消費税課税対象）化学

工学会の正会員1,000円（資料代のみ）、反応工学部会の部会法人会員・法人賛助会員（反応分離分科会3名、その他の分科会1名）無料、協賛の個人正会員・法人会員5,000円（上記以外の法人会員は全て）、化学工学会および協賛の学生会員1,000円（資料代のみ）、その他10,000円、技術交流会参加者は上記金額にプラス3,000円

問い合わせ先（電話、E-mail）：産業技術総合研究所 原 重樹 (029-861-9336, s.hara@aist.go.jp) または 宇都宮大学 伊藤直次 (028-689-6178, itoh-n@cc.utsunomiya-u.ac.jp)

申込み方法および申込み先：E-mailにて、氏名、所属、会員資格、技術交流会の参加希望を明記のうえ、下記までお申し込み下さい。締切は10月26日(金)とします。  
産業技術総合研究所 原 重樹  
(029-861-9336, s.hara@aist.go.jp)

### 第11回国際吸着会議

#### 11<sup>th</sup> International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA11)

主催：International Adsorption Society

共催：日本吸着学会ほか

1983年に始まった国際吸着会議は、基礎から応用までの幅広い吸着および吸着関連での研究発表の場であり、回を重ねるごとに発展してきました。今回も以下の分野の研究についての研究発表・討論をする予定です。吸着関連分野の技術者・研究者の方々には、大学・企業等の所属を問わず多数の参加をお待ちしております。詳細は下記ウェブサイトをご参照ください。

- Fundamentals of adsorption thermodynamics and kinetics
- Molecular modeling of adsorption phenomena
- Adsorbent materials including zeolites, carbons, silicas, metal organic frameworks (MOF'S) and other nanostructured materials
- Characterization of adsorbent materials
- Liquid phase and gas phase adsorption fun-

damentals

- Multicolumn and simulated moving bed adsorption processes
- Biotechnology applications of adsorption including bioseparations and nanopore technology
- Energy applications including biofuels, fuel cells, gas storage
- Environmental applications including the role of adsorption in green house gas capture and sequestration

会期：2013年5月19日(日)～24日(金)

ウェブサイト：<http://www.foa11.org>

会場：Hyatt Regency Hotel on the Inner Harbor, Baltimore, MD, USA

講演申し込み締め切り：2012年9月15日(土)

(締め切り後、ポスタースペースに余裕がある場合は“The last minute poster”を受け付ける予定です。)

問い合わせ先：豊橋技術科学大学大学院工学研究科  
環境・生命工学系  
松本 明彦  
E-mail: aki@ens.tut.ac.jp

#### 17<sup>th</sup> International Zeolite Conference 7-12 July 2013, Moscow, Russia

The International Zeolite Association together with the Russian National Zeolite Association extend a cordial invitation to all colleagues in the field of zeolites and ordered porous materials to participate in the 17th International Zeolite Conference (17th IZC), which will be held from July 7 to July 12 2013 in Moscow, Russia. The Conference will cover all aspects of the science and technology associated with ordered porous materials – zeolites, zeotypes, mesostructured materials and porous hybrid solids (MOFs). The extremely high rate of the discovery of novel ordered porous nanomaterials, on the one hand, and the increasing demand in catalysts, adsorbents, membranes, sensors, etc. for new sustainable technologies, on the other hand, will set the main concept of the conference: “*Zeolites and ordered*

***porous materials: bridging the gap between nanoscience and technology***" The Conference will be preceded by an Intensive Summer School (July 5–6, 2013), which will be organized at the *Educational Center of Moscow State University*. A Post-Conference Field Trip is scheduled for July 13–15, 2013 in the beautiful area of Karelia very rich in minerals.

The submitted contributions will be peer-reviewed by a panel of experts on the basis of two-page extended abstracts. Short (half-page length) abstracts of accepted communications will be published in the Conference Proceedings and distributed at the Conference. The extended abstracts

will be available on a CD-ROM.

#### **Important dates**

Deadline for abstracts submission: 1st Dec. 2012  
Notification of acceptance: 15th Feb. 2013  
Deadline for early registration/Hotels: 15th April 2013  
Deadline for Recent Research Reports: 15th May 2013

#### **Correspondence**

Liudmila I.Rodionova,  
e-mail: [org@izc17.com](mailto:org@izc17.com), Tel./Fax. +7 495 939 35 70,  
[www.izc17.com](http://www.izc17.com)

## ゼオライト誌掲載の記事 (解説・トピックス・ゼオゼオ) のcopyright移譲のお願い

ゼオライト学会

会長 佐野 庸治

ゼオライト誌に執筆いただきました記事につきましては、Vol. 20／No. 4 (2003年12月10日発行) より最新号まで著作権を著者の方から本会に譲渡していただいております。一方、Vol. 1／No. 1 (1984年発行) からVol. 20／No. 3までの記事につきましては著作権の譲渡手続きが行われておりません。

現在、ゼオライト学会会員向けのサービスとして会員限定にて、本会ホームページより本誌掲載の記事を閲覧・入手いただけるサービスを行っております。会員限定とはいえ、情報公開が先んじておりまして、著者の皆様の著作権を移譲いただく手続きを行っておりませんでした。本来であれば、創刊号にさかのぼってそれぞれの著者の皆様に対して、著作権移譲の手続きを直接行うことが必要となりますが、記事数が多数であること、また連絡先が不明の著作権者も少なくないことから、上述の手続きを滞りなく進めることは困難であると判断いたしました。

そこで本会では、Vol. 1／No. 1 から最新号までの記事の著作権について、理事会の承認も得て、次の手続きで処理することを提案させていただくこととなりました。

1. 本告示を通して、著作権のうちの「複製権」(著作権法第21条) および「公衆送信権」(同23条) の行使に限り、著者から本会に許諾いただくこととお認め頂く。
2. 第1項についてご承諾いただけない著作権者またはご遺族等相続に基づく著作権者(以下、あわせて著作権者) については、2013年3月31日までにその旨を、本会事務局あてに連絡いただく。
3. 著作権者より第1項をお認めいただけない旨の申し出があった記事については、情報公開の対象としない。
4. 著作権者より第1項をお認めいただけない旨の申し出のなかった著作物については、承諾いただけたものとする。

会員各位におかれましては、本件についての情報をすでにゼオライト学会会員(本会前身のゼオライト研究会会員) ではなくなっている方々にも広く伝えてくださいますようご協力をお願いいたします。

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成24年8月現在, 五十音順)

- |                          |                    |
|--------------------------|--------------------|
| 1. 旭化成ケミカルズ(株)           | 20. 帝人(株)          |
| 2. 出光興産(株)               | 21. 東京ガス(株)        |
| 3. イビデン(株)               | 22. 東ソー(株)         |
| 4. 宇部興産(株)               | 23. (株)豊田中央研究所     |
| 5. エア・ウォーター(株)           | 24. 日揮(株)          |
| 6. エヌ・イー ケムキャット(株)       | 25. 日揮触媒化成(株)      |
| 7. 花王(株)素材開発研究所          | 26. 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 8. クラリアント触媒(株)           | 27. 日本ガイシ(株)       |
| 9. コスモ石油(株)中央研究所         | 28. 日本化学工業(株)      |
| 10. JFEスチール(株)           | 29. 日本ケッチェン(株)     |
| 11. JX日鉱日石エネルギー(株)研究開発本部 | 30. 日本ベル(株)        |
| 12. (株)島津製作所             | 31. 日立造船(株)        |
| 13. 昭和電気(株)研究開発センター      | 32. 富士化学(株)        |
| 14. 新東北化学工業(株)           | 33. 水澤化学工業(株)      |
| 15. スペクトリス(株)マルバーン事業部    | 34. 三井化学(株)        |
| 16. 住友化学(株)              | 35. 三菱化学(株)        |
| 17. 太陽化学(株)              | 36. 三菱レイヨン(株)      |
| 18. 太陽日酸(株)              | 37. ユニオン昭和(株)      |
| 19. 千代田化工建設(株)           |                    |

### 表紙裏写真の説明

#### レビナイト

(写真提供：豊橋技術科学大学 松本明彦，長谷川雄士)

左の写真は，玄武岩中の晶洞に生成したレビナイト（レビ沸石，Levyne，高さ2 cm・横1 cm）。連合王国のスコットランド北西部にあるスカイ島（Isle of Skye）の岩丘 The Storr で採取した。右の写真はその晶洞内の拡大像である。スカイ島は雄大な自然の風景が美しいことで大変有名であるとともに，天然ゼオライトの愛好家には，何種類もの美しい天然ゼオライト結晶を産出する島として知られている。

## — 編集後記 —

先日、ZMPC2012が広島で開催され、筆者も参加いたしました。国内外のゼオライト並びに類縁の多孔質材料に携わる多くの方が集まり、熱く議論を交わすのを目の当たりにして、改めてこの分野の魅力を感じることができました。この国際会議が三年に一度、日本で開催されることは日本のゼオライト研究者にとって世界の情報を吸収するのに大いに役立つものであります。今日ではインターネットを通じて世界中の情報をリアルタイムに得ることができますが、国際会議の場で face to face で研究者一人ひとりの「意志」を感じることができるのは貴重な機会であるといえます。ゼオライト学会（当時、ゼオライト研究会）は当初、ゼオライトの国際会議を日本で開催するために組織された経緯があります。本会発足にご尽力くださいました諸先輩方に感謝の念を抱きつつ、本会がさらに発展するよう、本誌を通じて会員の皆様に役立つ情報発信に努めたいと思います。

(S. I.)

## ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

## 委員長

松本明彦（豊橋技科大）

## Editor-in-Chief

Akihiko Matsumoto (*Toyohashi University of Technology, Toyohashi*)

## 幹事

稲垣怜史（横浜国大）

## Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

阿部川弘明（住友化学）

Hiroaki Abekawa (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka*)

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（岐阜大）

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

小川 宏（東ソー）

Hiroshi Ogawa (*TOSOH Corp., Shunan*)

里川重夫（成蹊大）

Shigeo Satokawa (*Seikei University, Musashino*)

杉田修一（ユニオン昭和）

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

富田俊弘（日本ガイシ）

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

西 宏二（防衛大）

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

西山憲和（大阪大）

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

宮治孝行（エヌ・イー ケムキャット）

Takayuki Miyaji (*N. E. CHEMCAT Corp., Numazu*)

望月 大（東京工大）

Dai Mochizuki (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

涌井顕一（触媒技術研究組合）

Kenichi Wakui (*REACT, Tokyo*)