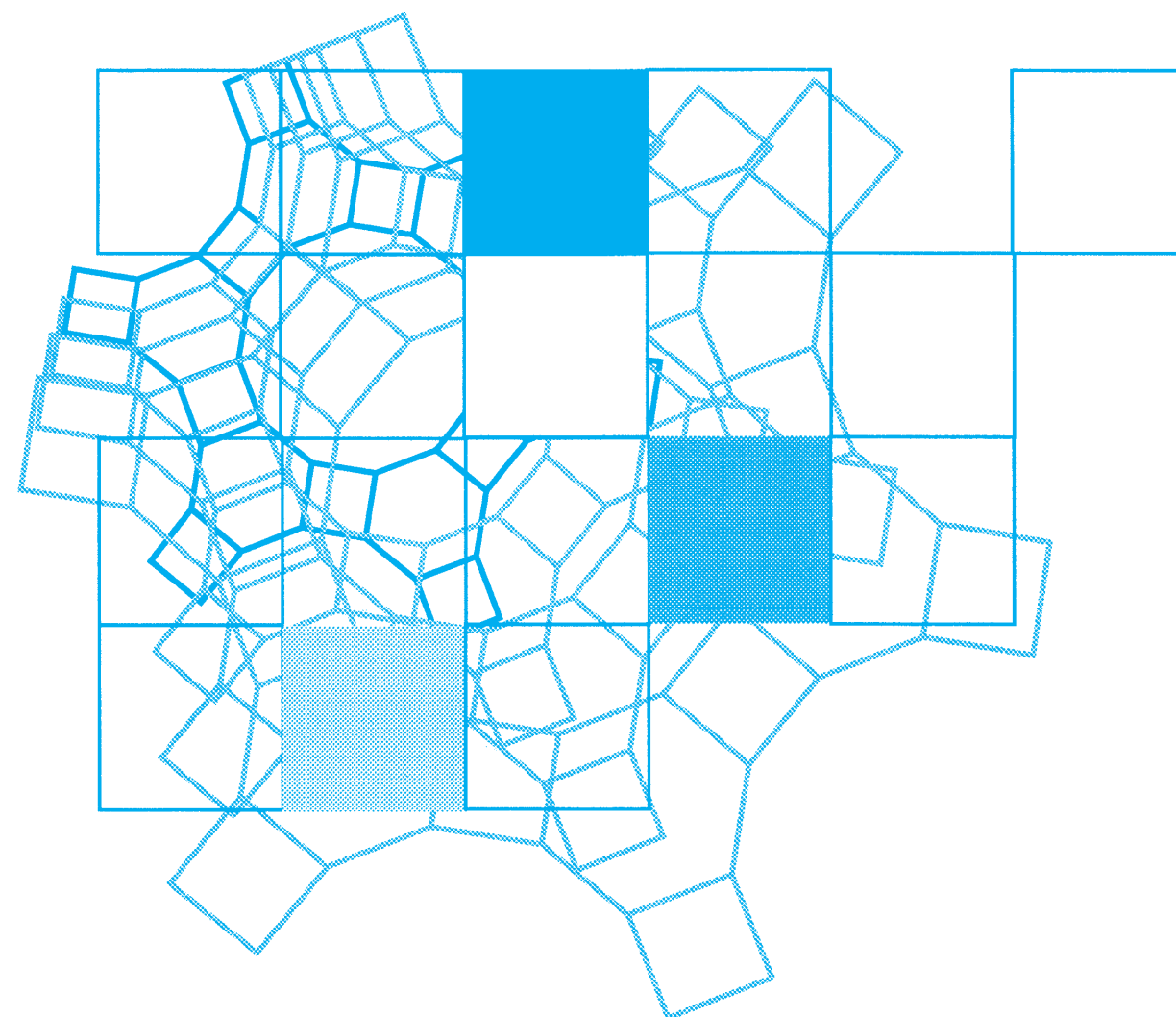


Vol.31
No.3
2014

ゼオライト



ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

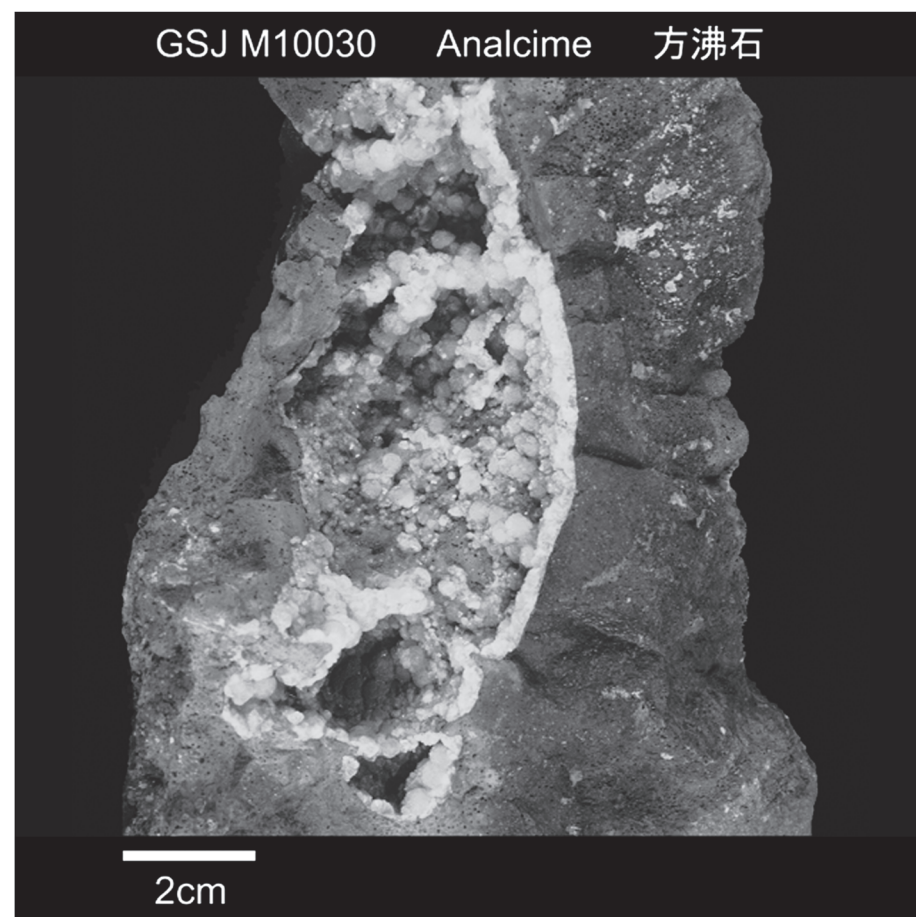
目次

- 解 説 MOF の細孔空間を活用した高分子合成
..... 植村卓史 ... 71
- 解 説 層状ケイ酸塩の層間縮合による多孔体形成に
向けた層間修飾
..... 朝倉裕介・黒田一幸 ... 78
- 解 説 室温付近で水素・メタンの活性化能を示す特異な
亜鉛イオンの創製場としての MFI 型ゼオライト
..... 織田 晃・鳥越裕恵・黒田泰重 ... 88

レポート (97) お知らせ (98) 法人会員名簿 (111)

吸着関連装置の One Stop Shop

日本ベルは、信頼のブランドで最適な吸着装置をご提案します。



方沸石（analcime）の写真

（写真提供：産業技術総合研究所・つくば地質標本館）

自動比表面積／細孔分布測定装置 BELSORP-mini II



定容量法により吸脱着等温線を自動測定し、BET多点法による比表面積及び細孔分布を求める装置です。独自の死容積測定法により液体窒素の液面コントロールが不要となり、低価格・コンパクトな専用装置を開発致しました。

- ・全自動吸脱着等温線測定／3検体同時測定／JIS Z 8830対応品
- ・比表面積：0.01m²/g以上、細孔分布：0.7～400nm
- ・吸着ガス：N₂、その他非腐食性ガス（オプション）

低価格・高性能

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置 BELSORP-max —— 高精度なマイクロ孔解析（超低相対圧 P/P₀=10⁻⁸ から測定可能） ——



- ・0.013KPa圧力計を搭載し、P/P₀=10⁻⁸の超低相対圧から再現性良く吸脱着等温線を測定
- ・弊社が開発したAFSMTMにより設置環境に依らず、再現性良く測定
- ・比表面積：0.0005m²/g以上（Kr）、細孔分布範囲：0.35～500nm（直径）
- ・測定検体数：最大3検体同時測定
- ・吸着ガス：N₂、Ar、Kr、CO₂、H₂、O₂、NH₃、H₂O、その他有機蒸気
- ・その他：データ解析ソフトにNLDFT/GCMC細孔分布シミュレーションソフトウェアが付属

全自動多検体比表面積測定装置 BELSORP-MR6



流動法により6検体のサンプルを全自動で測定し、BET法により比表面積を求める装置です。前処理と測定を同時に行うことで短時間測定を実現し、ガス混合器（オプション）を用いた多点法による比表面積測定も可能となりました。

- ・測定検体数：6検体
- ・測定モード：BET1点法、BET多点法（オプション）
- ・測定相対圧：0.3、0.02～0.9（オプション）
- ・測定時間：約10分/1検体（前処理時間を除く）

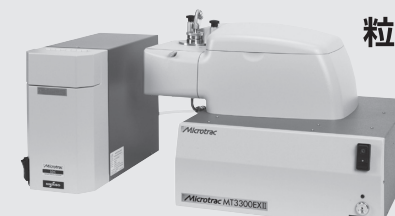
新製品！

触媒分析装置 BELCAT



- ・主な機能：アンモニアTPD、昇温還元／酸化（TPReduction, TPO）、金属分散度測定、化学吸着量測定（パルス法）、比表面積測定（BET1点法）
- ・測定法：ダイナミック法（流通法）
- ・検出器：熱伝導度検出器
- ・昇温範囲：1200℃
- ・使用ガス：N₂、H₂、O₂、NH₃、NO 等
- ・その他：BELMass（オプション）を使用しTPReactionなどの生成ガスの同時分析が可能

粒子径分布測定装置 Microtrac Series



マイクロトラックMT3000IIシリーズ

マイクロトラックMT3000IIシリーズ

- ・レーザ回折・散乱式 ・3本レーザと独自の検出機構による高分解能測定
- ・湿式⇄乾式測定のスームズな切り替え

ナノトラック Nanotrac Waveシリーズ

- ・動的光散乱/周波数解析式 ・1台で粒子径分布、ゼータ電位、分子量測定が可能
- ・低濃度（数ppm）から高濃度（%オーダー）まで測定可能

A MEMBER OF NIKKISO

BEL
BEL JAPAN, INC.

日本ベル株式会社

大 阪 本 社 〒561-0807 大阪府豊中市原田中1丁目9番1号
西日本営業所 TEL 06-6841-2161 FAX 06-6841-2767
東 京 支 店 〒130-0021 東京都墨田区緑2丁目7番3号 ダイコービル4F
TEL 03-5638-4271 FAX 03-5638-4277
E-mail: sales@nippon-bel.co.jp URL: http://www.nippon-bel.co.jp

《 解 説 》

MOFの細孔空間を活用した高分子合成

植村卓史

金属イオンと有機配位子との自己集合によって得られる多孔性金属錯体 (MOF) はテラーメイド設計が可能な規則性ナノ空間を骨格内部に有している。このような有機—無機複合材料が形成するナノ細孔のサイズ、形状、表面機能を合理的に設計することで、革新的な高分子制御場としての利用が可能になる。すなわち、MOFのナノ空間内で重合を行うことで、高分子の一次構造 (分子量、立体規則性、反応位置など) や高次集積構造 (形状、周期性、配向など) を精密に制御するだけでなく、今まで合成が望まれていたにも関わらず、通常法では全く不可能だった高分子材料の合成や、潜在的に有していた機能性を発現する超構造高分子集積体の構築ができるようになってきた。

キーワード：高分子合成、多孔性金属錯体、ナノチャネル、一次構造、高分子集積

1. はじめに

高分子は金属、セラミックスと並ぶ三大材料であり、我々の生活を支えるキーマテリアルとなっている。合成高分子の利用分野は、この材料が持つ軽量性や高い加工性などの特徴から年々拡大し続けており、高い機能性を示す高分子材料の開発が強く望まれている。ただ、我々が高分子材料を合成する際、一般的には、フラスコや反応釜といったマクロスケールの反応容器を用いる。この場合、大量に安価な高分子材料を提供できるという点では良いが、得られる高分子鎖は必然的に絡み合ってしまう、その構造制御も困難なことが多い。もし、目的とする高分子鎖に見合ったスケールの空間を反応容器として用いることができれば、モノマーの配向、位置、距離、電子状態などを巧に制御できるはずである。すなわち、容器の空間自体が高分子合成反応 (重合反応) に大きな影響を及ぼすことが期待され、得られる高分子の一次構造や集積状態を精密に制御することが可能になる。このような背景のもと、骨格内に多数のナノ細孔を有する物質群 (ゼオライト、粘土鉱物、有機ホストなど) を重合反応場として利用す

る試みが行われ、いくつかの高分子材料の合成制御が行われてきた¹⁻⁴⁾。しかし、近年の高分子材料の発展と多様性を考えると、様々な種類の高分子を目的に応じた構造、集積様式で合理的に得るシステムの開発が急務となっている。このような観点から、重合反応場として用いる空間の構造 (サイズ、形状、表面機能性など) を自在に設計することができれば、その空間情報に応じた高分子材料を効率よく得るシステムが構築できるはずである。本解説では、近年、新しいナノ空間材料として注目を集めている多孔性金属錯体 (MOF) を用いることで、通常法では困難、もしくは全く不可能な高分子材料の合成や、超精密な高分子集積体の構築が可能になることを最近の研究例を挙げて紹介する^{2, 5, 6)}。

2. 重合反応場としての多孔性金属錯体

金属イオンと有機配位子との自己集合反応により、ナノサイズ (0.4~3 nm) の規則的な空間を有するMOFが合成できる (図1)⁷⁻⁹⁾。この材料では、金属イオンと有機配位子の組み合わせが原理的に無限に存在することから、細孔構造の設計に関して無限の可能性を有する。使用するビルディングブロックを決定すれば、その誘導体配位子を用いることで、空間のサイズ制御や官能基の導入が可能になる。またビルディングブロックの電子構造をチューニングすることで、単なる空間構造のみならず電子物性、化学反応性の付与も可能になる。その上、骨格構造

受理日：2014年6月9日

〒606-8510 京都市西京区京都大学桂

京都大学大学院工学研究科・JST-CREST

E-mail: uemura@sbchem.kyoto-u.ac.jp

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

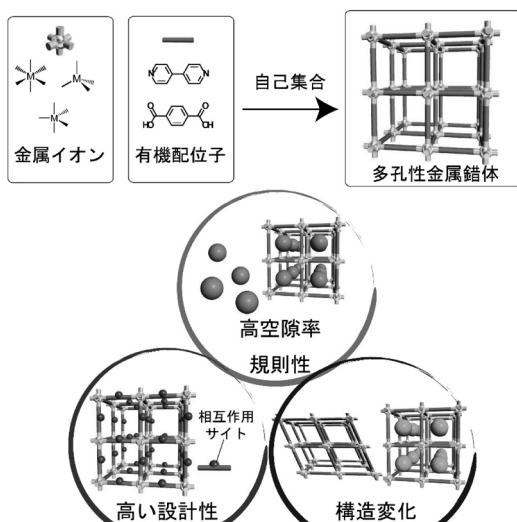


図1 MOFの合成と特徴

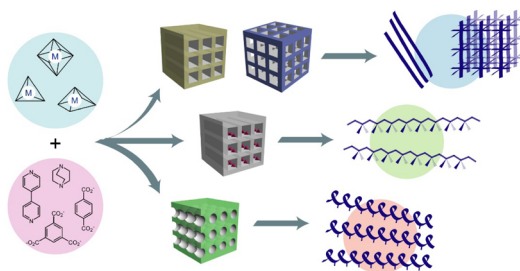


図2 MOFの空間内での重合のイメージ図

が超分子構造によって構築されるため、種々の外部刺激（光、熱、電場、磁場、ゲスト分子など）によって、空間構造を動的に変化させることもできる。つまり、金属イオンと配位子の組み合わせを適切に考慮することで、自分の欲しい空間構造や機能をテーラーメイド創製できるという有用性がある。このような特徴から、近年ではガス吸蔵や分離、輸送材料などの応用が検討されており、錯体化学のみならず幅広い分野の研究者から注目を集めている¹⁰⁻¹³⁾。高分子の観点からみると、MOFの細孔は一般的な高分子の鎖がちょうど本程度で入る大きさであり、このような機能性細孔を重合反応場として用いれば、空間構造が重合反応に大きな影響を与えることは間違いない(図2)^{2, 5, 6)}。MOFのナノ空間の特徴を利用することで、重合反応場としてどのような効果が期待されるのかを以下に示す。

2.1 高い結晶性

金属イオンと有機配位子との配位結合により合成される過程において、溶液内での自己集合・自己組織化が何度も繰り返されることで、高い結晶性を有するMOFが生み出される。これにより、MOF粒子中では細孔サイズや形状が全く均一な規則性空間が構築される。このような空間内にモノマー分子を導入すると、通常のパルクや溶液中とは異なり、モノマーの位置や向きが規則的に配列した特異な状態を作り出すことができる。モノマーの配列が規制されることで、生成高分子の構造にも規則性を付与することが期待でき、ランダムなアモルファス状態を示す一般的な高分子材料とは一線を画する材料となる。また、空間の次元性も規制できることから、細孔内で高分子鎖の配向構造は完璧に制御できる。一般的にMOFはキレート溶液などで処理することで、容易に構造を壊すことができ、高分子鎖の配向状態が保たれた機能性材料も構築できる。

2.2 細孔サイズ・形状の設計性

MOFの配位子を設計することで細孔のサイズや形状の制御が可能になる。これにより、導入モノマーの配列状態のチューニングや高分子成長過程における反応の方向性などを制御できる。細孔サイズは導入モノマーの運動性に直接関わってくるところであり、サイズが小さくなれば、細孔壁との相互作用が強くなり、モノマーの運動性（≒反応性）は下がる。しかし、モノマーの配向や反応の選択性は厳密に制御できる方向に進むので、これらのバランスを上手く取ることが望まれる。細孔形状に関しても、モノマーの位置や反応方向を規制する重要なファクターとなる。例えば、不斉配位子を用いることで、キラルな環境を作り出せ¹⁴⁾、細孔内で重合を行うことで、不斉選択重合やらせん高分子の合理的な合成も可能になる。

2.3 活性サイト・相互作用サイトの導入

そもそもMOFの骨格は遷移金属イオンで構成されているものが多く、フレームワーク内の金属イオンサイトを活用することで、様々な重合反応を進行させることができる。この際、配位不飽和な金属イオンサイトを構築することが重要で、モノマーと相互作用させることで、配位重合、酸化重合などを効果的に触媒することができる。また、配位子の方にも水素結合サイトや反応サイトを付与することがで

きるので、これにより、モノマーの配向や序列の制御、および高分子架橋の制御などが可能になる。ナノチャンネル内に周期的にこのようなサイトを導入することで、得られる高分子の立体規則性や定序性、架橋規則性の制御を達成できる。

2.4 動的細孔特性

MOFは非共有型の配位結合により骨格が構築されており、ゼオライトや活性炭では示さないような動的細孔挙動を示す場合がある^{9, 15)}。この特性を利用すれば、モノマーの特異的な認識や配向が可能になり、精密構造制御が可能な重合系に発展する可能性がある。また、重合途中に様々な物理的外部刺激を与えることで、空間の構造を変化させ、生成高分子の分子量制御やブロック共重合体の合成などが達成できる。重合後にMOF構造を変化させることで、高分子の取り出しが容易に行えることも期待でき、何度も利用可能な重合制御場としての利用も視野に入る。

3. ビニルモノマーのラジカル重合

ラジカル重合は最も古典的な重合法の一つで、古くから研究、開発が行われており、現在の産業においても主要な役割を演じている^{16, 17)}。しかし、反応性の高いラジカル種を介した連鎖機構で反応が進むため、その制御が極めて難しく、得られる高分子の分子量、立体規則性、共重合定序性、反応位置などの一次構造制御はいまだに困難である。筆者らは主に1次元チャンネルを有する $[M_2(L)_2(ted)]_n$ ($M = Cu^{2+}$ or Zn^{2+} , L = テレフタル酸系ジカルボキシレート, ted = triethylenediamine) の細孔中で種々のビニルモノマーのラジカル重合を行った。

3.1 分子量制御

本MOF内にスチレンやメタクリル酸メチルなどのビニルモノマーを導入後、ラジカル開始剤とともに加熱することで重合を行った。重合途中の、成長ラジカルの様子をESR測定により観測した^{18, 19)}。その結果、通常バルクや溶液中での重合に比べて、成長ラジカルがはるかに高濃度、長寿命であることが明らかになった。得られた高分子の分子量を測定すると、数万程度の高分子量体であることが分かり、分子量分布が通常法で得られたものに比べて狭くなった。これは、ナノ細孔中の成長ラジカルが単分子鎖の状態では保護され、成長反応以外の副反応が抑制されたため、ナノ細孔中での重合反応がリビ

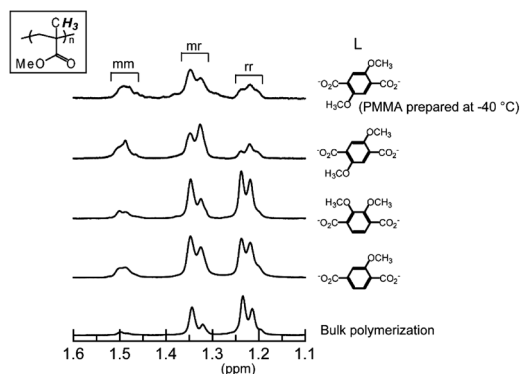


図3 $[Cu_2(L)_2(ted)]_n$ (L = メトキシ置換配位子: ted = triethylenediamine) の細孔内において合成されたPMMAの 1H NMRスペクトル (mm = isotactic triad, mr = heterotactic triad, and rr = syndiotactic triad)

ング重合的に進行したことを示している。すなわち、MOFのナノ空間内では反応性が高い成長ラジカルを制御することが可能になることが分かった。

3.2 立体規則性制御

MOFのナノ空間内で得られたビニル高分子の立体規則性の変化について検討した¹⁹⁻²¹⁾。その結果、通常バルクや溶液重合とは立体規則性が異なる高分子が得られることがわかった。配位子を変えることでMOFの細孔サイズを小さくすると、側鎖が同じ方向に突き出したメソユニットの割合が増えていくということが確認された¹⁹⁾。これは狭い細孔内では、立体的に嵩高いラセモユニットを取ることが難しく、構造的に小さいメソ構造を取りやすくなるためと説明できる。また、不飽和金属イオンサイトを用いて空間内でモノマーの配向を規制することや²⁰⁾、配位子に種々の置換基を導入することでMOF細孔の形状を制御することでも²¹⁾、得られる高分子の立体規則性に大きな影響を及ぼすことがわかった(図3)。これにより、ラジカル重合では達成が困難なメソユニットが豊富な高分子(ポリメタクリル酸メチルやポリ酢酸ビニル)の合成にも成功した。

3.3 共重合組成制御

数種類のモノマー混合物のラジカル重合においては、ほとんどの場合、モノマー同士がランダムに重合し、定序性を持たない共重合体を生成する。これに対し、MOFの細孔で共重合を行うと、通常バルクや溶液重合と比べ、モノマーの反応性が変化することが明らかとなった²²⁾。これは、ナノサイズ

の細孔内でモノマーの運動性が制限されるためと考えられ、共重合におけるモノマー組成を制御できる可能性を示している。細孔の周期性を意識したモノマー配列を行えば、これまで不可能であった定序性の精密制御が可能になるかもしれない。

3.4 反応サイト制御

複数の反応サイトを有するジビニルベンゼン (DVB) はラジカル重合において架橋剤として用いられ、不溶性架橋高分子やゲル材料を合成する際に重要な役割を演じる。このモノマーを $[M_2(tp)_2(ted)]_n$ (tp = terephthalate) の一次元ナノ細孔中で重合を行った²³⁾。すると、 $M = Zn^{2+}$ のナノチャンネル中ではDVBの重合が高効率で進行し、可溶性の高分子が得られることがわかった。種々のスペクトル測定からDVBの片方のビニル基だけが選択的に重合し、直鎖状の高分子が得られたということが分かった (図4)。一方、同じ細孔サイズを有する $M = Cu^{2+}$ の細孔中では全く重合反応は進行しなかった。

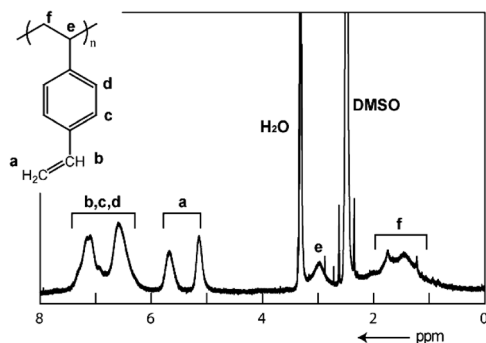


図4 $[Zn_2(tp)_2(ted)]_n$ の細孔内でDVBを重合することで得られた高分子の 1H NMRスペクトル

この重合反応性の違いは錯体の骨格柔軟性に起因することがわかり、XRPD測定から亜鉛系錯体の細孔構造は動的に変化し、細孔内で重合可能なDVBの近接配置ができることが分かった。DVBの二つのビニル基の反応性は全く等価であり、片方だけを選択して重合することは不可能であったが、MOFのナノ空間を反応場にすることで初めてサイト選択的に重合を進行させることに成功した。

3.5 高分子鎖の集積制御

多孔性金属錯体の細孔を用いることで、ビニル高分子の集積制御も可能になる。実際、種々のMOF中で高分子を合成し、キレート剤で処理することで高分子の単離を行うと、元々のホストMOFのモルフロジーを保持した高分子集積型微粒子が得られた²⁴⁻²⁷⁾。これにより、立方体状、ロッド状、六角柱状の高分子微粒子が効率よく構築できることがわかり、非球状の高分子微粒子を作り出す合理的な手法として期待される。

最近、MOFの一次元ナノ細孔内で高分子の合成と架橋を同時に行い、反応後にホストを除去することで、一本一本の高分子鎖が同じ方向に整列した新しい高分子材料を開発した (図5)²⁸⁾。ジビニル型テレフタレート $[Cu_2(tp)_2(ted)]_n$ 骨格に一部組み込み、導入されたビニルモノマーとMOFとの間で架橋重合後、ホストMOFの除去を行った。単離した高分子のXRPD測定を行ったところ、高分子鎖のバックギンによる回折ピークが確認された。そこで、高分解能TEM測定を行うと、高分子の鎖が一次的に整列している像が確認された。このよう

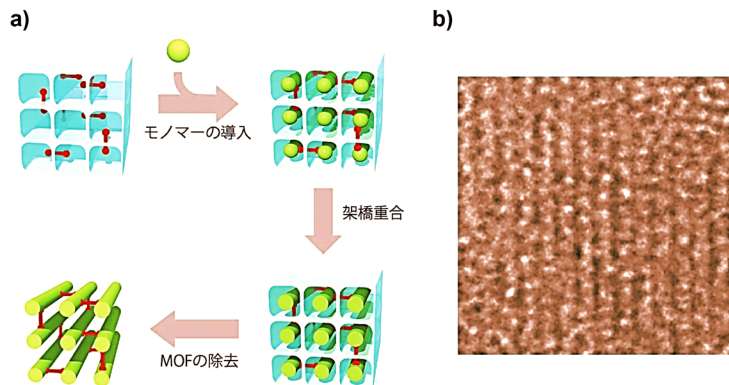


図5 (a) ホストMOFとの架橋重合による高分子配向の精密制御のイメージ図 (b) 高配向型ポリスチレンの高分解能TEM画像

な配向状態は高分子鎖同士が架橋されているために安定で、有機溶媒処理や高温処理しても、その配向構造が保たれる。また、ここで得られた高分子の比重測定を行うと、通常のパルク状態に比べて高い値を示し、高分子鎖が密にパッキングしていることが示された。つまり、この手法により、単なる汎用プラスチック材料が、耐溶剤・耐熱性を備えた高強度エンジニアリングプラスチックとして生まれ変わる可能性がある。

4. π -共役高分子の制御合成

魅力的な電子・光機能を示す π -共役高分子の構造を制御しながら合成ができれば、これらの持つ機能を合理的にチューニングすることができる。一般的に、 π -共役高分子は種々の均一系触媒を使った溶液中で合成されることが多い。MOFに関して、細孔表面に特異な活性点や触媒作用点を規則的に配置することが可能であり^{29,30)}、このような触媒的性質を示す細孔を用いて、 π -共役高分子の合成制御を行うことができる。

4.1 ポリ置換アセチレン

MOFの細孔表面は様々な有機官能基で修飾することが可能であり、このような表面官能基とゲスト分子(ガスや溶媒)との間で相互作用が働くことで、ゲスト選択的な吸着挙動が観測される。例えば、細孔表面にカルボキシレート基が突き出した構造を持つピラードレイヤー型MOFは、アセチレンの末端水素と水素結合することで、細孔内に高密度でアセチレンを充填できることが報告されている³¹⁾。こ

のような細孔内に、電子受容性基が結合した一置換型酸性アセチレン(メチルプロピオレートやエチニルピリジンなど)を導入すると、自発的に重合反応が進行することがわかった(図6)³²⁾。この系では、二置換アセチレンや酸性度の低い一置換アセチレンでは重合が進行しなかったことから、吸着モノマーと細孔表面との強い水素結合により生じる活性アセチリドが開始剤となり、重合が進行することが示唆された。興味深いことに、MOFの狭い一次元空間で重合が進行するため、トランス付加が優先されたポリ置換アセチレンが生成することが分かった。

4.2 ポリピロール

骨格中にFe(III)を有する二次元層状MOFのレイヤー間でピロールの酸化重合を行った³³⁾。キレート水溶液中でホスト錯体を除去して得られたポリピロールにおいて、ピロール π 環の積層構造に基づく構造秩序が存在することが示唆された。つまり、二次元レイヤー状の錯体空間を鋳型とすることで、二次元的に配向したポリピロールが得られることが分かった。興味深いことに、得られたポリピロールシートの導電性を測定すると、シートに対して平行方向の導電性が垂直方向に比べて20倍高いという異方性を示すことが明らかになった。

三次元的に連結された細孔を有するMOFを鋳型とすることでも、ポリピロールの配向制御ができる³⁴⁾。このようなMOF中で合成・単離後、得られたポリピロールのガス吸着測定を行った。その結果、通常のパルク状態で合成したポリピロールは全くガス吸着挙動を示さなかったのに対し、複合体から単離したポリピロールは確かな吸着挙動を示し、多孔性構造を有することが分かった。

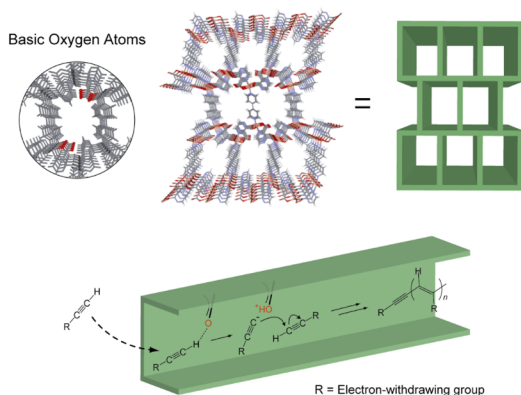


図6 細孔表面にカルボキシレート基を有する多孔性錯体内で一置換アセチレンの触媒的自発重合

5. 無機高分子(無機酸化物)の制御合成

有機高分子のみにとどまらず、金属酸化物に代表される無機高分子に関しても、多孔性錯体のナノ空間を使って構造制御ができる。例えば、シリカを合成する方法の一つにゾル-ゲル法がある。これはアルコキシシランを穏和な条件で加水分解・重縮合するという簡便な手法であり、ガラスや有機-無機ナノハイブリッド材料の作製など幅広く用いられている。MOFが形成する空間内でゾル-ゲル反応を行うことで、サブナノナノレベルで制御されたシリカの合成が可能になった^{35,36)}。1 nm以下の細孔系を有

するMOFのチャンネル中にテトラメトキシシランを導入し、加水分解および重縮合反応を行うことで、細孔内でシリカの合成を行った。得られた複合体の ^{29}Si NMR測定から、ナノ細孔の規制を強く受けながらゲル化し、表面シラノール基が多数残存する極微サイズのシリカ粒子が生成することが分かった³⁵⁾。興味深いことに、この低次元ナノ構造は空気中では1年以上安定で、水で処理してもほとんど影響を受けないことが分かった。また、シリカは高温処理することで結晶化し、石英やクリストバライトなどに転移することが知られているが、ここで得られたシリカは、サイズが微小化しているため、クリストバライト相への結晶化温度がバルク状態に比べて700℃近くも低下することがわかった。

ここで得られた複合体の吸着測定を行うと、シリカ表面のシラノール基が示す親水性により、ホスト単体に比べて水の吸着が促進される結果が得られた³⁶⁾。極めて微量のシリカ微粒子でも細孔内に存在すると有効に機能することが分かり、多孔性錯体の構造を変えなくとも、このような無機高分子を“ドーブ”するだけで、効果的な機能変換ができることを明らかにした。シリカだけではなく、チタニアに関してもMOF空間内で合成できることが分かり、光応答性の吸着剤として有用な機能を示すことが分かっている³⁷⁾。

6. おわりに

多孔性金属錯体の設計可能なナノ細孔を重合反応場として用いることで、従来法では困難、あるいは不可能な高分子を合成でき、高分子構造の精密制御が可能になることを示した。このようなMOF空間は高分子の合成制御場としてだけではなく、空間内に高分子鎖を精密に配列することで、拘束高分子による特異な機能を発現するナノ複合材料としても期待できる^{24, 38-41)}。単純にナノ空間と言うと“有限”な場のイメージだが、機能性高分子を創成するという観点からは“無限”の可能性を秘めている。現在の産業では巨大スケールの反応容器を用い、大量・安価に高分子材料を提供することに重点を置いているが、新興国の台頭もあり、国内生産量は減少の一途をたどっている。近い将来、ナノスケールの工場から多くの未来材料が生まれる日を夢見ている。

参考文献

- 1) C. M. Paleos, *Polymerization in Organized Media*, Gordon & Breach: New York (1992).
- 2) T. Uemura and S. Kitagawa in *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, p. 1011 (2012).
- 3) M. Miyata in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10, Pergamon, Oxford p. 557 (1996).
- 4) D. J. Cardin, *Adv. Mater.*, **14**, 553 (2002).
- 5) T. Uemura, S. Horike, and S. Kitagawa, *Chem. Asian J.*, **1**, 36 (2006).
- 6) T. Uemura, N. Yanai, and S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1228 (2009).
- 7) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, **341**, 1230444 (2013).
- 8) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 9) G. Férey and C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 138 (2009).
- 10) J.-R. Li, J. Sculley, and H.-C. Zhou, *Chem. Rev.*, **112**, 869 (2012).
- 11) L. J. Murray, M. Dincă, and J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1294 (2009).
- 12) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, and R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1330 (2009).
- 13) A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, and C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6260 (2010).
- 14) M. Yoon, R. Srirambalaji, and K. Kim, *Chem. Rev.*, **112**, 1196 (2012).
- 15) S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 109 (2005).
- 16) G. Moad and D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd ed, Elsevier, Oxford (2006).
- 17) K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken (2002).
- 18) T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, and K. Endo, *Chem. Commun.*, 5968 (2005).
- 19) T. Uemura, Y. Ono, K. Kitagawa, and S. Kitagawa, *Macromolecules*, **41**, 87 (2008).
- 20) T. Uemura, N. Uchida, M. Higuchi, and S. Kitagawa, *Macromolecules*, **44**, 2693 (2011).
- 21) T. Uemura, Y. Ono, Y. Hijikata, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4917 (2010).
- 22) T. Uemura, Y. Ono, and S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **37**, 616 (2008).
- 23) T. Uemura, D. Hiramatsu, Y. Kubota, M. Takata, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4987 (2007).
- 24) T. Uemura, N. Uchida, A. Asano, A. Saeki, S. Seki, M. Tsujimoto, S. Isoda, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8360 (2012).
- 25) T. Uemura, T. Kaseda, and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **25**, 3772 (2013).
- 26) T. Ishiwata, Y. Furukawa, K. Sugikawa, K. Kokado, and K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5427 (2013).
- 27) Q.-X. Wang and C.-Y. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.*,

- 32, 1610 (2011).
- 28) G. Distefano, H. Suzuki, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Bracco, A. Comotti, P. Sozzani, T. Uemura, and S. Kitagawa, *Nature Chem.*, **5**, 335 (2013).
- 29) B. Kesanli and W. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, **246**, 305 (2003).
- 30) Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1450 (2009).
- 31) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, and Y. Mita, *Nature*, **436**, 238 (2005).
- 32) T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4112 (2006).
- 33) N. Yanai, T. Uemura, M. Ohba, Y. Kadowaki, M. Maesato, M. Takenaka, S. Nishitsuji, H. Hasegawa, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9883 (2008).
- 34) T. Uemura, Y. Kadowaki, N. Yanai, and S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **21**, 4096 (2009).
- 35) T. Uemura, D. Hiramatsu, K. Yoshida, S. Isoda, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9216 (2008).
- 36) T. Uemura, Y. Kadowaki, C. R. Kim, T. Fukushima, D. Hiramatsu, and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **23**, 1736 (2011).
- 37) C. R. Kim, T. Uemura, and S. Kitagawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **195**, 31 (2014).
- 38) T. Uemura, S. Horike, K. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, S. Bracco, A. Comotti, P. Sozzani, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6781 (2008).
- 39) T. Uemura, N. Yanai, S. Watanabe, H. Tanaka, R. Numaguchi, M. T. Miyahara, Y. Ohta, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *Nature Commun.*, **1**, 83 (2010).
- 40) N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Tanaka, M. Mizuno, T. Uemura, and S. Kitagawa, *Nature Mater.*, **10**, 787 (2011).
- 41) Y. Ikezoe, G. Washino, T. Uemura, S. Kitagawa, and H. Matsui, *Nature Mater.*, **11**, 1081 (2012).

Polymer Synthesis in Nanochannels of MOF

Takashi Uemura

Graduate School of Engineering, Kyoto University, JST-CREST

Metal-Organic Frameworks (MOFs) composed of transition metal ions and bridging organic ligands have been extensively studied. The characteristics of MOFs are highly regular channel structures, controllable channel sizes approximating molecular dimensions, designable surface potentials and functionality, and flexible frameworks responsive to guest molecules. Owing to these advantages, successful applications of MOFs range from molecular storage/separation to heterogeneous catalysts. In particular, use of their regulated and tunable nanochannels for a field of polymerization allows multi-level controls of polymerization. This account focuses on recent progress in polymerization using the nanochannels of MOFs, and demonstrates that this methodology for polymer synthesis is a promising strategy for the controlling polymer primary structures, creation of precision polymer assembly, and the design of well-defined nanohybrid materials.

Key words: Polymerization, Metal organic framework, Nanochannel, Primary structure, Polymer arrangement

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

層状ケイ酸塩の層間縮合による
多孔体形成に向けた層間修飾

朝倉裕介*・黒田一幸**

* 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻

** 早稲田大学各務記念材料技術研究所

層状ケイ酸塩をビルディングブロックとしたゼオライト・ゼオライト類縁体の合成は、水熱法では得られない組成・構造・形態を設計・合成することができるため、近年注目されている。本稿では、非共有結合性層間修飾を利用し、層状ケイ酸塩のトポタクティックな層間縮合に成功した最近の筆者らの研究成果についてまとめた。層状ケイ酸塩への多段階の処理やアミド化合物の積層制御への利用が、トポタクティックな層間縮合に対して有用であることが分かった。また、還流条件下で層間縮合のみを生じさせ、その後有機物を燃焼させることで得られるゼオライトは、従来の層間縮合と有機物の燃焼が同時に起きることで得られるゼオライトよりも未縮合部位が少なく、構造が均一であることが示された。層状ケイ酸塩のシリル化によって得られる生成物を新たな層状ケイ酸塩として見做し、積層制御・層間縮合による多孔体化も見出した。

キーワード：層状ケイ酸塩、層間縮合、マイクロポーラス物質、トポタクティック転換

1. はじめに

ゼオライトの性質は、その組成・構造・形態により大きく異なり、それらを自在に制御することによる所望の性質の取り出しが期待される¹⁾。複雑な有機規定剤やフッ化物イオンの使用²⁾、Geなど他元素による同形置換²⁾、charge density mismatchの利用³⁾、ionothermal条件での合成⁴⁾などが組成・構造・形態が制御されたゼオライトの合成に向けて試みられてきた。しかし、ゼオライトの合成メカニズムは完全には理解できていないため、未だ設計性が高いとは言えない。

近年、層状ケイ酸塩をビルディングブロックとして用い、シリカ系ナノ構造体を設計・合成する試みが盛んになっている。層状ケイ酸塩は、層骨格がSiO₄のみからなる負に帯電した結晶性の二次元シートであり、層間に交換可能なカチオンが存在す

る（本稿で層状ケイ酸塩と称する場合には、層状粘土鉱物ではなく、この種のケイ酸塩の意で用いる）。層状ケイ酸塩は、層間イオンのイオン交換による非共有性の層間修飾のみならず、層表面にシラノレート（Si-O⁻）基とシラノール（Si-OH）基が存在するため、層間/層内縮合・シリル化やエステル化などの共有結合性の層間修飾が可能である⁵⁾。層構造・層間イオンの違いや層間水の有無など異なる多数の層状ケイ酸塩が存在しており、所望の材料を設計する上で適切な層状ケイ酸塩を選択することが可能である。層構造は反応後に得られる物質の構造の決定へ、層間イオンや層間水の有無はインターカレーション能やシリル化剤との反応性に影響する。

層状ケイ酸塩層表面に反応性官能基が存在することは注目すべき特徴で、トポタクティックな層間縮合やシリル化反応による層間架橋による多孔体合成・有機無機ハイブリッド体の合成など様々な材料合成研究が展開されてきた（図1）⁵⁾。層状ケイ酸塩の層間縮合やシリル化反応による層間架橋によるゼオライトおよびゼオライト類縁体の物質設計では、水熱法では得ることのできないユニークな組成・構

受理日：2014年7月5日

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

E-mail: kuroda@waseda.jp

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

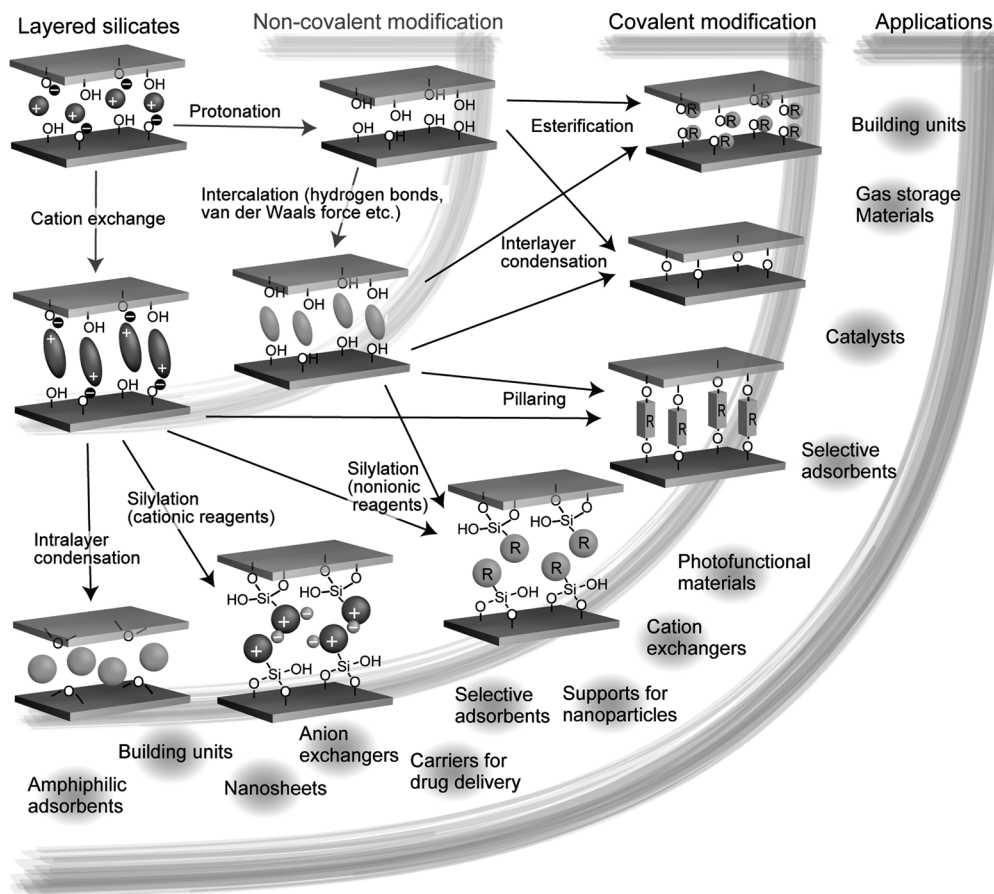


図1 層状ケイ酸塩の層表面の共有結合を用いた物質設計 (Reproduced from Ref. 5 with permission from The Royal Society of Chemistry.)

造・形態を有するゼオライト・ゼオライト類縁体の合成が試みられてきており⁶⁾、ゼオライト・ゼオライト類縁体の多様化および合理的な設計を獲得できる可能性がある。一方で、オルガノシランとの反応による有機無機複合体の分離剤⁷⁾やアニオン交換体⁸⁾・触媒⁹⁾など多岐にわたる応用可能性が示されてきている。

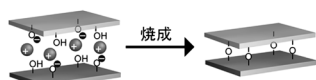
筆者らは、特に層状ケイ酸塩のトポタクティックな層間縮合に注目して研究を展開してきた。近年トポタクティックな層間縮合に対して、非共有結合性の層間修飾が有用であることが示されてきているが、その例は非常に少ない。本稿では、現状の層状ケイ酸塩のトポタクティックな層間縮合について触れた後に、筆者らの展開してきた層間縮合の設計概念を述べる。その後、積層を緻密に制御し、層間縮合・多孔体化に有用であることを示した筆者らの最

近の研究について紹介する。

2. 層状ケイ酸塩のトポタクティックな層間縮合

層状ケイ酸塩の層間縮合を経たトポタクティックなゼオライトへの転換は、様々なゼオライトの合成を導いてきた¹⁰⁾。層状ケイ酸塩を前駆体として用いなければ合成不可能なゼオライトも多く存在しており、新たなゼオライトの合成に対して大きな期待が寄せられている。層状ケイ酸塩の層間縮合により合成されるゼオライトは、現在のところ全部でMWW型¹¹⁾、FER型¹²⁾、CDO型¹³⁾、NSI型¹⁴⁾、RWR型¹⁵⁾、RRO型¹⁶⁾、CAS型¹⁷⁾、SOD型¹⁸⁾、PCR型¹⁹⁾、MTF型²⁰⁾の10種類である。これらの層状ケイ酸塩のゼオライト化は、手法の違いから2種類に分けることが出来る。(1) 合成した層状ケイ酸塩を直接焼成することでゼオライト化する手法と(2)

(1) 直接焼成によるゼオライト化



(2) 層間環境制御を経たゼオライト化

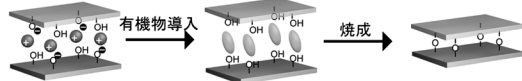


図2 層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライト化の手法

非共有結合性の層間修飾を経て中間体を形成し、焼成することでゼオライト化する手法である(図2)。MWW型¹¹⁾、FER型¹²⁾、CDO型¹³⁾、NIS型¹⁴⁾、RRO型¹⁶⁾、CAS型¹⁷⁾、MTF型²⁰⁾は(1)に分類され、RWR型¹⁵⁾、SOD型¹⁸⁾、PCR型¹⁹⁾は(2)に分類される。(2)に分類されるものに関しては、直接焼成するとアモルファス化するため、中間体を経ることで層間縮合を可能にしている。トボクティックな層間縮合未達成の層状ケイ酸塩が未だに多数存在することを考えると、後者の(2)の手法の発展が新たなゼオライトの合成に対して貢献しようと考えられる。現在までに、(2)が適用された例は非常に少なく、層間修飾としては、アミンと塩酸の混合水溶液¹⁵⁾、カルボン酸水溶液^{18,21)}、アミン¹⁹⁾処理が主な手法となっており、他の分子による処理はほとんど行われてこなかった。

まず、(2)の手法で合成されたSOD型ゼオライトとRWR型ゼオライトの合成を例に、如何なる場合に層間修飾が必要であるかを説明したい。SOD型ゼオライトは、RUB-15をカルボン酸水溶液によって処理し、その後焼成することで層間縮合しゼオライトへ転換することが知られている。カルボン酸水溶液による処理により、酢酸分子がインターカレーションし隣り合う層のSi-OH基同士を向かい合わせることがトボクティックな層間縮合を可能にすることが示唆されている^{18,21d)}。また、RWR型ゼオライトは、層状オクトシリケート(RUB-18; ilerite)の層間縮合により合成される。層状オクトシリケート自体は、隣り合う層でSi-O⁻/Si-OH基が向かい合って存在しているものの、層間にNaイオンが存在するため焼成により構造が崩壊する。そのため酢酸水溶液処理することで、Naイオンを除去し、隣り合う層でのSi-OH基同士を向かい合わせ、

焼成によりゼオライトが形成される^{21a, b)}。したがって、層間修飾は、層間でSi-O⁻/Si-OH基が向かい合って存在していない場合あるいは層間に金属イオンが存在する場合に、必須であると言える。つまり、カルボン酸水溶液処理は少なくとも2つの役割を有する。①カルボン酸水溶液は、酸としての性質を有するため、層表面のSi-O⁻基をプロトン化によりSi-OH基へと転換する(この時層間の陽イオンが脱離する)。②カルボン酸分子が、層表面Si-OH基との水素結合を駆動力として層間にインターカレーションし、積層を制御する。しかし、このような2つの役割を同時に有する分子は限られている。

この2つの役割をインターカレーション化学に基づいた個別の処理により段階的に行うことが、トボクティックな層間縮合に対して有用ではないかと筆者らは考えた。酸処理により層間イオンを除去しプロトン型の層状ケイ酸塩を形成した後に、積層制御するための有機分子を層間へ導入することで、様々な有機分子を積層制御に利用することが可能となる。プロトン化した層状ケイ酸塩に対する極性分子のインターカレーションは古くから研究されている。Lagalyらは層状ケイ酸塩の一つであるMagadiiteの塩酸処理により層間イオンを脱離させた物質に対して、ジメチルスルホキシド、アミド化合物、アルキルアミン、ヘテロ元素として窒素有する複素環式化合物が導入可能であることを報告している²²⁾。筆者らは、これらの分子を積層制御に対して用いることでトボクティックに層間縮合することを着想した。また、層状ケイ酸塩のシリル化生成物を新たなプロトン型層状ケイ酸塩(層状ケイ酸)と見做し、そのトボクティックな層間縮合も試みた。

3. β -Helix-layered-silicateのアミド化合物による層間修飾を通した板状AST型ゼオライトの合成²³⁾

層状ケイ酸塩のトボクティックな層間縮合では、層状物質の形態を層間縮合後のゼオライトの形態に保持させることができるため、水熱法で同じゼオライトが合成可能であったとしても、得られる形態が異なる場合がある。実際にRUB-15からの層間縮合によるSOD型ゼオライトの合成では、水熱法では得られない板状形態のSOD型ゼオライトが得られている^{18,21d)}。筆者らは、層状ケイ酸塩の一種である β -helix-layered-silicate (HLS) がAST型のゼ

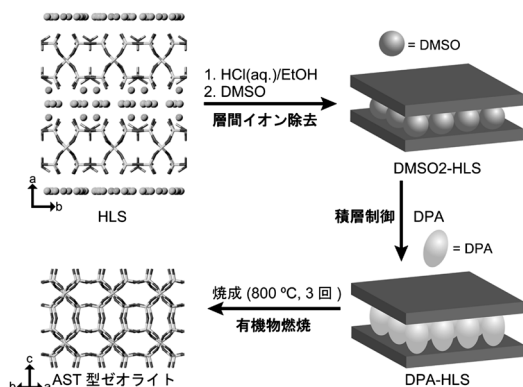


図3 β -Helix-Layered-silicateの層間縮合によるAST型ゼオライトの合成

オライトの半分の層骨格を有することに注目し、板状の形態を持つAST型ゼオライトの獲得を目指した。しかし、HLSを直接焼成すると、アモルファス化してしまいAST型ゼオライトを得ることができなかった。そこで、プロトン型HLSを形成、その後アミド化合物によるインターカレーションによる層間修飾を経て、焼成することでAST型ゼオライトへの転換を達成した(図3)。

HLSは、層間にNaイオンとテトラメチルアンモニウム(TMA)イオンの2種類の陽イオンが存在する。当初、HLSに対して塩酸処理することで、層間イオンを除去できると考えていたが、塩酸処理ではHLSの層骨格が崩壊してしまった。そこで、HLSを塩酸エタノール処理、続いてジメチルスルホキシド(DMSO)処理をすると、層間のTMAイオンの量が大きく減少した。この処理をもう一度繰り返すことで、層骨格を保持したまま層間のTMAイオンをほぼ完全に除去することができる。HLSの層はプロトン化され、層間にDMSOが導入された層間化合物(DMSO2-HLS)が形成された。単純に塩酸エタノール処理のみだと、TMAイオンがTMAClとして層間に残存することが示唆されており、DMSO処理中にTMAClがDMSOへ溶解し、TMAClとDMSOが交換することで、NaイオンだけでなくTMAイオンをも効果的に除去することが可能となった。この層間化合物を焼成してみると、やはりアモルファス化した。もし、HLSの層間縮合によりAST型ゼオライトが形成する場合、HLSの窪みがとなり合う層で向かい合い[4⁶6¹²]ケージを形成するが、このケージ

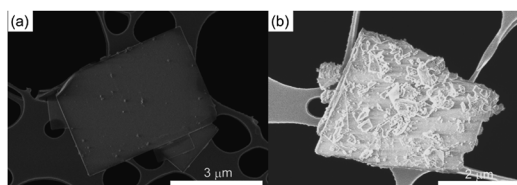


図4 (a) HLSと (b) HLSの層間縮合により得られたAST型ゼオライトのSEM像

の大きさに対して、DMSO分子の大きさが小さいために、積層を制御することが出来ず、アモルファス化したと考えられる。

DMSOが積層制御に対して小さいために層間縮合・ゼオライト化でできなかったと考え、層間に存在するDMSOを他の有機分子に交換し、積層制御を試みた。[4⁶6¹²] ケージの大きさと同程度の大きさを持つN,N-ジメチルプロピオンアミド(DPA)を用いた。DPAによりDMSO導入体を処理すると、ほとんどの層間DMSOが除去され層間にDPAが存在する新たな層間化合物が形成した(DPA-HLS)。DPA-HLSを800℃で焼成することで、AST型のゼオライトを得ることができた。その形態は、出発物質であるHLS(図4a)と同様に薄いプレート状の形態(図4b)を有しており、水熱法により合成されるAST型のゼオライトの八面体型とは異なる形態を有していた。HLSから合成されたAST型ゼオライトのXRDパターンは直接水熱合成で得られるAST型ゼオライトのXRDパターンよりもブロードであり、²⁹Si MAS NMRスペクトルでもQ³環境のシグナルが残存していた。このような不完全な縮合に起因する構造秩序の乱れは、層状ケイ酸塩の層間縮合から得られるゼオライトにおいて観察されることがあり、層状ケイ酸塩の層間縮合における課題の一つと言えよう。

層間縮合のメカニズムを調査するために、層間縮合初期過程の試料の炭素量を評価した。その結果、[4⁶6¹²] ケージ1つ当たりDPA分子1つ分に相当していた。このことは、DPAが焼成時に層表面の半分のケージを向かい合わせる働きをしたことを示唆している。さらに、DPAのどのような特徴が、HLSの層間縮合に対して重要であるのかを調査する目的で、他のアミド化合物を用いて同様に層間縮合を試みた。N-メチルプロピオンアミド(MPA)、N,N-ジメチルアセトアミド(DAA)、N,N-ジメチルホルム

アミド (DMF) を選択し, DPAと同様の条件でHLS層間に導入した。アミド化合物は, $\text{:N-C=O} \rightleftharpoons \text{N}^+ = \text{C-O}^-$ の共鳴構造を有するため, C-N結合が二重結合性を有し回転できないことと, C=O基に直接結合するアルキル鎖 (DMFの場合にはアルキル鎖ではなくH) が自由に回転できることの両者を考え合わせると, これらの分子の占有体積は $\text{DPA} > \text{MPA} > \text{DAA} > \text{DMF}$ の順番になり, DPAとMPAの長径は $[4^6 6^{12}]$ ケージとほぼ同じ大きさである。各アミド化合物を層間に導入したHLSを800℃で焼成すると, DPA以外の分子を導入した試料は全てアモルファス化した。これは, DPAが他のアミド化合物に比して独特な性質を有することを示している。一方で, 500℃程度の低温での焼成では, DAAを導入したHLSでも僅かながらではあるが構造周期性を有することを示し, DPAを除いた3分子の中では最もトポタクティックな層間縮合に対して適していることが示唆された。より体積の大きいMPAよりもDAAの方が効果的に働いたことは, トポタクティックな層間縮合にはアミド化合物の体積だけではなく, ジメチルアミド部位の存在が有利に働いている可能性を示している。DMFではジメチルアミド基を有しているが, 分子体積が小さすぎるために有効に働かなかったと思われる。したがって, 積層制御に対する分子は, その分子体積だけでなく, 層と導入有機分子の相互作用も重要な要素となることが分かった。

本研究は, アミド化合物を用いて層間環境を制御しゼオライトを獲得した初めての例であり, 積層の制御に対してアミド化合物が有効であることを初めて示すことができた。また, 多段階の処理が層間縮合・ゼオライト化に有用であることも示しており, アミド化合物の利用とともに, トポタクティックな層間縮合が達成できていない層状ケイ酸塩に対する層間修飾手法として期待できる。

4. 酸処理型層状オクトシリケートのN-methylformamide中での還流による層間縮合²⁴⁾

上記3のHLSの層間縮合でも見られたが, 層状ケイ酸塩の層間縮合により得られたゼオライトには, 不完全な縮合や層内縮合, 積層不整などの欠陥がでやすいことが知られている¹⁰⁾。このような欠陥はゼオライトの性質に大きく影響する。筆者らは,

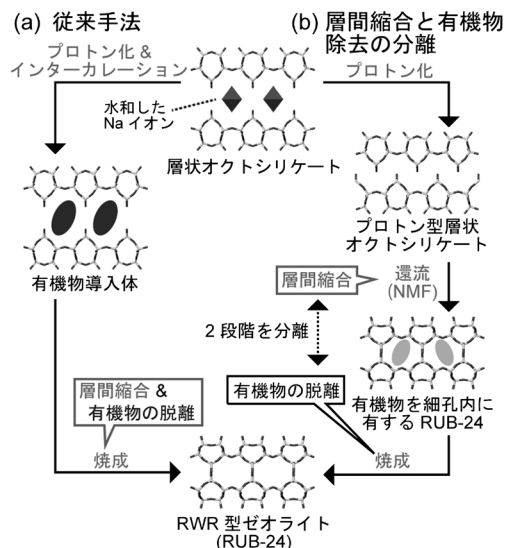


図5 RUB-24の (a) 従来合成手法と (b) 層間縮合と有機物除去の段階を分離した新規合成手法

このような欠陥の原因が, 焼成中に層間を規定している有機物が脱離してしまうことにより, 層間環境が変化しながら縮合が起こっていくことによると考えた。そこで, 層間環境が変化しない状態で層間縮合を可能とする手法を提案している。

層状オクトシリケートは, 前述の通り層間修飾後に焼成する方法でRWR型のゼオライト (RUB-24) に転換されている (図5a) が, 合成されたRUB-24は, Si環境が不均一であることや層間縮合が不完全であることが示されている^{15, 21a, b)}。層間の積層制御に有用な分子溶液中で層間縮合することができれば, 層間環境の変化なく層間縮合のみが起きると筆者らは考え, 液体分子中での還流による層間縮合を試みた (図5b)。出発物質としては, 比較的自由に層間修飾を担う有機分子を選択することが可能となることから, 酸処理したプロトン型の層状オクトシリケート (H-Oct) を用いた。前述3のHLSの層間縮合において, 層表面のSi-OH基とアミド化合物の相互作用からアミド化合物が積層制御に対して有効であること, また層間縮合する温度である180–200℃程度でも液体で存在することから, N-メチルホルムアルデヒド (NMF) を媒体として選択し, H-Octを180℃で還流処理した。

還流生成物 (Reflux-NMF-Oct) は, XRD測定よりRUB-24と同様の骨格を有することが示された。

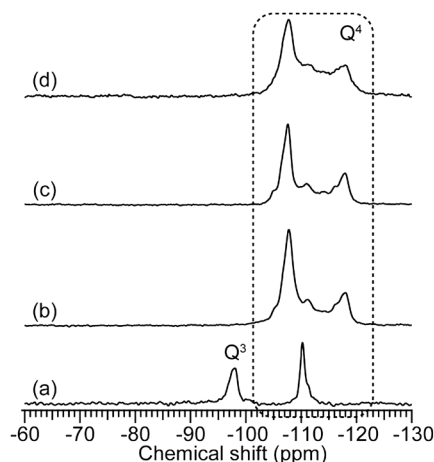


図6 (a) H-Oct, (b) Reflux-NMF-Oct, (c) Cal-Reflux-NMF-Oct, (d) Cal-NMF-Octの ^{29}Si MAS NMR スペクトル

しかし、元素分析の結果より細孔内には有機物質が残存していることが示された。これは、従来の層間縮合において有機物質の燃焼と同時に層間縮合が生じることと大きく異なる点である。また、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルでは、 Q^3 シグナルのほぼ完全な消失から、層間縮合がほぼ完全に進行していることが分かった (図6)。Reflux-NMF-Octの 500°C での焼成後の試料 (Cal-Reflux-NMF-Oct) のXRDパターンはRUB-24のパターンを示し、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルからも変化はなかった (図6c)。元素分析の結果より有機物の残存はなく、シリカ骨格の崩壊は起こらずに有機物質の除去のみが起きていることが示された。したがって、層間縮合と有機物の除去のステップを分けることができたと言える。得られた物質は、 ^{29}Si MAS NMR測定より Q^3 環境に帰属できるシグナルがほとんど存在しないことから、従来得られたRUB-24よりも層間の縮合度が高く、シグナルのシャープさからSi環境が均一であることが示された。

還流を経て得られた均一なゼオライト骨格がその熱安定性に与える影響を調査するために、NMFを室温で層間に導入し焼成した (層間縮合と有機物除去を同時に生じさせた) RUB-24 (Cal-NMF-Oct) を比較として合成した。Cal-NMF-Octの ^{29}Si MAS NMR スペクトル (図6d) のシグナルは、従来報告されているRUB-24のシグナルよりもシャープであり、

NMFを用いた場合には従来層状オクトシリケートの層間縮合に用いられたトリエチレンテトラミンや酢酸よりも層間縮合の縮合率が高く、Si環境も均一になったことが示された。しかし、Cal-NMF-OctよりもCal-Reflux-NMF-Octの方がシグナルはシャープであったことから、還流操作による縮合がより均一な構造を導いたと考えられる。両者の熱安定性を比較するとCal-Reflux-NMF-Octのほうが、Cal-NMF-Octよりも熱安定性が高いことが示された。したがって、層状ケイ酸塩の層間縮合によりゼオライトへ転換する際、層間縮合と有機物除去の過程を分けることがゼオライトの構造および安定性に影響を与えることがわかった。

本手法の他の層状ケイ酸塩への適用可能性を調査するため、層状ケイ酸塩の一種であるmagadiiteの塩酸処理により得たプロトン型のmagadiiteに対して本手法を適用した。magadiiteの結晶構造は解析されていないが、層間環境を制御することにより層間縮合が達成されていることから、適用可能性の調査に適した物質である^{21c)}。しかし、NMF中での還流によって層間縮合は起こらず、層状オクトシリケートの時と異なり層間縮合と有機物除去を分けることはできなかった。しかし、層状オクトシリケート同様にmagadiiteをNMF中で還流し、層間へ導入後焼成すると既報や常温でNMFを導入し焼成した物質よりも比較的良質の結晶性シリカを得ることが出来た。NMFを還流しながら層間へ導入することの本質的な理解には至っていないが、合成ルートの違いが生成物の結晶性の違いに影響を与えることの一例と言える。また、層状オクトシリケートとmagadiiteの挙動の違いは、層構造の違いに由来すると考えられるが、詳細は分かっておらず、今後の検討が必要である。

5. 層状ケイ酸塩RUB-51のbidentateなシリル化反応を通じた層間縮合による新規結晶性多孔体形成²⁵⁾

層状ケイ酸塩の層間縮合は、積層のスライドが異なると違うゼオライトが形成する (FER型とCDO型、CAS型とNSI型) 一部²⁶⁾ の場合を除き、層構造によりほぼ一義的にゼオライトの構造が決定してしまう。近年、層状ケイ酸塩を用いた多孔体の設計に多様性を持たせるため、層間をシリル化することで架

橋化し、より大きな細孔を有するゼオライト類縁体を合成しようという試みが盛んになり、直接層間縮合するよりも細孔が拡大された Interlayer expanded zeolite (IEZ 物質) が報告されている²⁷⁾。IEZ 物質では、向かい合う層を1つのシリル化剤で架橋するため、層間がSi原子1つ分拡大される。本手法は、様々な層状ケイ酸塩に適用であることが示唆されており、拡大された細孔構造により物質拡散の上昇から、触媒能が向上することが報告されてきた。

以前筆者らは、層表面に向かい合った2つのSi-O⁻/Si-OH基が存在する層状オクトシリケートに対して、1つのシリル化剤が向かい合った2つの官能基に反応すること (dipodalな反応²⁸⁾) を利用して、シリル化・加水分解を経て新規結晶性三次元構造体の合成に成功した²⁹⁾ (この研究に関しては以前のゼオライト誌の解説をご覧ください³⁰⁾)。しかし、加水分解時に用いた有機分子が細孔内に残存するため、細孔として利用することはできていなかった。また、同手法を層状ケイ酸塩の1つであるmagadiiteに適用したところマイクロ細孔を有する多孔体を形成したが、magadiite自体の結晶構造が決定されていないために得られた結晶構造は不明瞭であった³¹⁾。本手法は、1つのSi種で直接架橋するIEZ物質とは異なり、層間を2つのSi種で架橋することが出来るため、新規の結晶性多孔体の合成に対して期待できる手法であると期待し、その発展を目指した。

筆者らは、dipodalな反応が可能な層状ケイ酸塩の探索として、層表面に向かい合った2つのSi-O⁻/Si-OH基を有する層状ケイ酸塩としてRUB-51に注目した。RUB-51の層構造は、sodalite ケージの半分が連なった層骨格を有しており、層間縮合するとsodaliteを形成できる構造である。Sodaliteは6員環と比較的小さな細孔を有することから、層間をシリル基によって架橋し8員環や10員環を形成できれば、様々なガス分離媒体として利用できる構造体が獲得できる。シリル化剤としてジメチルジクロロシランおよびトリメチルクロロシランを用い、シリル化反応挙動を調査すると、層状オクトシリケート同様にdipodalな反応が可能であることが分かった³²⁾。トリクロロシランの場合にはシリル化反応後、加水分解することで未反応のSi-Cl基がSi-OH基へ転換、熱処理によりSi-OH基が層間縮合し、多孔体を形成すると予想した。固定化されたシリル基同士が

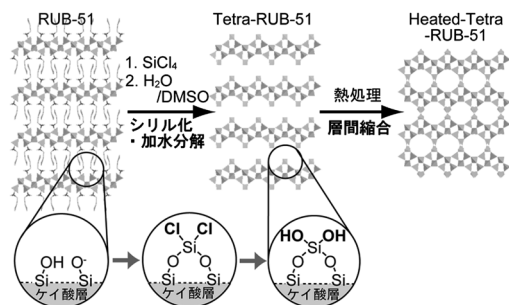


図7 RUB-51のシリル化反応・加水分解・層間縮合を経た新規結晶性多孔体の合成

隣り合う層で向かい合って縮合すれば多孔体となるが、向かい合わず指組状になってしまい多孔体として得ることはできなかった。指組状の構造の形成を防ぐ積層制御が必要であると考えたが、層間へ有機分子を導入した物質の熱処理では層間縮合よりも先に有機分子が脱離し、多孔体を得るには至らなかったと考えられる。これは、有機分子と層間表面の相互作用が弱いためと考え、より有機分子と相互作用が強くなるように、テトラクロロシラン (SiCl₄) でシリル化反応を行い加水分解し、層間表面により多くのSi-OH基の存在させたプロトン型層状ケイ酸塩同様の物質を獲得した。このシリル化・加水分解生成物の層間環境を制御することによって多孔体が得られると考えた (図7)。

RUB-51をSiCl₄でシリル化反応し、水とDMSOの混合溶媒により加水分解した物質 (Tetra-RUB-51) は、シリル化率は8割ほどであるものの、ジクロロジメチルシランやトリクロロメチルシラン同様にdipodalな状態でシリル基が修飾され、Si-Cl基がSi-OH基へと転換していることが分かった。加水分解と同時にSi-OH基とDMSOの相互作用によりDMSOが層間に残存した。その後、熱処理することでジメチルスルホキシドを脱離し層間縮合した。熱処理生成物では、²⁹Si MAS NMR スペクトルから層表面に存在したSi-OH基が縮合したことを示すシグナルが得られた。また、XRDパターンでは、シリル化されたRUB-51の積層がa軸方向に単位格子の半分だけスライドしたXRDのシミュレーションパターンとおおよそ一致し、電子線回折からもそれに対応する空間群を示した。したがって、熱処理生成物は、RUB-51の積層がa軸方向に単位格子の半分だけスライドした構造を有していると考えられる

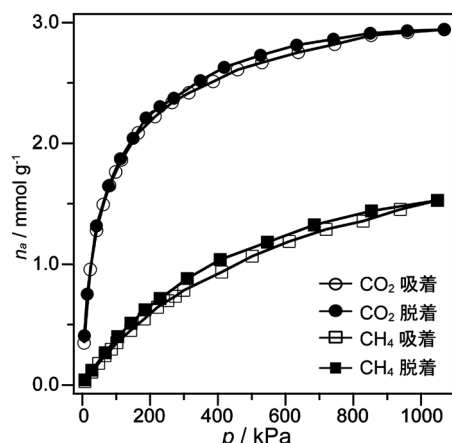


図8 Heated-Tetra-RUB-51のCO₂およびCH₄吸着等温線

(Heated-Tetra-RUB-51)。

Tetra-RUB-51のTG-MS測定より、層間に存在したDMSOの一部が層間縮合時にも残存しており、層間に残存したDMSOが積層を制御していることが示唆されている。また、Heated-Tetra-RUB-51のCO₂吸着測定より、ウルトラマイクロ孔が存在することが分かった。出発物質であるRUB-51では吸着がほとんど見られないことから、シリル化反応・加水分解・熱処理を経て、多孔体化したと言える。さらに、Heated-Tetra-RUB-51のCO₂吸着とCH₄吸着をそれぞれ行くと、CO₂の方が多く吸着し（図8）、分離媒体として利用できる可能性が示唆された。

Dipodalな反応を用いた本手法は2つのSi種で層間を架橋するため、IEZ物質に比して層間拡大の程度をより大きく設計可能である。この本手法においてIEZ物質のように、1つのSi種が層間を直接架橋してしまわない理由は、RUB-51層間にベンジルトリメチルアンモニウムという大きな規定剤が存在するためである。以前報告した内容だが、層状オクトシリケートの場合にも、シリル化反応前にあらかじめ層間のNaイオンをアルキルトリメチルアンモニウムでイオン交換し層間を拡大しているため、1つのSi種で架橋されることはなかった。加えて、架橋せずにシリル化反応が行われる場合、1点でのみ修飾されるとシリル基に自由度が与えられ、シリル化反応後の層間縮合に対して不利に働く予想されるが、dipodalな反応により自由度を抑え固定化されたシリル基にも周期性が付与されたと理解できる。一方、IEZ物質へ転換されている層状ケイ酸塩

は、比較的層間隔が狭いものに限られており、この層間隔の狭さが1ステップの層間架橋を可能にしていると予想される。層間を1つのSi種で架橋するため、2点でシリル基が固定化され、シリル基の自由度は抑えられ結晶性が付与できる。この際に使用されるケイ酸塩は層表面のSi-O⁻/Si-OH基が比較的1つずつ孤立して存在する。もし、イオン交換を用いて層間を拡大した状態でシリル化できれば、架橋せずにそれぞれの層にシリル基が固定化でき、その後の層間縮合でより大きな細孔を形成できると考えられる。しかし、層間縮合前のシリル基は1点でのみ固定化され自由度が高いため、シリル基への結晶性の付与およびその後の層間縮合によって高い結晶性を有する多孔体を創出することは難しいと考えられる。本稿で示してきたような層間修飾法の選択により、積層を適切に制御できれば、このような自由度の高いシリル基が固定化された層の層間縮合によって新規多孔体を得ることができるかもしれない。

6. 終わりに

インターカレーション反応に基づいた層間修飾が層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライトあるいはゼオライト類似体の合成に対して重要な役割を担う研究の一例を示した。また、層間縮合前の層間修飾方法の違いにより得られる層間縮合体の結晶性や安定性が異なることが示された。筆者らは、このような層間修飾が未だにトポクティックに層間縮合できていない層状ケイ酸塩から新たなゼオライトを合成する手段となることを期待している。古くより鉱物として知られている魚眼石やTsapatsisらにより報告されたAMH-3³³⁾、山本らにより報告されているAESシリーズ³⁴⁾も、新規ゼオライトの層状前駆体としての利用が期待されている。しかし、これらの層状ケイ酸塩は層間金属イオンを層構造のダメージなく除去することが難しく、ゼオライト化には至っていない。工夫したイオン交換によって層間イオンを除去することができれば、本稿で示したインターカレーション反応に基づく積層制御がゼオライト化の手段となるだろう。また、層状ケイ酸塩を用いた多孔体合成は、層間縮合およびシリル化反応を経たゼオライト化にとどまらず、有機基で架橋された有機無機ハイブリッド多孔体の合成への展開も報告されている³⁵⁾。これらの研究は、層間縮合による多

孔体化とともに、構造と細孔表面の特性を同時に制御できる可能性を示している。今後も水熱合成では得ることができない構造体がいくつも合成されると期待でき、より発展しうる分野と考えている。

謝 辞

本稿で扱った研究成果の共同研究者・研究協力者の皆様に感謝します。本研究は、文部科学省委託業務元素戦略プロジェクトの補助を受けて行われた。筆者の一人 (Y. A.) は、独立行政法人日本学術振興会科研費特別研究員 (DC2) の援助を頂いた。ここに深謝する。

参考文献

- 1) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 2) J. X. Jiang, J. H. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3120 (2010).
- 3) C. S. Blackwell, R. W. Broach, M. G. Gatter, J. S. Holmgren, D. Y. Jan, G. J. Lewis, B. J. Mezza, T. M. Mezza, M. A. Miller, J. G. Moscoso, R. L. Patton, L. M. Rohde, M. W. Schoonover, W. Sinkler, B. A. Wilson, S. T. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1737 (2003).
- 4) E. R. Parnham, R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1005 (2007).
- 5) N. Takahashi, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011).
- 6) a) S. Vortmann, J. Rius, B. Marler, H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **11**, 125 (1999); b) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, J. Čejka, *Chem. Rev.*, **114**, 4807. (2014); c) U. Diaz, A. Corma, *Dalton Trans.*, **43**, 10292 (2014).
- 7) a) Y. Ide, S. Iwasaki, M. Ogawa, *Langmuir*, **27**, 2522 (2011); b) Y. Ide, M. Torii, N. Tsumoji, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Commun.*, **48**, 7073 (2012).
- 8) N. Takahashi, H. Hata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **22**, 3340 (2010).
- 9) a) Y. Ide, N. Kagawa, M. Itakura, I. Imae, M. Sadakane, T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2186 (2012); b) N. Tsumoji, Y. Ide, Y. Yagenji, M. Sadakane, T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4616 (2014).
- 10) B. Marler, H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **24**, 405 (2012).
- 11) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 12) L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. L. Guth, B. Marler, *Microporous Mater.*, **6**, 259 (1996).
- 13) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
- 14) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, M. Brunelli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4933 (2004).
- 15) B. Marler, N. Stroter, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, **83**, 201 (2005).
- 16) Y. X. Wang, H. Gies, B. Marler, U. Muller, *Chem. Mater.*, **17**, 43 (2005).
- 17) B. Marler, M. A. Camblor, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, **90**, 87 (2006).
- 18) T. Moteki, W. Chaikittisilp, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15780 (2008).
- 19) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukal, O. Shvets, J. Čejka, *Nat. Chem.*, **5**, 628 (2013).
- 20) A. Rojas, M. A. Camblor, *Chem. Mater.*, **26**, 1161 (2014).
- 21) a) Y. Oumi, T. Takeoka, T. Ikeda, T. Yokoyama, T. Sano, *New J. Chem.*, **31**, 593 (2007); b) T. Ikeda, Y. Oumi, T. Takeoka, T. Yokoyama, T. Sano, T. Hanaoka, *Microporous Mesoporous Mater.*, **110**, 488 (2008); c) Y. Oumi, K. Takagi, T. Ikeda, H. Sasaki, T. Yokoyama, T. Sano, *J. Porous Mater.*, **16**, 641 (2009); d) T. Moteki, W. Chaikittisilp, Y. Sakamoto, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **23**, 3564 (2011).
- 22) G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss, *Am. Mineral.*, **60**, 650 (1975).
- 23) Y. Asakura, R. Takayama, T. Shibue, K. Kuroda, *Chem.-Eur. J.*, **20**, 1893 (2014).
- 24) Y. Asakura, S. Osada, N. Hosaka, T. Terasawa, K. Kuroda, *Dalton Trans.*, **43**, 10392 (2014).
- 25) Y. Asakura, Y. Sakamoto, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **26**, 3796 (2014).
- 26) a) W. J. Roth, D. L. Dorset, *Struct. Chem.*, **21**, 385 (2010); b) Z. C. Zhao, W. P. Zhang, P. J. Ren, X. W. Han, U. Muller, B. Yilmaz, M. Feyen, H. Gies, F. S. Xiao, D. De Vos, T. Tatsumi, X. H. Bao, *Chem. Mater.*, **25**, 840 (2013).
- 27) a) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007); b) P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008); c) S. Inagaki, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 2583 (2009); d) J. F. Ruan, P. Wu, B. Slater, Z. L. Zhao, L. L. Wu, O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **21**, 2904 (2009); e) H. Gies, U. Muller, B. Yilmaz, T. Tatsumi, B. Xie, F. S. Xiao, X. H. Bao, W. P. Zhang, D. De Vos, *Chem. Mater.*, **23**, 2545 (2011); f) S. Inagaki, H. Imai, S. Tsujiuchi, H. Yakushiji, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **142**, 354 (2011); g) B. Tijsebaert, M. Henry, H. Gies, F.-S. Xiao, W. Zhang, X. Bao, H. Imai, T. Tatsumi, U. Müller, B. Yilmaz, P. Jacobs, D. D. Vos, *J. Catal.*, **282**, 47 (2011); h) F.-S. Xiao, B. Xie, H. Zhang, L. Wang, X. Meng, W. Zhang, X. Bao, B. Yilmaz, U. Müller, H. Gies, H. Imai, T. Tatsumi, D. De Vos, *ChemCatChem*, **3**, 1442 (2011); i) H. Gies, U. Muller, B. Yilmaz, M. Feyen, T. Tatsumi, H. Imai, H. Y. Zhang, B. Xie, F. S. Xiao, X. H. Bao, W. P. Zhang, T. De Baerdemaeker, D. De Vos, *Chem. Mater.*, **24**, 1536 (2012); j) B. Yilmaz, U. Muller, M. Feyen, H. Zhang, F.-S. Xiao, T. De Baerdemaeker, B. Tijsebaert, P. Jacobs, D. De Vos, W. Zhang, X. Bao, H. Imai, T. Tatsumi, H. Gies, *Chem. Commun.*, **48**, 11549 (2012); k) J. G. Jiang, L. L. Jia, B. T. Yang, H. Xu, P. Wu, *Chem. Mater.*, **25**, 4710 (2013); l) H. Xu, B. Yang, J.-g. Jiang, L. Jia, M. He, P. Wu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **169**, 88 (2013).

- 28) D. Mochizuki, A. Shimojima, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12082 (2002).
- 29) D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183 (2005).
- 30) 望月 大, 木村辰雄, 黒田一幸, ゼオライト, **24**, 110 (2007).
- 31) D. Mochizuki, K. Kuroda, *New J. Chem.*, **30**, 277 (2006).
- 32) Y. Asakura, Y. Matsuo, N. Takahashi, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 968 (2011).
- 33) H. K. Jeong, S. Nair, T. Vogt, L. C. Dickinson, M. Tsapatsis, *Nat. Mater.*, **2**, 53 (2003).
- 34) 山本勝俊, 池田卓史, ゼオライト, **30**, 14 (2013).
- 35) a) R. Ishii, Y. Shinohara, *J. Mater. Chem.*, **15**, 551 (2005); b) D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **18**, 5223 (2006); c) A. Corma, U. Díaz, T. García, G. Sastre, A. Velty, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15011 (2010).

Interlayer modification of layered silicates toward creation of micropores by the interlayer condensation

Yusuke Asakura* and Kazuyuki Kuroda*, **

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University

**Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University

Utilization of layered silicates as a building block has expanded synthetic chemistry of microporous materials, because obtained zeolites and zeolite-related materials have unique compositions, structures, or morphologies. This review focuses on recent developments of topotactic conversion of layered silicates by using non-covalent interlayer modifications. Multistep interlayer modification and the use of amide molecules as an agent for the controlled stacking sequence are useful for successful topotactic conversion. In addition, the separation of two stages of interlayer condensation under refluxing and elimination of the interlayer organic compounds provides a zeolite with much fewer uncondensed points than that reported previously. Silylation of layered silicate and the subsequent topotactic conversion lead to the formation of new crystalline microporous materials.

Key words: Layered silicates, Interlayer condensation, microporous materials, topotactic conversion

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

室温付近で水素・メタンの活性化能を示す
特異な亜鉛イオンの創製場としてのMFI型ゼオライト

織田 晃・鳥越裕恵・黒田泰重

我々は、亜鉛イオン交換MFI型ゼオライト（ZnMFIと略記）を利用することによって、室温付近でさえ水素やメタンの活性化が可能である現象について、MgMFI系と比較しながら、反応のdriving forceを明らかにしようとした。その際、実験的手法と計算化学的手法を組み合わせることによって研究を行った。MFI中のM7サイト上の二個のSi原子を二個のAl原子に置き換えた特異なモデル（“M7S2”モデル）を用いることによって、現象（すべての実験事実）を計算によって再現できることを示した。水素やメタンの活性化のdriving forceは水素およびメタンのHOMO軌道から Zn^{2+} （4s）軌道への電子移動であることを明らかにした。これまで多くの研究者がAl配置の重要性を認識していたけれども、観測された現象との関連について言及した例はない。ゼオライトナノ空間場を利用することによって、これまでになかったような電子状態を交換イオンに賦与することが可能となることがわかった。今後、Al配置と金属の電子状態に関して実験的に更に明らかにしていくとともに、ゼオライト中での新奇な電子状態の創生と新物質合成の研究へと展開させていきたい。

キーワード：亜鉛イオン交換MFI型ゼオライト、水素・メタンの活性化、COプローブ分子、MFI中の亜鉛イオンの高い電子受容性、M7サイトにおけるAlの特異な配置

1. はじめに

近年、元素戦略や新奇触媒材料開発などの観点から、微粒子金属を原子レベルで混合することによって創製された微粒子合金による、新奇な電子状態の創出をめざした“化学”が注目されている^{1,2)}。元素に新奇な電子状態を賦与する方法は合金化だけではない。アメリカのCastlemanのグループは電子の足し算によって、もとの元素とは違う元素の特性を作り出すことができることを報告している。たとえば、Zr（電子数4個： $5s^2+4d^2$ ）と酸素（6個： $2s^2+2p^4$ ）の組み合わせでPd（10個： $5s^2+4d^8$ ）の特性を作り出せるとのことである。彼らは、これらを、superionおよびsuper-atomと名付けている^{3,4)}。上述した、合金でも類似した現象が発現する。これらは、いずれも、21世紀の錬金術と言っても良いと考える。

我々は、これまで、ゼオライト場によって創出される金属イオンの新奇な電子状態の創製（金属イオンによる新物質デザイン）を目指して研究を行ってきた。これらの現象を研究することによって、ゼオライト触媒上で起こる触媒作用の本質を解明することができると期待している。ゼオライトを新奇な反応場として用いた興味深い現象として、たとえば、岩本らによる先駆的な研究、CuMFIによるNOの分解反応などがある⁵⁾。実際、サブナノサイズを有する空間（サブナノ空間と略称）中にイオン交換された一部の金属イオンはバルクのそれとは全く異なる性質を示すのである。このような特異な状態をとる金属イオンがNO分解の活性点として機能していると考えることができる。我々は、ゼオライト中にイオン交換された金属イオンの状態は不均一であるように理解していたが、東ソー製のモルデナイト（MOR: Si/Al=10）やMFI（Si/Al=11.9）試料を銅イオンでイオン交換し、その後、873 Kで真空引した試料においては、CO分子に対する吸着熱の測定から、エネルギー的に均一なサイトが少なくとも二種類存在することを見いだしたことから、ゼオライト中の銅

受理日：2014年7月19日

〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1

岡山大学大学院自然科学研究科（理学系）

E-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

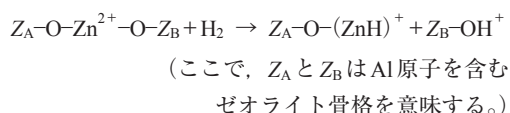
イオンの特性解析が可能と判断し、この系に注目して研究を行ってきた^{6,7)}。そして、CuMFI中の吸着サイトはCu⁺であり、このCu⁺種は、室温で、窒素分子やXeに対しても驚くべき特性を示すことも明らかにした⁸⁻¹³⁾。もちろん、たとえば、バルクのCu₂Oはこれらの特性を全く示さない。このことは、ゼオライト空間を利用することで、全く新しい特性を示すCu⁺種を作り出したことになる。

我々は、このような固体表面上にイオン交換された金属イオンあるいはこのような金属イオンと特異的に相互作用することによって形成された種を新奇な化合物という視点で捉えている。このサブナノ空間中のイオンが、触媒の活性点として機能していると理解している。これらの現象について、よく言われる理解としては、サブナノ空間内で作り出された①配位不飽和な金属イオンの状態とか②金属イオン周りの配位歪みの効果であるという考え方をされる。しかし、注目すべき点は、ゼオライト中の金属イオンの特徴の電子的な研究はほとんど理解されていないことである。

このような考え方を基盤として、我々は、ゼオライト中の二価イオンの状態解明を目指し、還元に対して比較的不活性であると考えられる二価亜鉛イオンを利用して水素やメタンの活性化現象¹⁴⁾を検討した。その結果、ZnMFI上で水素やメタンの活性化が室温付近で起こること、その活性サイトはゼオライト中の特異なAlの原子配列をもつサイトであるという結論を得た。ここでは、これらの興味深い現象について解説したい。

2. ZnMFI上で観測される室温付近での水素の活性化¹⁵⁻¹⁸⁾

亜鉛イオン交換MFI型ゼオライト試料 (ZnMFI-95と略記：なお、数字の「95」はイオン交換量(%)を表す) を873 Kで真空排気した試料は、300 Kでさえ、水素の解離 (不均一結合開裂) を引き起こす。すなわち、次式に従って、ZnMFI上のZn²⁺は水素分子を活性化し、-ZnH (1933 cm⁻¹) と-OH (3615 cm⁻¹) 種を形成する (図1)。その際、使用した試料のイオン交換量が95%であること、XANES (X-ray absorption near-edge structure) スペクトルのデータは二価の亜鉛種がイオン交換されていることを示唆することなどを考慮した。



ZnMFI-H₂系の反応をもう少し理解し易いモデル図として描くとスキーム1のようになる。すなわち、ZnMFI-95においてゼオライト中の二つのSi原子を二つのAl原子で置換することによって生じた二個の負電荷を一個の二価亜鉛イオンで同時に電荷補償を行うと考える。このサイト上で水素分子が不均一開裂され、-ZnHと-OH種が形成される。

また、反応性を比較するために、金属イオンとしてZn²⁺イオンと比較的類似した性質を有するMg²⁺イオンでイオン交換したMgMFI-82試料について、同様の実験を行い、水素の活性化について比較した。その結果を図1に示す。これより、MgMFI系では水素の活性化は全く生じないことは明らかである。

次に、ZnMFI中の水素活性化サイトの状態および活性化機構に関する詳細な知見を得ることを目的としてDFT計算による解析を行った。上述したように、MFI中にイオン交換された単核のZn²⁺が活性点として機能することがわかったので、MFI中にイオン交換されたZn²⁺の状態を計算で再現し、その種による水素・メタン活性化能を評価した。イオン交換サイトを再現するために、MFIのモデルとして

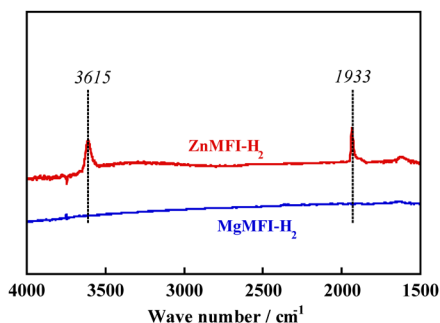
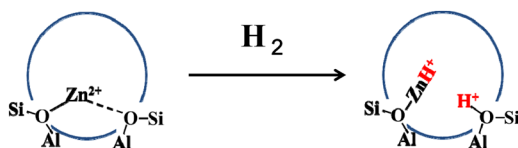
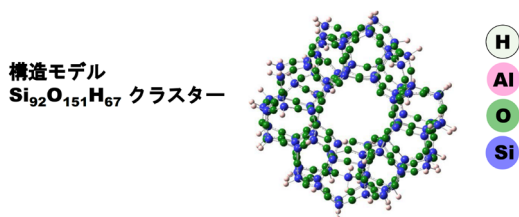


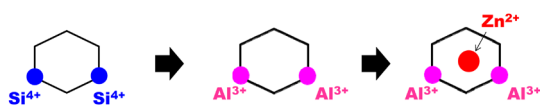
図1 ZnMFIおよびMgMFI上でのH₂活性化挙動の比較 (300 K)



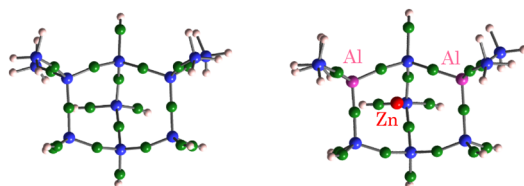
スキーム1 ZnMFI上でのH₂の活性化過程の模式図



スキーム2 計算に使用したMFI型ゼオライトのモデル

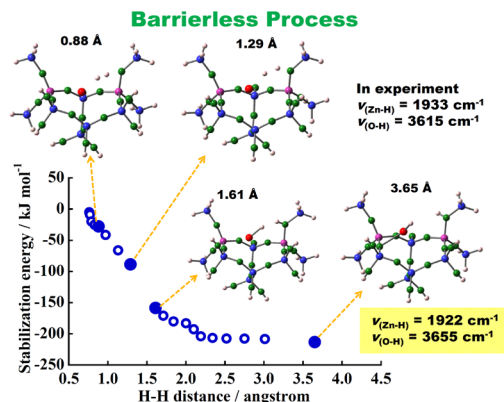


スキーム3 MFI中の六員環サイト中のAl原子位置 (M7S2サイト)

図2 MFI中のM7サイトモデルおよび使用したM7S2サイトモデル上の Zn^{2+} の最適化構造

Yumuraらにより作成された $\text{Si}_{92}\text{O}_{151}\text{H}_{66}$ クラスタを用いた (スキーム2)¹⁹⁾。このモデル中の、ストレートチャネル壁に存在する5員環および6員環サイトを切り出し、モデルとした。それらのモデルにおいて、二つの Al^{3+} の置換位置が Zn^{2+} の水素・メタン活性化能におよぼす影響についての知見を得ることを目的として、種々の Al^{3+} の配列パターンのモデルについても検討した。まず、置換した二個の Al^{3+} 近傍に Zn^{2+} を置いて構造を最適化することで、 Zn^{2+} が各サイトにイオン交換された Zn^{2+} の状態を再現した。その後、各構造モデルの Zn^{2+} 近傍に水素を置き、構造を最適化することで、各サイトにイオン交換された Zn^{2+} の水素活性化能を検討した。その際、種々のサイトを検討したが、以下のモデルを用いた場合に、実験結果を最も良く再現できた。

- ① MFI中のM7サイトを用いる^{15,20)}。
- ② そのサイト中にSi原子二個をAl原子に置き換えた (スキーム3および図2)。
- ③ 二個のAl原子の配置を図に示すように配置した (M7S2モデルと呼称: スキーム3および図2参照)。
- ④ このサイト上に二価の亜鉛イオンを置き、構造

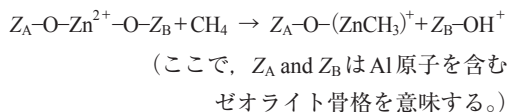
図3 DFT計算により求めたM7S2サイト上での H_2 解離過程 (赤外線吸収バンドも示す)

の最適化を行った (図2)。

このAl配置を有するモデル, M7S2, に対して, DFT 計算法によって, 活性化エネルギーを必要としない過程で水素の解離現象を説明できた (図3)。たとえば, 赤外線吸収スペクトルの $-\text{ZnH}$, $-\text{OH}$ の振動数は実験値と計算値とが良く一致する (図3中のデータ参照)。議論の詳細は文献と解説記事を参照して頂きたい¹⁵⁻¹⁸⁾。

3. ZnMFI , MgMFI 上でのメタンの活性化^{17,21)}

$\text{ZnMFI}-\text{CH}_4$ 系においては, $\text{ZnMFI}-\text{H}_2$ 系の場合とは少し挙動が異なり, 室温ではメタンの解離反応はほとんど起こらない。処理温度が少し高く (323 K 以上) になるとメタンが, 水素の場合と同様に, 不均一結合開裂され, 解離吸着種である $\text{Z}-\text{O}_L-[\text{ZnCH}_3]^+$ 種と $\text{Z}-\text{O}_L-\text{H}^+$ 種由来の $\nu_{(\text{C}-\text{H})}$ および $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ 振動が $2930, 2892 \text{ cm}^{-1}$ と 3615 cm^{-1} に観測される (図4: 特に, 再排気後のスペクトル)^{17,21)}。すなわち, $-\text{ZnCH}_3^+$ 種とBrønsted酸点 ($-\text{OH}$ 種) が形成されることがわかった。反応は水素の場合に極めて類似している。



次に, 水素分子の $\text{H}-\text{H}$ 結合とメタン分子の $\text{C}-\text{H}$ 結合の平均結合エンタルピーは類似した値 (それぞれ, $436, 412 \text{ kJ mol}^{-1}$) であることを考慮し, ZnMFI 中の水素およびメタン解離吸着サイトの関連性を実験的に検討した²¹⁾。まず, 873 K 処理後の

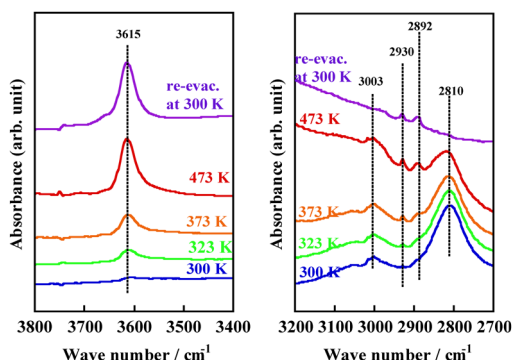


図4 ZnMFI上でのCH₄活性化過程におけるIRスペクトル

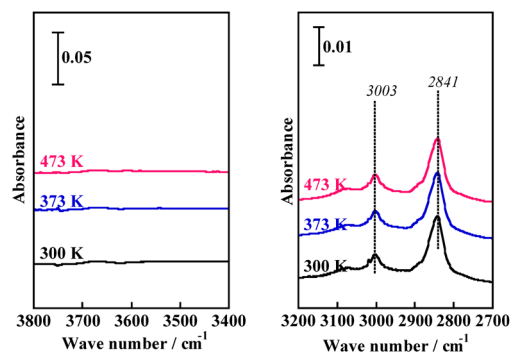


図6 MgMFI上でのCH₄活性化過程におけるIRスペクトル

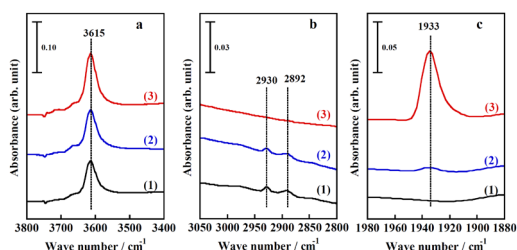


図5 ZnMFI上でのCH₄活性化吸着後(473 K), H₂導入過程におけるIRスペクトル:
(1) 300 K, (2) 373 K, (3) 473 K.

ZnMFIをメタンガス存在下473 Kで処理し、ZnMFI中の活性点上にメタン解離吸着種を固定化した。続いて、メタンガスを水素ガスに置換し、各温度で熱処理した。水素処理過程についてのIRスペクトル測定の結果を図5に示す。メタン処理していない試料(水素処理により、300 Kでさえ、 -ZnH 、 -OH 種が観測される)の場合とは異なり、メタン処理した試料を300 Kで水素ガスにさらした場合には、水素不均一結合開裂種由来のIRバンドは全く観測されない。すなわち、メタン処理後の試料では水素解離反応が生じないことは明らかである。「ZnMFI中の水素解離吸着サイトがメタン解離吸着種によってブロックされた」ことによると解釈するとこの現象をうまく説明できる。水素処理を行う温度が高くなると、水素解離吸着種由来のIRバンドが 1933 cm^{-1} に出現し、そのバンド強度は処理温度が高くなるにつれて増加した。一方、メタン解離吸着種由来のIRバンドの強度は処理温度の上昇に伴って減少した。これらの結果は、ZnMFI上で形成したメタン解離吸着種が水素処理過程で水素解離吸着種に置換された

ものと解釈できる。以上の結果から、ZnMFI中の同一のサイト上で水素およびメタンの解離反応が起ることを結論した。

一方、メタン吸着現象についても、MgMFI系と吸着・反応特性の比較を行うために、MgMFI-82試料を用い、メタン活性化が引き起こされるかどうかについて、同様の実験を行った(図6)。300 KでMgMFIをメタンに曝すと、 $3003, 2841\text{ cm}^{-1}$ に吸収バンドが出現する。これらの吸収バンドは吸着メタンの ν_3 および ν_1 伸縮振動モードに帰属できる。なお、気体のメタンの ν_3 および ν_1 伸縮振動モードは、それぞれ、 $3019, 2917\text{ cm}^{-1}$ に観測される。ただし、 T_d 対称を有するメタンの ν_1 伸縮振動モードは全対称伸縮振動であり、IR不活性である。このモードが、MgMFI-CH₄系のIRスペクトルにおいて、 2841 cm^{-1} に出現している事実は、 Mg^{2+} の強い電場によるメタンとの相互作用の存在を示している^{22,23)}。ゼオライト細孔内で Mg^{2+} -CH₄間に比較的強い相互作用が存在し、そのことに起因してメタン分子の対称が A_1 対称から低下したことによると考えることができる。しかし、MgMFI系では上述の二種類のバンド以外のバンド、たとえば、Brønsted酸点種に帰属できるバンド等は全く観測できない。また、ZnMFI系において出現した、 (Zn-CH_3) 種に帰属可能な 2930 や 2892 cm^{-1} のバンドも出現しない。すなわち、 Mg-CH_3 やBrønsted酸点様のメタン解離吸着種によるバンドは生じていないことは明らかである。結果としてMgMFI-CH₄系では静電場の効果が相互作用の主なdriving forceであり、ZnMFI-CH₄系では静電場の効果に加えて、化学結合が生じていること

が結論できる。このように、両系で相互作用に大きな違いがあることが明らかになった。

続いて、ZnMFI中の水素解離吸着サイトはメタン解離吸着サイトとしても機能するという実験事実(図5参照)を基に、M7S2モデルを用いてメタンの解離吸着現象を、計算法を適用して、再現することを試みた¹⁷⁾。その結果、水素分子と同様、メタン分子もM7S2サイトの Zn^{2+} 上で解離吸着され、 $\text{Z-O}_\text{L}-[\text{ZnCH}_3]^+$ 種および $\text{Z-O}_\text{L}-\text{H}^+$ が形成されることが明らかになった。メタン解離過程での系のエネルギーおよび構造の変化を図7に示す。反応を経て形成した $\text{Z-O}_\text{L}-[\text{ZnCH}_3]^+$ 種の $\nu_{\text{C-H}}$ 伸縮振動数は $3001, 2933 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{Z-O}_\text{L}-\text{H}^+$ の $\nu_{\text{O-H}}$ 伸縮振動数は 3655 cm^{-1} と求まり、実験値($\nu_{\text{C-H}} = 2930, 2892 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{O-H}} = 3615 \text{ cm}^{-1}$)と良い一致を示した(図7)。また、水素解離機構とは異なり、メタン解離機構には遷移状態が存在することがわかった(図7)。このエネルギー走査の結果は、メタン解離過程で外的エネルギーを要するという実験結果に矛盾しない。一連の計算結果から、M7S2モデルのように、 Al^{3+} が配置したサイト上にイオン交換された Zn^{2+} 上で水素およびメタン分子が解離吸着されることが示唆され、 Zn^{2+} の水素・メタン活性について Al^{3+} と Zn^{2+} との位置関係が重要であることが明らかになった。また、これの結果から、初めて、MFI型ゼオライト中のAl配置に関する情報が得られたことになる。

以上、一連の水素・メタン分子の不均一結合開裂現象は、MFI中にイオン交換された Zn^{2+} 上で起ると考えることによってうまく説明できる。ZnMFIは

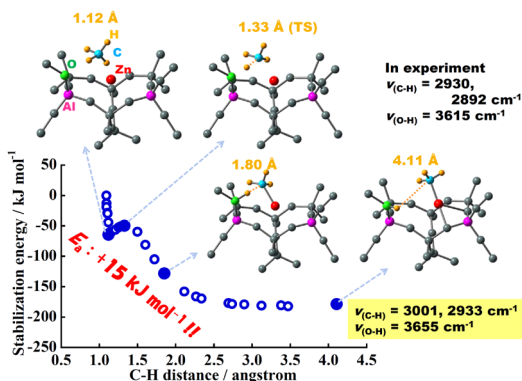


図7 DFT 計算法により求めた、Zn-M7S2サイト上での CH_4 の解離過程(IRスペクトルの吸収バンドの波数も与えてある。)

323 K以上でメタンの活性化を促進し、この反応も水素活性化と同一サイト(M7S2サイト)を用いて、現象の説明が可能であることがわかった。

4. 交換イオンの特異性

Zn^{2+} イオンによるメタンの活性化に対する特性を Mg^{2+} イオンによる活性化との違いを考慮しながら、 Zn^{2+} 系の特異性(活性化の本質)を解明しようとした。その際、以下の二点に注目した。

- ① Zn^{2+} イオンが電子のドナーとして機能するの、電子のアクセプターとして機能するの、という点に注目した(図8に両モデルを示す)。メタンの分子軌道のHOMOの準位には電子は完全に占められており、メタンの活性化のためには、図9に示すように、LUMOの軌道に金属の軌道から電子を移動するか、HOMOの軌道から金属の軌道に電子を供与するかのどちらかの機構を経て、活性化が進行すると考えられる。
- ② メタンとCOとの分子軌道図(図9)に着目すると、HOMOとLUMOのエネルギー準位の関係が良く類似していることがわかる。

そこで、COをプローブ分子として利用し、金属イオンの電子状態および金属イオンとCO分子との相互作用の特徴を、吸着CO種のIR測定(室温)により、実験的に検討した。

まず、ZnMFI-95およびMgMFI-82試料を873 Kで真空排気し、その後、室温でのCO吸着(低圧領域：強い吸着のみを観測)を行い、その過程のIR測定を行った。その結果を図10に示す。MgMFI系では

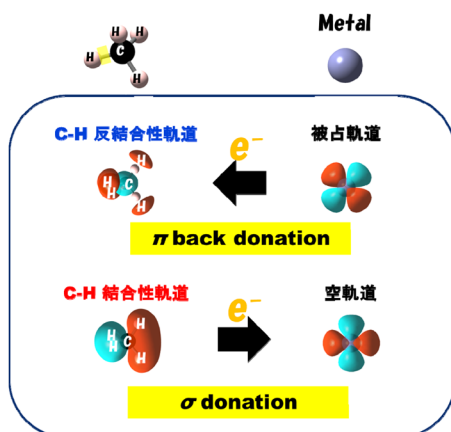


図8 金属イオンと CH_4 の典型的な相互作用メカニズム

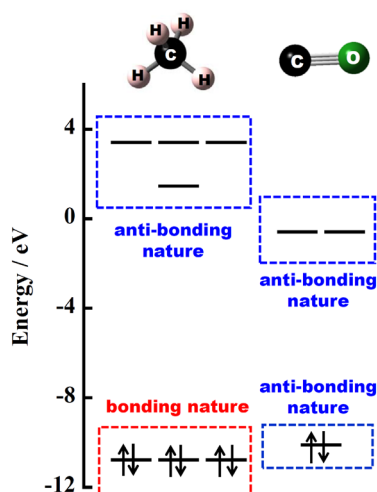
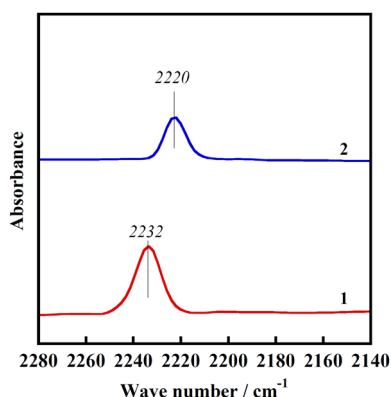
図9 CH₄およびCO分子のエネルギー準位図

図10 吸着CO種のIRスペクトル：(1) ZnMFI-95, (2) MgMFI-82.

Mg²⁺種と相互作用した吸着CO種の伸縮振動バンドが2220 cm⁻¹に観測される。フリーの気体のCO種のパンド (2143 cm⁻¹) から77 cm⁻¹高波数側にシフトしている。この事実は、静電的な相互作用に起因していると解釈できる。実際、Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺でイオン交換したMFI型ゼオライトで同様の測定を行うと、図11に示すように電場の強度に対して直線関係が得られ、その解釈が妥当であることを示している。また、前述したMgMFIへのメタン吸着におけるIRデータの解釈(メタンとの相互作用は静電的相互作用によるという結論)と一致する。一方、Mg²⁺と同じ二価の重鉛イオンで交換したZnMFI系では吸着CO種のパンドは2232 cm⁻¹に観測される。Mg系と比較して13 cm⁻¹の高波数側へのシフトは、静

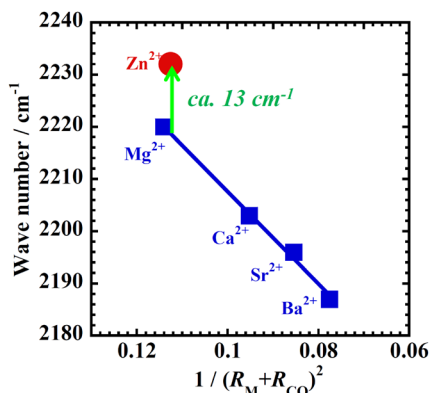
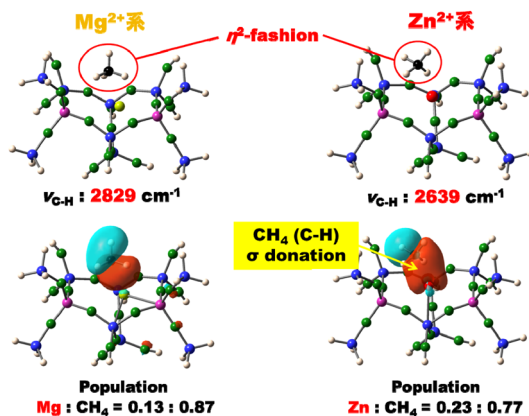


図11 種々の金属イオン交換MFI型ゼオライト上でのCO吸着過程で出現するIRバンド位置と電場強度との関係

図12 MgMFIおよびZnMFIとCH₄との相互作用の電子状態図の比較

電的相互作用に加えて、COの反結合性の軌道 (5σ) からZn 4s軌道への電子供与の寄与を示している (Mg²⁺ = 71 (4) pm, Zn²⁺ = 75 (4) pm : 括弧内の値は配位数を表す)²⁴⁾。これらの事実から、MFI中のZn²⁺は、MFI中のMg²⁺とは異なり、電子受容体として働き、その結果、メタンのC-H間の不均一結合開裂が引き起こされていると結論できる。この考えを計算によって調べた。その際、M7S2モデルを用いた。その結果、図12に示すように、現象をうまく説明できる。結合エネルギー、赤外線吸収バンドの位置、電子の移動の量およびM-C-Oの結合距離などすべてのデータは、この考え方で合理的に説明できることがわかった。以上のように、MFI中のM7S2サイト上のZn²⁺は電子受容性の高い電子状態をとり、

それがCOの吸着あるいはメタンの活性化に重要な役割をしていると考えることができる。

以上の基礎に立脚して、このサイト上でメタンの活性化の機構をZnMFI系とMgMFI系で比較しながら、反応性の違いを示す要因を調べた。上述したように前者では後者より、より高い電子受容性という特性が期待される。まず、それぞれの系でメタンが吸着した状態を図12に示す。二つの系で吸着状態に大きな違いが生ずる。Mg系ではメタン分子の T_d 対称からのずれは小さいがZn系では大きなずれが見られる。MgMFI系では、吸着メタン種のHOMO軌道はフリーのメタンのHOMOの軌道($1t_2$)の分子軌道図と殆ど同じであり、また、Mgイオンとの軌道の重なりはほとんど見られない。一方、Zn系ではメタン分子は大きく歪み、同時にZnイオンの軌道との重なりがはっきりと見られる。C-H伸縮振動の波数も、大きく低波数へシフトしている。以上のデータから、 $\text{CH}_4\text{-}\sigma$ (C-H) から亜鉛イオンへの電子の移動が大きいことが明らかである。このようなZnイオンとMgイオンの電子受容能の大きな相違は、LUMO軌道であるZn 4s軌道とMg 3s軌道のエネルギーレベルの差異に起因する。計算ではZn 4s, Mg 3sの準位はそれぞれ、 -5.82 , -4.29 eVと見積もられる。これらのデータから、上述のメタンおよびCOのエネルギーを考慮すると、 Zn^{2+} が Mg^{2+} より電子受容性が高いということは明らかである。二つの系で CH_4 の活性化(不均一結合開裂)過程におけるポテンシャルエネルギー変化を図13にまとめた

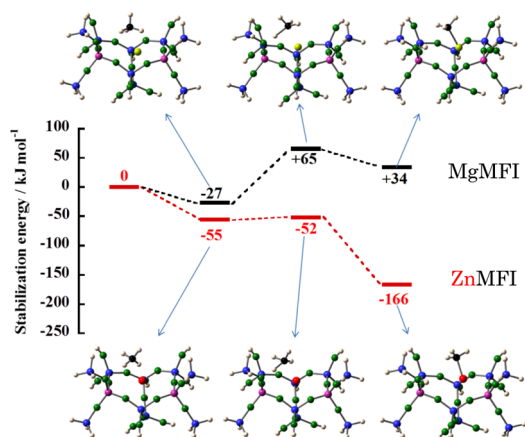


図13 MgMFIとZnMFI上の CH_4 活性化過程の安定化エネルギーと各反応状態

[初期過程(吸着過程)における、電荷移動について解析を行った結果を図12中に与えてある]。この結果は、 Zn^{2+} の場合、 -166 kJ/mol (発熱過程)、 Mg^{2+} の場合、 $+34$ kJ/mol (吸熱過程)となった。また、反応過程における活性化のエネルギーは Mg^{2+} の場合、 $+92$ kJ/molと高い障壁であるが、 Zn^{2+} の場合には 3 kJ/molという小さい障壁となっている。これらの結果は実験事実をうまく説明できることが明らかであり、本系において特異なAl配置をもったサイト上にイオン交換された Zn^{2+} について高い電子受容性が賦与され、その結果、水素やメタンの活性化が促進されることが明らかになった。

5. おわりに

以上述べたように、ゼオライト中のM7サイトにおける特異なAl配置(M7S2モデルで表される)は交換イオンに特異な電子状態を賦与し、通常でない電子状態を有する交換金属イオンを生み出していると考えている—新電子状態の創生である。ここで述べた内容は、ゼオライト中のAl配列²⁵⁻²⁷⁾と反応性との関連の重要性を議論した初めての研究内容であると認識している。我々は、このような通常の性質とは異なる特性を賦与されたイオンについて“Ultra-ion”と提案している。「はじめに」のところで述べた、ゼオライト中の Cu^+ もそのようなイオンの例であると理解している。今後、ここで提案しているモデルについてさらに実験的な確証を得ること、また、提案しているような視点から細孔物質をデザインできればと思うとともに、そういう特性の創生をめざした研究の発展を期待している。ゼオライトには、まだまだ新しい興味深い現象が潜んでいる。

謝 辞

本研究は京都工芸繊維大学の小林久芳教授、湯村尚史准教授との共同研究である。特に、本系への計算法の適用を行う上で、御指導いただくとともに、議論を行っていただいた。また、研究の一部は科学研究費の援助および学術振興会のDC1(織田晃および鳥越裕恵)の援助を得ることによって行うことができた。さらに、これまで多くの研究者や院生諸君の協力を得て本研究を行うことができた。特に、研究室の大久保貴広准教授と板谷篤司特任助教(現新潟大学工学部)には、実験から研究の議論をとおり

て多大のご貢献を頂いた。以上、ここに紙面をお借りして感謝の意を表したい。

文 献

- 1) K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 1864–1871 (2014).
 - 2) S. Shan, V. Petkov, L. Yang, J. Luo, P. Joseph, D. Mayzel, B. Prasai, L. Wang, M. Engelhard, and C.-J. Xhong, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7140–7151 (2014).
 - 3) E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., A. C. Reber, and S. N. Khanna, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16797–16802 (2011).
 - 4) A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1062–1069 (2011).
 - 5) M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S.-i. Mikuriya, and S. Kagawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1272–1273.
 - 6) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6497–6503 (1997).
 - 7) A. Itadani, M. Tanamka, T. Mori, M. Nagao, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12011–12023 (2007).
 - 8) Y. Kuroda, S.-i. Konno, K. Morimoto, and Y. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 18–20.
 - 9) R. Kumashiro, Y. Kuroda, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, **103**, 89–96 (1999).
 - 10) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, **103**, 2155–2164 (1997).
 - 11) A. Itadani, M. Tanaka, T. Mori, H. Torigoe, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2385–2390 (2010).
 - 12) T. Yumura, H. Yamashita, H. Torigoe, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2392–2400 (2010).
 - 13) H. Torigoe, T. Mori, K. Fujie, T. Ohkubo, A. Itadani, K. Gotoh, H. Ishida, H. Yamashita, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2642–2650 (2010).
 - 14) Y. Ono, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **34**, 179–226 (1992).
 - 15) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuorda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 7719–7723 (2012).
 - 16) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuorda, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18481–18489 (2013).
 - 17) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15234–15241 (2014).
 - 18) 織田晃, 鳥越裕恵, 黒田泰重, 触媒, **55**, 352–357 (2013).
 - 19) T. Yumura, M. Takeuchi, H. Torigoe, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *Inorg. Chem.*, **48**, 508–517 (2009).
 - 20) D. Nachtigallova, P. Nachtigall, M. Sierka, and J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2019–2026 (1999).
 - 21) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuorda, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19525–19534 (2013).
 - 22) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Langmuir*, **4**, 433–438 (1988).
 - 23) T. Yamazaki, K. Hasegawa, K. Honma, and S. Ozawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2686–2691 (2001).
 - 24) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751–761 (1976).
 - 25) J. A. van Bokhoven, T.-L. Lee, M. Drakopoulos, C. Lamberti, S. Thiess, and J. Zegenhagen, *Nature Mater.*, **7**, 551–555 (2008).
 - 26) A. Janda, and A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 19193–19207 (2013).
 - 27) A. Vjunov, J. L. Fulton, T. Huthwelker, S. Pin, D. Mei, G. K. Schenter, N. Govind, D. M. Camaioni, J. Z. Hu, and J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8296–8306 (2014).
-

MFI-type Zeolite Functioning as the Specific Field for the Zinc Ion Working as the Activation Site for H₂, as well as CH₄, at Around 300 K

Akira Oda, Hiroe Torigoe, and Yasushige Kuroda

Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

We examined the H₂- or CH₄-activation behavior taking place at around 300 K on ZnMFI by comparison with the behavior observed in the system including MgMFI, on the basis of the experimental and calculation methods. All experimental data obtained were completely explained with the aid of DFT calculation adopting the M7S2 model which has a specific Al configuration (S2 in our definition) in the M7 site truncated from the MFI structure; the superior electron accepting nature is dominant in the heterolytic dissociation process of H₂ or CH₄ on ZnMFI in comparison with that of Mg²⁺ exchanged on the same site. As a result, we have concluded that the electron transfer (donation) nature from the σ (C-H) orbital of CH₄ toward the 4s orbital of Zn²⁺ plays an important role in the heterolytic CH₄ activation process. None of the prior studies on the metal-ion exchanged zeolite samples have indicated the presence of a strong correlation with the Al arrangement in the zeolite lattice, although researchers in these fields are aware of the importance of such factor. The present studies will have provided some insights about creating new electronic states ever unknown by utilizing the zeolite matrix with appropriate Al arrangement as the support. We expect that the present work will pave the new way for developing the concept regarding to the synthesis of new materials thus far unknown, as well as the design of new type of catalysts.

Key words: Zinc-ion-exchanged MFI-type zeolite, Activation of H₂ and CH₄ on ZnMFI at around 300 K, CO as a probe molecule, Efficient electron accepting nature of Zn ion in MFI, Specific Al configuration in the M7 site

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 レポート 》

2014年ゼオライトフォーラム参加報告

九州工業大学 上村 直

平成26年6月20日(金)に福岡県北九州市の九州工業大学百周年中村記念館多目的ホールにて2014年ゼオライトフォーラムが開催されました。本フォーラムはゼオライト学会と九州工業大学先端エコフッティング技術研究センターが主催・共催となり、九州地区では初めての開催となります。今年度は「ミクロ構造やミクロ空間の制御による光触媒開発の最前線」をテーマに、触媒化学分野でご活躍されている横野照尚先生(九州工業大学)、酒井健先生(九州大学)、伊田進太郎先生(九州大学)、井出裕介先生(物質・材料研究機構)の計4名の先生方の講演が行われました。フォーラム当日は総勢50名近くの参加者が集まり、講演会中は参加者間で積極的な意見交換がなされるなど賑わいを見せていました。また、九州工業大学の学生達も多く参加しており、先生方の講演を熱心に拝聴していました。

最初の講演は、横野照尚先生の「環境浄化とCO₂資源化を指向した高感度光触媒の開発」でした。横野先生はこれまでに、酸化チタンの露出結晶面を制御し、光酸化・還元サイトをナノオーダーで選択的に分離・活性化させることに成功しています。本フォーラムでは、この露出結晶面制御酸化チタンが、CO₂還元光触媒として働くことを研究結果を交えて報告され、光触媒の材料合成からCO₂還元システムまで幅広い内容で講演が行われました。筆者も現在CO₂還元光触媒に関する研究を行っているために、横野先生の講演は特に興味深く拝聴しました。

酒井先生は、「金属錯体を光触媒とする人工光合成系の開発」について講演が行われました。人工光合成を実現するためには、水分解により酸素や水素を発生させる触媒の開発が必要不可欠になります。これまでに酒井先生は、ルテニウム単核錯体が優れた酸素発生触媒であることを見出し、さらには白金錯体を用いた単分子光水素発生デバイスの開発に成功されています。本フォーラムでは、錯体触媒の開発動向から水分解反応機構まで様々な内容で講演

が行われました。酒井先生は密度汎関数法を用いた理論計算にも取り組んでおられるなど、多彩な分野に精通しており、筆者は大いに刺激を受けました。

伊田先生は、「二次元ナノ結晶の作製と光機能」という題目で講演されました。伊田先生はこれまでに、高表面積で高い結晶性を有する無機ナノシートに関する研究を進められており、近年n型とp型特性を示す半導体ナノシート単層膜合成に成功されています。本フォーラムでは、pn接合ナノシートの光触媒活性やデバイス応用などについて講演が行われました。ナノシートを積み木細工のように集積したり、異種材料をナノレベルで複合化させる伊田先生の研究は視覚的にも大変印象深く、ナノシートを利用した豊富な材料設計が魅力に感じました。

最後に、井出先生が「チタニアを巧く利用した光触媒反応」という題目で、層状構造への表面修飾やインターカレーション、さらには層間内反応を利用したチタニア光触媒に関して講演されました。井出先生の講演はオリジナリティに溢れており、光触媒の新しい応用の可能性を感じました。筆者自身、光触媒のさらなる発展のためには、新規アイディアの導入や異分野融合が必要であると考えており、井出先生の講演には大いに共感を覚えました。

講演後の懇親会は、九州工業大学百周年中村記念館多目的ホールにて行われ、先生方や参加者間で親睦がより一層深まるなど盛況のうちに会を終えることができました。



お知らせ

第30回ゼオライト研究発表会

「第30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：2014年11月26日（水）～11月27日（木）

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：

細野秀雄先生（東京工業大学応用セラミックス研究所）

「エレクトライドの物質科学と応用」

角田 隆先生（旭化成ケミカルズ株式会社）

「旭化成におけるゼオライト触媒プロセス開発」

発表での使用機器：液晶プロジェクターのみとします。パソコンはできるだけ各自でご用意下さい。発表者は講演開始前や休憩時間に必ず試写を行って下さい。データ損傷等により発表不可能となった場合にも、主催者側では一切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24日（金）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite2@cc.tuat.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26日（水）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：前田和之（東京農工大学大学院工学研究院）

Tel/FAX: 042-388-7040, E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

プログラム 第一日目 11月26日 (水)			
午前の部			
A会場		B会場	C会場
(9:30～)		(9:30～)	(9:30～)
A1	メソポーラス有機シリカナノ粒子の合成と光捕集アンテナ機能 (豊田中研 ^A ・東工大 ^B) ○後藤康友 ^A ・上田裕太郎 ^B ・前川佳史 ^A ・竹田浩之 ^B ・石谷 治 ^B ・稲垣伸二 ^A	B1	メカノケミカル処理および硝酸処理したZSM-5ゼオライトの固体酸触媒特性 (横国大院工) ○林 俊祐・稲垣怜史・窪田好浩
A2	Organosilica nanotubes with a chelating ligand in the walls (豊田中研) ○Xiao Liu, Yoshifumi Maegawa, Yasutomo Goto, Shinji Inagaki	B2	(Al,Fe)-MFI型ゼオライトナノ結晶の合成とMTO反応への応用 (北大院工) ○米田敬太郎・谷口太一・中坂佑太・多湖輝興・増田隆夫
A3総	シリカナノ粒子集積体のナノ空間を利用した金のナノ構造・形態制御 (早大高等研 ^A ・阪大理 ^B ・早大理工 ^C ・早大材研 ^D) ○黒田義之 ^A ・阪本康弘 ^B ・黒田一幸 ^{C,D}	B3総	Zn ²⁺ の水素・メタン活性化能を引き出すMFI場 (岡山大院) ○織田 晃, 大久保貴広, 黒田泰重
休憩 (10分)			
(10:50～)		(10:50～)	(10:50～)
A4	高結晶性Fe骨格置換βゼオライトの合成とその機能 (東ソー) ○榎本祐介・有賀 耕・小川 宏	B4	FAU型ゼオライトナノ粒子とその前駆体の塩基触媒性能の評価 (横国大院工) ○岡村 湧・稲垣怜史・窪田好浩
A5	SSZ-39ゼオライトの高シリカ組成での直接合成 (横国大院工) ○中澤直人・稲垣怜史・窪田好浩	B5	ゼオライト/カルシウム化合物を用いたCH ₄ 分解・反応剤の開発 (関西大環都工 ^A ・東ソー ^B) ○翁 凱偉 ^A ・荒木貞夫 ^A ・平野 茂 ^B ・山本秀樹 ^A
A6	ベンゼン環をコアとするアニオン性構造規定剤を用いたミクロ多孔性シリカの合成 (東大院工) ○村岡恒輝・Watcharop Chaikititsilp・大久保達也	B6総	遷移金属錯体内包ゼオライト触媒を用いた有機基質に対する選択的酸化反応 (愛媛大院理工) ○山口修平・八尋秀典
			C4 OSDAを用いずに合成したベータ型ゼオライトのCO ₂ 吸着特性 (産総研) ○上村佳夫・鈴木邦夫・下村真理江・遠藤 明
			C5 極低圧からの水蒸気吸着等温線の測定によるゼオライトの親・疎水性の評価 (産総研 ^A ・日本ベル ^B) ○遠藤 明 ^A ・下村真理江 ^A ・上村佳夫 ^A ・大川 真 ^B ・吉田将之 ^B
			C6総 一次元鎖状モナーフからなる柔軟性銅配位高分子結晶の吸着特性 (東農工大院工) ○近藤 篤, 小谷亮介, 鈴木貴幸, 前田和之

第一日目 11月26日 (水) 午後の部			
A会場		B会場	C会場
(13:10～)	(13:00～)	(13:10～)	(13:10～)
A7	FAUゼオライト転換によるCHAゼオライトナノ結晶の合成 (広大工 ^A ・広大院工 ^B) ○高田知佳 ^A ・山中直樹 ^B ・園田拓志 ^B ・津野地直 ^B ・定金正洋 ^B ・佐野庸治 ^B	B7総 新規自動車排ガス浄化触媒システムの提案とゼオライトの役割に関する一考察 (東大生研 ^A ・京大触媒電池 ^B ・東大院工 ^C) ○小倉 賢 ^{A,B} ・板橋慶治 ^C ・大久保達也 ^C	C7 単結晶XRDによるC ₃ -C ₈ 炭化水素のシリカライト-Iへの吸着過程 (防衛大応化) ○藤山伸次郎・神谷奈津美・西 宏二・横森慶信
A8	Ultrafast continuous-flow synthesis of AlPO ₄ -5 (東大院工 ^A ・三菱化学科学技術研究セ ^B) ○劉 振東 ^A ・脇原 徹 ^A ・武脇隆彦 ^B ・大鳥一典 ^B ・西岡大輔 ^B ・大久保達也 ^A	B8 Conversion of ethanol into 1,3-butadiene over metallosilicate beta zeolite catalysts (東工大資源研) ○Yong Wang・横井俊之	C8 ゼオライトに吸着したアンモニア種の変角振動 (鳥取大院工 ^A ・日本ベル ^B) ○片田直伸 ^A ・菅沼学史 ^A ・金井和輝 ^A ・村上雄太 ^A ・鳥飼達哉 ^B
A9	*BEA型ジンコシリケートゼオライトの高収率合成 (東大院工)伊與木健太・○Watcharap Chaikittisilp・板橋慶治・脇原 徹・大久保達也	B9 ZrO ₂ 系ナノ触媒の合成とCO ₂ からの炭酸ジメチル合成反応 (広大院工) ○盛田祐輔・片桐清文・犬丸 啓	C9 アンモニアイオン交換と焼成によるFAU型ゼオライト変性物の細孔制御 (水澤化学工業) ○小野裕史・皆川 円
休憩 (10分)			
(14:20～)	(14:20～)	(14:20～)	(14:20～)
A10	FAUゼオライト転換によるTi-CHAの合成 (広大工 ^A ・広大院工 ^B) ○國武祐輔 ^A ・園田拓志 ^B ・山中直樹 ^B ・津野地直 ^B ・定金正洋 ^B ・佐野庸治 ^B	B10 鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いた環状炭化水素類の選択的水酸化反応 (愛媛大院理工) ○瀧口慶子・山口修平・八尋秀典	C10 ゼオライト転換法を応用して合成したマイクロポーラスタチネートナノファイバーの応用 (物材機構) ○井出裕介
A11	種々のホスホニウムカチオン存在下でのFAUゼオライト転換 (広大工 ^A ・広大院工 ^B) ○山崎義貴 ^A ・圓尾俊博 ^A ・園田拓志 ^B ・津野地直 ^B ・定金正洋 ^B ・佐野庸治 ^B	B11 層状タタン酸塩の組成制御と光触媒活性 (早大創造工研 ^A ・早大教育 ^B ・物材機構 ^C) ○齊藤寛治 ^A ・井出裕介 ^C ・小川 誠 ^{A,B}	C11 高い水分離性能を有するMOR分離膜の構造解析 (IFCCナノ研 ^A ・早大理工 ^B) ○佐々木優吉 ^A ・吉田 要 ^A ・関川みゆき ^A ・今西勇平 ^B ・松方正彦 ^B
A12	テトラエチルホスホニウムカチオンを用いたゼオライト転換による高シリカAEI型ゼオライトの合成とその耐熱性 (広大院工 ^A ・広大工 ^B ・東ソー ^C) ○園田拓志 ^A ・津野地直 ^A ・圓尾俊博 ^B ・高光泰之 ^C ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	B12総 種々の合成法で得られるMSE型ゼオライトの酸触媒特性 (横大院工 ^A ・東大院工 ^B) ○西田祐二 ^A ・坪井靖之 ^A ・Tuan Syahyiah ^A ・高野美育 ^A ・板橋慶治 ^B ・稲垣怜史 ^A ・大久保達也 ^B ・窪田好浩 ^A	C12総 Li型ゼオライトの合成とコンクリートアルカリシリカ反応抑制材への応用 (栃木産技セ ^A ・鉄道総研 ^B ・ジェアール総研エンジニアリング ^C ・龍谷大 ^D) ○松本泰治 ^A ・上原元樹 ^B ・水野 清 ^C ・後藤義昭 ^D
休憩			

第一日目 11月26日(水) 午後の部	
(15:40～)	総会 (A会場)
休憩 (5分)	
(16:20～)	特別講演1 (A会場) 「エレクトロイドの物質科学と応用」(東工大応セラ研) 細野秀雄
休憩 (5分)	
(17:25～)	特別講演2 (A会場) 「旭化成におけるゼオライト触媒プロセス開発」(旭化成ケミカルズ) 角田 隆
(18:30～)	懇親会

第二日目 11月27日 (木)			
午前の部			
A会場		B会場	C会場
(9:20～)	(9:20～)	(9:20～)	(9:20～)
A13	水溶液中における非イオン性界面活性剤を用いたZIF-8の合成と粒子径制御 (北大理工 ^A ・Delft Univ. Technol. ^B) ○長谷川実穂 ^A ・Yaqi Zhang ^A ・中坂佑太 ^A ・Canan Gucuyener ^B ・多湖輝興 ^A ・Jorge Gascon ^B ・Freek Kapteijn ^B ・増田隆夫 ^A	B13 [Ti]-MCM-68の酸化活性に対するTiCl ₄ 処理条件の影響 (横国大院工) ○田中秀俊・坪井靖之・間宮康太・大野祐那・稲垣怜史・窪田好浩	C13 ZSM-5膜を用いた加圧条件下におけるMeOH透過分離特性の検討 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B ・JST-CREST ^C) 松方正彦 ^{A,B,C} ・○吉田大輝 ^A ・瀬下雅博 ^A
A14	水蒸気処理による多孔質シリカ上でのゼオライト合成 (山形大院理工) ○波紫 豊・佐久間俊樹・樋口健志	B14 コアシェル構造を有するチタノシリケート触媒を用いたチオアニソールのワンポット酸化反応 (阪大院工) ○中塚和希・森 浩亮・桑原泰隆・山下弘巳	C14 Silicalite-1膜を用いた加圧条件下でのキシレン異性体分離における希釈ガス添加効果の検討 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B ・JST-CREST ^C) 酒井 求 ^A ・○金子拓矢 ^A ・松方正彦 ^{A,B,C}
A15	CHA型ゼオライトの結晶成長に対する種結晶添加の影響 (横国大院工) ○福岡拓也・朴 成植・稲垣怜史・窪田好浩	B15 多孔質カーボンを鋳型に用いたチタノシリケートコロイド結晶の合成 (東工大資源研) ○馬淵勇介・横井俊之・野村淳子	C15 シリカ基材上のMFI膜による炭化水素分離 (芝浦工大 ^A ・住友電気工業 ^B) ○杉山雄飛 ^A ・大浦琴音 ^A ・池田 歩 ^A ・小野竜平 ^A ・松山絵美 ^A ・俵山博匡 ^B ・桑原一也 ^B ・野村幹弘 ^A
A16	FAU型ゼオライト相転移によるSDAフリーゼオライト合成 (日揮触媒化成) ○山口陽子・鶴田俊二・中島 昭	B16 フェノールの水酸化における選択性制御の試み (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B) 松方正彦 ^{A,B} ・石井真理子 ^A ・○岩淵良祐 ^A ・西浦健吾 ^A	C16 親水性ゼオライト膜の透過機構検討 (芝浦工大 ^A ・日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 ^B ・JFCC ^C) ○北嶋元樹 ^A ・卯月一平 ^A ・杉本雅樹 ^B ・吉川正人 ^B ・佐々木優吉 ^C ・池田 歩 ^A ・小野竜平 ^A ・松山絵美 ^A ・野村幹弘 ^A
休憩 (10分)			

第二日目 11月27日(木) 午前の部			
A会場		B会場	C会場
(10:50～)	(10:50～)	(10:50～)	(10:50～)
A17 球状鈴型メソ多孔性シリカの合成とミクロ反応容器としての利用 (東工大院理工) ○岡本昌樹・塚田洋行	B17 ポルサイトによる放射性セシウムの最終貯蔵とその溶出挙動 (防衛大応化 ^A ・防衛大機能材料 ^B) ○胡楓一 ^A ・有賀 ^B ・神谷奈津美 ^A ・西 ^A ・宏二 ^A ・横森慶信 ^A	C17 カチオン交換FAU型ゼオライト膜を用いたCO ₂ /CH ₄ 分離 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B ・JST-CREST ^C) 酒井 ^A ・求 ^A ・大嶋義和 ^A ・松方正彦 ^{A,B,C}	
A18 界面活性剤を鋳型とした多孔性ペロブスカイト薄膜の合成—細孔を活用したチタン酸バリウムの強誘電性/圧電性向上— (物材機構) ○鈴木孝宗・長田 ^A ・実 ^A ・山内悠輔	B18 規則的なマクロ細孔空間を有する金属ナノ粒子担持メソ多孔性シリカの調製と触媒反応特性の評価 (阪大院工 ^A ・阪府大工 ^B) ○安藤孝浩 ^A ・亀川 ^A ・孝 ^B ・山下弘巳 ^A	C18 カチオン交換FAU型ゼオライト膜のプロパティ・プロピレン吸着特性 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B ・JST-CREST ^C) 酒井 ^A ・求 ^A ・佐々木康人 ^A ・飯島優貴 ^A ・松方正彦 ^{A,B,C}	
A19 高分子ミセルを用いたメソ多孔体の新しい合成法の提案 (物材機構 ^A ・早大理工 ^B) Yunqi Li ^{A,B} ・Bishnu Prasad Bastakoti ^B ・山内悠輔 ^{A,B}	B19 ルテニウムトリスビピリジン錯体を吸着したフェニルスルホン酸基固定メゾポラスシリカの光触媒反応 (早大教育 ^A ・早大院創理工 ^B ・物材機構 ^C) ○早大教育 ^A ・早大院創理工 ^B ・物材機構 ^C ○宗宮 ^{A,B} ・穰 ^{A,B} ・井出裕介 ^C ・小川 ^A ・誠 ^{A,B}	C19 *BEA型ゼオライト膜の透過分離特性の検討 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B ・JST-CREST ^C) ○酒井 ^A ・求 ^A ・大嶋義和 ^A ・佐々木康人 ^A ・松方正彦 ^{A,B,C}	
A20 総 超分子鋳型法と酸化物骨格の収縮を組み合わせたナノ構造デザイン (産総研) ○木村辰雄	B20 総 メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温除去 (北大触せ ^A ・北大院総合化学 ^B ・北大理 ^C) ○原 ^A ・賢二 ^A ・江川 ^B ・寛 ^B ・横谷卓郎 ^C ・福岡淳 ^A	C20 総 マイクロメーターサイズの細孔をもつゼオライトバルク体のガス分離 (岡山大院環境生命科学) ○亀島欣一・猪木榮作・佐々木彩香・西本俊介・三宅通博	

第二日目 11月27日 (木) 午後の部			
A会場		B会場	C会場
(13:20～)	(13:20～)	(13:20～)	(13:20～)
A21 ゼオライト質ポリマーにおける微細構造の発 現機構とその制御 (早大創造理工) ○黒田隆央・山崎淳司	B21 アルカリ処理に対するゼオライトベータの構 造安定性の検討 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B) 松方正 彦 ^{A,B} ・○中島吉規 ^A ・濱田拓実 ^A	C21 アルカリ溶融反応を利用したパーライト碎石 微粒分からのフォージャサイト型ゼオライト の合成 (千葉大院工 ^A ・太平洋セメント ^B) ○和嶋隆 昌 ^A ・今井敏夫 ^B ・佐野 奨 ^B ・神谷 隆 ^B ・ 高野博幸 ^B	
A22 有機鋳型法を用いた高表面積マイクロポーラス カーボンの合成 (阪大院基工 ^A ・JST さきがけ ^B) ○三留敬人 ^A ・ 内田幸明 ^{A,B} ・西山憲和 ^A	B22 MCM-68ゼオライトの脱Al処理による酸性 質の変化とdimethyl ether-to-olefin (DTO) 反 応に対する触媒性能の向上 (横国大院工) ○朴 成植・福岡拓也・西田 祐二・稲垣怜史・窪田好浩	C22 メタンハイドレート形成にともなうゼオライ トの生成について (堆積岩中の新しいゼオラ イト生成メカニズム) (東大院理) ○萩原成壽	
A23 デオキシコロール酸ナトリウムを用いたミクロ ポーラス材料の合成 (阪大院基工 ^A ・JST さきがけ ^B) ○杉浦佑亮 ^A ・ 内田幸明 ^{A,B} ・西山憲和 ^A	B23 CON型アルミノシリケートの合成条件の検討 (東工大資源) ○吉岡真人・辰巳 敬・横井 俊之	C23 SAPO-5における酸点の量とその結晶内分布 (産総研) ○小平哲也・池田卓史	
A24 新規層状ケイ酸塩の合成 (岐阜大院工 ^A ・岐阜大工 ^B ・産総研 ^C ・岐阜 大生命セ ^D) ○高橋翔太 ^A ・酒向祐斗 ^B ・池田 卓史 ^C ・宮本 学 ^B ・上宮成之 ^B ・近江靖則 ^D	B24 RHO型ゼオライトにおける酸量評価と水蒸 気処理の影響 (東工大理理工 ^A ・三菱化学科学技術研究セ ^B) ○衣崎慶一 ^A ・岡本昌樹 ^A ・武脇隆彦 ^B	C24 単結晶X線構造解析による2,2'-ビピリジン導 入Co-Xゼオライトの評価 (防衛大応化) ○後藤秀和・西 宏二・横森 慶信・神谷奈津美	
休憩 (10分)			

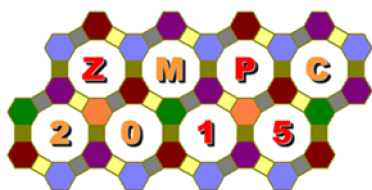
第二日目 11月27日(木) 午後の部			
A会場		B会場	C会場
(14:50~)	(14:50~)	(14:50~)	(14:50~)
A25	<p>チタニウムアセチルアセトナートのグラフ テイングによる多孔質チタノシリケートの合 成とその酸化触媒性能 (広大院工^A・物材機構^B) ○福田未来^A・津野 地直^A・井出裕介^B・定金正洋^A・佐野庸治^A</p>	<p>B25 トルエン不均化反応に対するモルデナイトの 触媒特性の検討 (早大先進理工^A・早大理工総研^B) 松方正彦^{A,B}・ ○木下尚文^A・石塚興生^A</p>	<p>C25 Pr³⁺を内包したMSE型Al-YNU-3の粉末X線 回折&HAADF-STEMによる結晶構造解析 (産総研^A・横国大院工^B) ○池田卓史^A・日吉 範人^A・稲垣怜史^B・西田祐二^B・窪田好浩^B</p>
A26	<p>層状ケイ酸 (H-Magadiite) のN-メチルホル ムアミド中での還流を経由した層間縮合 (早大理工^A・早大材研^B) ○朝倉裕介^A・穂坂 奈美^A・長田師門^{A,B}・下嶋 敦^A・黒田一幸^{A,B}</p>	<p>B26 ZSM-5およびベータを触媒とするテトラリン のクラッキングにおける反応経路の検討 (早大先進理工^A・早大理工総研^B) 松方正彦^{A,B}・ ○西本拓矢^A・濱田拓実^A</p>	<p>C26 Pr³⁺の常磁性を活用した²⁷Al MAS NMR測定 によるAl-YNU-3の四配位Alの構造解析 (横国大院工^A・産総研^B) ○稲垣怜史^A・池田 卓史^B・日吉範人^B・西田祐二^A・トウアン シャヒラー^A・高野美育^A・坪井靖之^A・川村 出^A・内藤 晶^A・窪田好浩^A</p>
A27	<p>新規層状ケイ酸塩HUSsアルキルアンモニウ ム交換体の膨潤とそれらを前駆体とした触媒 設計 (広大院工^A・物材機構^B) ○栗研地祐也^A・ 津野地直^A・井出裕介^B・定金正洋^A・佐野庸 治^A</p>	<p>B27 Betaゼオライトの高Al組成を活かした触媒 応用 (東工大資源研) ○大友亮一・野村淳子・辰巳 敬・横井俊之</p>	<p>C27 TON型ゼオライトのAl分布に及ぼす有機テ ンプレートの影響 (岐阜大院工^A・岐阜大工^B・岐阜大生命セ^C) ○河村亮宏^A・宮本 学^B・上宮成之^B・近江 靖則^C</p>
A28	<p>層状ケイ酸塩HUS-2の層間シリル化による 新規細孔構造の構築 (広大院工^A・広大工^B・JFCC^C・岐阜大^D) ○ 津野地直^A・結城創太^B・関川みゆき^C・佐々 木優吉^C・近江靖則^D・定金正洋^A・佐野庸治^A</p>		<p>C28 両親媒性ハイブリッド多孔体KCS-2の結晶構 造解析 (産総研^A・北九大^B) ○池田卓史^A・中岡琢磨^B・ 山本勝俊^B・日吉範人^B・小平哲也^A・松浦俊 一^A</p>

お知らせ

**International Symposium on Zeolites and
Microporous Crystals 2015
(ZMPC2015)**

June 28–July 2, 2015, Sapporo

Organized by Japan Association of Zeolite



Invitation

The organizing committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015 (ZMPC2015).

It will be held on June 28–July 2, 2015 at Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan.

The Japan Association of Zeolite (JAZ) has organized a series of symposia as CMPC (Chemistry of Microporous Crystal) in 1990 (Tokyo), ZMPC1993 (Nagoya), ZMPC1997 (Tokyo), ZMPC2000 (Sendai), ZMPC2006 (Yonago), ZMPC2009 (Tokyo), and ZMPC2012 (Hiroshima). The past symposia have earned a good reputation as a series of international symposia on zeolites and microporous crystals.

Scope

The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The major topics of the symposium will be:

1. Mineralogy and Crystallography
2. Synthesis
3. Post-synthetic Treatment
4. Characterization
5. Ion Exchange
6. Catalysis
7. Adsorption and Diffusion

8. Membranes and Films
9. Computational Chemistry
10. Layered Materials
11. New Porous Materials
12. Novel Applications
13. Industrial Application

Scientific Program

The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations.

Plenary Speakers

- Ferdi Schüth (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany)
Giuseppe Bellussi (Eni S.p.A., Italy)
Michael Tsapatsis (University of Minnesota, USA)
Minoru Miyahara (Kyoto University, Japan)
Qianjun Chen (Universal Oil Products, USA)
Tsuneji Sano (Hiroshima University, Japan)

Keynote Speakers

- Christian Serre (Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, France)
Cong-Yan Chen (Chevron Energy Technology Co., USA)
Emiel J.M. Hensen (Eindhoven University of Technology, The Netherlands)
Feng-Shou Xiao (Zhejiang University, China)
Fernando Rey (Instituto de Tecnología Química, Spain)
Furio Cora (University College London, UK)
Hiroto Nishihara (Tohoku University, Japan)
Jeffrey D. Rimer (University of Houston, USA)
Jorge Gascon (Delft University of Technology, The Netherlands)
Manuel Moliner (Instituto de Tecnología Química, Spain)
Matthias Thommes (Quantachrome Instruments, USA)
Naonobu Katada (Tottori University, Japan)
Raul Lobo (University of Delaware, USA)
Stephen Parker (University of Bath, UK)
Yoshihiro Kubota (Yokohama National University,

Japan)

Yuriy Roman (Massachusetts Institute of Technology, USA)

Zhongmin Liu (Chinese Academy of Sciences, China)

Instruction for Authors

All authors (oral and poster sessions) are requested to submit an extended abstract (2 pages of A4 size) with a short summary via website (<http://www.zmpc.org/>) in October 1–October 31, 2014. Use the template of the extended abstract on the web. The abstract must be in English. Upload the extended abstract in pdf file on the submission site. The extended abstract includes a short summary, tables, figures, and references. The title of paper, the name (s) and affiliation (s) of author (s), the contact address (e-mail address and fax number) of the corresponding author, and a short summary should be put at the first part of the abstract (170 × 65 mm); these will be printed in a book of abstracts. The extended abstract will be included in a USB memory. The authors must select the field in which the paper is to be accommodated, and the authors' preference (oral or poster) on the website.

Selection of the papers and the mode of presentation will be made by the Organizing Committee based on the extended abstracts. Notice of the acceptance and mode of presentation will be sent to the corresponding author by January 31, 2015. Time for each oral presentation will be 20 min including the discussion. The speaker can use a PC projector. Time and board size for the poster presentation will be noticed after the acceptance.

Publication

Selected papers presented at ZMPC2015 will be published in a regular issue of Microporous and Mesoporous Materials. Authors, who want to submit their papers to the journal, please use the Elsevier Editorial System (<http://ees.elsevier.com/micmat/>). Those papers will be reviewed in the same standard as for regular issues and selected papers will be published as a part of regular issue.

Key Dates

Oct. 31, 2014	Deadline for extended abstracts
Jan. 31, 2015	Notice of paper acceptance
Apr. 15, 2015	Deadline for early registration
Jun. 28–Jul. 2, 2015	ZMPC2015

Organizing Committee

Chair	Takao Masuda (Hokkaido Univ.)
Vice Chair	Hiromi Yamashita (Osaka Univ.)
Secretary	Yuichi Kamiya (Hokkaido Univ.)
Treasurer	Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.)
Publicity	Yasunori Oumi (Gifu Univ.)

Program & Publications

Chairpersons: Naonobu Katada (Tottori Univ.), Masaru Ogura (Univ. of Tokyo)
 Hideshi Iki (JX Nippon Oil & Energy Corp.), Takashi Kamegawa (Osaka Pref. Univ.), Takahiko Takewaki (Mitsubishi Chemical Corp.), Teruoki Tago (Hokkaido Univ.), Koji Nishi (National Defense Academy), Norikazu Nishiyama (Osaka Univ.), Akihiko Matsumoto (Toyohashi Univ. Technol.), Katsutoshi Yamamoto (Univ. of Kitakyushu), Toshiyuki Yokoi (Tokyo Tech.)

Local Organizing Committee

Teruoki Tago (Hokkaido University), Isao Ogino (Hokkaido Univ.), Toru Murayama (Hokkaido Univ.), Yuta Nakasaka (Hokkaido Univ.)

Registration

The registration fee is to be announced on the web in December 2014.

Correspondence

Prof. Yuichi Kamiya (Secretary, ZMPC2015)
 Research Faculty of Environmental Earth Science,
 Hokkaido University
 E-mail: sec@zmpc.org
 Fax: +81-11-706-2217

Detailed Information

<http://www.zmpc.org/>

第17回規則性多孔体セミナー

触媒学会規則性多孔体研究会では、有機-無機にわたる多孔性材料の化学的機能の特集して第17回規則性多孔体セミナーを開催します。2012年の第14回、2013年の第15回に続いて鳥取で開催します。

主 催：触媒学会規則性多孔体研究会

協 賛：ゼオライト学会、石油学会、日本化学会

会 期：平成26年11月13日(木) 13:00～

会 場：鳥取大学工学部大学院棟2F大講義室

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101

JR鳥取大学前駅徒歩3分、鳥取空港タクシー5分

プログラム：

「日本の化学産業と触媒のこれまでとこれから：変革を迫られる今、触媒は何かができるか？」瀬戸山 亨（三菱化学執行役員）

「固体ルイス酸による糖類からフラン類・有機酸の環境低負荷合成」中島清隆（東京工業大学応用セラミックス研究所）

「ペプチドの自己集合による人工ウイルス殻の創製」松浦和則（鳥取大学大学院工学研究科）

「Nb系層状化合物を出発原料とした多孔体の調製と評価」小笠原正剛（秋田大学大学院工学資源学研究科）

参加費：触媒学会および協賛学協会員 3,000円、非会員 5,000円（当日徴収します）、学生 無料

その後に意見交換会を予定（お問い合わせください）

参加申込方法：Web（<http://katalab.org/17porous/>）から申込フォームをダウンロードし、必要事項を記入し、10/31（金）までにe-mailで下記までお申込みください。

申込先：〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻 片田直伸
電話・FAX：0857-31-5684

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

詳細は<http://katalab.org/17porous/>をご覧ください。

第33回無機高分子研究討論会

主催団体名：高分子学会 無機高分子研究会

会 期：2014年11月13日～2014年11月14日

会 場：東京理科大学記念講堂 神楽坂キャンパス1号館17階

東京都新宿区神楽坂1-3

プログラム：下記URLをご覧ください。

<http://main.spsj.or.jp/c12/gyojiprg/20141113MK.pdf>

※プログラムは予告なく変更になる場合がございます。予めご了承下さい。

参加費（税込）：

①企業・大学・官公庁 7,560円

②学生 3,240円

③名誉・終身・フェロー・ゴールド・シニア会員 3,240円

④無機高分子研究会メンバー 5,400円

ミキサー費：1,000円（11/13（木）討論会終了後同建物にて開催）

問合先：高分子学会 第33回無機高分子討論会係

tel: 03-5540-3771 fax: 03-5540-3737

詳細は、以下のHPをご覧ください。

URL：<http://www.spsj.or.jp/entry/annaidetail.asp?kaisaino=990>

第24回グリーンケミストリーフォーラム

主 催：グリーンケミストリー研究会

共 催：日本化学会環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステナブルテクノロジーディビジョン、鳥取大学工学部附属グリーン・サステナブル・ケミストリー研究センターおよび科学技術振興機構テニユアトラック定着・普及事業

協 賛：日本化学会、触媒学会、ゼオライト学会、石油学会

会 期：平成26年11月14日（金）13:30～

会 場：鳥取大学工学部大学院棟2F大講義室

〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101

JR鳥取大学前駅徒歩3分、鳥取空港タクシー5分

プログラム：

「固体酸触媒によるグリーンプロセスの開発」菅沼学史（鳥取大学大学院工学研究科）

「銅-多座アミン触媒系が可能にする新しいアルキル化反応化学」西形孝史（山口大学大学院理工研究科）

「Heteropolyacid-based Ionic Liquids as Efficient Green Homogeneous Catalysts for Biomass Conversion」 Shang-Bin Liu (Academia Sinica, Taiwan)

「遷移金属の代替元素としてヨウ素を利用した触媒的酸化的カップリング反応の開発」石原一彰 (名古屋大学大学院工学研究科)

参加費：大学官公庁・企業・一般 2,000円 (当日徴収します), 学生 無料

テキスト代：グリーンケミストリー研究会会員および協賛学協会員 無料, 非会員 2,000円 (必要な方のみ徴収)

参加申込方法：FAXまたはE-mailにて、氏名・連絡先 (郵便番号・勤務先住所・電話番号。FAX番号・E-mailアドレス) を明記の上、下記までお申込み下さい。当日、会場でも受け付けます。

申込先：〒565-0871 吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 茶谷直人
電話：06-6879-7397 FAX: 06-6879-7396
E-mail: chatani@chem.eng.osaka-u.ac.jp

詳細は <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~chatani-lab/Green/green.html> をご覧ください。

膜シンポジウム2014

“膜科学と膜工学の現在・過去・未来”

膜シンポジウム2014を下記の要領で神戸大学にて開催します。本年度の主題は“膜科学と膜工学の現在・過去・未来”とし、生体膜・生体模倣膜・人工膜の異なる専門領域の研究における現状から過去を振り返り、そして未来を語ることで、膜科学と膜工学の更なる発展と交流のための討論の場にしたいと考えております。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や、膜構造・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成果をご発表頂きたく存じます。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。また学生による優秀な発表に対して学生賞を設けますので、学生の方々はふるってご応募下さい。但し、学生賞の審査対象はポスター発表 (本人の研究内容) に限ります。

主催：日本膜学会

開催日：2014年11月26日 (水)～27日 (木)

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) (下記より地図を参照)

<http://www.kobe-u.ac.jp/guid/access/rokko/rokkodai-dai2.html>

六甲台第2キャンパスローカルマップの57が神戸大学百年記念館です。

特別講演：「Mega-ton Water Systemの成果と今後の展望」

最先端研究開発支援プログラム “Mega-ton Water System” 中心研究者、東レフェロー 栗原 優氏

発表形式：口頭発表あるいはポスター発表 (学生賞審査対象はポスター発表のみ)

発表時間：口頭発表 (発表12分, 討論8分) (予定)

研究発表申込み締切：8月22日 (金) 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, ただし発表者あるいは共同発表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, ポスター発表 (学生), ポスター発表 (一般) 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19日 (金) 必着

執筆要領は申込み者に別途連絡致します。

参加費：主催・協賛学会員8,000円 (当日9,000円), 非会員11,000円 (当日12,000円), 学生3,000円, 法人 (5名まで参加可) 30,000円

事前参加申込み締切：10月10日 (金)

所定の振替用紙をご利用下さい。振替用紙をお持ちでない方は、事務局までご申請下さい。事前参加申込み者には、要旨集を会期前に送付します。

懇親会：2013年11月26日 (水) 18時30分 (予定) より

会費6,000円 (当日7,000円) 神戸大学瀧川記念学術交流会館にて開催。下記ローカルマップの54が瀧川記念学術交流会館です。
<http://www.kobe-u.ac.jp/guid/access/rokko/rokkodai-dai2.html>

申込み・問い合わせ先：〒113-0033 東京都文京区
本郷 5-26-5-702 日本膜学会事務局 担
当 杉山

Tel/Fax: 03-3815-2818, E-mail: membrane@
mua.biglobe.ne.jp

運営委員長連絡先：〒755-8511 山口県宇部市常盤

台 2-16-1 山口大学大学院理工学研究科
物質化学専攻

E-mail: mhiga@yamaguchi-u.ac.jp

膜シンポジウム 2014 運営委員長 比嘉 充
運営副委員長 松山秀人

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成26年8月現在, 五十音順)

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

【本誌 Vol. 31 / No. 2 でのお詫び】

前号 (Vol. 31 / No. 2) で奥付が欠落しておりましたことをお詫び申し上げます。

Vo. 31 / No. 2 の発行日は「2014年6月10日」となります。

本誌は「定期刊」でございますので、定期発行日に発行したとみなされまして、

該当号の掲載記事のCopyrightにつきましては有効となります。

また奥付に記載されているその他の情報につきましても本号掲載の情報と同一となります。

編集作業の不手際でご迷惑をおかけいたしましたことを重ねてお詫び申し上げます。

会員の皆様に正確な情報をお伝えできるよう努めて参りますので、今後ともよろしくお願い申し上げます。

ゼオライト誌編集委員会

表紙裏写真の説明

方沸石 (analcime) の写真

写真提供：産業技術総合研究所・東北センター

新潟県西蒲原郡岩室村間瀬にて採取された天然ゼオライトである。現在、産総研・つくば地質標本館に所蔵されている (登録番号 GSJ M10030)。

編集後記

Vol. 31, No. 3を会員の皆様にお届け致します。本学会が30年以上にわたり益々活性化して来たのも、一重に皆様の活発な活動のおかげと存じております。

本学会の始めの頃は、天然ゼオライトに関する報告が本誌や研究発表会でもよく見受けられましたが、近年は件数が少なくなってきたことが、会員内外からご指摘を受けております。私が携わっております国際ゼオライト連合の天然ゼオライト委員会でも、近年の国際ゼオライト会議で日本からの天然ゼオライトに関する報告が少ないことが言われますし、今年6月にセルビアのベルグラードで開催された天然ゼオライト国際会議には日本からの参加者が1名とのことでした。しかし、3.11後3年半の間の放射能汚染対策でのゼオライトの利用変遷と効果について海外から学術的な情報を求められておりますし、国内での理学・工学的研究や、工業利用技術の開発も沈滞しているわけでは無いようです。

本誌では、ゼオライトに関わる可能な限り多方面の分野のホットな記事をお届けするように努めて参りたいと思っております。
(A. Y.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

清住嘉道 (産総研)

Editor-in-Chief

Yoshimichi Kiyozumi (*AIST, Sendai*)

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., Chiba*)

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., Tokyo*)

片田直伸 (鳥取大)

Naonobu Katada (*Tottori University, Tottori*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

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

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

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*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 31, No. 3 平成 26 年 9 月 10 日発行

発 行 ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601

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

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡は Fax または e-mail にてお願いいたします。)

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

印 刷 株式会社 国際文献社