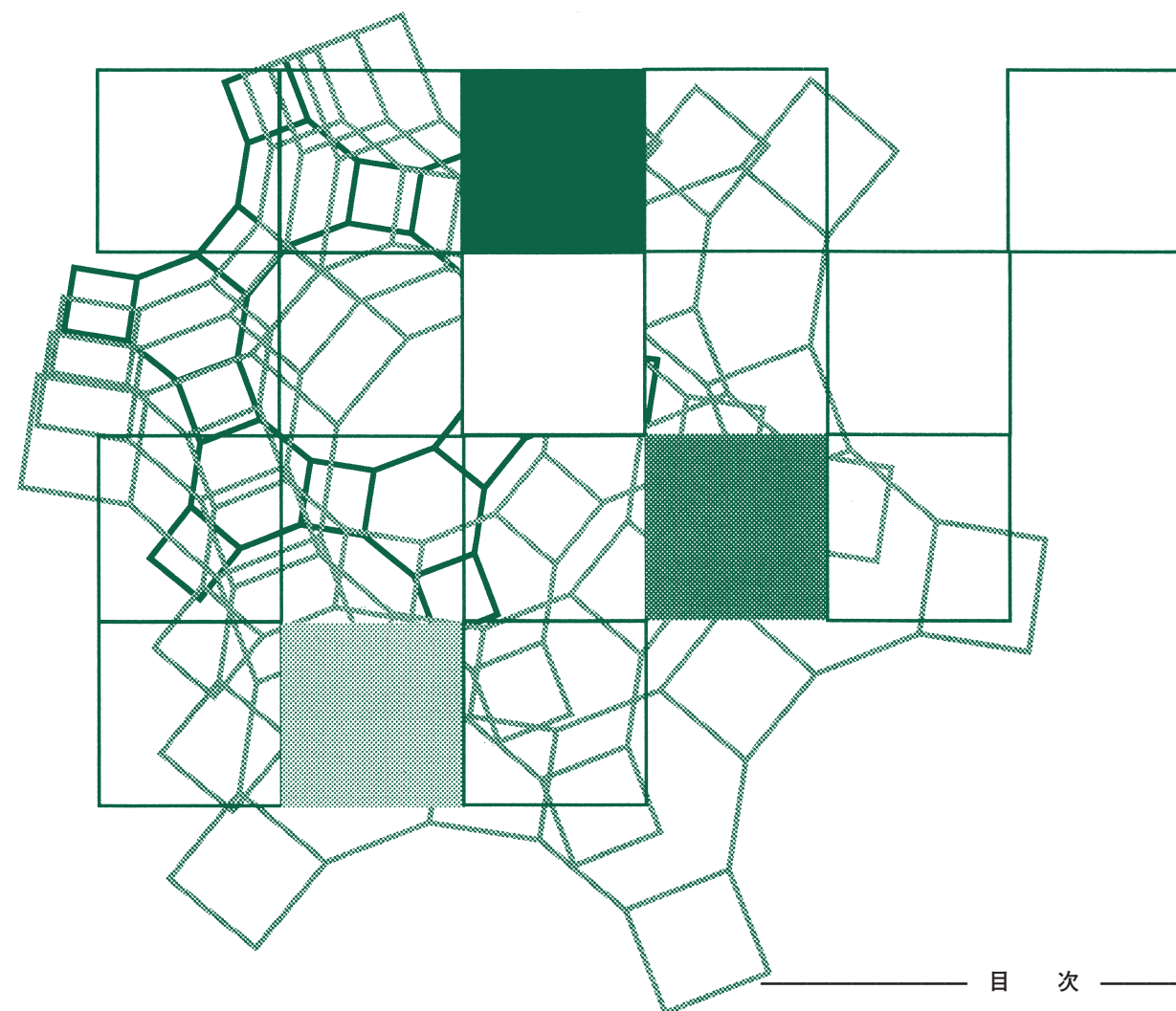


Vol.29
No.4
2012

ゼオライト



目次

- 解 説** ゼオライト層状前駆体の層剥離によるゼオライトナノシートの合成 荻野 勲 ... 127
- 解 説** ゼオライト包接場を用いた環境調和型ラクトン合成
... 柴田勝将・平田千秋・栗山恭直・伊藤廣記 ... 135
- 解 説** 金属配位子を骨格に導入したメソポーラス有機シリカ 脇 稔・稲垣伸二 ... 150
- ゼオゼオ** 光の画家『フェルメール』に魅せられて
—ラピスラズリ, ソーダライト, ゼオライト—
..... 西村陽一 ... 156

レポート (158) お知らせ (169) 法人会員名簿 (170)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite



スコレス沸石 (Scolecite), Nasik (インド) 産

(写真提供：成蹊大学 里川重夫)
写真説明は p.170

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 29, No. 4 平成 24 年 12 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 国際文献社

《 解 説 》

ゼオライト層状前駆体の層剥離による
ゼオライトナノシートの合成

萩野 勲

北海道大学大学院工学研究院有機プロセス工学部門

ゼオライトは高い結晶性に由来する規則正しいナノ細孔を有するため、形状選択性触媒作用など特異な触媒作用を示し、これまでさまざまな技術革新をもたらしてきた。しかし、従来用いられてきたゼオライトの入り口細孔径は最大で0.74 nm程度であり、かさ高い基質を用いた反応に利用することが困難である。その課題を克服する材料として、厚さシングルナノメートルのナノシートを構成要素とする2次元ゼオライトが近年注目を集めており、例えばMCM-22(P)を始めゼオライト層状前駆体を出発材料としたさまざまな材料が報告されている。本稿で紹介するゼオライト層状前駆体の層剥離は、ゼオライト層と有機構造規定剤とからなる前駆体からゼオライトナノシートを得る方法である。層剥離によりもともと層間に存在していた多数の触媒活性点が外表面に現れ、かさ高い基質がアクセスできるようになる。しかし、従来の層剥離法は、高いpH条件下での膨潤・超音波処理等を必要とし、そのためゼオライトの大きな特徴である結晶構造を一部破壊するという問題があった。本稿では、従来法を用いた層剥離について説明するとともにフッ化物・塩化物イオンを用いた温和な条件下での新しい層剥離法について説明する。

キーワード：層剥離，ゼオライト層状前駆体，2次元ゼオライト，ナノシート

1. はじめに

ゼオライトは高い結晶構造に由来する均一な大きさのナノ細孔を有し、このナノ細孔内で基質を形状選択的に触媒の変換するなど特異な触媒作用を示す。しかし、ほぼすべてのゼオライトの入り口細孔径は1 nm以下（Y型ゼオライトの入り口細孔径は0.74 nm）であるため、かさ高い基質の触媒的変換に利用することが難しい。また、ゼオライトを触媒担体として用い、かさ高い金属錯体や金属クラスター等の比較的大きな触媒活性種を細孔内に固定化する際にも細孔径の制約は大きな課題となる。そこで、より大きな細孔径を有するゼオライトの合成が研究課題とされ、超大細孔径ゼオライト合成の研究などが行われてきた。本稿で紹介するゼオライト層

状前駆体の層剥離は、かさ高い基質がアクセスできる活性点の数を増やし、また基質のマイクロ孔内の拡散距離を極限にまで短くする手法といえる。ここでは、まずゼオライト層状前駆体と従来法での層剥離^{1, 2)}について概説した後、筆者が行ってきた温和な条件下での層剥離³⁾について紹介する。

2. ゼオライト層状前駆体の従来法による層剥離

ゼオライト層状前駆体は3次元ゼオライトの前駆体であり、後に詳しく述べるようにゼオライトナノシート（厚さシングルナノメートル）を構成要素とする層状構造を有している。すでに知られているゼオライト層状前駆体としてMCM-22ゼオライト⁴⁾の前駆体MCM-22(P)、ferrieriteゼオライトの前駆体PREFER⁵⁾、CDS-1ゼオライト⁶⁾の前駆体PLS-1等すでに10以上のゼオライト層状前駆体が知られている。

ゼオライト層状前駆体の層剥離によるゼオライトナノシートの合成は、スペインのCormaグループによるITQ-2合成¹⁾を例にしてさまざまな研究グ

受理日：2012年9月28日

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

北海道大学大学院工学研究院有機プロセス工学部門

E-mail: iogino@eng.hokudai.ac.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

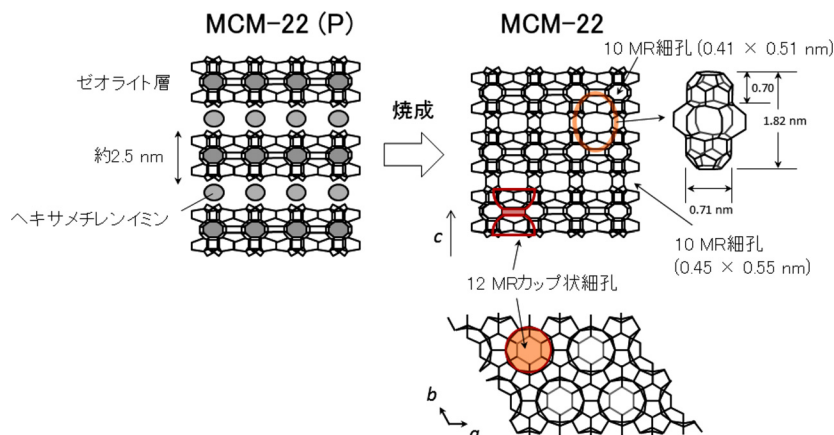


図1 MCM-22(P) (左) と MCM-22ゼオライト (右) の構造模式図

ループによって研究がなされてきた²⁾。得られたゼオライトナノシートの触媒としての有用性を示す例として、例えば、かさ高い炭化水素分子のクラッキング反応活性の向上¹⁾や、かさ高い基質の液相酸化反応に関する報告がある^{2a)}。また、ゼオライト層状前駆体の層剥離によるゼオライトナノシートの合成は、ゼオライト層状前駆体の層間を広げた材料 (Interlayer-Expanded Zeolite) 合成⁷⁾とも深い繋がりがあり、近年注目されている2次元ゼオライトという新しい分野⁸⁾において重要な役割を担っている。

また、ゼオライト層状前駆体の層剥離の研究は、層状けい酸塩からトポクテリック変換によるゼオライト合成^{6,9)}、層状けい酸塩の層間修飾¹⁰⁾や層間拡張¹¹⁾、シリケート以外の層状化合物の層剥離 (ハイドロタルサイト類を含む層状金属酸化物¹²⁾やグラファイト等の炭素材料¹³⁾) によるナノシート合成とも関連をもつ。また、層間に存在する多数の水素結合を切断し溶媒中に分散させるという観点から、塩化リチウム/*N,N*-ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) やイオン性液体等を用いたセルロースの可溶化技術¹⁴⁾にも関係するといえる。

層剥離に用いられるゼオライト層状前駆体 MCM-22(P) は、前述したように MCM-22 ゼオライト⁴⁾ (構造コード: MWW) の前駆体である。通常合成される MCM-22(P) は、およそ $0.5 \mu\text{m}$ の大きさで厚さが約 50~100 nm である。MCM-22(P) は約 2.5 nm のゼオライト層の層間にゼオライト合成に使われる有機構造規定剤 (ヘキサメチレンイミン) がサ

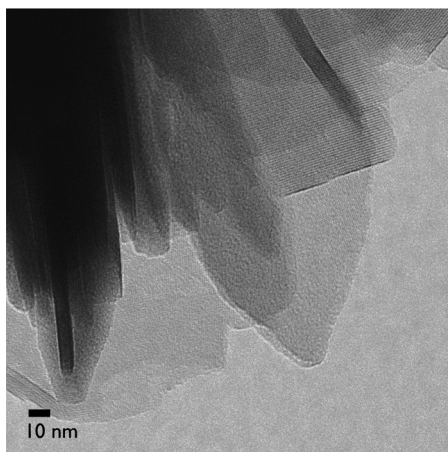


図2 合成した MCM-22(P) の TEM 像

ンドイッチされた構造を有している (図1, 図2)。この層状前駆体を焼成することにより層間でシラノール基の脱水縮合が起こり MCM-22 が形成される。MCM-22 には層の外表面にカップ状の 12 員環細孔 (径 0.71 nm) が存在し、また MCM-22(P) の焼成により層をまたぐ形で 2 つのカップ状細孔から 1 つのまゆ状のスーパーケージ ($0.71 \times 0.71 \times 1.82 \text{ nm}$, 図1) が形成される。このスーパーケージ内にアクセスするには、スーパーケージ同士を繋ぐ比較的小さな 10 員環細孔 ($0.45 \times 0.55 \text{ nm}$) を経由する必要がある。またこの 10 員環細孔とは独立して、層内にはジグザク状の 10 員環細孔 ($0.41 \times 0.51 \text{ nm}$) が存在する (図1)。MCM-22 は、1990 年に Mobil 社によって開発され、その後エチルベンゼン製造にお

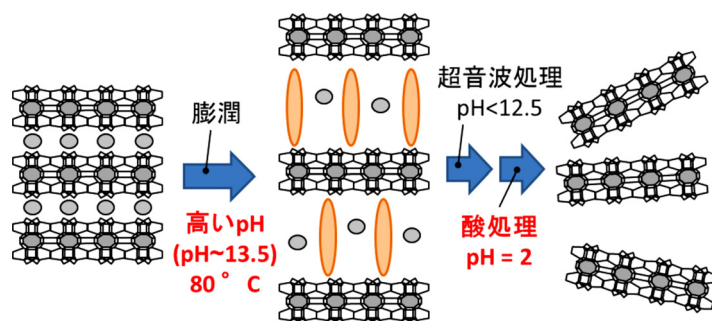


図3 従来法 (ITQ-2合成法) による MCM-22(P) の層剥離

いて工業的に用いられている¹⁵⁾。

Mobil社の研究者らはMCM-22(P)を高いpH条件下、炭素数16の直鎖アルキルアンモニウム塩で処理することにより層膨潤させ、続いて層間にアモルファスシリカでピラーを立てることで不可逆的に層間を広げた材料MCM-36¹⁶⁾などを報告した。一方、冒頭で述べたようにスペインのCormaグループは、同様の界面活性剤で膨潤させたMCM-22(P)を超音波処理・酸処理することにより層を剥離できることを報告している¹⁾。層剥離によって多数のカップ状12員環細孔が外表面に現れ(図3)、かさ高い基質がアクセスできるようになる。もし層が完全に剥離されていれば、試料中には12員環のスーパーケージはなく、12員環のカップ状細孔のみが存在する。また層内に走る10員環細孔は存在するが、MCM-22ゼオライトの層間に走る10員環に相当する細孔は剥離された試料には存在しない。したがって、剥離された試料のマイクロ孔容積は、MCM-22ゼオライトに比べ相対的に減少するはずである。これらは、後に述べる様に剥離の度合を定量的に評価する際に注意すべき点である。

Cormaグループが報告しているITQ-2合成¹⁾を主な例として、ゼオライト層状前駆体の層剥離は、ゼオライト層状前駆体以外の層状化合物で行われる層剥離よりも過酷な条件(pH \approx 13.5での層膨潤処理およびpH \approx 12.5での超音波処理)で実施されてきた(図3)。この方法により確かに層剥離が行われるが、一方でゼオライトの構造が一部破壊されアモルファス相が生成することが指摘されている²⁾。このように非常に過酷な条件下で層間膨潤・層剥離処理が行われるため、ゼオライト層の構造規則性を保ったまま層剥離することは非常に難しい。Corma

グループから報告されているITQ-2の²⁹Si MAS NMR測定結果には、アモルファスシリカに由来するとおもわれるQ²の共鳴ピークが観測されること^{1d)}からもその難しさが伺える。

3. ゼオライト層状前駆体の温和な条件下での層剥離

3.1 水溶液系での層剥離

ゼオライトの有する高い構造規則性という特徴を活かすために、より温和な条件下で層剥離を行う試みとして、米国のTsapatsisグループはITQ-2合成で行われる80℃での層間膨潤処理を室温で行った結果を報告している^{2c)}。彼らは、MCM-22(P)の膨潤処理時の温度を室温に下げることにより高いpH条件であってもゼオライト層のアモルファス化が抑制され、ゼオライト層の構造規則性が保たれることを²⁹Si CP MAS NMRを用いて実証している。

我々は別の手法を用いて、温和な条件下でMCM-22(P)の層剥離を達成することを目標とした。MCM-22(P)の層間には、ゼオライト層同士そしてゼオライト層と層間に存在する有機構造規定剤との間に強い水素結合が働いていると考えられている⁸⁾。また、ゼオライト層中のアルミニウム原子含有量が多くなるほど剥離がさらに困難になるとの報告もあることから²⁾、静電的相互作用の寄与も考えられる。層状化合物の層間に働く強い水素結合については、magadiiteなどの層状粘土鉱物においても存在し(¹H MAS NMRを用いた分析で $\delta_{\text{H}} \approx 15$ ppmに強い水素結合に由来する共鳴ピークが観測されている¹⁷⁾)、magadiiteの層剥離は比較的温和な条件下でも進行する。そこで、我々は層状ゼオライト前駆体の層間には水素結合や静電的相互作用とあわせ

て一部共有結合が形成されており、この共有結合の存在のために層剥離が非常に困難なのではないかとの仮説を立てた。ちなみに、層状けい酸塩 MCM-69 の前駆体 MCM-69(P) の合成にあたっては、水熱合成後の洗浄度合いや乾燥条件によって層間に一部 Si-O-Si の共有結合が形成される可能性が指摘されている¹⁸⁾。もし MCM-22(P) の層間にも一部 Si-O-Si が存在しているとすれば、その共有結合を切断することで層剥離を促進できるはずである。そこで我々は、有機合成の分野で用いられている保護・脱保護の技術¹⁹⁾ (フッ化物イオンによる Si-O 結合切断) を参考にした。フッ化物イオンはゼオライト合成においても用いられており、例えば Corma や Cambor らは、通常高い pH 条件下で行われるゼオライト合成をフッ化物媒体中ほぼ中性付近 (pH \approx 9) で実施できること、さらに得られたゼオライトには欠陥がほとんど存在しないことを報告している²⁰⁾。

MCM-22ゼオライトの様にいくつかのゼオライトが層状前駆体を経て形成されることを考えると、ゼオライト層状前駆体の層剥離は、ゼオライト合成の逆を行うことに相当する。そしてゼオライト合成がフッ化物媒体中ほぼ中性付近で行えたとすれば、その逆の層剥離もフッ化物イオンを含む水溶液によりほぼ中性付近で進行するのではと考えられる。以上種々の背景をもとに、フッ化物イオンを含む水溶液でゼオライト層状前駆体を処理することが層剥離につながると期待できた。そこで界面活性剤のアニオンとしてフッ化物イオンを含む水溶液で剥離処理を行うなど種々検討を行った結果、フッ化物イオンおよび塩化物イオンをあわせて含む界面活性剤水溶液を用いることにより、ほぼ中性付近の pH \approx 9 で MCM-22(P) の層剥離が行えることがわかり、本手法を UCB-1 法と名づけた^{3a)}。塩化物イオンを共存させる必要性についての理由はよくわかっていないが、塩化物イオンと層間が Si-OH との水素結合し剥離を促進させたり、また剥離された層の分散安定化に寄与しているのではないかと考えられる³⁾。

ゼオライト層の高い構造規則性が保たれたまま層剥離が行われているかどうかを確認するには、いくつかの分析手法をあわせて評価することが大切である。まず、粉末 X 線回折分析を用いて層に垂直な方向への長距離秩序性が失われているかどうかを検

証する必要がある。粉末 X 線回折測定による検証法として Roth らは、MCM-22(P) もしくはその派生物質などを識別する方法を報告している²¹⁾。粉末 X 線回折測定は非常に強力な分析手法であるが、層の剥離に伴い長距離秩序性が失われるため 3 次元ゼオライトの構造解析の場合に行われるような定量的で詳細な分析が難しい。そこで他の分析法とあわせて層剥離を検証することが重要となる。TEM を用いることで直接剥離状態をすることも大切であるが、試料全体について定量的に層剥離を検証するには、アルゴンや窒素を用いた気体吸着測定を行う必要がある。例えば MCM-22(P) の層剥離が行われていれば、焼成後の試料には層間の 10 員環細孔が存在しないはずであり、MCM-22(P) を層剥離せずに焼成して得られた MCM-22 ゼオライトに比べ 10 員環細孔の容量が減少するはずである。我々は、UCB-1 の窒素ガス吸着測定評価において、1 次元の 10 員環細孔をもつ TON ゼオライトや 12 員環細孔を有する USY 型ゼオライトのデータからおおよそその相対圧領域で窒素の 10 員環細孔への取り込みが起こっているのかを調べ、その領域において層剥離処理前後で細孔容量の減少が見られるかどうかを確かめた^{3a)}。実験の結果、まず TON ゼオライト中への窒素分子の取り込みは $P/P_0 \approx 10^{-7}$ から始まり $P/P_0 \approx 10^{-4}$ でほぼ終了していることがわかった (図 4)。MCM-22 ゼオライトも 10 員環細孔を有しているため $P/P_0 \approx 10^{-7}$ 付近から窒素の吸着が始まるが、TON ゼオライトの場合と違い、 $P/P_0 \approx 10^{-4}$ を過ぎても引き続き吸着量の増加が見られる。これは、MCM-22 ゼオライトに 12 員環が存在するためである。実際に 12 員環の入り口細孔を有する USY の測定結果を見ると、おおよそ $P/P_0 \approx 10^{-5}$ を超えたあたりから吸着量が上昇し始め、 $P/P_0 \approx 10^{-4}$ の相対圧において急激に吸着量が増加している。TON ゼオライトと USY ゼオライトの結果を比較して考えると、相対圧がほぼ $10^{-7} < P/P_0 < 10^{-4}$ の領域で窒素分子が 10 員環細孔に取り込まれるものと考えられる。この領域で MCM-22 ゼオライトと高い pH 条件下で層剥離させた試料 (ITQ-2) のデータを比較すると、確かに層剥離に伴い窒素吸着量の減少が見られる。一方、我々が合成した ITQ-2 と UCB-1 を比較すると、この領域ではほぼ同様の窒素吸着量減少が確認できた。以上の結果から、UCB-

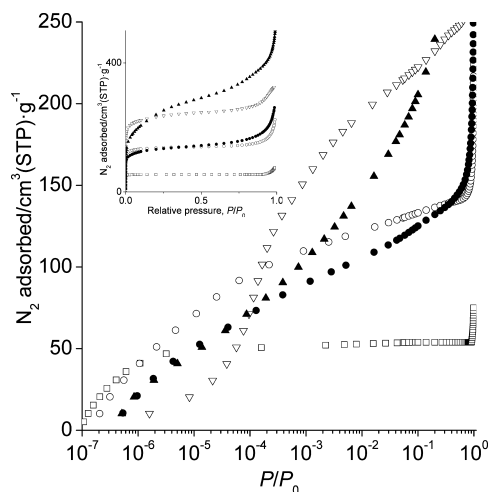


図4 窒素ガス吸着等温線：MCM-22ゼオライト (○), UCB-1 (●), ITQ-2 (▲), TONゼオライト (□), USYゼオライト (▽)

1法を用いることでITQ-2の場合と同程度の層剥離が行えるものと考えられる。より高い相対圧領域において、我々が合成したUCB-1とITQ-2のデータを比較すると大きな違いが見られる。これは高いpH条件下で処理されたITQ-2においては、ゼオライト層が一部破壊され比較的大きなマイクロ孔やメソ孔が形成されたためであると考えられる。前述したように²⁹Si MAS NMR測定によりITQ-2には一部アモルファスシリカが含まれていることが示唆されている。一方、同手法によりUCB-1を分析した所、Q²の共鳴ピークは観測されなかった^{3a)}。また²⁷Al MAS NMR測定により、UCB-1中のアルミニウム原子は骨格内に保持されていることも確認されている。これらのことから、UCB-1法を用いることによりゼオライト層の高い構造規則性を保ったまま層剥離ができることがわかった。

剥離した試料中の酸点へのアクセス性の評価法として、種々の大きさを有する塩基分子をプローブ分子とする化学吸着法を用いることができる。例えば、ピリジンは10員環細孔内を拡散できるため、MCM-22ゼオライト中の酸点すべてにアクセスできるものと考えられる。一方、2,4,6-トリメチルピリジン²²⁾や2,6-ジ-*tert*-ブチルピリジン^{1), 23)}は、バルキーであるため10員環細孔には侵入することが難しく、そのためMCM-22ゼオライト外表面に存在する酸点（ブレンステッド酸点のみ）にのみアクセ

スすることができる。そこで、ピリジンとかさ高い塩基分子の化学吸着量を剥離前後の試料について測定することにより、剥離によりかさ高い分子がアクセスできる酸点が増加しているかどうかを検証することができる。通常のMCM-22ゼオライトは約10%程度の外表面積を有するが、UCB-1法によって剥離された試料は、上記の手法によって外表面に存在する酸点の量がピリジン吸着によって求まる酸点の量の約30-45%であることがわかっている。

最後に、トルエンのアルキル化反応など外表面の12員環内に存在する酸点で選択的に進行する反応²⁴⁾を用いて、剥離がかさ高い分子の反応性向上に効果があるのかどうかを検証することも必要である。これらの試験反応を用いれば、層剥離状態とそれが反応性向上に及ぼす影響を明らかにすることができる。

3.2 非水溶液系での層剥離

ホルムアミドや*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの有機溶媒は層状化合物の層間にインタカレートし層間拡張・層剥離を促進することが報告されている^{12c-g)}。また層剥離に関係するセルロースの可溶化には、古くからLiCl/DMAc¹⁴⁾や水/4-メチルモルホリン*N*-オキシド(NMMO)²⁵⁾が用いられている。LiCl/DMAc系においては、Cl⁻がLi⁺(DMAc)カチオンと相互作用すると同時にセルロースの水酸基と水素結合し、セルロース構造中への溶媒侵入を促進すると考えられている。一方ゼオライト層状前駆体の非水溶液系での層剥離においては、例えばアセトンを用いることにより部分的に剥離が行えることが報告されている²⁶⁾。また、MCM-22と同じトポロジーをもつSSZ-25の前駆体(未焼成物)をDMF中加熱処理すると層間に存在する構造規定剤を除去でき焼成物SSZ-25に似た粉末X線回折パターンを示す材料が得られることがわかっている²⁷⁾。

このような背景を踏まえ、我々は種々の溶媒(水、プロトン性/非プロトン性有機溶媒)を用いてゼオライト前駆体の層剥離を検討した。この検討においては、水溶液系で剥離の報告がなされているferrieriteゼオライトの層状前駆体(PREFER)を用いた。まずPREFERをエタノール、ジクロロメタン、NMMO、DMF、そして水の各溶液にUCB-1合成

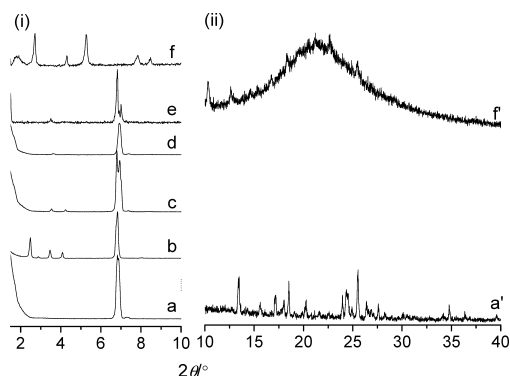


図5 PREFER (a, a') および各種溶媒で膨潤処理した PREFER (b-f) の粉末 X 線回折パターン：水 (b), ジクロロメタン (c), エタノール (d), NMMO (e), DMF (f, f')

に用いたものと同じ界面活性剤混合物を入れ、373 K で16時間処理し層間が広がるどうかを調べた。その結果、図5に示すようにDMFを用いた場合にはPREFERの200ピーク（面間隔13 Å）が完全に消失し、低角側にピークが現れ層間膨潤が起こることがわかった。一方、水を用いた場合には部分的に層間膨潤が進行した。予想に反しセルロースの可溶化に用いられるNMMOを使っても層間膨潤は全く進行しなかった。ゼオライト層状前駆体の層間膨潤が層間に存在するゲスト分子の交換反応だと考えるとこの結果はPREFER合成に用いられる構造規定剤（4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン）がNMMO+界面活性剤溶液よりもPREFER層と相互作用しやすいことを示唆しているのかもしれない。DMF中で膨潤させた試料は、酸処理・超音波処理することによって容易に剥離できる^{3b)}。

我々はMCM-22(P)やPREFERで得られた結果をさらにその後SSZ-70ゼオライト²⁸⁾の層状前駆体の層剥離へと応用した²⁹⁾。SSZ-70の前駆体を使う意義は、このゼオライトがアルミニウム原子だけでなくホウ素原子などさまざまなヘテロ原子をゼオライト骨格内に含んだ形で合成できるからである。特にホウ素は従来の層剥離法（ITQ-2法）を用いると容易にゼオライト骨格から抜け出してしまうため、フッ化物イオン・塩化物イオンを用いた新しい剥離法に優位性があることが期待できる²⁹⁾。

4. おわりに

ゼオライト層状前駆体を含め、さまざまな層状化合物の剥離法が提案されている。今後さらに新たな剥離法の検討や層剥離機構の解明などが進むことを期待する。その一方で、剥離したゼオライトナノシートをいかにして実際の反応に用いるのか、特にナノシートの特徴を最大限に活かす反応システムはどのような形態なのかについても研究が進むことを期待したい。

謝 辞

本研究は、カリフォルニア大学バークレー校のKatzグループにおいてChevron社との共同研究を通じて行われました。本研究プロジェクトに携わったすべての方々に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) a) A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen and J. G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998); b) A. Corma, U. Díaz, M. E. Domine and V. Fornés, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2804 (2000); c) A. Corma, V. Fornés and U. Díaz, *Chem. Commun.*, 2642 (2001); d) A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. M. Guil, J. Martínez-Triguero and E. J. Creighton, *J. Catal.*, **191**, 218 (2000).
- 2) a) P. Wu, D. Nuntasri, J. F. Ruan, Y. M. Liu, M. Y. He, W. B. Fan, O. Terasaki and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19126 (2004); b) R. Schenkel, J. O. Barth, J. Kornatowski and J. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142A**, 69 (2002); c) S. Maheshwari, E. Jordan, S. Kumar, F. S. Bates, R. L. Penn, D. F. Shantz and M. Tsapatsis, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1507 (2008).
- 3) a) I. Ogino, M. M. Nigra, S.-J. Hwang, J.-M. Ha, T. Rea, S. I. Zones and A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3288 (2011); b) E. A. Eilertsen, I. Ogino, S. J. Hwang, T. Rea, S. Yeh, S. I. Zones and A. Katz, *Chem. Mater.*, **23**, 5404 (2011).
- 4) M. A. Rubin and P. Chu, US Patent 4,954,325, Sep. 4, 1990; M. E. Leonowicz, J. A. Jawton, S. L. Lawton and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 5) L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. L. Guth and B. Marler, *Microporous Mater.*, **6**, 259 (1996).
- 6) T. Ikeda, Y. Oumi, Y. Akiyama, A. Kawai and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004); 池田拓史, 近江靖則, ゼオライト, **22**, 10 (2005); T. Ikeda, Y. Oumi, E. Hida, T. Yokoyama, T. Sano and F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158A**, 223 (2005).
- 7) a) W. B. Fan, P. Wu, S. Namba and T. Tatsumi, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, **43**, 236 (2004); b) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007); c) P. Wu, J. F. Ruan, L. L. Wang, L. L. Wu, Y. Wang, Y. M. Liu, W. B. Fan, M. Y. He, O. Terasaki and T. Tatsumi,

- J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008); d) S. Inagaki, H. Imai, S. Tsujiuchi, H. Yakushiji, T. Yokoi and T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **142**, 354 (2011).
- 8) W. J. Roth and J. Čejka, *Catal. Sci. & Technol.*, **1**, 43 (2011).
- 9) a) T. Moteki, W. Chaikittisilp, A. Shimojima and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15780 (2008); b) B. Marler and H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **24**, 405 (2012).
- 10) a) N. Takahashi and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011); b) D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183 (2005); c) 望月 大, 木村辰雄, 黒田一幸, ゼオライト, **24**, 110 (2007).
- 11) J. S. Dailey and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **4**, 855 (1992).
- 12) a) K. Domen, Y. Ebina, S. Ikeda, A. Tanaka, J. N. Konda and K. Maruya, *Catal. Today*, **28**, 167 (1996); b) R. Abe, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen, *Chem. Mater.*, **9**, 2179 (1997); c) M. Adachi-Pagano, C. Forano and J.-P. Besse, *Chem. Commun.*, 91 (2000); d) T. Hibino and W. Jones, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1321 (2001); e) L. Li, R. Z. Ma, Y. Ebina, N. Iyi and T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **17**, 4386 (2005); f) R. Z. Ma, Z. P. Liu, L. Li, N. Iyi and T. Sasaki, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3809 (2006); g) R. Z. Ma, Z. P. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5257 (2007).
- 13) P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nano Lett.*, **8**, 1704 (2008).
- 14) C. L. McCormick, Novel Cellulose Solutions. U. S. Patent 4,278,790, July 14, 1981; C. L. McCormick, P. A. Callais and B. H. Hutchinson, Jr. *Macromolecules*, **18**, 2394 (1985).
- 15) D. N. Mazzone, C. R. Venkat, P. J. Lewis and B. P. Maerz, In *Hydrocarbon Asia* (April issue) 56 (1997).
- 16) W. J. Roth, C. T. Kresge, J. C. Vartuli, M. E. Leonowicz, A. S. Fung and S. B. McCullen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 301 (1995).
- 17) G. G. Almond, R. K. Harris and P. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 851 (1994).
- 18) L. D. Rollmann, J. L. Schlenker, S. L. Lawton, C. L. Kennedy and G. J. Kennedy, *Microporous Mesoporous Mater.*, **53**, 179 (2002).
- 19) P. G. M. Wuts and T. W. Greene, "Greene's Protective Groups in Organic Synthesis". Wiley-Interscience, New York (2007).
- 20) a) M. A. Cambor, A. Corma and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 2365 (1996); b) M. A. Cambor, A. Corma and S. Valencia, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2137 (1998).
- 21) W. J. Roth and D. L. Dorset, *Microporous. Mesoporous Mater.*, **142**, 32 (2011).
- 22) a) H. W. Du and D. H. Olson, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 395 (2002); b) S. Inagaki, K. Kamino, E. Kikuchi and M. Matsukata, *Appl. Catal. A:Gen.*, **318**, 22 (2007).
- 23) R. T. Carr, M. Neurock and E. Iglesia, *J. Catal.*, **278**, 78 (2011).
- 24) a) A. Corma, V. Martínez-Soria and E. Schnoefeld, *J. Catal.*, **192**, 163 (2000); b) J. Čejka, A. Krejčí, N. Žilková, J. Kotrla, S. Ernst and A. Weber, *Microporous Mesoporous Mater.*, **53**, 121 (2002).
- 25) H. Chanzy and A. Peguy, *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, **18**, 1137 (1980).
- 26) A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. M. Guil, J. Martínez-Triguero and E. J. Croyghton, *J. Catal.*, **272**, 298 (2010).
- 27) S. I. Zones, S. J. Hwang and M. E. Davis, *Chem. Eur. J.*, **7**, 1990 (2001).
- 28) a) R. H. Archer, S. I. Zones and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **130**, 255 (2010); R. H. Archer, J. R. Carpenter, S. J. Hwang, A. W. Burton, C. Y. Chen, S. I. Zones and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **22**, 2563 (2010).
- 29) I. Ogino, S. I. Zones and A. Katz, General Heteroatom-Tolerant Method for Delamination of Layered Zeolite Precursors, ZMPC2012 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Hiroshima, Japan, July 28–August 1, 2012.
-

Synthesis of Zeolite Nanosheets via Delamination of Layered Zeolite Precursors

Isao Ogino

Division of Chemical Process Engineering,
Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Zeolites have brought various technological breakthroughs partly because they exhibit a high shape-selectivity, which is enabled by their uniform and molecular-size pores. However, because of the limitations in the maximum pore aperture of 0.74 nm in conventional zeolites, zeolites have found limited applications in the catalytic conversion of bulky substrates. Emergence of a new class of zeolitic materials derived from delamination of layered zeolite precursors offers new opportunities for zeolites in these reactions because a large number of catalytically active-sites embedded between zeolite layers potentially become available via delamination. Delamination of layered zeolite precursors have been conventionally performed via multiple steps consisting of high-pH swelling ($\text{pH} \approx 13.5$) and sonication steps, followed by acidification. These harsh conditions inevitably lead to a partial destruction of the zeolite framework. This review describes the conventional method of delamination of layered zeolite precursors and its challenges first, and then a new method of delamination of layered zeolite precursors under mild conditions using a surfactant mixture with fluoride and chloride in either aqueous or non-aqueous solution.

Key words: delamination, layered zeolite precursor, two-dimensional zeolite, nanosheet

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

ゼオライト包接場を用いた環境調和型ラクトン合成

柴田勝将^{*, †1}・平田千秋^{*}・栗山恭直^{**}・伊藤廣記^{**, †2}^{*}山形大学大学院理工学研究科博士前期課程物質生命化学専攻^{**}山形大学理学部物質生命化学科

天然香料としての利用など有用性が知られるラクトンに対する環境調和型合成法を確立するために、アルキル介在鎖末端にカルボキシル基、エステル基、ニトリル基、ならびにアミド基を有するアルケンを反応種とするゼオライト包接下の反応を検討した。焼成後のゼオライトに対する固体NMR測定の結果、Si/Al比がラクトン生成効率に影響を及ぼすことが明らかになった。上述した4種の反応種に対する温度効果の検討から、五員環ラクトン対六員環ラクトンの生成比に関する興味深い結果が得られた。併せて、本反応系の解析・設計を目的とした半経験的分子軌道法適用の可能性も検討した。

キーワード：ゼオライト，ラクトン，環境調和型合成，半経験的分子軌道法

1. はじめに

1.1 ラクトンの環境調和型有機合成法確立をめざして

ラクトンは有用天然化合物である果実香気や抗生物質の基本骨格としての性質を有する化合物である¹⁾。すでに多くの合成例が報告されているが、環境に負荷のかかる鉱酸の使用²⁾や環境負荷軽減を指向した固体酸使用下の反応における副生成物形成³⁾など解決すべき点が多い。一方、多孔質アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、形状特性を有する細孔内にルイス (L) 酸点やブレンステッド (B) 酸点を有することから低環境負荷な固体酸触媒として注目されている。また、一般的な溶液下の分子内反応においては、反応種どうしの反応抑制のために高希釈条件とすることから多量の溶媒を必要とするのに対し、ゼオライト包接場が反応種の隔離に有効にはたらくことが期待でき、固体試料を用いた無溶媒反応はもちろんのこと、懸濁溶液条件下の反応にあっても多量の溶媒を必要とせず、資源節約の点からも環

境に調和した合成法となりうる。

ここでは、筆者らの研究グループが指向した、ゼオライトナノ包接場を利用した、アルケニルカルボン酸誘導体を反応種とする環境調和型ラクトン合成法についていくつかの例を紹介する。ところで、HSAB理論⁴⁾によれば、酸素、ケイ素、およびアルミニウムを構成原子とするゼオライトは硬い試薬に分類される。一般的に柔らかい反応に分類される有機反応に対し、硬いゼオライトが有効にはたらく理由を解明できれば、有機反応に対するゼオライトの利用拡大が期待できる。半経験的分子軌道法を用いた解析手順と併せて、解析例の一端を紹介する。

1.2 ゼオライトの触媒作用と固体酸性の発現

ゼオライトの触媒作用と固体酸性の発現についてはすでに多くの成書⁵⁻⁷⁾で触れられているが、本反応系を理解するうえで必要となるため、その概略に触れることにする。

ゼオライトの触媒特性は、その多様な構造と性質にある。しかも、多くの酸触媒とは異なり、結晶性であるゼオライトは、必要とされる性質を持った物質の選択とその制御が容易である。ゼオライトの触媒作用には、以下に示した多様な性質がいろいろな形で関与する。

- 1) ブレンステッド酸としての作用と酸強度の多様性

受理日：2012年10月1日

〒990-8560 山形県山形市小白川1-4-12

山形大学理学部物質生命化学科

E-mail: ^{†1}s11c309m@st.yamagata-u.ac.jp^{†2}itohh@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

- 2) 骨格酸素アニオンに基づく塩基性
- 3) 骨格外金属イオンおよび遷移金属錯体による触媒作用
- 4) 骨格内金属イオンに基づく触媒作用
- 5) 細孔構造に基づく選択性の制御 (形状選択性)
- 6) 細孔内の電場勾配による反応物の分極
- 7) 異常電子価, 極性中間体の安定化

固体酸性を示す水酸基は, ゼオライト骨格の部分構造に起因しており, 次のように導入される。HY ゼオライトは, NH_4Y を 350°C 以上で焼成することで得られる。このとき酸性プロトンは, ゼオライト中ではアルミニウムとケイ素に架橋した酸素に結合し, 水酸基として存在する。したがって, 室温で測定した赤外吸収 (IR) スペクトルには水酸基の伸縮振動が観測される。この吸収は, ピリジンの吸着により消失し, 代わりにピリジニウムイオンの吸収が出現する。このことは, アルミニウムとケイ素に架橋した水酸基が塩基分子であるピリジンに対してプロトン供与能を有することを示している。すなわち, 架橋水酸基はB酸点となる。

2. ゼオライトナノ細孔を反応場とする環境調和型ラクトン合成法の検討⁸⁾

2.1 ゼオライトに対する前処理ならびに機器測定

反応に対するゼオライト細孔形状の影響を検討すべく, HMOR, HY, USY, H-ZSM-5などを選択した。ここでは, FAU型ゼオライトであるHYを例として, ゼオライトを活性化するための前処理や機器測定について以下に記す。

HYに対する熱重量分析および示差熱分析 (TG/DTA) 測定により, 脱水に伴う質量減少などを確認した後, 500°C での長時間維持において質量ならびに熱量に変化が見られなかったことから, 反応前の焼成条件を, 電気炉による空気下 500°C 15時間焼成とした。焼成温度の違いによりゼオライトの構造に変化が生じるというLutzの指摘⁹⁾を踏まえ, 500°C で焼成したHYに対する粉末X線回折 (XRD) を行い, 結晶構造の維持を確認した。焼成後のHYを, 200°C まで放冷した後, 使用直前までデシケーター中で真空保存した。

岡本らは, XPSによるA, X, Y, MOR型ゼオライトに対するキャラクタリゼーションの結果, 外表面組

成と内表面組成におけるSi/Al比に関する情報として, 未処理のゼオライトではほぼ等しく, アンモニウムイオンでイオン交換後, 脱アミノ化により調整したH型では外表面の脱アルミ化が顕著であると報告している¹⁰⁾。そこで, 固体NMR測定法¹¹⁾を用いて, ^{29}Si NMR 測定によるHYのSi/Al比ならびに SiO_4 周りのAl置換数の算出, ^{27}Al NMR 測定による骨格内外のアルミニウムの存否確認を行った。 ^{29}Si -NMR 測定によるSi/Al比の誘導式を次に示す。

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{NMR}} = \sum_{n=0}^4 A \text{Si}(n\text{Al}) / \sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} A \text{Si}(n\text{Al})$$

焼成後のSi/Al比とAl置換数とを別個に定量化できることは, 本反応系における反応場の指標を入手するうえで極めて重要な意味をもつ。すなわち, Si/Al比がAl置換数のばらつきを平均化した統計的な数値にとどまるのに対し, Al置換数は, その数値の0から3までの分布に基づいた酸強度の均質性に関する定量的な指標となり, 反応の最適条件の探索ならびに再現性維持のために極めて重要な役割を果たす。

本実験で用いた合成機器ならびに分析機器は以下のとおりである。

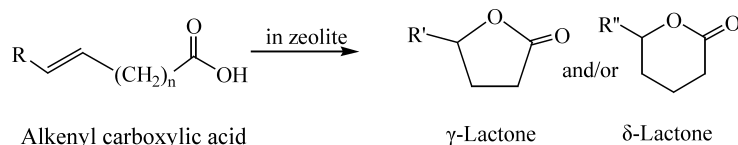
合成機器：電気炉：必要に応じてISUZU Muffle Furnace DSTR-13K, ISUZU Muffle Furnace ATR-11K, AS ONE 小型プログラミング電気炉 MMF-1のいずれかを使用。

分析機器：TG/DTA 測定：DTG-60, 溶液試料および固体試料に対するNMR測定：付属設備の交換を伴うJEOL NM-ECA500, IR測定：HITACHI 270-50 Infrared Spectrophotometer, GC-MS 測定：SHIMADZU GC-17Aを使用。

2.2 包接試料の作成

2.2.1 懸濁溶液法

所定量の反応種を加えたシクロヘキサン溶液20 mLを暗所・窒素雰囲気下で30分間攪拌した後, あらかじめ焼成しておいた各種酸性ゼオライトの所定量を加えて再度30分間暗所, 窒素雰囲気下で攪拌した。この懸濁液をろ過し, 包接試料を作成した。また, ろ別したシクロヘキサン溶液に対する ^1H NMR 測定を行い, 未包接反応種に対する定量結果を用いて包接量を確認した。

表1 直鎖アルケニルカルボン酸およびラク톤を反応種とする包接反応¹⁾の結果

Entry	Substrates		Products		Conditions			
	R=	n=	γ (R'=)	δ (R''=)	100°C 10 h		60°C 10 h	
					Yield [%]	γ : δ	Yield [%]	γ : δ
1	Me	1	Me	—	85	—	No data	No data
2	H	2	Me	—	84	—	69	—
3	H	3	Et	Me	59	89:11	45	29:71
4	<i>n</i> -Pr	1	<i>n</i> -Pr	Et	68	94:6	32	96:4
5	Et	2	<i>n</i> -Pr	Et	68	94:6	46	56:44
6	H	4	<i>n</i> -Pr	Et	57	85:15	58	12:88
7	<i>n</i> -Pent	2	<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Pent	25	95:5	32	36:64
8	γ -Lactone (R'=Et)		Et	Me	83	93:7	No data	No data
9	δ -Lactone (R''=Me)		Et	Me	58	90:10	No data	No data

¹⁾典型的な反応条件；反応種；100 mg, HY (Si/Al比：3.69); 2.0 g.

2.2.2 ミリング法

アミドなど反応種が固体である場合，懸濁溶液下における包接作業を経由せず，反応種とゼオライトと直接ミリングして試料調製を行うこともできた。

2.3 包接反応および後処理

包接反応は，固相熱浴反応とした。すなわち，所定の温度および時間制御下，電気炉内において包接試料を加熱した無溶媒反応である。一般的な溶液下の分子内反応において必要とする多量の溶媒を全く使用しない点を，強調したい。また，このような固体試料は，熱浴条件に替わるマイクロウェーブ照射実験の適用も容易となる。

反応終了後，包接試料に対するアセトンもしくはジクロロメタン抽出，減圧濃縮を経て，NMRならびにGC-MS測定により生成物の同定・定量を行った。

2.4 実験結果および考察

2.4.1 直鎖アルケニルカルボン酸を反応種とする包接反応

ラクトン化における位置選択性の検討

直鎖カルボン酸の包接反応の結果を表1に示した。3-および4-ペンテン酸を反応種とする100°Cの

反応 (Entry 1, 2) では，同一生成物として，五員環を有する γ -パレロラクトン (5-methyldihydrofuran-2(3*H*)-one) のみを高収率で与えた。このような結果に対する機構として，3-ペンテン酸ではendo型閉環が，4-ペンテン酸ではexo型閉環がそれぞれ選択的に進行したとするか，あるいはアルケン部位の転位後に両者とも同一型の閉環が後続したとするかについては，今後の検討を要する。

分子鎖長を一つ増やした5-ヘキセン酸の反応 (Entry 3) では，五員環ラクトン (5-ethyldihydrofuran-2(3*H*)-one) と六員環ラクトン (6-methyl tetrahydro-2*H*-pyran-2-one) とが競争的に生成した。興味深いことにこれらの生成比には温度依存性が観測された。高温における優先生成物である五員環ラクトンならびに低温における優先生成物である六員環ラクトンは，それぞれ熱力学的支配，速度論的支配によるものと考察される。ここで生成した五員環ならびに六員環ラクトン新たな反応種として，それぞれの包接反応を100°C下で検討した結果 (Entry 8, 9)，ラクトンの生成比は，5-ヘキセン酸の反応結果 (Entry 3) とほぼ等しい9:1の比を与えた。このことは，包接反応中に両ラクトン間の平衡過程が存在する可能性を示唆した。

さらに鎖長を一つ増やした3, 4-および6-ヘプテン

酸の反応 (Entry 4, 5, 6) においても五員環ラクトン (5-*n*-propyldihydrofuran-2(3*H*)-one) と六員環ラクトン (6-ethyl tetrahydro-2*H*-pyran-2-one) とが競争的に生成した。3-ヘプテン酸における六員環ラクトン生成については、アルケン部位の転位を経由する過程、もしくはアルケン部位の転位を必要とせずに生成できる五員環ラクトン生成後の平衡を経由する過程が考えられる。これに対して、6-ヘプテン酸からの五員環および六員環ラクトンの生成は、アルケン部位の転位過程無くしては生成できない。3種のヘプテン酸の反応に対する温度効果の詳細な検討については、2.4.2で述べる。

4-デセン酸の反応 (Entry 7) から得られた五員環および六員環ラクトン (それぞれ、5-*n*-hexyldihydrofuran-2(3*H*)-one, 6-*n*-pentyltetrahydro-2*H*-pyran-2-one) は、いずれもモモの香料成分として知られる化合物¹⁾であり、有用天然物の環境調和型合成の一例とすることができた。また、それらの位置選択性は、5-ヘキセン酸の反応 (Entry 3) に類似する温度依存性を示した。

2.4.2 3-, 4-および6-ヘプテン酸の反応における位置選択性に対する温度効果の検討

検討結果をEyring plotとして図1にまとめた。五員環ラクトンと六員環ラクトンの生成が同じ中間体を経由すると仮定し、絶対温度の逆数に対する両ラクトン生成比の自然対数値をEyring plotした場

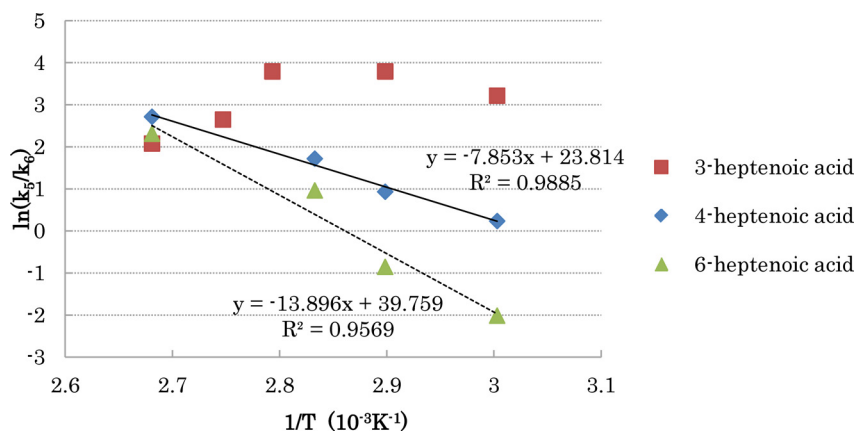
合、同一生成物を与える3種の反応種に対して、全く同一の直線が得られるはずである。ところが、3-ヘプテン酸の反応では曲線を、4および6-ヘプテン酸の反応では傾きの異なる直線を与えた。この結果は、ヘプテン酸の競争的ラクトン化の律速段階として複数の因子が関与していることを示唆する。たとえば、分子鎖の内側から外側へのオレフィン部位の転位、分子鎖の外側から内側へのオレフィン部位の転位、さらにラクトンに至る閉環過程などがその候補となりうる。今後、さらに詳細な反応機構の解析を必要とする。

2.4.3 5-ヘキセン酸を反応種とする再利用ゼオライトによる包接反応

環境調和型合成法としての観点から、一度反応に使用したゼオライトを再度焼成することで再利用することができれば、資源の節約上たいへん好ましい。5-ヘキセン酸を用いた検討結果を表2に示した。初回から4回目へ推移するに従い、生成量の若干の低下とともに、六員環ラクトンに対する五員環ラクトンの優先性が低下した。

小野らは、ゼオライトの固体酸性はゼオライト骨格を形成するSi/Al比の影響を受け、Si/Al比の上昇は以下のような特性を示すことを指摘している⁷⁾。

- 1) 固体酸密度が低下し、水素移行反応が抑制される。



$$4\text{-hept } \Delta\Delta H^\ddagger = 65.2 \text{ kJ/mol}, \Delta\Delta S^\ddagger = 197.7 \text{ J/mol}$$

$$6\text{-hept } \Delta\Delta H^\ddagger = 115.4 \text{ kJ/mol}, \Delta\Delta S^\ddagger = 330.2 \text{ J/mol}$$

図1 3-, 4および6-ヘプテン酸の反応における位置選択性に対する温度効果の検討

表2 5-ヘキセン酸を反応種とする再利用ゼオライトによる包接反応の結果

利用 回数	Sub. [mg]	HY ¹⁾ [g]	Sub./ S.C. ²⁾	Temp. [℃]	Time [h]	Products [%]					
						Total yield	Recov.	Lactone		Others ³⁾	Ratio $\gamma:\delta$
								γ	δ		
1	45.6	1.1	1/2.0	100	10	69	n.d.	57	8	4	89:11
2	51.7	1.1	1/1.8	100	10	62	0.6	34	23	5	60:40
3	52.9	0.9	1/1.3	100	10	69	n.d.	32	32	5	49:51
4	41.3	0.7	1/1.4	100	10	51	0.8	23	23	5	50:50

¹⁾ 再生条件；すべて500℃，15時間に統一。

XRDの測定結果；すべてにおいてアモルファス化は確認されず。

²⁾ ²⁹Si NMR の測定結果；初回および4回目のSi/Al比は54±2%でほぼ一定。

³⁾ ²⁷Al NMR の測定結果；[骨格内4配位：骨格外5配位：骨格外6配位]の値が，初回の[17.2:69.3:13.5]から4回目の[12.8:68.2:19.0]に変化した。

²⁾ ゼオライトのスーパーページに対する反応種の比。

³⁾ アルケンの転位に伴う3-および4-ヘキセン酸の生成。

2) 結晶の安定性が向上し，耐水熱性が高くなる。

3) 静電場強度が減少するため，疎水性分子を吸着しやすくなる。

1)の水素移行反応の抑制は，ラクトン形成の位置選択性に対しても大きな影響を与える。表2の脚注に示したとおり，焼成を繰り返したゼオライトに対する種々の測定の結果，XRDにおいては構造のアモルファス化は確認されなかった。²⁹Si NMRではSi/Al比に変動は見られなかったものの，²⁷Al NMRで骨格内4配位Alの減少および骨格外6配位Alの増加に伴うゼオライト内表面のSi/Al比の上昇が確認された。これは岡本らが報告した焼成による外表面への脱Al化と一致する¹⁰⁾。ゼオライト内表面のAlの脱離は，計算においてB酸点のLUMOのエネルギー単位の上昇をもたらし，かつB酸点の減少により熱力学的支配条件で生成する五員環ラクトンの生成を抑制する結果となった。したがって，ゼオライトの再利用に際して反応の再現性を確保するためには，固体NMR測定による内表面のSi/Al比の確認が必要であることが明らかとなった。次節では，さらに理解を深めるためにSi/Al比の異なるHYを用いた包接反応を検討することにした。

2.4.4 4-ペンテン酸を反応種とするSi/Al比の異なるHYを用いた包接反応

2.1で述べたとおり，焼成後のSi/Al比とSiO₄周

りのAl置換数とを別個に定量化できることは，本反応系における反応場の指標を入手するうえで極めて重要な意味をもつ。4-ペンテン酸を用いた検討結果を表3に示した。表中には，焼成後の各HYに対するAl置換数の分布も掲載した。懸濁下，室温30分の反応にも関わらず，最も高い46%の収率で五員環ラクトンを生成したHSZ-331HSAにおけるSi/Al比が11.1，Si(1Al)の比率が36.0%であった(Entry 2)。これらの数値は，本反応系に対する最適条件として，3で述べる分子軌道論を用いた反応場構築の際の参照値として活用することにした。

2.4.5 側鎖を有するアルケニルカルボン酸を反応種とする包接反応

ラクトン化における立体選択性の検討

4-ペンテン酸の3位にメチル基もしくはフェニル基を導入したラセミ体の反応種を用いた検討結果を表4に示した。両反応種とも，五員環ラクトンの生成率は，母骨格の等しい4-ペンテン酸の反応結果(表1, Entry 2; 100℃下の収率；84%)と同等の値を示し，それぞれ80%，78%となった。興味深いことは，各々の立体選択性が逆の温度依存性を示したことである。すなわち，メチル置換体では，高温時における*cis*体の優先生成(熱力学的支配)ならびに低温時における*trans*体の優先生成(速度論的支配)を示したのに対し，フェニル置換体では，高温時における*trans*体の優先生成(熱力学的支配)な

表3 4-ペンテン酸を反応種とする Si/Al比の異なる HY を用いた包接反応¹⁾の結果

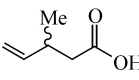
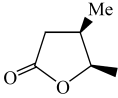
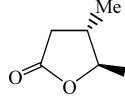
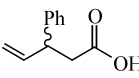
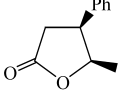
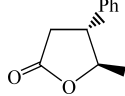
Entry	HY zeolite	Si/Al比 ²⁾	Al置換数の分布 [%] ²⁾				Yield [%] ³⁾	
			0	1	2	3	Recover	Product
1	CBV-600	55.8	92.8	7.2	—	—	61.7±8.6	10.0±3.6
2	HSZ-331HSA	11.1	64.0	36.0	—	—	25.8±2.7	46.3±2.2
3	JRC-Z-HY5.5	4.68	39.9	34.6	25.5	—	74.8±2.8	2.6±0.7
4	Lot.No.101217	2.83	22.3	31.2	29.3	17.2	61.4±5.1	3.4±0.2

¹⁾ 典型的な反応条件；反応種：50 mg, HY (Si/Al比：3.69); 1.0 g, シクロヘキサン懸濁溶液条件下, 室温, 30分攪拌.

²⁾ 煅焼後の各HYに対する ²⁹Si NMR 測定による値.

³⁾ 生成物； γ -バレロラクトン (5-methyldihydrofuran-2(3H)-one).

表4 側鎖を有するアルケニルカルボン酸を反応種とする包接反応¹⁾の結果

Entry	Substrates	Products		Conditions			
				100°C 10 h		60°C 10 h	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>	Yield [%]	C:T	Yield [%]	C:T
1				80	55:45	78	41:59
2				78	30:70	51	41:59

¹⁾ 典型的な反応条件；反応種：50 mg, HY (Si/Al比：3.69); 1.0 g.

らびに低温時における *trans* 体生成率の減少（速度論的支配下における *cis* 体の増加）が観測された。このような立体選択性に対する制御要因の解明は、多くの天然物にみられる光学異性体の生成機構に関連する重要な課題であり、継続的な検討を必要とする。

2.4.6. 環状部位を有するアルケニルカルボン酸を反応種とする包接反応

環状部位を有する2-シクロペンテン-1-酢酸および1-シクロヘキセン-1-酢酸を反応種とした検討結果を表5に示した。前者の100°Cの反応では、穏やかな収率で単一生成物である五員環ラクトン (2-oxabicyclo[3,3,0]octan-3-one) を与えたのに対し、60°Cの反応では、五員環ラクトンを主生成物とする六員環ラクトン (2-oxabicyclo[3,2,1]octan-3-one) の競争的生成が観測された (Entry 1)。後者の100°Cおよび60°Cの反応では、痕跡量の五員環ラクトン (7-oxabicyclo[4,3,0]nonan-8-one) の生成を確

認したが定量には至らなかった (Entry 2)。環状アルケン部位の立体的制約がラクトン化に大きな影響を及ぼしたと考えられるが、このような環状部位を有するカルボン酸の反応性を明らかにすることは、ワインラクトンなど多環性天然化合物を合成する上で重要な知見となることから、継続的な検討を進めていきたい。

2.4.7 エステル、ニトリル、ならびにアミドを反応種とする包接反応

標題に示した4種の4-ペンテン酸誘導体を反応種とした包接反応の結果を表6-1に、4種の5-ヘキセン酸誘導体を反応種とした包接反応の結果を表6-2に示した。

4-ペンテン酸誘導体の反応では、主生成物として同一の五員環ラクトンを与えたが、生成率の低いニトリルおよびアミドの反応に比べて、カルボン酸およびエステルからの収率は良好な値を示した。4-ペンテンニトリルの反応では、副生成物として4-ペン

表5 環状部位を有するアルケニルカルボン酸を反応種とする包接反応¹⁾の結果

Entry	Substrates	Products		Conditions			
				100°C 10 h		60°C 10 h	
		γ -Lactone	δ -Lactone	Yield [%]	γ : δ	Yield [%]	γ : δ
1				58	100:0	54	84:14
2			—	trace	—	trace	—

¹⁾ 反応種: 50 mg, CBV-600 (Si/Al比: 55.8); 1.0 g.

²⁾ Trace; NMRにより生成物の確認はできたが、反応種のピークと重なり定量できなかった。

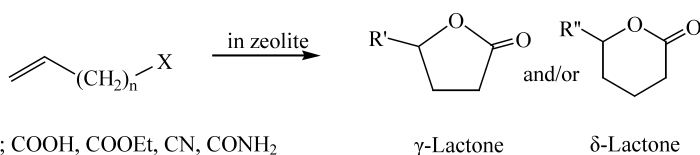


表6-1 4-ペンテン酸, エステル, ニトリル, ならびにアミドを反応種とする100°Cでの包接反応の結果

Entry	Substrates		HY [g]	Sub./S.C.	Time (h)	Products [%]					
	<i>n</i> =2/X	[mg]				Total	Recov.	Lactone		Others	Ratio <i>γ</i> : <i>δ</i>
								<i>γ</i> (R'=Me)	<i>δ</i> (R''=H)		
1	-COOH	91.6	2.0	1/2.0	10	84	n.d.	84	—	n.d.	—
2	-COOEt	48.2	1.2	1/2.2	1	68	n.d.	68	—	n.d.	—
3	-CN	100.8	1.9	1/1.0	24	49	23	16	—	10 ¹⁾	—
4	-CONH ₂	44.7	1.0	1/1.5	20	48	17	31	—	n.d.	—

¹⁾ アミド形成。

表6-2 5-ヘキセン酸, エステル, ニトリル, ならびにアミドを反応種とする100°Cでの包接反応の結果

Entry	Substrates		HY [g]	Sub./S.C.	Time (h)	Products [%]					
	<i>n</i> =3/X	[mg]				Total	Recov.	Lactone		Others	Ratio <i>γ</i> : <i>δ</i>
								<i>γ</i> (R'=Et)	<i>δ</i> (R''=Me)		
1	-COOH	89.9	2.0	1/2.0	10	58	n.d.	52	6	n.d.	89:11
2	-COOEt	45.7	1.1	1/1.8	10	56	n.d.	50	6	n.d.	89:11
3	-CN	46.8	1.0	1/1.4	15	6	2	1	3	n.d.	25:75
4	-CONH ₂	45.7	1.0	1/1.4	10	47	36	1	10	n.d.	9:91

テンアミドが観察された。

5-ヘキセン酸誘導体の反応では、五員環および六員環ラク톤の競争的生成が観察された。エステルはカルボン酸と同等の反応性を示した。これに対して、ニトリルおよびアミドの反応は、カルボン酸や

エステルと比較して低く、ラクトン化の位置選択性が逆転する結果を与えた。

5-ヘキセン酸をはじめとする4種の誘導体を反応種とした包接反応における五員環および六員環ラク톤の競争的生成に対する温度効果を比較検証し

表7 5-ヘキセン酸、エステル、ニトリル、ならびにアミドを反応種とした五員環および六員環ラク톤の競争的生成に対する活性化パラメータ

Substrates	$\Delta\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta\Delta S^\ddagger$ (J/mol)
methyl 5-hexenoate	39.7	122.5
5-hexenoic acid	71.5	209.0
5-hexenenitrile	162.2	432.6
5-hexenamide	250.8	659.6

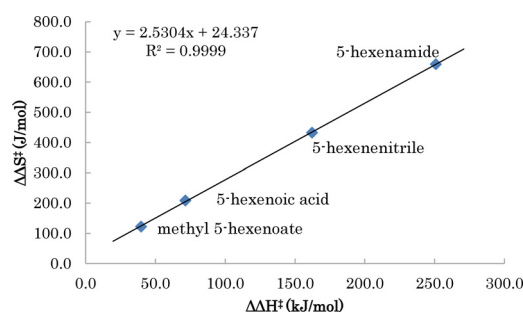


図2 表7の結果に基づいたIsokinetic plot

た。各反応種に対して得られた活性化パラメータを表7に示した。これらの値を用いて作成したIsokinetic plotを図2に示す。図2が示す4種の反応種に対する極めてよい直線性は、これら4種の競争的反応が同一の反応機構を経由することを示唆する。

当初、ニトリルおよびアミドを反応種とした実験は、ラクタムの生成を期待したが、いずれの場合もラク톤を主生成物として与えた。焼成したゼオライトを用いたにも関わらず、ニトリルの反応が含酸素化合物のラク톤を与えたことは、反応系中に水が残存したことを示唆する。結果として、ゼオライト包接場を用いたラク톤合成における反応種としての適性範囲が、カルボン酸やエステルにとどまらずニトリルやアミドも許容であることを明らかにした。

3. 反応場の評価と設計に向けて

3.1 ゼオライト内表面に関する実験による定量的解析

岡本らは、XPSによるA, X, Y MOR型ゼオライトに対するキャラクタリゼーションの結果、2.1.1で触れたSi/Al比に関する情報に加えて、次のような指摘を行っている¹⁰⁾。ゼオライトに対して吸着・

触媒能を期待する際、細孔内のカチオン分布、カチオンや格子酸素の電子状態に関する知見が重要であり、O1s準位の結合エネルギー (BE) は、Si/Al組成比に依存する。このBEの変化を左右する格子酸素の電荷密度は、ほとんど構造に依然せずアルミニウム含有量と共に増加する。XPSで求めたO1s準位のBEがゼオライト格子酸素の塩基強度の良い尺度となる。また、ゼオライト細孔内の塩基サイトの不均質性についても言及している。一方、ゼオライト中のルイス (L)、ブレンステッド (B) 各酸点のXPSによる定量化は、各種ゼオライトに対するピリジン吸着の測定により行われ、H-ZSM-ピリジン系に対する測定値; 398.7, 400.3, 402.1 eVが、それぞれL酸点, 弱いB酸点, 強いB酸点に帰属, 定量化されている。

3.2 ゼオライトを包接場とした有機反応に対する分子軌道論的解析

すでに、メタノールのオレフィン化 (MTO) 反応¹²⁾や、アルケンの転位反応¹³⁾に対する非経験的分子軌道計算の適用例が報告されている。ゼオライトに対する扱いは、前者が最小鎖状Si-O-Al-O-Siクラスター構造を、後者は環状構造を含む54Tクラスター構造を採用している。一方、MOPAC¹⁴⁾に代表される半経験的分子軌道法の適用は、バージョン更新毎にパラメータの充実が図られているにもかかわらず、ゼオライト系への適用はふさわしくないといわれている。

環境調和型有機合成を志向した筆者らの分子内反応場の設計に際し、計算化学が評価すべき事項は、以下のとおりである。

- 1) 包接前の溶液下、配座平衡状態にある反応種の配座異性体に対する包接選択性 (特に、閉環に必要な配座異性体に対する選択性)
- 2) 包接後の反応種における配座平衡の存否
- 3) 包接前後の反応種配座平衡における相違の有無
- 4) 目的とする分子内反応の包接下における進行の成否
- 5) 反応種 (または目的生成種) の包接に伴う安定化エネルギーの相違確認

包接の可否については、反応種・包接場おのおのに対する分子模型の比較から容易に判断できると思わ

れがちだが、サイズの包接可能であっても、安定化が伴わない場合は困難となることが予測される。さらに、目的とする反応の成否を予見するためには、上述した1) から4) の各項目に関する定量的な検討が必要となる。すでにXPSによる実験解析でその重要性が指摘されているとおり、ゼオライト内表面のL,B各酸点および塩基点のエネルギー準位およびそれらの分布の確認が不可欠であり、各サイトと反応種との相互作用に伴う動的過程の解析が必要となる。5) については、目的生成種が、後続反応種と自発的に入れ替わる可能性を予見することにより、抽出操作の有無など、反応後の処理法の選択上、極めて重要な知見となる。

以上の観点から、本系に対する鎖状クラスターモデルの適用には限界があり、包接内表面部位の最小単位と反応種との間の動的過程の評価が必要となる。筆者らの研究室では、計算化学におけるソフト、ハードを含めた経済的コストならびに計算時間

コストの観点から、非経験的分子軌道法の適用が困難であり、改めて半経験的分子軌道法の利用を図ることとし、併せてゼオライト系への適用が適切ではないとされた原因を探ることとした。

3.3 半経験的分子軌道法の適用に向けて

3.3.1 PM5, PM6 および PM7 法による検証

ゼオライトの最小単位構造に相当するテトラヒドロキシシランやジシロキサン¹⁵⁾に対する構造最適化をPM5, PM6 および PM7 の各法を用いて行った結果、ケイ素-酸素-水素（もしくはケイ素）の構造に対して、PM5法では曲線構造を与えたのに対し、PM6 および PM7 法では直線構造を与えた。これにより、ゼオライトの基本骨格であるケイ素-酸素-ケイ素構造に対するPM6 および PM7 法の適用が問題視される理由の一端が明らかになった。この結果を踏まえ、以後の計算にはPM5法を用いることとした。

表8 SiOH_(4-n)H_n に対する標準自由エネルギー (ΔH^0), 最高占有軌道 (HOMO) エネルギー準位, 最低非占有軌道 (LUMO) エネルギー準位の変遷¹⁾

H _n	ΔH^0 [kJ/mol]	Δ [kJ/mol]	HOMO [eV]	Δ [eV]	LUMO [eV]	Δ [eV]
0	-1312.4	0.0	-11.024	0.00	-0.697	0.00
1	-957.7	354.7	-10.68	0.34	-0.227	0.47
2	-588.6	723.8	-10.07	0.95	-0.0892	0.61
3	-243.6	1068.8	-9.93	1.09	0.1498	0.85
4	44.0	1356.4	-11.22	-0.20	1.29	1.99

¹⁾ FUJITSU のライセンスを取得した MOPAC2002 ver.3.5/PM5法による。

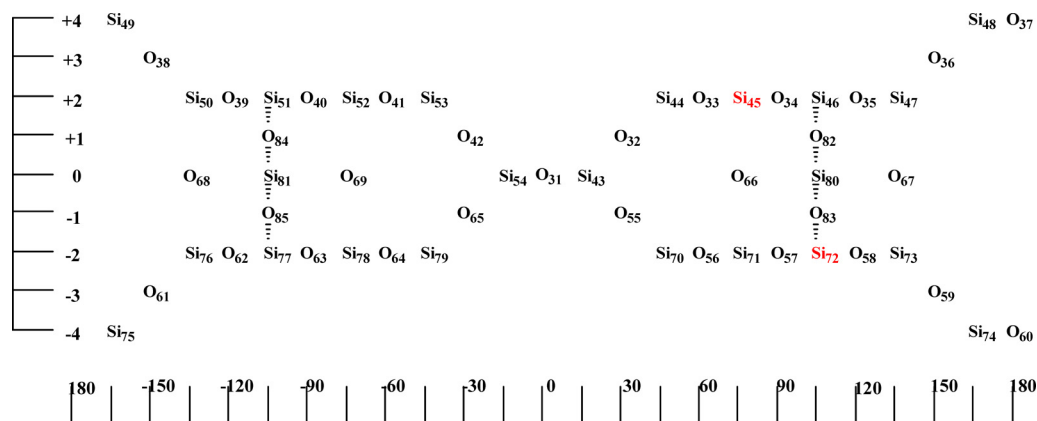


図3 PM5カルテシアン座標構築のためのH-MOR基本骨格の展開図

表9 展開図3を出発点とした, 3.3.3, 操作5)段階の Al-2置換 H-MOR 骨格のカルテシアン座標データベース

EF PM5 GEO-OK PRECISE LET DDMIN=0.0 HESS=1 RECALC=10							
ATOM	CHEMICAL	BOND LENGTH	BOND ANGLE	TWIST ANGLE			
NUMBER	SYMBOL	(ANGSTROMS)	(DEGREES)	(DEGREES)			
(I)		NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	XX	0.000000	0.000000	0.000000			01-27 ; 基準面 9 面
2	XX	1.000000	0.000000	0.000000	1		
3	XX	1.000000	90.000000	0.000000	2	1	
4	XX	1.003500	90.000000	-90.000000	1	2	3
5	XX	1.000000	90.000000	0.000000	4	1	2
6	XX	1.000000	90.000000	90.000000	5	4	1
7	XX	1.003500	90.000000	90.000000	1	2	3
8	XX	1.000000	90.000000	0.000000	7	1	2
9	XX	1.000000	90.000000	-90.000000	8	7	1
10	XX	1.686380	90.000000	-90.000000	1	2	3
11	XX	1.000000	90.000000	0.000000	10	1	2
12	XX	1.000000	90.000000	90.000000	11	10	1
13	XX	1.686380	90.000000	90.000000	1	2	3
14	XX	1.000000	90.000000	0.000000	13	1	2
15	XX	1.000000	90.000000	-90.000000	14	13	1
16	XX	2.170340	90.000000	-90.000000	1	2	3
17	XX	1.000000	90.000000	0.000000	16	1	2
18	XX	1.000000	90.000000	90.000000	17	16	1
19	XX	2.170340	90.000000	90.000000	1	2	3
20	XX	1.000000	90.000000	0.000000	19	1	2
21	XX	1.000000	90.000000	-90.000000	20	19	1
22	XX	2.919230	90.000000	-90.000000	1	2	3
23	XX	1.000000	90.000000	0.000000	22	1	2
24	XX	1.000000	90.000000	90.000000	23	22	1
25	XX	2.919230	90.000000	90.000000	1	2	3
26	XX	1.000000	90.000000	0.000000	25	1	2
27	XX	1.000000	90.000000	-90.000000	26	25	1
28	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	3 28-30 ;
29	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	入力番号調整のためのダミー
30	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	3
31	O	4.500000	90.000000	180.000000	1	2	3 31-42 ;
32	O	4.952560	60.805210	-179.249160	4	5	6 H-MOR 上側 12 員環 (右→左) 酸素
33	O	4.913660	31.415120	-170.956200	10	11	12
34	O	5.000000	0.291490	-171.969190	10	11	12
35	O	5.151540	30.167490	-8.274750	10	11	12
36	O	4.607860	59.848760	1.942800	16	17	18
37	O	4.500000	90.000000	-5.544810	22	23	24
38	O	4.607860	120.151240	1.942800	16	17	18
39	O	5.151540	149.832510	-8.274750	10	11	12
40	O	5.000000	179.708510	-171.969190	10	11	12
41	O	4.913660	148.584890	-170.956200	10	11	12
42	O	4.952560	119.194790	-179.249160	4	5	6
43	Si	5.267980	73.571870	180.000000	1	2	3 43-54 ;
44	Si	5.629130	46.439120	179.825490	10	11	12 H-MOR 上側 12 員環 (右→左) T
45	Al	5.619210	16.234070	176.668500	10	11	12 Al 1 原子を含む
46	Si	5.755280	14.780330	-13.333700	10	11	12
47	Si	5.531210	45.759010	1.303940	10	11	12
48	Si	5.313790	74.477580	1.822330	22	23	24
49	Si	5.313790	105.522420	1.822330	22	23	24
50	Si	5.531210	134.240990	1.303940	10	11	12
51	Si	5.755280	165.219670	-13.333700	10	11	12
52	Si	5.619210	163.765930	176.668500	10	11	12
53	Si	5.629130	133.560880	179.825490	10	11	12
54	Si	5.267980	106.428130	180.000000	1	2	3
55	O	4.952560	60.805210	179.249160	7	8	9 55-65 ;
56	O	4.913660	31.415120	170.956200	13	14	15 H-MOR 下側 12 員環 (右→左) 酸素
57	O	5.000000	0.291490	171.969190	13	14	15

表9 つづき

58	O	5.151540	30.167490	8.274750	13	14	15	
59	O	4.607860	59.848760	-1.942800	19	20	21	
60	O	4.500000	90.000000	5.544810	25	26	27	
61	O	4.607860	120.151240	-1.942800	19	20	21	
62	O	5.151540	149.832510	8.274750	13	14	15	
63	O	5.000000	179.708510	171.969190	13	14	15	
64	O	4.913660	148.584890	170.956200	13	14	15	
65	O	4.952560	119.194790	179.249160	7	8	9	
66	O	5.717100	18.556350	-179.995460	1	2	3	66-69 ;
67	O	5.504560	45.627130	-0.001850	1	2	3	H-MOR 上下渡環 5 員環酸素
68	O	5.504560	134.372870	-0.001850	1	2	3	
69	O	5.717100	161.443650	-179.995460	1	2	3	
70	Si	5.629130	46.439120	-179.825490	13	14	15	70-79 ;
71	Si	5.619210	16.234070	-176.668500	13	14	15	H-MOR 下側 12 員環 (右→左) T
72	Al	5.755280	14.780330	13.333700	13	14	15	Al 1 原子を含む
73	Si	5.531210	45.759010	-1.303940	13	14	15	
74	Si	5.313790	74.477580	-1.822330	25	26	27	
75	Si	5.313790	105.522420	-1.822330	25	26	27	
76	Si	5.531210	134.240990	-1.303940	13	14	15	
77	Si	5.755280	165.219670	13.333700	13	14	15	
78	Si	5.619210	163.765930	-176.668500	13	14	15	
79	Si	5.629130	133.560880	-179.825490	13	14	15	
80	Si	8.163840	16.317880	-0.116200	1	2	3	80-81 ;
81	Si	8.163840	163.682120	-0.116200	1	2	3	H-MOR 6 員環後背部渡環 5 員環 T
82	O	7.030220	15.453930	-3.252100	4	5	6	82-85 ;
83	O	7.028250	15.451130	3.252100	7	8	9	H-MOR 6 員環後背部渡環 5 員環の酸素
84	O	7.030220	164.546070	-3.252100	4	5	6	
85	O	7.028250	164.548870	3.252100	7	8	9	
86	H	4.072627 *	4.056906 *	91.187898 *	10	11	12	86-87; この部分のみ構造可変
87	H	4.055572 *	3.225231 *	-59.038132 *	13	14	15	負電荷補償の水素→B 酸点に相当
88	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	3	88-90 ;
89	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	3	負電荷補償プロトン追加予備のダミー
90	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	3	
91	H	1.379960	120.112730	180.000000	43	31	1	91-124 ;
92	H	1.418980	105.264010	117.230750	44	32	33	H-MOR 上 12 員環右→左,
93	H	1.406200	111.278020	116.160260	44	32	92	下 12 員環右→左のキャッピング水素
以下, キャッピング水素を中略								
124	H	1.386600	115.127630	111.225200	81	84	85	
125	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	3	125-160 ;
126	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	3	反応種入力用ダミー
以下, 反応種入力のためのダミー原子を中略								
160	XX	10.000000	90.000000	0.000000	1	2	3	

3.3.2 水素原子によるキャッピングの影響について

計算化学におけるゼオライトの部分構造切り出しの際, ケイ素およびアルミニウム原子における骨格形成の残余価標に対する扱いとして, 構造の自由度が増える水酸基に替えて水素原子を用いる場合が多い。そこで, テトラヒドロキシシランの水酸基を順次水素原子で置換した化合物の最適化を行い, おおのの標準自由エネルギー (ΔH^0), 最高占有軌道 (HOMO) エネルギー準位, 最低非占有軌道 (LUMO) エネルギー準位の各数値に関する変遷を

比較検討した。それらの結果を表8にまとめた。切り出した骨格に対する計算を行う際のケイ素およびアルミニウムの残余価標は1ないし2となることから, 一ないし二水素置換体とテトラヒドロキシシランとの ΔH^0 , HOMO, LUMO の数値の格差には留意を要する。たとえば, $n=0$ と 2 との間の各数値の格差は, それぞれ 723.8 kJ/mol, 0.95 eV, 0.61 eV となった。

3.3.3 ゼオライト包接モデルの構築と評価

PM5法を用いた反応種-ゼオライト包接系構築のための作成手順を, 対称性の扱いが容易な H-モル

ナイトと4-ペンテン酸との系を例として、以下に示す。H-モルデナイトの8員環部と12員環部を同時に含み、 C_{2v} 対称を有する部分構造 (Si=22, O=28) の展開図を図3に示した。この展開図を参考にPM5法適用のための入力データを作成した。作成上の留意点は、以下のとおりである。

ゼオライト主骨格の入力は、構成原子間の結合情報を全く採用せず、カルテシアン座標の原点を含む xy 平面を基準として z 軸方向に一定の間隔をおいた上下各4面からなる9枚の各面上に対称性を配慮して配置した。この際、各基準面の $(x, y=0, 0)$ 点と各酸素原子との距離設定として、細孔の短軸および長軸に関する文献値を参考とした以外は、任意の値を用いた。この入力法は、カルテシアン座標適用下にあっても、入力順序の後位にある原子の最適化が前位原子の構造パラメータ変動の影響を受けないため、最適化に要する計算時間が短縮できる。また、キャッピング水素の入力は、 sp^3 混成ケイ素原子との結合を想定した結合長、結合角、ならびに二面角を採用した。以下に段階的構造最適化の手順を示す。

- 1) 全原子のパラメータを固定し、対称的な上下各4面の間隔のみを最適化した。
- 2) 上記操作後の基準面9枚を固定した後、対称性を踏まえつつキャッピング水素に対して結合長、結合角、ならびに二面角を最適化した。
- 3) 上記操作後のキャッピング水素を固定した後、主要原子の二面角に相当するパラメータを対称性に配慮しながら最適化した。この操作は、1)の最適化に際して各基準面上にあった主要原子を、基準面の上下方向に、より精密に最適化することに相当する。
- 4) 上記操作の結果を固定した後、各基準面の $(x, y=0, 0)$ 点と主要原子間の距離および角度を、対称性に配慮しながら最適化した。なお、細孔の短軸および長軸に相当する数値を入力値のままとすることもできる。
- 5) 上記操作の結果を固定した後、本反応の実験により得られた (2.4.4 および表3参照) 適切な Si/Al 比 (≈ 11.1) ならびに TO_4 四面体におけるアルミニウム原子置換数 (=1) を参考に決定したアルミニウム2原子を、

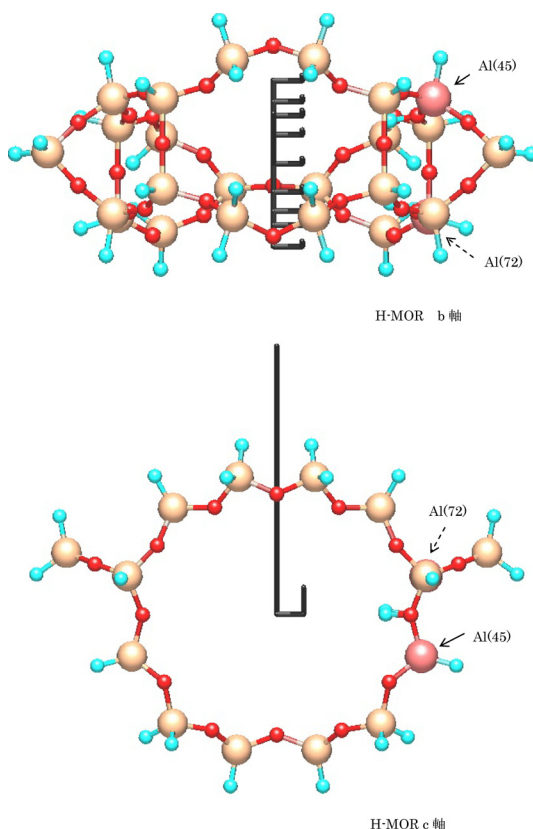


図4 表9のカルテシアン座標に基づくPM5法によるH-MORの最適化構造図

Lowenstein 則 (Al-O-Al 回避)⁷⁾、五員環2 (Al) 回避則⁷⁾、Dempsey 則 (六員環に対するメタ置換優先)⁷⁾に従って導入した (図3の Si(45) および Si(72) を置換)。併せて、この置換に伴って生じる2つの負電荷を補償すべく2つの水素イオンを補填 (表9, ダミー原子 XX から、位置可変として置換された水素原子 (86) および (87) に相当) した。

この操作終了後に得たH-モルデナイトのカルテシアン座標ならびに構造図を、それぞれ表9、図4に示した。

- 6) 操作1) と同様な基準面を用いて反応種 (4-ペンテン酸) の構造最適化を別個に行い、最適化構造の座標値、 ΔH^0 、HOMO、LUMO の各数値を求めた。
- 7) 上記操作で得た反応種の最適化構造を、操作5) で得た構造データの下部、No. 131以降の

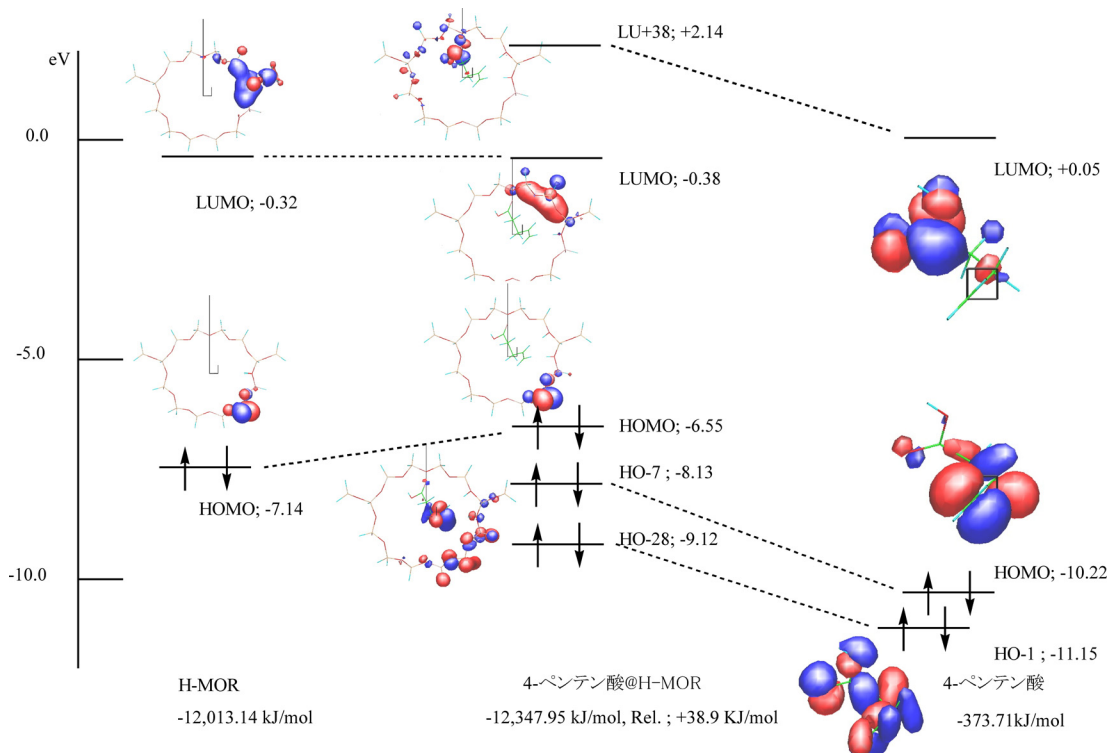


図5 4-ペンテン酸, H-モルテナイト, およびそれらの包接系の軌道相関図

原子として追加入力した。この入力は、反応種を包接場中央付近に置くことになるが、No.131原子の可変要素すべて、No.132原子の結合長を除く可変要素二つ、およびNo.133の二面角可変要素の六つのみを可変とすると、配座を維持したままの反応種が、 ΔH^0 が最小となるように細孔内を移動した。この時、操作5)で追加した細孔内の二つの水素を可変とすることもできる。この操作により、反応種の配座を固定したままではあるが、包接系に対する ΔH^0 , HOMO, LUMOの各数値が求められた。

操作5), 6) および7) から得た結果を、図5の左から、包接場、反応種包接系、反応種の相関図として示した。これらの比較から次のような知見が得られる。H-モルテナイトのHOMOすなわち塩基点は、置換アルミニウム近傍の五員環部に分布する一方、LUMOは、アルミニウム置換に伴う負電荷を補償したB酸点付近に分布する。本系の分子内反応進行に欠かせないB酸点と塩基点との近接した位置関係

は極めて興味深い。単独の包接場と反応種包接系とのB酸点の比較から、包接に伴うB酸点の転位が示唆された。包接場と反応種の ΔH^0 値の単純和(-12386.85 kJ/mol)と包接系に対する数値(-12347.95 kJ/mol)との比較から、この系の包接が38.9 kJ/mol吸熱的であることが示唆された。この結果は、アルケニルカルボン酸のH-モルテナイトに対する包接が、サイズ的には可能であるものの実際には起こりにくいという実験事実と一致する。反応種における占有軌道各々を各官能基に帰属した上でそれらの相対的準位を比較すると、オレフィン部位の電子供与能がカルボキシル基部位の供与能に優先することが示唆された。また、包接前後の各軌道のエネルギー準位を比較すると、包接場のB酸点に相当するLUMOに大きな変動がないのに対し、包接後の反応種アルケン部位のエネルギー準位が2.09 eV上昇した。このことは、アルケン部位から包接場のB酸点に対する電子供与能の増加が示唆され、包接場による反応促進効果が期待される。

ここまで示してきた包接場に対する半経験的分子

軌道適用の検討は、緒に就いたばかりであるが、引き続き各種ゼオライトの基本骨格に対するデータベース化を進めると共に、3.2に示した各項目に対する高精度の検討を加え、本反応系を環境調和型有機合成法として確立していきたいと考える。併せて、この手法に対するご意見、ご批判を賜りたい。

4. おわりに

ゼオライト包接下、アルキル介在鎖末端にカルボキシル基、エステル基、ニトリル基、ならびにアミド基を有するアルケンを反応種とする有用天然化合物ラク톤の環境調和型合成例を示した。併せて、本反応系の解析・設計を目的とした半経験的分子軌道法適用の可能性を示した。

最後に、本研究の遂行にあたり多大なご支援を戴いた日本化学工業株式会社に対して謝意を表したい。

参考文献

- 1) J.-J. Filippi, X. Fernandez, L. Lizzani-Cuvelier and A.-D. Loiseau, *Flavour Fragr. J.*, **21**, 175-184 (2006).
- 2) M. F. Ansell and H. H. Palmer, *Quarterly Rev.*, **18**, 211-225 (1964).
- 3) Y. Zhou, L. Keith, W. Robert and J. Angelici, *Applied Catalysis A General.*, **333**, 238-244 (2007).
- 4) I.フレミング著, 福井健一監修, 竹内敬人, 友田修司訳, フロンティア軌道法入門, 講談社サイエンティフィク (1978).
- 5) 原 伸宜, 高橋 浩, ゼオライト 基礎と応用, 講談社サイエンティフィク (1975).
- 6) 富永博夫, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィク (1987).
- 7) 小野嘉夫, 八嶋建明, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィク (2000).
- 8) 特願2011-251995, 特願2011-251996.
- 9) W. Lutz, *Microporous Mesoporous Mater.*, **90**, 339-346 (2006).
- 10) 岡本康昭, 表面科学, **8**, 596-602 (1991), 岡本康昭, ゼオライト, **10**, 195-199 (1993).
- 11) 北川 進, 水野元博, 前川雅彦, 多核種の溶液および固体NMR, 三共出版, 183-195, 313-319 (2008).
- 12) 山崎弘史, 野村淳子, ゼオライト, **28**, 89-94 (2011), J. N. Kondo, D. Nishioka, H. Yamazaki, J. Kubota, K. Domen, and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 20107-20113 (2010).
- 13) Y.-F. Li, J.-Q. Zhu, H. Liu, P. He, P. Wang, and H.-P. Tian, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 1851-1858 (2011).
- 14) 平野恒夫, 田辺和俊, 分子軌道法MOPACガイドブック, 海文堂出版 (1991).
- 15) シラノールから環状シロキサンに至る総合的な解説として, 海野雅史, 有機合成化学協会誌, **69**, 413-425 (2011).

Sustainable Organic Synthesis of Lactones by Some Alkenyl Carboxylic Acid Derivatives Encapsulated in Zeolite

Katsumasa Shibata,* Chiaki Hirata,*
Yasunao Kuriyama** and Hiroki Itoh**

*Department of Material and Biological Chemistry, Graduate School of Science
and Engineering, Yamagata University (Science)

**Department of Material and Biological Chemistry,
Faculty of Science, Yamagata University

In order to establish the way of sustainable organic synthesis of natural product such as lactone, the reactions of alkenyl carboxylic acid derivatives, such as acids, esters, nitriles, and amides, encapsulated in zeolite have been examined. Solid NMR measurement for some precalculated HY zeolites revealed that the Si/Al ratio affected the efficiency of lactone formation. The reactions of four type reactants showed the interesting temperature effect on the regioselectivity between the 5-membered and 6-membered cyclization. Semiempirical molecular orbital calculation by using PM5 has been applied to evaluate the reactivity of encapsulated system.

Key words: zeolite, lactone, sustainable organic synthesis, Semiempirical molecular orbital calculation method

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

金属配位子を骨格に導入したメソポーラス有機シリカ

脇 稔*・稲垣伸二**

* 自然科学研究機構 分子科学研究所

** 株式会社豊田中央研究所

メソポーラス有機シリカ (PMO) は、有機基が細孔壁内に高密度に充填した特異な骨格構造をもつ。多様な有機基を骨格内に導入可能であり、これまでに触媒、吸着、発光、有機半導体特性などの有機基に基づく特異な機能の発現が報告されている。今回、我々は金属イオンの配位子となるピリジン系有機基を骨格内に導入した新規PMOを合成した。骨格中に存在するピリジン基は細孔表面に露出しており、分子軸を細孔方向に向け規則的に配列している。この特異な細孔表面での金属イオン (Cu^{2+}) の高密度吸着や骨格有機基を配位子とした金属錯体 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3, \text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppy})]$ の形成に成功した。細孔表面に形成したRu錯体は光増感剤として有効に機能し、メソ細孔内でのスムーズな物質拡散に基づく高効率な固体光触媒系 (水からの H_2 生成) を構築できた。ピリジン系PMOの利用により、これまで溶液系で発展してきた金属錯体の化学を実用的に重要となる固体系へと大きく発展できる可能性がある。

キーワード：メソポーラス、有機シリカ、金属配位子、金属錯体、光触媒

1. はじめに

規則構造型メソポーラス物質は、1.5~30 nmの比較的大きな均一孔を有する多孔性物質であり、極めて大きな比表面積を有することに加えて、細孔中の分子やイオンが容易に拡散・移動できることから、高効率な触媒や吸着剤等としての応用が期待されている¹⁾。界面活性剤と骨格原料との協奏的自己組織化によるメソ構造体の合成技術は大きく発展し、多様な構造、組成および形態のメソポーラス物質が創成された。その中でも、架橋有機シラン ($\text{R}[\text{Si}(\text{OR}')_3]_n, n \geq 2$) を原料にして合成されるメソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica; PMO)²⁾ は、多様な有機基 (R) を骨格内に高

密度に充填できることからその応用展開の可能性に大きな注目がなされてきた。これまでに、骨格に導入した有機基に基づく特異な触媒や吸着機能に加え、高効率な発光³⁾やp型⁴⁾あるいはn型⁵⁾半導体特性を示すPMOの合成が報告されてきた。さらに、骨格有機基が吸収した光エネルギーが細孔内の色素に集約される光捕集アンテナ機能の発見⁶⁾やそれを利用した光捕集型 CO_2 還元⁷⁾や H_2 生成⁸⁾光触媒の構築も行われた。

PMOを含めてメソポーラス物質の細孔壁は当初はアモルファス状のものしかなかったが、ベンゼン (Ph) を骨格に導入したPMOにおいて、初めて結晶状の細孔壁構造の形成が実現された (Fig. 1)⁹⁾。ベンゼン環は細孔表面に露出しており、細孔方向に7.6 Åの周期で規則配列している。隣同士のベンゼン環の間隔は、通常の π - π スタッキング距離 (3.5 Å) よりも長い4.4 Åと見積もられ、相互作用は比較的弱く、さらにベンゼン環は両端のSi-Cを軸に回転していることがNMR解析¹⁰⁾により明らかにされた。よって、骨格中のベンゼン環の反応性は保持されており、従来の有機合成的手法で溶液系と同じようにスルホ化⁹⁾やアミノ化¹¹⁾を行うことができ

受理日：2012年10月2日

* 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38

自然科学研究機構 分子科学研究所

E-mail: mwaki@ims.ac.jp

** 〒480-1192 愛知県長久手市横道41番地の1

株式会社豊田中央研究所

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

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

た。その後、結晶状PMOの骨格有機基は、ビフェニル(Bp)¹²⁾、ナフタレン¹³⁾、ジビニルベンゼン¹⁴⁾などに拡張された。しかし、これらの有機基は炭化水素のみから構成されており、その反応性や化学修飾性には限界があった。我々は、ヘテロ原子を含むジビニルピリジンを導入した結晶状PMOの合成を初めて報告した¹⁵⁾。さらに、金属錯体の配位子となるフェニルピリジンを導入した結晶状PMOの合成にも成功した¹⁶⁾。これにより、PMOの細孔表面に、金属錯体を規則的に配列することも可能になってきた。金属錯体は、いまや光触媒や有機合成触媒などの最先端の研究分野において、主役を演じる大変重要な機能分子である。しかし、その研究は均一(溶液)系がほとんどであり、実用的に重要となる不均一(固体)系の研究例は少ない。それは、従来の固定担体であるシリカゲルやポリマーでは、表面構造が不均一なため金属錯体の優れた機能が十分に発揮されない場合があるためである。金属錯体の機能を損なわずに制御された細孔表面に固定でき、更にその配列構造も制御できれば、均一系とは異なる金属錯体の機能の発現が期待される。

ここでは、ジビニルピリジンとフェニルピリジンを骨格に導入したPMOの合成と、その細孔表面での金属イオンの吸着あるいは金属錯体形成、そして固定された金属錯体の光触媒機能について紹介し、金属錯体の新しい固定担体としてのPMOの可能性について議論する。

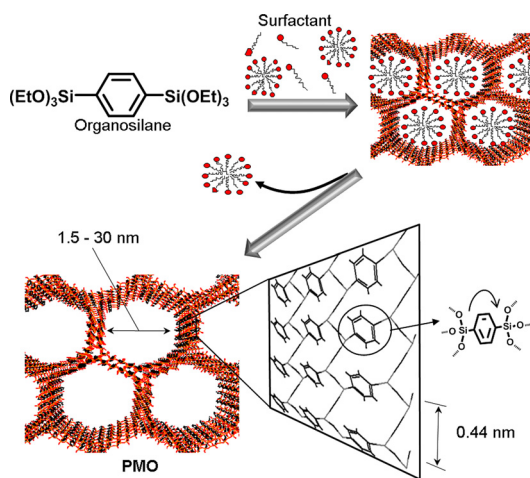
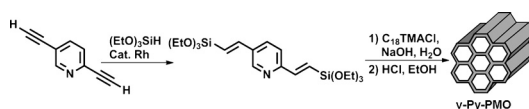


Fig. 1. Synthesis and structural model of benzene-PMO.

2. ジビニルピリジン-PMO¹⁵⁾

ベンゼンとピリジンは互いに類似した分子構造をもつ芳香族化合物であり、構造上の相違点は窒素原子の有無のみである。PhおよびBp-PMOの合成の報告以降、ピリジン基を導入したPMOの合成が検討されたが達成されてこなかった。その最大の理由の一つが、PMO前駆体となるピリジン架橋型シラン合成の困難さにある。ピリジン環へのシリル基の導入が必要となるが、これまで一般的に利用されてきた芳香族化合物のシリル化法は、いずれもピリジン基質に対して有効ではなく、ピリジン架橋有機シランを得ることはできなかった。一方で、アルキル、アミド、チオエーテルなどのスパーサーを間に挟むことで、ピリジン基を含む有機シラン化合物の合成がなされたが、有機部が大きくなり鑄型界面活性剤との相互作用効率が低下するため、有機シラン原料100%からのPMOの合成は困難であった。また、TEOSとの混合系では有機基の配列構造の形成は見られず、アモルファスの細孔壁をもつPMOしか合成できなかった。したがって、ピリジン架橋有機シランの分子設計には、ピリジン環への直接のシリル化あるいは剛直なスパーサーの使用が必要と考えた。様々な反応を検討した結果、ロジウム(Rh)触媒を用いたジエチニルピリジンへのヒドロシリル化反応により、ジビニルピリジンで架橋された有機基の架橋有機シランの合成が可能となった。これを原料に用いて、カチオン性界面活性剤の存在下でアルカリ条件における加水分解と重縮合反応を行うことで、ピリジン架橋基を有するPMO(v-Py-PMO)の合成に成功した(Scheme 1)。

v-Py-PMOのX線回折パターンには、規則的なメソ構造を示す低角のピーク($d=4.7$ nm)に加え、有機基の規則配列構造を示す広角側のピーク($d=1.16$ nm)が観察された(Fig. 2a)。窒素吸着等温線はメソ細孔の存在を示すIV型を示し、そこから細孔直径と比表面積がそれぞれ4.1 nm (DFT)と803 m²/gと求まった(Fig. 2b)。さらに、TEM像



Scheme 1. Synthesis of pyridine-bridged precursor and divinylpyridine (v-Py)-PMO.

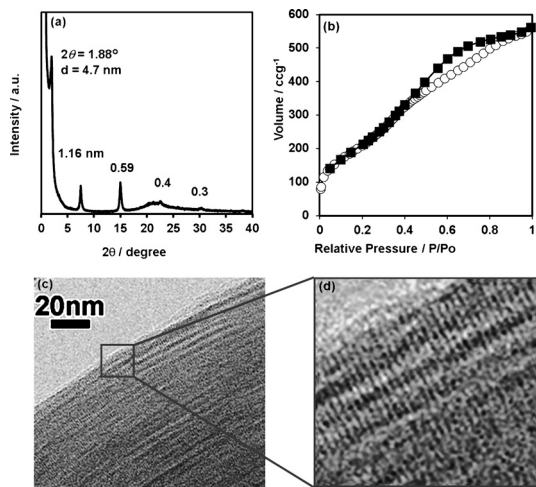


Fig. 2. (a) XRD pattern, (b) nitrogen adsorption/desorption isotherm, and (c and d) TEM images of v-Py-PMO.

には、一次元の細孔構造と細孔壁内の有機基の配列構造に起因する 1.16 nm の周期構造が明瞭に観察された (Fig. 2c, d)。これらの結果より、v-Py-PMO は、規則的なメソ細孔構造とピリジン環が規則配列した結晶状の細孔壁構造の両方を有することが確認された。これは、ヘテロ原子を含む結晶状 PMO の初めての例となった。

v-Py-PMO の骨格内には 3.31 mmol/g の多量のピリジン環が組み込まれている。これは従来の表面修飾によるピリジン基の導入量 (～2.1 mmol/g) に比べてかなり多い量である。v-Py-PMO の細孔壁はピリジン環の三層構造になっているが、ほとんどのピリジン基は細孔からのアクセスが可能であった。v-Py-PMO は、 $\lambda_{\max}=390$ nm に v-Py 由来の蛍光ピークを示すが、酸 (トリフルオロ酢酸) の蒸気に曝すとピリジニウム (v-PyH⁺) に由来する蛍光ピーク ($\lambda_{\max}=470$ nm) に大きくシフトした (Fig. 3a)。更に、塩基 (NH₃) の蒸気に曝すとピークは元の位置に戻った。PMO 骨格中のほぼすべての v-Py 基のプロトン化-脱プロトン化が可逆的に進行したことを示している。また、v-Py-PMO の銅イオン (Cu²⁺) に対する高い吸着能も明らかになった (Fig. 3b, c)。v-Py-PMO を Cu(BF₄)₂ 溶液に分散させたところ、吸着量は最大で 2.4 mmol/g となった。これは、PMO 骨格中の v-Py 基の 71% に相当し、表面に露出した v-Py 基のほとんどが、Cu²⁺ の吸着サイトに

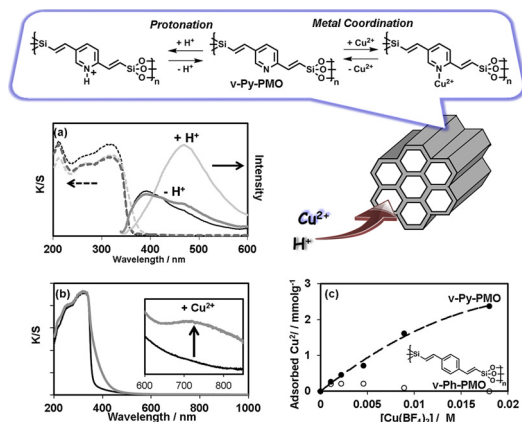


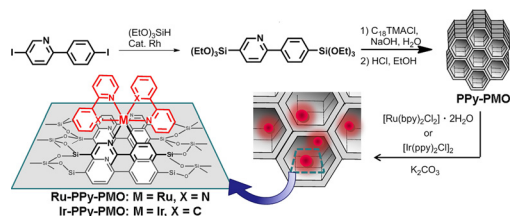
Fig. 3. (a) UV/vis diffuse reflectance and fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}=320$ nm) spectra of v-Py-PMO; pristine v-Py-PMO (black), after exposure to trifluoroacetic acid (gray) and successive NH₃ (dark gray). (b) UV/vis diffuse reflectance spectra of v-Py-PMO before (black) and after treatment of Cu (BF₄)₂ (gray). (c) Changes in the amount of Cu²⁺ adsorbed for v-Py-PMO (●) and v-Ph-PMO (○).

なっていることを示す。対照的に、窒素原子を含まない類似構造のジビニルベンゼン (v-Ph)-PMO では、Cu²⁺ の吸着はほとんど見られなかった (Fig. 3c)。

3. フェニルピリジン-PMO¹⁶⁾

フェニルピリジン (PPy) は、イリジウム (Ir) やルテニウム (Ru) などの遷移金属に対してシクロメタル化反応により炭素—金属結合を含む安定な錯体を与える。これらのシクロメタル化錯体は、中心金属の重原子効果による励起三重項状態からの効率的な発光特性や、光照射によって誘起されるレドックス特性を利用した光増感色素としての応用が検討されている。PMO 骨格への PPy 基の導入と、それらを配位子とした細孔表面での金属錯体の形成により、均一系とは異なる発光特性や再利用が容易な固体の錯体光触媒系の構築が期待される。

PPy の架橋有機シランの合成は、Rh 触媒によるシリル化法が有効であり、対応するハロゲン体から誘導することができた (Scheme 2)。この架橋有機シランは塩基性条件下において速やかに加水分解され、カチオン性界面活性剤との協奏的自己組織化に



Scheme 2. Synthesis of phenylpyridine (PPy)-PMO and formation of metal complexes on pore surface.

より PMO 化が達成された。この PPy-PMO は、規則的なメソ構造に加え、PPy 基が規則配列した結晶状の細孔壁構造を有することが確認された。PPy の配列構造は、Ph-PMO や v-Py-PMO と同様で、有機基の分子軸が細孔方向に配向した状態で表面に露出した構造をしていた。

次に、PPy 基が露出した細孔表面で、Ir と Ru 錯体の形成を行った。PPy-PMO 粉末を炭酸カリウムと金属錯体前駆体 ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を含む溶媒中で加熱撹拌 (120°C) することで、PMO 骨格の PPy 基を配位子の一つとした $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppy})$ 錯体の形成に成功した。PPy 基は骨格に固定されているが、Si-C を軸にした回転の自由度を有するため、比較的容易にシクロメタル化が進行したと考えられる。シクロメタル化により、PPy-PMO の細孔容積は 67~79% に減少しており、金属錯体が細孔内に形成されたことを示唆している。

Ir-PPy-PMO の UV/vis 拡散反射スペクトルは、PPy 基の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収 ($\lambda_{\text{max}}=300\text{ nm}$) に加えて、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体の特徴的な電荷移動 (MLCT: Metal to Ligand Charge Transfer) 遷移に由来する吸収 ($\lambda_{\text{max}}=380, 480\text{ nm}$) を示した (Fig. 4a)。これら二種類の吸収バンド (300 nm と 380 nm) を別々に励起したところ、いずれも $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体からの緑色発光 ($\lambda_{\text{max}}=560\text{ nm}$) が観察されたが、発光強度は 300 nm 励起の方が圧倒的に強かった。これは、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体が PMO 骨格の PPy 基に対して 2 mol% しか形成されておらず励起光 (380 nm) の吸収率が低いのにに対し、高密度に存在する PPy 基は 300 nm の励起光を効率的に吸収し、さらにその励起エネルギーを近傍の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体に集約したためである。つまり、PPy-PMO が光捕集ア

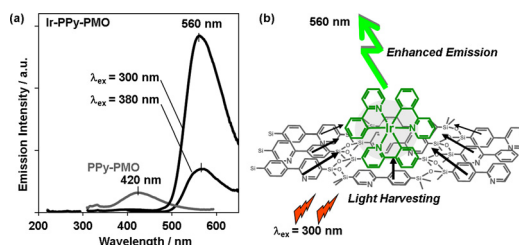


Fig. 4. (a) Photoluminescence spectra of Ir-PPy-PMO excited at 300 and 380 nm and of PPy-PMO excited at 300 nm. (b) Schematic illustration for light-harvesting of Ir-PPy-PMO.

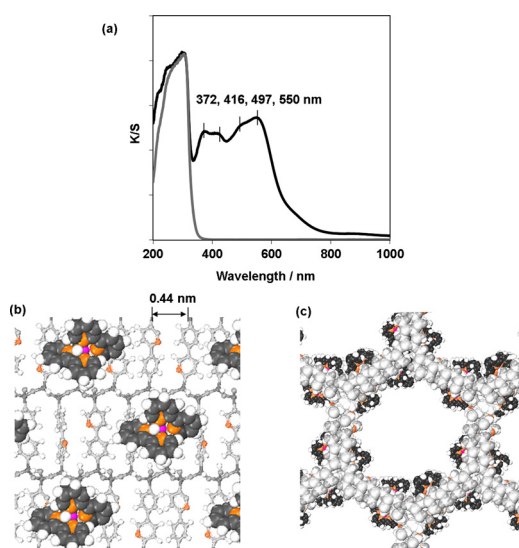


Fig. 5. (a) UV/vis diffuse reflectance spectra of Ru-PPy-PMO (black) and PPy-PMO (gray). (b and c) Computer graphic images of Ru-PPy-PMO.

ンテナの役割を果たし、光エネルギーを集約して、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 錯体の発光を増強したことを意味する (Fig. 4b)。このような機能の発現は均一系では難しく、有機基を高密度に配列した構造を有する PMO ならではの機能と言える。

一方、Ru-PPy-PMO の UV/vis 拡散反射スペクトルには、MLCT に由来する四つの吸収ピーク (372, 416, 497, 550 nm) が観察された (Fig. 5a)。これは、PPy 基が一つ配位した $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppy})$ 錯体の特徴的な吸収バンドであり、幅広い可視光を吸収可能であることを示す。 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppy})$ 錯体の導入量は、

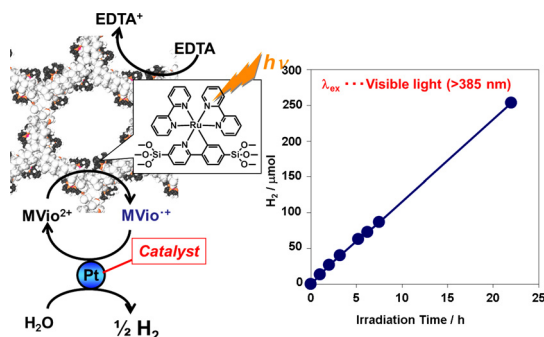


Fig. 6. Hydrogen evolution from Ru-PPy-PMO in the presence of EDTA, MVio, and colloidal Pt under irradiation of visible light (>385 nm).

骨格のPPyに対しておよそ10 mol%とIr錯体の場合よりも多く、これは細孔壁のPPy基が四層であることを考慮すると、最表面の五個のPPy基に対して一個の割合でRu(bpy)₂(ppy)錯体が結合していることを示す。これをCGイメージで表すとFig. 5b, cのようになり、細孔表面にかなり高密度でRu(bpy)₂(ppy)錯体が形成されていることが分かる。また、PMOの細孔を断面から見ると、Ru(bpy)₂(ppy)錯体は細孔表面からあまり突出しておらず、細孔内での物質拡散をほとんど阻害しないことが分かる。

Ru(bpy)₃錯体は典型的な光増感剤であり、メチルビオロゲン(MVio)、白金コロイド(Pt)、犠牲試薬(EDTA)を含む水溶液中で可視光を照射すると、水を分解してH₂を生成する光触媒作用を発現することが知られている。しかし、均一系のため、触媒の回収・再利用が困難であること、長時間光照射するとRu(bpy)₃錯体が次第に分解・不活性化するという問題があった。我々は、固体であるRu-PPy-PMOを均一系のRu(bpy)₃錯体の代りに光増感剤として利用することを検討した。Ru-PPy-PMO粉末を上記の均一光触媒系と同じ水溶液に分散させ、可視光(>385 nm)を照射したところ、多量のH₂の生成が確認された(Fig. 6)。つまり、PMOの細孔表面に形成したRu(bpy)₂(ppy)錯体が、光増感剤として十分に機能することが確認された。さらに、H₂は20時間以上も直線的に生成しており、反応効率がほとんど低下していない。これは、Ru(bpy)₂(ppy)錯体の分解による不活性化が起これにくいことを示唆している。さらに、従来の

多孔体を利用した触媒反応では、細孔内での物質拡散が律速になり、時間とともに反応効率が低下する場合が多いが⁸⁾、本系では反応効率の低下は見られず、MVioやEDTAなどの分子がすみやかに細孔内を拡散していることが推察できた。

金属錯体を細孔壁に直接固定する本方法は、従来のグラフト法よりも耐久性や細孔内の物質拡散の点で優れていると考える。さらに、金属錯体の配位子の一つはPMO骨格に組み込まれており、骨格からの電子的、立体的な影響を大きく受けていると考える。PMO骨格に固定した金属錯体は、均一系とは異なる特性を示す可能性があり、そういう観点での研究も今後進めたいと考える。

4. おわりに

ジビニルピリジンとフェニルピリジンを骨格導入したPMOの合成と、その細孔表面での金属イオンの吸着と金属錯体形成、さらに固定した金属錯体の特異な発光特性と固体光触媒特性について紹介した。最近では、ビピリジンを導入したPMOの合成にも成功している。ビピリジンは、もっとも幅広く利用されている金属錯体の配位子の一つであり、PMO表面で多様な金属錯体の形成が可能となった。今後は、光触媒だけでなく、有機合成触媒へも展開する予定である。PMOの利用により、これまで均一系を中心に発展してきた金属錯体の化学を固体系へと大きく発展できると考える。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990** (63), 988-992; C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. C. Beck, *Nature*, **1992** (359), 710-712; S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993** 680-682.
- 2) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999** (121), 9611-9614; T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999** (402), 867-871; B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999** (11), 3302-3308.
- 3) T. Tani, N. Mizoshita, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, **2009** (19), 4451-4456.
- 4) N. Mizoshita, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009** (131), 14225-14227.
- 5) N. Mizoshita, T. Tani, H. Shinokubo, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012** (51), 1156-1160.
- 6) S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2009** (48), 4042–4046.
- 7) H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, *Inorg. Chem.*, **2010** (49), 4554–4559.
- 8) M. Ohashi, M. Aoki, K. Yamanaka, K. Nakajima, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.*, **2009** (15), 13041–13046.
- 9) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **2002** (416), 304–307.
- 10) S. Bracco, A. Comotti, P. Valsesia, B. F. Chmelka, P. Sozzani, *Chem. Commun.*, **2008**, 4798–4800; A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, M. Beretta, P. Sozzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010** (49), 1760–1764.
- 11) M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2008**, 841–843.
- 12) M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002** (124), 15176–15177.
- 13) N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.*, **2009** (15), 219–226.
- 14) A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005** (127), 12194–12195; M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.*, **2005** (17), 6674–6678.
- 15) M. Waki, N. Mizoshita, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2010** (46), 8163–8165.
- 16) M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011** (50), 11667–11671.

Periodic Mesoporous Organosilicas with Metal Ligands within the Framework

Minoru Waki* and Shinji Inagaki**

*Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan

**Toyota Central R & D Labs., Inc., Nagakute, Aichi 480-1192, Japan

Periodic mesoporous organosilica (PMO) has a unique framework structure in which organic groups are covalently bonded to silica moieties and homogeneously distributed with a high density. So far, a variety of PMOs have been reported with unique catalysis, adsorption, luminescence, and semi-conductivity in their frameworks. Recently, we reported new PMOs with pyridine-containing organic groups showing binding properties of metal ions. Pyridine groups are exposed on the pore surface and arranged in a parallel to the channel direction. We succeeded in the high density adsorption of metal ion (Cu^{2+}) and formation of metal complexes $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppy})]$ on the unique PMO pore surface. The Ru complex formed on the pore surface functions as a photo-sensitizer for an efficient solid state photocatalysis of H_2 evolution from water due to the smooth mass transfer in the large mesopores. The pyridine-containing PMOs have a great potential to progress the chemistry on metal complexes from solution to solid-state systems.

Key words: mesoporous, organosilica, metal ligand, metal complex, photocatalysis

Copyright © 2012 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

光の画家『フェルメール』に魅せられて
ーラピスラズリ，ソーダライト，ゼオライトー

西村陽一

元触媒化成工業

最近、17世紀のオランダの画家ヨハネス・フェルメールが流行している。私がフェルメールを初めてみたのは古い話ではない。2008年、上野の東京都美術館に展示された7点を見たのが初めてである。昨年の春、渋谷のBunkamura ザ・ミュージアムで『地理学者』を、そして今年の年頭に同美術館で開催された“フェルメールからのラブレター展”で『手紙を読む青衣の女』、『手紙を書く女』、『手紙を書く女と召使い』の3点を続けて見た。この夏(2012年)は、フェルメールの代表作と言われるマウリッツハイス美術館の『真珠の耳飾りの少女』も東京都美術館で見ることができた。この絵の前には、長い行列ができて、前評判どおりの大変な人ばかりであった。

私はオランダの画家と言えばレンブラントしか知らなかった。有名なレンブラントの『夜警』は1993年、アムステルダムに出張したとき、アムステルダム国立美術館とゴッホ美術館を訪れる機会があり、そのときこの絵を見た。旅行案内や、初歩の美術解説書を読んで、レンブラントの『夜警』が絵画界に新時代を築いたことは知っていた。よく知られているように、それまでの絵画は貴族、教会から注文を取っていたので、宗教画や肖像画に限られていた。17世紀に入りオランダは東インド会社を中心とした一大商業国となり、画家のお客は、一般人に代わるとともに、絵画そのものも変わってきたと言われている。肖像画や宗教画とは異なり、一般市井の生活が絵画の題材となったとも言われている。

西洋絵画は好きな方で、著名な絵画が展示された展覧会には比較的行っているが、絵画鑑賞とは程遠いミーハー的な見方をしてきた。最初にフェルメー

ルを見たときにも、それほど印象が深かったわけではない。ただ、フェルメールの絵が奇麗だなと感じた程度であった。また、それ以前の絵画とは違うなということは理解できた。

さて、このような雑文とゼオライトは何の関係があるのかとの疑問があることと思う。しかし、私にとっては45年以上前、オリンピック開催のための高速道路や地下鉄の建設で沸いていた六本木の東大生産技術研究所で、故高橋浩先生のもと、ゼオライトの合成を行っていたことと関係する。

「動平衡」(木楽舎)をはじめDNA、遺伝子、生命などに関して多くの著作を出しておられる青山学院大学理工学部の分子生物学の教授である福岡伸一先生の著書の一冊に「フェルメール 光の王国」(木楽舎)との本がある。画家フェルメールの絵について、各地の展示美術館を訪ね、詳しく調べた結果をまとめた著書である。単なる絵の解説ではなく、絵が描かれた時代や、描かれた場所、さらにその時代・背景、について非常に平易に解説されている。一気にこれを読み(見て?)、私は改めてフェルメールに触発され、昨年、本年と3回もフェルメールを見ている。

急にフェルメールを追いかけるようになったのには理由がある。フェルメールの代表作と言えば、『真珠の耳飾りの少女(青いターバンを巻いた少女)』であると言われている。今回、上野の都美術館で見る機会を得たが、大変な人気で、脇のほうからしか見ることができなかった。しかし、澄んで魅惑的な少女の眼差しが印象的で、何を見ているのか興味がわいてきた。この絵に対する私のもう一つの興味は、青いターバンである。福岡先生の説明によると、この絵に描かれているターバンの青色は、ラピスラズリ(Lapislazuli、瑠璃石)を砕いた顔料を

用いているとのことである。当時、ラピスラズリは金と匹敵するような貴重で、かつ高価な顔料であったとも書かれている。フェルメールの絵には、『青い服の女』のスカートに、『デルフト眺望』に浮かんでいる船など、多くこの青色顔料が使われている。Lapislazuliはソーダライト構造の鉱物であり、ソーダライト unit 内部に硫黄が入り、きれいな青色が出てくる。青色顔料としては、現在一般的に使用されている顔料“群青, Ultramarine”がある。これは、不純物の少ないカオリナイトを NaCl , Na_2CO_3 粉末硫黄と混合、熔融することにより合成されている。最新の小田急ロマンスカーの車体もフェルメールブルーといわれる青色に塗られており、この色がブームになっている。

ソーダライトについて、私には忘れられない思い出がある。私がカオリン鉱物を出発原料として、安価な A 型、X 型ゼオライトの合成を六本木で行っていた当時、半年以上来る日も来る日もソーダライトしかできず、大変苦勞をしたことを思い出す。このときの研究の苦勞話については、別に記した¹⁾。ソーダライトの化学組成は、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ であり、LTA と同じ化学組成であり、ソーダライトと A 型 (LTA)、X 型 (FAU) の骨格形成は図1のような関係があることはよく知られている。

多くの実験を行った結果、A 型 (LTA)、X/Y 型 (FAU) ゼオライトは準安定のアルミノシリケートであり、アルカリ処理条件が過酷になると安定なシリケートであるソーダライトに転位することがわか

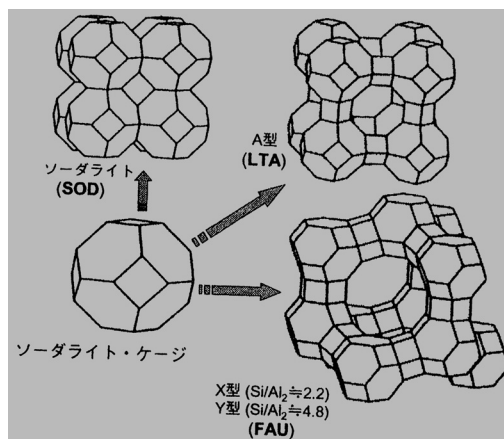


図1 ソーダライト/A型ゼオライト/フォージヤサイイトの骨格形成図 (窪田好浩 “ゼオライト触媒開発の新展開” p. 10, 図Iより引用)

り、高温で長時間処理しないこと、攪拌をしないこと、アルカリ過剰にならないことなど、A型ゼオライト合成条件が明らかになり、論文発表もできて一安心した。この研究結果は、その後のFCC触媒用Y型ゼオライト合成に役立った。その後現在まで48年間、私が何らかの形でゼオライト、さらに触媒に関係を持つことができた端緒は、六本木におけるソーダライト・ケージ⇒LTA生成⇒ソーダライトの研究にあると思っており、Lapislazuli/Sodaliteの言葉の響きに、私は一方ならぬ思いを寄せている。

最近、ハーグを訪れた友人の話では、同市のマウリッツハイス美術館の正面に大きな『真珠の耳飾りの少女』のポスター? が壁一面に張られているとのことである。昔、ハーグも仕事で訪問したことがあるが、当時はあまり興味がなく (忙しかったこともあるが)、この有名な絵を見なかったこと、またアムステルダム国立美術館にもフェルメールの絵が展示してあるとのこと知らなかったことが、今になると悔やまれる。

フェルメールが描いた絵画は人物をテーマとしたものが多く、それ以外は極めて少ない。『小路』(アムステルダム国立美術館所蔵)と『デルフト眺望』(デン・ハーグマウリッツハイス美術館所蔵)の2点のみと言われている。過日、銀座で催されていた“フェルメール光の王国 (監修 福岡伸一氏)”展を観に行った。もちろん、「デジタルマスタリング」という新技術による複製であるが、フェルメールの全作品を見ることができて、感慨を新たにした。特に、2点の風景画は現在のデルフトの風景と比較ができることから、ぜひマウリッツハイス美術館とデルフトを訪問したいと強い思いを抱くようになった。今回、Den Haagのマウリッツハウス美術館改修のため日本にその所蔵品が来ているが、『デルフト眺望』は来っていない。改修は2年かかるとのことなので、そのころまで、英気を養い、何とか現地訪問を叶えたいと思っている。

Lapislazuli/sodalite/zeolite を結びつけ、この年で私に新しい夢をもたらしたフェルメールに、さらにこれを紹介して下さった福岡先生にも感謝しなければと思っている。

文 献

- 1) 西村陽一, 触媒, **35**, 3, 174 (1993).

ZMPC2012実施報告

ZMPC2012組織委員会 佐野庸治・角田 隆・犬丸 啓・
近江靖則・片田直伸・前田和之

1. はじめに

ZMPC2012 (International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals 2012) は、2012年7月28日(土)から8月1日(水)まで広島市のアステールプラザにおいて開催された。佐野委員長(広大)のもと、角田(旭化成ケミカル、副委員長)、犬丸(広大、総務)、近江(岐大、財務)、片田(鳥取大、プログラム)、前田(東農工大、プログラム)をコアメンバーとして、2009年春より準備を開始した。最終的には58名の国内組織委員会、56名の International Advisory Board (IAB) を組織して、学会の準備を進めた。また、井上科学学術振興財団、泉科学技術振興財団、日本化学会中国四国支部より援助を、16学協会より協賛を頂いた。詳細はホームページ (<http://www.zmpc.org/>) を参照されたい。

経済状況が悪化しているなか、参加者が集まるかなど心配したが、何とか無事、学会を終了し、11月の理事会・総会で報告することで、我々の任務は完了する予定である。ここでは、反省や今後の課題を含めて、ZMPC2012の概要を報告する。なお諸氏による学会参加報告も本号に掲載されているので、あわせてそちらも参照されたい。

ZMPCはゼオライト学会が主催する国際会議で

ある。記念すべき第1回はCMPC (Chemistry of MicroPorous Crystals) 1990として東京で開催された。これまで ZMPC1993 (名古屋), ZMPC1997 (東京), ZMPC2000 (仙台), ZMPC2006 (米子), ZMPC2009 (早稲田) と SARS の影響で中止をした2003年をのぞき、ほぼ3年ごとに開催されてきており、今回はその第7回となった。最近では、国際ゼオライト学会が主催するIZC、欧州ゼオライト連合が主催するFEZA、我々が主催するZMPCがそれぞれ3年ごとに、重ならない年に開催されている。諸先輩のご尽力により、ZMPCは世界の関係者から主要なゼオライト国際会議として高い評価をいただいている。

2. 発表・参加募集

準備を進めるなか、東日本大震災、原発の問題、ヨーロッパの経済不安、円高ユーロ安などさまざまな要因が重なり合い、発表者・参加者の減少を憂慮せざるを得なくなった。そのため、参加を促すように宣伝活動に力を入れ、また参加していただくには参加費をどれぐらいにしたらよいかを最後までコアメンバーで議論した。基調および招待講演者を含む参加者総数も過去最大の464名(うち国内273、海

表1 国別参加者数

オーストラリア	1	ベルギー	4	ブルガリア	3	カナダ	2
中国	17	チェコ	16	デンマーク	1	エジプト	2
フランス	8	ドイツ	9	台湾	27	インド	3
イタリア	5	カザフスタン	1	韓国	24	メキシコ	2
ナイジェリア	1	ノルウェー	2	ポーランド	5	ロシア	4
サウジアラビア	4	イギリス	9	スペイン	3	スウェーデン	8
スイス	1	タイ	3	オランダ	6	米国	20
日本	273						

合計 464人(海外191人)

表2 招待講演のリスト

	講師	所属, 国	題目
PL-1	Avelino Corma	Universidad Politécnica de Valencia, Spain	New organic structure directing agent for the synthesis of zeolites with different pore dimensions: catalytic implications
PL-2	Takashi Tatsumi	Tokyo Institute of Technology, Japan	Design of Zeolite Catalysts for Selective Production of Light Olefins—Catalysts for Naphtha Cracking and MTO Reaction
PL-3	Ryong Ryoo	Korea Advanced Institute of Science and Technology, South Korea	New Opportunities in ZMPC Field with Hierarchical Zeolite Structure-Directing Surfactants
PL-4	Jiří Čejka	J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Republic	ZEOLITE UTL AND WAY BEYOND
PL-5	Valentin Valtchev	ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, France	Zeolite properties: engineering beyond the natural limits
PL-6	Kazuyuki Kuroda	Waseda University, Japan	Preparation and Applications of Mesoporous Materials
KN-1	Hyoung Jin Choi	Inha University, South Korea	Smart layered material composites and their electrorheology
KN-2	Freek Kapteijn	Delft University of Technology, Netherlands	NH ₂ -MIL-53 a versatile MOF—from gas separations to optical applications
KN-3	Stefan Kaskel	Dresden University of Technology, Germany	Metal-Organic Frameworks and Porous Polymers
KN-4	Masahiko Matsukata	Waseda University, Japan	Dehydration of petrochemical products with zeolite membranes: A key technology toward large-scale energy saving
KN-5	Russell E. Morris	The University of St Andrews, UK	Synthesis of zeolites and MOFs: Form ionothermal to protecting group approaches
KN-6	Alexander Neimark	Rutgers University, USA	Breathing MOFs—Thermodynamics and Dynamics of Adsorption Induced Deformation in MIL-53
KN-7	Tatsuya Okubo	The University of Tokyo, Japan	Simple Synthesis of Zeolites
KN-8	Carlo Perego	Istituto Eni Donegani, Eni SpA, Italy	Conversion of bio-derived feedstocks through zeolite catalysis
KN-9	Wieslaw J. Roth	J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Republic	Practical and fundamental expansion of zeolites into new dimensions based on 2D layered structures
KN-10	George Shimizu	University of Calgary, Canada	Metal organic frameworks for clean energy applications
KN-11	Ben Slater	University College London, UK	Understanding properties from an atoms' eye view of ZIF and zeolite thin films
KN-12	Takahiko Takewaki	Mitsubishi Chemical Co., Japan	Novel water vapor adsorbent AQSOA for environmental benign adsorption heat pump
KN-13	Hideaki Tsuneki	Nippon Shokubai Co., Ltd., Japan	Development of diethanolamine selective production process using shape-selective MFI zeolite catalyst
KN-14	Jeroen A. van Bokhoven	ETH Zurich, Switzerland	Why does the performance of zeolites improve after mesopore formation?
KN-15	Peng Wu	East China Normal University, China	Layered zeolites: a platform for designing efficient catalysts
KN-16	Yushan Yan	University of Delaware, USA	Zeolite thin films for energy and water applications
KN-17	Gregory J. Lewis	UOP, USA	Synthesis of Microporous Materials from Solution

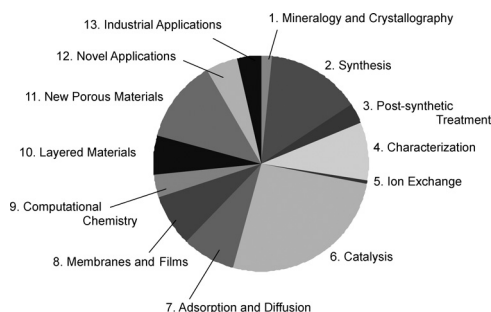


図1 発表の分野別構成

外から29カ国191；招待23，会員157，一般127，学生146，同伴11）となった。ちなみに前回のZMPC2009の参加者は387名（国内236，海外151）であった。参加国別の構成を表1に示す。組織委員およびIABメンバーより推薦をいただき，これをもとに，最終的にPlenary Lecture（PL）6件（うち日本2件），Keynote Lecture（KN）17件（うち日本4件）を決定した。表2に一覧を示す。

印刷物としてはFirst Circular/Call for Papersのみを3,000部作成し，これを国内外の学会等で配布することとし，並行してホームページと電子メールを使って発表・参加を募った。その結果，最終的な発表数は，基調講演（6件），招待講演（17件），口頭発表（95件）およびポスター & RRR発表（229件），計347件となり，前回の教訓を活かし当日キャンセルは大幅に改善された。分野別発表件数を図1に示す。発表分野の構成は，前回とほぼ同じであった。

3. 学会準備

学会の運営に際しては，前回と同様に日本旅行と契約し，発表・参加申込みの受付も同社のシステムを利用した。しかし，本システムでAbstractの審査などすべての作業を同システムで行おうとしたが，プログラム委員会の思惑通りには働かず，思ったより作業に手間取った。会場は，当初広島市国際会議場を想定していたが予算的に折り合わず，ホテルなどさまざまな会場を検討した結果，アステールプラザで実施することとなった。参加者の導線を検討し，同一フロアにA会場，B会場，C会場が設営できるようにした。組織委員会の手違いでA会場を7月28日の夕刻からしか借りていなく，急遽B

会場でレジストレーションを行ったので参加者にご不便をかけたが，それを現地スタッフや学生アルバイトの奮闘により大きな混乱なく進行することができた。前回と同様に，学会参加者にスタッフだとわかりやすくするために，学会のTシャツを作製し，学生アルバイトにはこれを着用してもらうこととした。

日程は，毎年8月6日に開催される原爆記念式典の準備も考慮し，Welcome partyを7月28日に開催し，7月29日から8月1日の計5日間とした。その日程のなかで，従来と同じ，口頭発表時間は質疑を含めて20分，KNは30分，PLは55分とした。プログラム委員会は熟慮のうえ，なるべく口頭発表の数が多くなるように，また他の会場と休憩時間になるべく合うように参加者が会場の移動がスムーズにできるようにプログラムを組んだ。前回よりも1日短いこともあり，ポスター発表を2回で十分議論できるように時間を取り，参加者がスムーズにポスター発表を見て，議論できるように配置も工夫した（図2, 3）。

前回と同様に，Book of Abstractsのみを印刷・製本し，参加登録者に配布し，Extended AbstractはUSBメモリーに保存して提供した。またカンファレンスバッグは，2009年で評判がよかった同じデザインで色違いのものを選んだ。

Social Program

学会2日目のポスター発表後，エクスカージョンを実施した。クルージング，厳島神社ということで，天候を心配したが，当日晴天で安堵した。また，バス8台を使って，会場から広島港までの送迎がスムーズに行えるか，宮島での移動にどれぐらいかかるか，就航時間が遅いと厳島神社を見学することが可能か，通訳をどのように配置するか，些細なことまで日本旅行と現場スタッフが何度も打合せをして計画を立てていただいたおかげで，当日は問題が発生せずスムーズに進行した。また，プリンスホテルでの会食は，参加者からパンケットみたいだと言われるほど，満足していただけたと思う。緻密な計画を立てて頂いた，日本旅行および現地スタッフ，当日の学生アルバイトには紙面を借りて感謝する（図4）。

学会3日目の夜にANAクラウンホテルにおいて



図2 開会式の時の写真



図3 Avelino Corma教授のPlenary レクチャーおよびポスター発表の様子



図4 エクスカーションの様子

バンケットを実施した。犬丸（広島大）の司会のもと、最初に Jiří Čejka 先生に挨拶いただき、次に辰巳先生（東京工業大学）の乾杯で開宴となった。アトラクションとして、ヤマタノオロチの神話を基にした神楽の上演があるなど、和やかな雰囲気の良い宴となった。バンケットと同じ時間帯にバンケットを申し込んでいない学生参加者とアルバイト学生のための懇親交流会をお好み屋で開催した（図5, 6）。

昼食はチケットを事前に配布し、学会2～4日目にbuffetレストラン フォーシーズンで提供した。提供初日はレストランも大量の方が一度に来られ、料理の配膳、人の配置などで参加者にご迷惑をおかけした。翌日からは改善され、スムーズに昼食を取れたのではないと思う。なお、今回は本会の実施にあたり、会場の手配、大会2日目広島県観光大使の派遣、同伴プログラム（茶会）など大会のさまざまな場面でご助言およびお手伝いしていただいた広島県コンベンションビューローおよび下岡様には大変感謝する。

プレ・シンポジウム

プレは京都（オーガナイザー：大久保達也先生）で実施した。ゼオライト合成に関する一流の研究者の講演があり、70名の参加で活発な発表・議論が繰り広げられたと報告をいただいている。

財務について

予算を組む段階で見込まれたのは、収入の減少である。すなわち、金融危機の影響で参加者および、外部団体からの補助金が減少することが予想された。そのため、キャンセル対策（申込だけを申請し、参加費を払わない）を講じ、また企業からの協賛金を積極的に行った。特に協賛金の確保において、日揮の猪俣様には大変ご協力していただき、感謝したい。最終的な収入は約2,800万円となり、また印刷費、飲みもの、Tシャツなどネットを活用し支出削減を努めた結果、約385万円の黒字となった。ゼオライト学会国際交流基金から300万円を準備金としていただいていることを考慮すると、実質約85万円の黒字である。今回、金融危機の影響で参加者の減少を予想し、なるべく多くの方に参加して



図5 パンケットの様子



図6 スチューデントパーティの様子

もらうため、前回に比べ登録費を多少値下げした。なお、この値下げに関しては、参加者の参加増につながるかその有効性に疑問は残ったが、実行委員会で慎重に議論した結果、値下げを行い、結果的に参加者増につながった。しかし、on siteで登録した参加者が36人おり、約230万円の収入増に結びついたこと、また経費削減に努めたことが黒字の要因であり、実際に収支が赤字になる可能性もあった。そのため、経済状況などを鑑みて、参加費の決定は慎重に行うことが好ましい。

なお、厳しい経済状況のなかで、井上科学振興財

団助成金、泉科学技術振興財団、日本化学会中国四国支部、アジレント・テクノロジー(株)、旭化成ケミカルズ(株)、千代田化工建設(株)、クラリアント触媒(株)、日揮(株)、三菱化学(株)、三菱レイヨン(株)、日新精器(株)、新東北化学工業(株)、住友化学(株)からは大変貴重な補助をいただいた。ここに深く感謝する。また、ブース出展していただいた、日本ベル(株)、(株)ヒロ、スペクトリス(株)マルバーン事業部、(株)菱化システム、セイケムアジア、(株)島津製作所、日揮触媒化成(株)、太陽化学(株)、東ソー(株)にも感謝する(図7)。

Pre-Symposium of ZMPC2012の報告

山口大学大学院理工学研究科 熊切 泉

Pre-Symposium of ZMPC2012が2012年7月26～27日に、京都CO-OP Innで開催された。登録者名簿によれば、15カ国から66人の参加があり、国別では、日本から39人、アメリカ8人、スウェーデン3人、ドイツ3人を始めとしてヨーロッパから13人、中国・韓国・香港・インドから5人、サウジアラビアから1人と国際色が豊かであった。スウェーデンからの参加者は同国に留学中の中国人学生だった。京都は快晴、両日ともに最高気温が37℃近くまで上がり、雨がちな北欧からの参加者などには貴重な夏日だったようだ。シンポジウム会場と宿泊が同じホテルであったこと、また、京都の中心に立地していて利便性が良いことなど、とても好評であった。

初日は大久保先生（東京大学）の開会の辞に続き、フランスCNRSのS. Mintova博士から、ナノサイズのゼオライト結晶に関する講演があった。ナノゼオライトの安全性（HSE）評価のプロジェクトも進行中とのことであった。2日目には、4件の講演と24件のポスター発表が行われた。午前中に、アメリカUOPのG. Lewis博士と韓国浦項工科大学のS. B. Hong教授から、Charge Density Mismatch法によるミクロ多孔質材料の合成に関する講演があった。昼食休憩後、CALTECH, M. E. Davis教授によるヘテロ原子によるシリカ骨格の置換に関する講

演、横浜国立大学、窪田教授による後処理によるデフエクトの制御に関する講演があった。ポスター発表は、各講演の間に設けられた休憩や昼食の時間に行われた。シンポジウムを通して、学生からの質問も含め、活発な議論が行われた。“Recent Progress in Zeolite Synthesis”と題された今回のプレシンポジウムは、ゼオライト合成の最近の進歩への概観を与えてくれただけでなく、最先端の研究を拝聴し議論できるスリリングな場でもあった。

2日目の講演終了後に、ホテルからバンケット会場まで、学生やその他の参加者による京都案内があり、海外からの参加者に喜ばれていた。バンケット会場は山形有朋の別邸だったこともある一角で、小川治兵衛の作庭を見ながらの会食は、場、料理、人の輪とともに贅沢なものであった。また、高瀬川の源流が廻る庭園の散策を、多数の参加者が楽しんでいた。

東ソー株式会社、ユニオン昭和株式会社、Quantachrome Instrumentsのスポンサーを受けた大きな規模のプレシンポジウムであったが、シンポジウムの運営はとてもスムーズで、参加者から多数の称賛の声があった。末筆ながら、主催された大久保先生を始め、企画・運営に携われた方々の卓越したマネジメントとご尽力に心からの謝辞を申し上げます。



ZMPC2012参加報告

早稲田大学教育学部地球科学教室小川研究室助手 宗宮 穰

7月28日から8月1日までの5日間にわたり広島市内で開催されましたZMPC2012 (International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals 2012) について、ご報告いたします。

今年で前身のCMPCを含め7回目の開催となるZMPCは、広島市はアステールプラザにて開催されました。会場のアステールプラザは、広島駅から路面電車で約15分、繁華街の近く、広島平和記念資料館（原爆資料館）に隣接して立地し、道すがら市街の様子や原爆ドームなどが見られ、広島市内の雰囲気味わえます。プラザ内の清潔で広々とした計4会場（口頭発表用にAからCの3会場、ポスターセッション用に1会場）を利用して発表が行われ、国内外あわせて464名の参加者、発表数も口頭発表118件（内Plenary Lecture 6件、Keynote Lecture 17件）、ポスター発表200件以上の計347件でした。経済の停滞が心配されるなか、海外からの参加者は30カ国以上より計191名、アジアから70名以上（中国17、韓国24、台湾27）ヨーロッパからは80名以上、アメリカから約20名と、参加者全体の4割を占め、この会議の国際的なプレゼンスが改めて実感できました。

発表の様子

A会場（写真1）では、Corma先生（Instituto de

Tecnología Química）、辰巳先生（東工大）、Ryoo先生（KAIST）、Čejka先生（J. Heyrovsky Institute）、Valtchev先生（Université de Caen）、黒田先生（早大）によるPlenary Lectureに加え、ゼオライト中心に、B会場では主にMOF/PCPについて、C会場ではゼオライトに加え、メソポーラス物質を用いた研究センターに発表が行われました。また、ポスター発表は、7月29日、31日と二日に分けて行われ、会場は大変賑わいました（写真2）。

発表内容について

筆者は、粘土鉱物や層状シリケートなどの層状物質やメソポーラスシリカをホストに用いたホスト-



写真2 ポスター発表の様子



写真1 佐野先生の開会式挨拶の様子



写真3 バンケットでの伝統芸能（神楽）の演舞

ゲスト反応について研究しており、ゼオライトや酸触媒について門外漢なのですが、発表の傾向と感想を記します。

発表件数はゼオライトが約半分、MOF/PCPが約三分の一を占める一方、想像していたよりもメソポーラス物質についての発表は少なく感じました。ゼオライトについては層状ゼオライトに関する発表が多く、物質科学としての変遷を感じました。

Excursion, Banquet

三日目に行われたExcursionは、宮島まで豪華客船でお酒を嗜みながらのクルージング、厳島神社を中心に自由に観光した後、ANAクラウンプラザホテルでの立食パーティーというコースでした。四日

目のBanquetでは、コース料理とともに広島の伝統芸能の神楽の演舞が行われました。私の席の近くにいたロシアからの参加者にとっても興味深かったようで、伝統芸能の普遍性、力強さを感じました(写真3)。

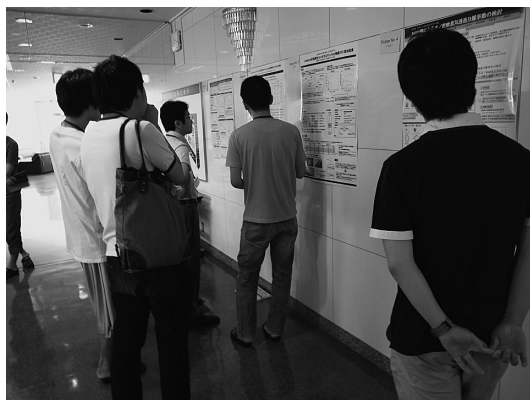
広島大学の佐野先生をはじめとした現地実行委員の先生方、学生の皆さんのご尽力により、大変有意義な時間を過ごすことができました。研究面ではもちろんたいへん勉強になり、またバンケット等のソーシャルプログラムも充実していて、楽しく過ごさせていただきました。参加者の一人としてお世話くださった皆様に感謝したいと思います。

第20回ゼオライト夏の学校

横浜国立大学環境情報学府 土淵 岳・長谷川智彦

第20回ゼオライト夏の学校は2012年8月の29日から31日にかけて山梨県南都留郡山中湖村の山中湖一樹山荘で行われました。今回の夏の学校は講師の先生方を含めて総勢46名が参加し、5名の講師による講演が行われました。最初の講義は日本ベル株式会社の仲井和之先生が「吸着による細孔構造の解析」と題して多孔質材料やナノ機能性材料のガス吸着に関して基礎から応用まで分かりやすく説明して頂きました。吸着というゼオライト分野の代表的な

評価法について重要な知見を得ることができました。次に鳥取大学の片田直伸先生による「多孔性物質における酸点の構造解析と応用」と題した講演で、アンモニア昇温脱離法の基礎からIR測定を組み合わせた新しいIRMS-TPD法に関する興味深い講演をして頂きました。また、酸強度がどのように決定されるか、強い酸強度をもつゼオライトの設計には何が必要とされるか、などのお話は今後研究を進めるにあたり大変参考になりました。講演終了後



の懇親会では初めてお会いする方が多いなか、ワインなどの美味しいお酒を飲みながら和気藹々と参加者同士親睦を深めることができました。普段あまりお話をする機会がないような企業の方々、先生方から貴重な情報をお聞きすることができ、大変有意義な時間を過ごすことができました。

2日目最初の講演は大阪府立大学阪本康弘先生による「電子顕微鏡による多孔性物質の観察」と題した講演で、SEMやTEMの構成などの基礎的な内容から、これらを用いたゼオライトやメソポーラスシリカの観察手法に関するわかりやすい解説をして頂きました。筆者らもゼオライトの形状や粒径の評価においてSEMを活用することが多いため、今回の講演内容は非常に興味深いものでした。その後、前半のポスターセッションでは11名の学生による発表が行われ、非常に活発な討論が各所で行われていました。発表が初めてだった方も多かったようで、良い経験になったと思います。ポスター発表後には三菱化学株式会社の瀬戸山 亨先生による「化学産業における原料多様化とゼオライト触媒の役割、今後の展開」と題して現在実用化されているゼオライト触媒の実例と今後の課題などについてお話頂き、また触媒設計や吸着ヒートポンプに代表される応用例に関しても詳しく説明して頂きました。有機構造規定剤の使用はコストが非常に高くつくものと考えていましたが、優れた特性を持つ新しいゼオライト

の合成には不可欠であり、企業がその気になれば有機構造規定剤のコストもある程度低減することができるという話は特に印象的でした。自由時間には多くの人が忍野八海に向かったようです。夏の学校中に仲良くなった人と一緒に見て回り、さらに親睦を深めることができました。

3日目の最後の講義では「ゼオライト単結晶の合成と構造」と題して防衛大学の横森慶信先生にゼオライトの単結晶の各種合成法に関する手法や問題点について、またアナルサイト、ポルサイト、シリカライト-1に代表されるゼオライトの構造について印象的なお話をして頂きました。サイズの大きな単結晶の合成はあまりなじみがなく、その手法に関するお話はとても新鮮に感じました。その後、後半のポスターセッションが行われ、学生11名による発表がありました。こちらでも有意義な意見交換がなされました。あっという間の2泊3日間でしたが、密度の濃い講義や懇親会などを通してゼオライト、メソポーラス材料の合成・解析に関するさまざまな知見を得ることができ、大変充実した時間を過ごすことができました。筆者らも運営の手伝いをさせて頂き至らない点もあったと思いますが、大変良い経験をさせて頂いたと考えています。最後に、講義をして頂いた5名の先生方、会場をご提供頂いた日本ベル株式会社様、本夏の学校にご参加頂きました皆様に心より感謝申し上げます。

お知らせ

2013年 ゼオライト関連国際会議

1st Euro-Asia Zeolite Conference

20-23 January 2013 Macau, China

(<http://www.cza-online.org.cn/>)

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

12-15 May 2013 Tokyo, Japan

(<http://www.shokubai.org/abc/>)

11th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA 11)

19-24 May 2013 Baltimore, USA

(<http://foa11.org/>)

8th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS 2013)

20-24 May 2013 Awaji Island, Hyogo, Japan

(<http://www.imms2013.iis.u-tokyo.ac.jp/>)

6th International Zeolite Membrane Meeting (IZMM 2013)

15-19 June 2013 Jeju Island, South Korea

(<http://www.izmm6.org/>)

17th International Zeolite Conference (IZC17)

7-12 July 2013 Moscow, Russia

(<http://izc17.com/>)

Gordon Research Conference on Nanoporous Materials and Their Applications

11-16 August 2013 Holderness, NH, USA

(<http://www.grc.org/programs.aspx?year=2013&program=nanopor>)

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成24年12月現在, 五十音順)

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

表紙裏写真の説明

スコレス沸石 (Scolecite), Nasik (インド) 産

(写真提供: 成蹊大学 里川重夫)

Scoleciteは、NatroliteやMesoliteなどと同じNAT構造を有する繊維状ゼオライトである。玄武岩の比較的下位の部分に位置し、上部に流れ込んだ溶岩の熱のため溶融したのち、なかなか冷却されずゼオライト生成に適した温度が長期間継続したため巨大結晶が生じたものとされている。結晶の大きさはUSBメモリーと比較していただきたい。この結晶は街中の鉱物ショップで入手したものである。鑑賞用としても楽しめるゼオライトである。

編集後記

小職が本誌の編集委員に就いたのが平成10年4月である。本号まで約15年にわたり編集委員を務めさせていただいた。最初に携わった号 (Vol. 15, No. 2) の誌面を読み返すと、解説2編、トピックス1編 (以上13頁) のほかに、文献紹介、タイトルサービス、お知らせ、国際学会のプログラム (12th IZC と TOCAT3)、国内特許・US Patent リスト (以上26頁) が掲載されていた。当時のゼオライト誌は情報誌の色彩が強かった。15年後の同号 (Vol. 29, No. 2) は、解説3件 (25頁) とお知らせ (4頁) である。情報検索は誰でもインターネットのできる時代となり、本誌の役割も技術解説に集約されたといえる。多くの解説記事を揃えることは編集委員にも負担のかかる作業である。しかし、資源・エネルギー・環境分野におけるゼオライトを中心とした多孔質材料技術への期待はますます大きくなっており、本誌はそれに応える存在であり続けてほしい。小職は本号で編集委員を卒業するので、今後は一人の読者としてさまざまな角度からのゼオライトに関する技術解説を学んでいきたい。

(S.S.)

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

西 宏二 (防衛大)

Managing Editor

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

阿部川弘明 (住友化学)

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

稲垣怜史 (横浜国大)

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

牛尾 賢 (日揮触媒化成)

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

遠藤 明 (産総研)

Akira Endo (*AIST, Tsukuba*)

近江靖則 (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*)