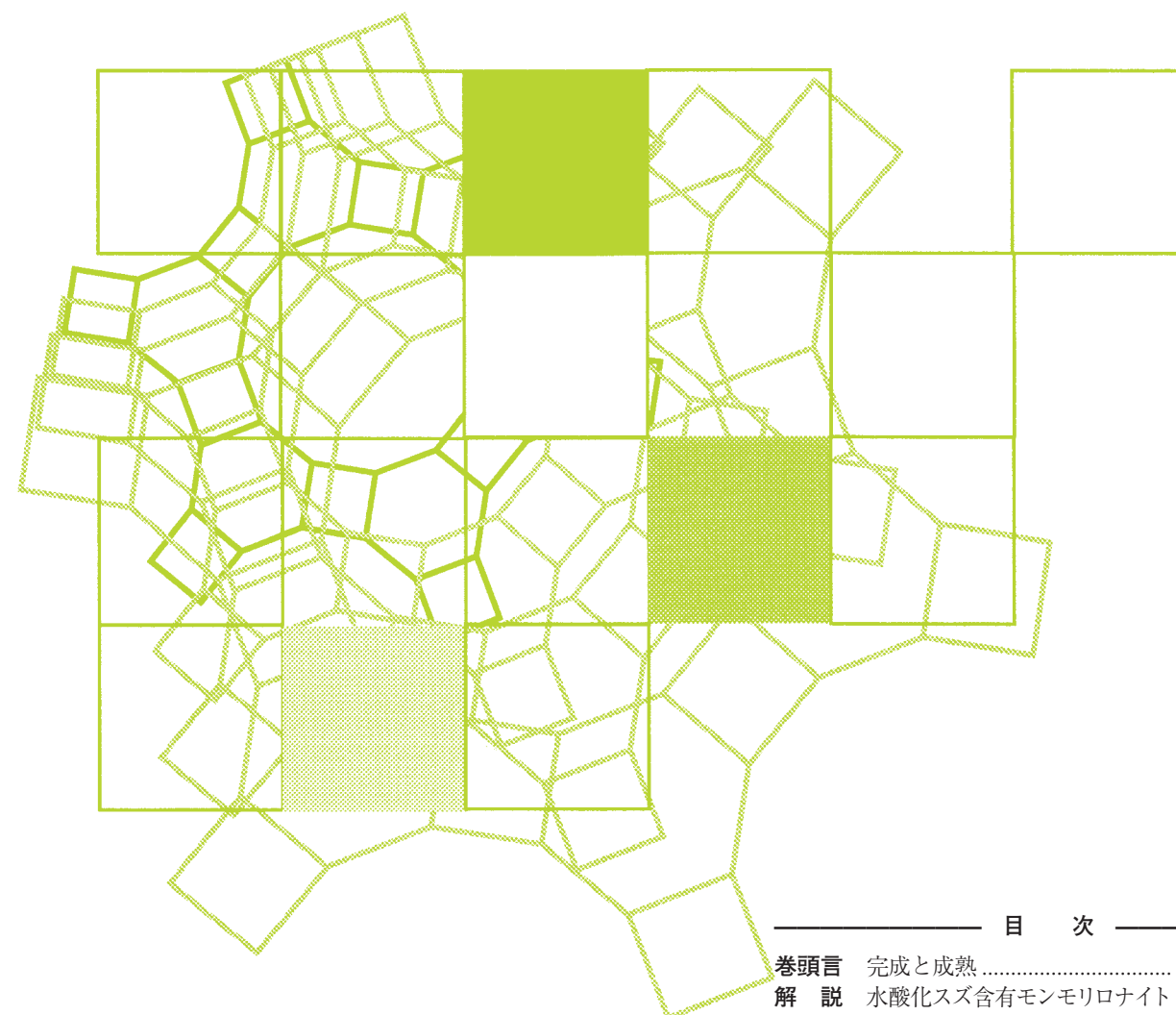


Vol.32
No.1
2015

ゼオライト



目次

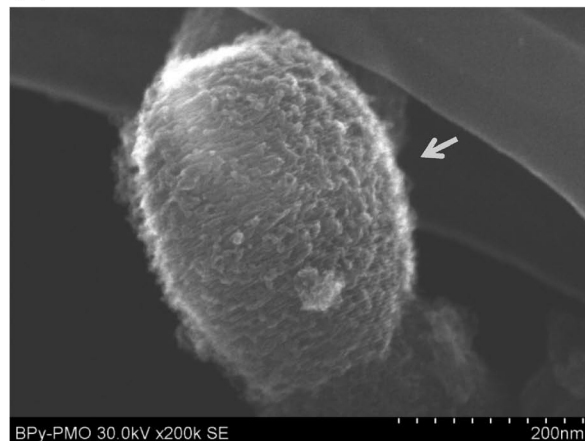
| | | |
|-----|---|----|
| 巻頭言 | 完成と成熟..... 増田隆夫 ... | 1 |
| 解 説 | 水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) の ユニークな多孔質構造・性質とその固体酸触媒 作用.....増井洋一・竹平悟市・尾中 篤 ... | 2 |
| 解 説 | ビビリジン-PMO: 金属錯体触媒の革新的固定 担体..... 前川佳史・稲垣伸二 ... | 10 |
| 解 説 | シリカライト-1 細孔へのCO ₂ 及びジメチルエー テルの吸着経路—結晶面の直接封鎖と単結晶 XRDによる吸着挙動の異方性の検討— 藤山伸次郎・横森慶信 ... | 16 |
| | 平成 26・27 年度理事会および総会..... | 23 |

ゼオライト学会
Japan Association of Zeoliteレポート (29) お知らせ (31) 会則 (35)
法人会員名簿 (38)

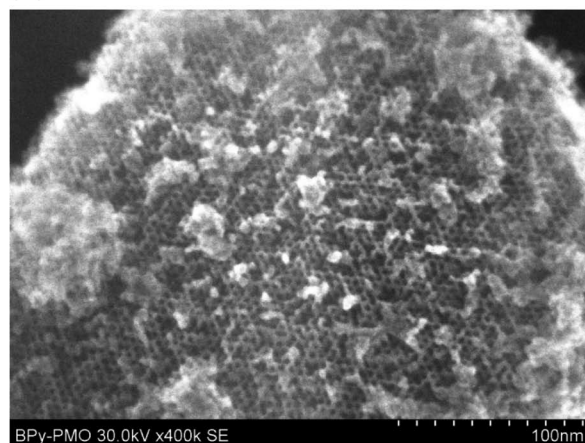
世界唯一の粉粒体の総合分析メーカー

Total Solutions in Particle Characterization

(a) 粒子の外観



(b) aの→の方向から拡大して観察



ビビリジン基を骨格導入したメソポーラス有機シリカ粒子の FE-SEM 写真

(写真提供：株式会社 豊田中央研究所 前川佳史、後藤康友、稲垣伸二)

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 $P/P_0=10^{-8}$ から測定可能） ——



- ・0.013KPa圧力計を搭載し、 $P/P_0=10^{-8}$ 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AFSM™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NLDFIT/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)

触媒分析装置 BELCAT II



触媒分析装置がBELCAT IIに進化しました。検出器の高感度化やガス混合機能の標準化、蒸気導入機能の低価格オプション化を実現しつつ、コンパクト化にも成功しました。ますます強力に触媒研究をサポートいたします。

- ・測定法：常圧流通法
- ・検出器：熱伝導度検出器 (TCD)
- ・温度範囲：-100℃(オプション)～1100℃
- ・測定項目：TPD(昇温脱離)、TPR/TPO(昇温還元/酸化)
- ・パルス法(金属分散度、OSC)、BET比表面積
- ・その他：ガス分析計オプション(BELMass)を使用し、定性分析による触媒反応も可能

新製品！

その他製品ラインナップ

- New** ・ナノセンシング吸着量測定装置 BELQCM —— ngオーダーのガス／蒸気吸着量測定に！
- New** ・多成分高圧ガス吸着量測定装置 BELSORP-VC — 単成分又は最大4成分まで測定可能、最大測定圧 約7MPa
- New** ・多目的吸着量測定装置 BELSORP-PVT —— 吸着等圧線／吸着等量線／PCT曲線測定。
* 圧力と温度を同時に制御します。圧力／温度スイング吸着法 (PTSA)、CO₂回収／貯留 (CCS) やエネルギー貯蔵 (H₂, CH₄)のご研究に！
- ・自動触媒反応装置 BEL-REA-AT —— 検出器との協調制御で全自動測定。ご要望に応じてカスタマイズ。
- ・その他各種分離膜評価装置 —— 貫通孔分布測定装置、ガス／蒸気透過量測定装置(耐腐食性)



NIKKISO Group

マイクロトラック・ベル株式会社

<http://www.microtrac-bel.com>

大阪営業所 TEL 06-6841-2161(本社オフィス)
TEL 06-6452-7672(梅田オフィス)
東京営業所 TEL 03-5638-4271(両国オフィス)
TEL 042-392-3378(東村山オフィス)
名古屋営業所 TEL 052-228-6020

《 巻頭言 》

完成と成熟

北海道大学大学院工学研究院 有機プロセス工学部門化学工学分野

増田 隆夫 (ゼオライト学会 会長)



前会長である東京工業大学の馬場先生の後任として平成26年11月より2年間の任期でゼオライト学会の会長を務めます北海道大学の増田です。会長として本来求められる結果に少しでも近づけるよう努力したく考えておりますので宜しくお願いいたします。

前会長の馬場先生が巻頭言で述べられました様に、昭和61年に日本で初めて開催される国際ゼオライト会議の実施母体としてゼオライト研究会が昭和59年1月11日に発足して平成25年に30周年を迎えました。この間、SARSのため中止した2003年を除き、日本独自の国際会議として名称をCMPC (Chemistry of Microporous Crystals) からZMPC (Zeolite and Microporous Crystals) に変更しながらも3年ごとに開催されてきました。今ではこの会議が国際的に認知されているのは一重に会員の皆様のご尽力の賜ものであります。このZMPCは平成27年6月28日～7月2日にZMPC2015として札幌にて開催されます。研究発表、情報収集、人的ネットワーク形成は勿論のこと、避暑も兼ねて多くの会員の皆様に参加されますことを楽しみにしております。また、ゼオライト学会は発足時から今日に至るまで、ナノ・メソ多孔体に関連する研究者のCommunityとしてZMPC主催のほか、年4回のゼオライト誌発行、ゼオライト研究発表会、更にはゼオライト夏の学校とゼオライトフォーラムを開催することで、会員相互の情報交換の機会を提供してまいりました。その間、財政問題で窮地に立たされたこともありました。健全な学会運営が行える状態になり、本年度より一般社団法人としての認可を受ける準備に取り掛かれるようになりましたことは、一重に会員皆様のご努力によるものと感謝いたします。

既に会員の方はご存知のとおり、平成25年6月に内閣府の総合科学技術・イノベーション会議におい

て3本の矢が発表されました。その中の二つの矢として、革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) と戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) が挙げられています。前者は「実現すれば、社会に変革をもたらす非連続イノベーションを生み出す新たな仕組み」を、後者は「基礎研究から実用化・事業化までを見据えて一貫通貫の研究」を対象としています。ImPACTとSIPの両面で研究を進める上で、ゼオライトを始めとするナノ・メソ多孔体が担う役割は少なくありません。個別の多孔体材料の研究の深化はこの30年で大きく進展しましたが、ImPACTやSIPで活用するには“完成”されつつある個別の多孔体を要素技術として組み入れた新たな材料開発やシステム改良、つまりは社会実装を目指したシステムとしての“成熟”に関連する研究が必要であります。そのためには、会員皆様はもとより他学会も含めた一層の産官学連携が求められると思われます。この様な“個の完成”と“システムの成熟”の例として、日本発信の革新的科学技術である新幹線が挙げられます。昭和39年10月に東京－新大阪間で東海道新幹線が営業をはじめてから平成26年で50周年を迎え、現在も北海道への延伸工事が進められています。この間、軌道、信号システム、車両技術、電源方式、列車防護装置などの改良がなされたことで営業運転時の“完成”された状態から“成熟”した社会実装のシステムに進化したと考えることができます。

この様にゼオライト学会を取り巻く環境が変化の中で、ナノ・メソ多孔体関連の研究が成熟を目指して進展するためには、本学会の研究者Communityの活発な意見交換と今まで以上の産官学の密接な連携が必須であります。会員の皆様からの忌憚のない御意見をいただきながら健全な学会運営のため微力ではありますが努力する所存でございますので、宜しくお願いいたします。

《 解 説 》

水酸化スズ含有モンモリロナイト (Sn-Mont) の
ユニークな多孔質構造・性質とその固体酸触媒作用

増井洋一*・竹平悟市**・尾中 篤*

* 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

** 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

アルミニウムや鉄などの多価金属イオンを導入した粘土鉱物モンモリロナイト (M-Mont) は強い酸性を発現することが知られ、古くより固体酸として利用されてきた。筆者らは、スズイオンを独自の方法で導入した Sn-Mont が強い酸性を示すばかりで無く、従来の M-Mont に比べて数倍大きな比表面積、比細孔容積をもつことを見出した。窒素吸脱着、XRD、TG、TEM、 ^{119}Sn -MAS-NMR、XAFS などによる分析の結果、これまでの金属イオン交換モンモリロナイトが平行に配置したシリケート層の層間に金属イオン成分を挟んだ積層構造をとっているのとは大いに異なり、水酸化スズからなる直径 3 nm 以下のナノ粒子の集団をシリケート層が乱雑に挟み込んだ、ミクロ孔とメソ孔をもつ三次元多孔質構造であることを明らかにした。強い固体酸性質と、浅いミクロ孔部分がメソ孔に直結する特有の細孔構造が相俟って、特に嵩高い有機物が関わる反応に有効な酸触媒・反応場として機能することもわかった。

キーワード：水酸化スズ含有モンモリロナイト、Sn-Mont、高比表面積、大細孔容積、強酸性、固体酸触媒作用

1. はじめに

スズ化合物は有機合成反応にしばしば利用されている。たとえば R_4Sn は Stille カップリングとして知られるアルキル化剤として¹⁾、また R_3SnH は還元剤およびラジカル開始剤として使用される。更に電気陰性度の高いハロゲンと結合した SnX_4 、 SnX_2 や $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ はルイス酸触媒として種々のファインケミカルズの合成反応の促進剤に使われている²⁾。スズ原子の酸化還元特性を活かすと、スズ化合物は機能性物質としても利用できる。例えば、 SnO_2 は半導体ガスセンサーや透明導電体として、また CO 酸化や NO_x の還元反応触媒としても働く。

複合酸化物の $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ はアリル酸化に、 $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ は CO 酸化に働く。また、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ よりも強

い超強酸性を示す $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ($H_0 = -16.1$) は固体酸触媒として、また比較的大きな表面積と貴金属との強い相互作用が期待されて、Pt、Au、Pd、Rh などの担体として使われる。骨格中にスズ原子を含むゼオライトは、Baeyer-Villiger 酸化反応や Meerwein-Ponndorf-Verley 還元にも有効な触媒として使える。以上のように、スズ化合物は他成分と複合化させることによって、新たな特性を生む可能性を秘めている。ここでは、スズと粘土鉱物モンモリロナイトの複合化の研究成果を紹介する。

天然粘土鉱物のモンモリロナイト (M-Mont) は、平面アルミナシートを上下から平面シリカシートが挟む基本層を積み重ねた構造をとっている。基本層は負電荷を帯びているため、負電荷を中和するカチオン種 (M^{n+} : 天然粘土では Na^+ や Ca^{2+}) が層間に位置する (Fig. 1)。

この層間のカチオン種はイオン交換が可能であり、特に多価金属イオンで交換したモンモリロナイトは固体酸触媒として利用されている³⁾。筆者らは 1993 年に Na-Mont と塩化スズ (IV) 水溶液からスズ

受理日：2014 年 11 月 26 日

* 〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

** 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

E-mail: conaka@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

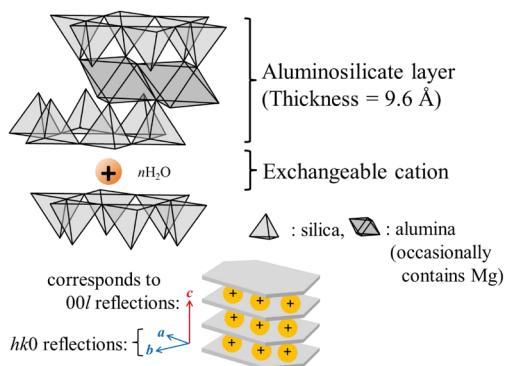


Fig. 1. Structural features of clay montmorillonite.

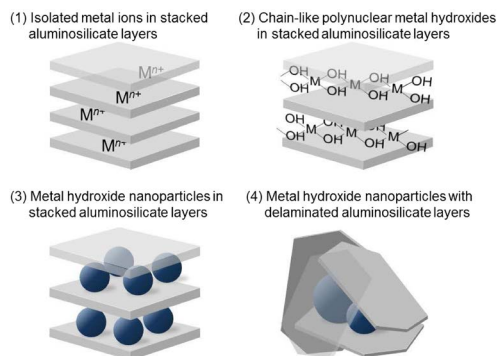


Fig. 2. Possible structure models for Sn-Mont.

Table 1. Specific surface areas and pore volumes of the materials.

| Material | Specific surface area (m ² /g) | Pore volume (mm ³ /g) |
|---------------------|--|-------------------------------------|
| Na-Mont | 20 | 56 |
| Al-Mont | 40 | 74 |
| Fe-Mont | 40 | 75 |
| Ti-Mont | 126 | 130 |
| Sn-Mont | 380 | 270 |
| Sn(OH) ₄ | 114 | 58 |
| SnO ₂ | 12 | 46 |

(IV) イオン交換操作を施したモンモリロナイト (Sn-Mont) を新たに調製し、従来のアルミニウム (III) や鉄 (III) 交換モンモリロナイト (Al-Mont, Fe-Mont) などの多価金属交換モンモリロナイト⁴⁾ よりも遙かに大きな比表面積・細孔容積をもつユニークな多孔体であり (Table 1), しかも固体酸性も強く、種々の炭素-炭素結合形成反応に優れた酸触媒作用を示すことを明らかにしてきた。

スズ化合物と粘土鉱物がそれぞれもつ特異的な性質が共存した場合に、どのような要因で新たな固体特性が発現するかに興味をもち研究して得られた結果について以下に述べたい。

2. Sn-Montが示す物性

2.1 Sn-Montの構造特異性⁵⁾

我々は天然体のNa-MontをSnCl₄水溶液に浸してイオン交換した試料を、純水、メタノール水溶液、純メタノールの順で何度も洗浄した後に、乾燥することでSn-Montを調製した。この際洗浄が不十分であると残留する酸成分によってアルミノシリケート層が十分に剥離しないので、丁寧な洗浄操作が大

面積のSn-Montを再現よく得るための秘訣である。

このように調製したSn-Montに含まれるスズ種の形態として、Fig. 2の4種を想定した：(1) 孤立したスズ (IV) イオンがナトリウムイオンに量論的に置き換わって配置する；(2) Ti-Montで提案されている鎖状の酸化チタンのような、鎖状の(水)酸化スズが積層間に形成されている；(3) 積層間に(水)酸化スズのナノ微粒子の形で存在する；(4) 乱雑に集積したモンモリロナイトのシリケート層に囲まれた(水)酸化スズのナノ微粒子の形で存在する。

スズ (IV) イオンは水和エンタルピーが大きく、スズイオンに配位した水は脱プロトンしやすい。その結果生じた(水)酸化スズ種はさらに縮合しやすいために、(1) よりも (2) の形態をとりやすいと考えられる。生成した(水)酸化スズどうしの相互作用が、(水)酸化スズと母体のモンモリロナイトシリケート層陰イオンとの相互作用よりも強いならば、さらに縮合度が増して(水)酸化スズ粒子に成長すると、(3) や (4) の形態をとるであろう。

① まずSn-MontをICP分析した結果、含まれるスズの重量は、イオン交換容量から期待される量の14倍も多く含まれていることがわかり、このことからナトリウムイオン4個から1個のスズ (IV) イオンへの単純なイオン交換ではなく、(1) の可能性がまず否定された。

② ¹¹⁹Sn-MAS-NMR (Fig. 3) より、Sn-Mont中のスズイオンの化学シフト値は、SnCl₄とアンモニア水から調製したSn(OH)₄にほぼ一致し、SnCl₄とは完全に異なっていた。

③ Sn-Montの粉末X線回折 (Fig. 4) からは、

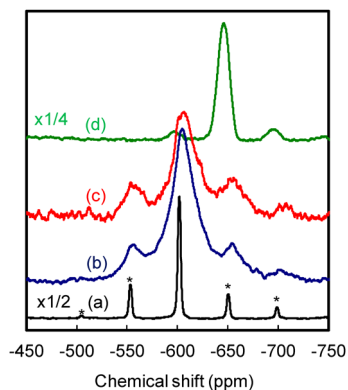


Fig. 3. ^{119}Sn -MAS-NMR of (a) crystalline SnO_2 , (b) $\text{Sn}(\text{OH})_4$, (c) Sn-Mont, and (d) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Asterisks show spinning side bands.

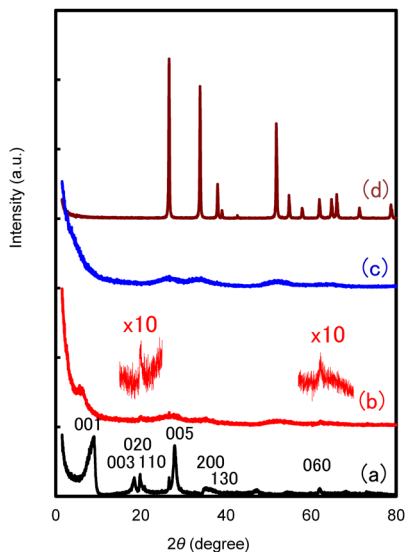


Fig. 4. XRD patterns of (a) Na-Mont, (b) Sn-Mont, (c) $\text{Sn}(\text{OH})_4$, and (d) crystalline SnO_2 .

Na-Montに見られるようなモンモリロナイトのシリケート層が規則正しく等間隔で積み重なる00 l ピークは認められなかったが、一枚一枚のシリケート層自身の $hk0$ ピークは残っており、これらの結果からシリケート層が平行ではなく乱れた重なり方をしてしていると推定された。またシリケート層由来のピークの外に、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ と同様の広幅なピークが観測され、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の微粒子が形成されていることが示唆された。

④ Sn -Montの電子顕微鏡写真 (Fig. 5) には、直径3 nm以下の大きさをもつ格子縞が散見された。

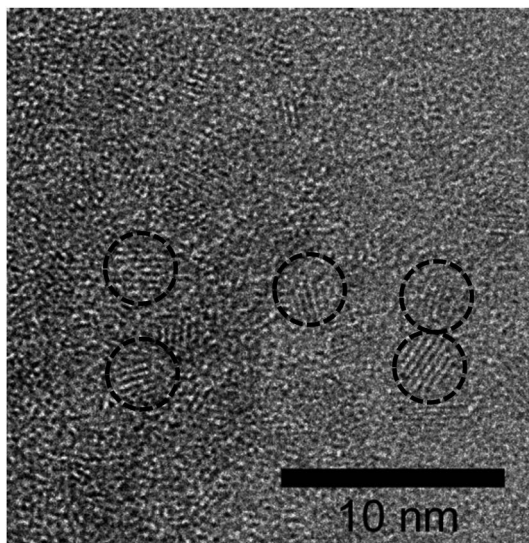


Fig. 5. TEM image of Sn-Mont. The dotted circles show the lattice fringes of the $\text{Sn}(\text{OH})_4$ particles.

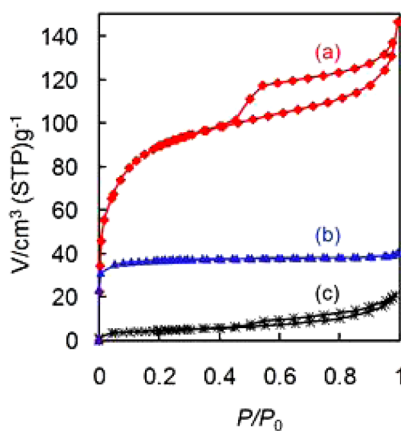


Fig. 6. Nitrogen sorption isotherms of (a) Sn-Mont, (b) $\text{Sn}(\text{OH})_4$, and (c) Na-Mont.

この粒子径は、粉末X線回折中のブロードな回折ピークから見積もられる $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の粒子径にほぼ一致した。

⑤ さらにXAFS測定した結果、Sn-MontのXANESおよびEXAFSスペクトルでも、Sn-Montが $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の類似構造体を含んでいることが確認された。

⑥ Fig. 6に、Sn-Mont、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 、Na-Montの窒素ガス吸脱着特性を示した。 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ はミクロ孔のみをもち、その比表面積は100 m^2/g を超えるが、細孔

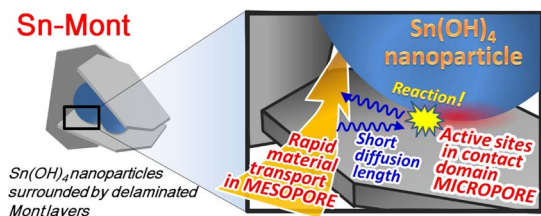


Fig. 7. Combination of characteristic micropores and mesopores of Sn-Mont.

容積は小さい。一方 Sn-Mont はミクロ孔に加えて多くのメソ孔をもち、比表面積だけでなく細孔容積も大きい。Sn-Mont の比表面積は母体の Na-Mont の 10 倍以上大きく、細孔容積も $\text{Sn}(\text{OH})_4$ の 4 倍程大きい。これらのことより、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ と Na-Mont の物理混合物ではないことは明らかである。

以上の分析結果をまとめると、Sn-Mont 中のスズイオンの含有量がイオン交換容量を遙かに超えている点、および窒素ガスの吸脱着等温線の形状 (Fig. 6a) から、Sn-Mont がとる構造として (1) と (2) の可能性は否定された。更に、粉末 X 線回折図 (Fig. 4) において、イオン交換前の Na-Mont がもつ 001 およびその高次ピークが、スズイオンに交換後失われていることから、(3) よりも (4) の構造をとっていると結論づけた。すなわち、Sn-Mont は 3 nm 以下の水酸化スズのナノ粒子をモンモリロナイト固有の平面シリケート層が乱雑に取り囲む構造と言える。そして水酸化スズのナノ粒子間およびナノ粒子とシリケート層間にミクロ孔とメソ孔が形成されていると考えられ (Fig. 7)、大きな比表面積と細孔容積をもつことになる。この構造モデルから考えると、各ミクロ孔はメソ孔に隣接しているので、ミクロ孔領域はそれほど深くないと考えられる。

2.2 Sn-Mont の固体酸性

多価金属イオン交換モンモリロナイトは、交換イオンに配位した水分子の解離で生じたプロトンによる Brønsted 酸性を示し、解離状態の強弱に応じて酸強度がきまる (Fig. 10)。一方で交換イオンに基づく Lewis 酸性も持ち合わせる。Sn-Mont を固体酸触媒として利用する液相有機合成反応では、微量の水の存在下で反応が進行することが多く、このような反応ではどちらの酸性質が主に機能しているのかを特定するのは一般に難しい。

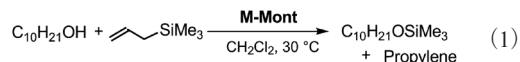


Table 2. Specific surface areas and pore volumes of the materials.

| M-Mont | Specific surface area (m^2/g) | Completion time (min) |
|---------|--|--------------------------|
| Sn-Mont | 280 | 10 |
| Fe-Mont | 26 | 35 |
| Al-Mont | 26 | 50 |
| H-Mont | 27 | 70 |
| Cu-Mont | 39 | 100 |
| Zn-Mont | 41 | 360 |
| Ni-Mont | 19 | 380 |

筆者らは、有機反応速度の大小で粘土鉱物が示す酸触媒能を評価した⁶⁾。評価に用いる有機反応としては、反応物に比べて生成物の極性が低く、触媒への生成物の吸着による酸性質の低下を引き起こさない必要性から、アルコール (ROH) とアリルトリメチルシラン ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$) から、アルコールのトリメチルシリルエーテル体 (ROSiMe_3) とプロピレン ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$) を生じる反応を選んだ。すなわちこの反応の生成物は両者とも非極性分子であり、生成物による反応障害は少ないので触媒作用評価に適していると考えられる (Eq. 1)。Eq. 1 での酸触媒活性を、反応終了に要した時間で評価した。その結果、Sn-Mont は反応時間が最も短く、イオン交換モンモリロナイトの中で最高活性を示すことがわかった (Table 2)。

3. Sn-Mont を固体酸触媒として活用

3.1 カルボニル基の活性化とアルドール反応

有機合成化学において、有機化合物の炭素骨格をつくりだす炭素-炭素結合が形成される反応はきわめて重要であり、その代表例としてアルドール反応が挙げられる。作曲家と有機化学の教授という二足の草鞋を履いたロシアのボロディンが発見したといわれるこの反応は、強塩基でカルボニル化合物の α 位水素を脱プロトンして生じた金属エノラートがアルデヒドに結合し、アルドール付加体を与える。1973 年に向山らは不安定な金属エノラートに代えて、単離できるほど安定な珪素エノラートを使う反応形式を提案した (Eq. 2)⁷⁾。この形式では珪素エノラートが安定な分、その反応性 (求核性) が低い

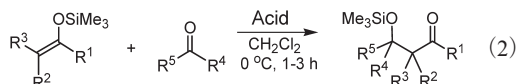


Table 3. Mukaiyama-aldol reactions of silicon enolates with ketones.

| Silicon enolate | Ketone | Acid catalyst | Yield (%) ^{a)} |
|-----------------|--------|-----------------------------------|-------------------------|
| | | Sn-Mont | 88 (2) |
| ↑ | ↑ | Ti-Mont | 26 (0) |
| ↑ | ↑ | Al-Mont | 2 (0) |
| ↑ | ↑ | H-Mont | 64 (9) |
| ↑ | ↑ | TMSOTf ^{b)} | 0 (45) |
| ↑ | ↑ | BF ₃ ·OEt ₂ | 0 (0) |
| ↑ | | Sn-Mont | 97 |
| | | Sn-Mont | 96 |

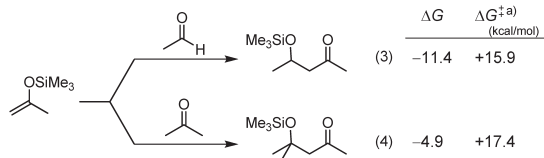
a) Figures in parenthesis show yields of the aldol products (β -keto alcohols).

b) Trimethylsilyl triflate

ため、相手側のアルデヒドをTiCl₄などのルイス酸で活性化する必要がある。これまでにTiCl₄の他、種々の均一系ルイス酸触媒 (SnCl₂, Me₃SiOTf, Tf₂NH など) が有効と報告されてきた。

筆者らは、まず1988年に向山アルドール反応に多価金属イオン交換モンモリロナイト (Al-Mont, Fe-Mont) が優れた固体酸触媒として働くことを報告した⁸⁾。一般に珪素エノラートは、高い反応性を示すアルデヒドには高収率で付加するが (Eq. 3), 嵩高さが増し反応性の低いケトンには付加しにくい (Eq. 4)⁹⁾。実際に量子化学計算で見積もると、アルデヒドに比べケトンへの付加反応の方が、より小さな負の ΔG 値をもち、 ΔG^\ddagger はより大きな値となり、反応の困難さが伺える。

しかし、Sn-Montを固体酸触媒とすると、アルデヒドばかりでなく種々のケトンへのアルドール付加体が高収率で得られることを見出した (Table 3)⁹⁾。



a) Reactions with protonated carbonyl compounds

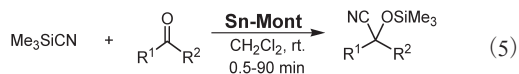


Table 4. Cyanosilylation of the following ketones with TMSCN.

| | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | |
| Yield: > 98% | > 98% | > 98% | > 98% | > 98% |
| | | | | |
| > 98% | 94% | 98% | > 98% | 93% |

3.2 カルボニル基へのシアン化物イオンの付加

Sn-Montの存在下、Me₃SiCN (TMSCN) とアルデヒドまたはケトンを混ぜると、Sn-Montによって活性化されたカルボニル基へのシアン化物イオンの付加反応が促進され、シアノヒドリンのトリメチルシリルエーテル体が生成する (Eq. 5)¹⁰⁾。この生成物はシアノ基を加水分解するとカルボキシル基、還元するとアミノメチル基に変換されるなど、多様な化合物への誘導が可能なので、合成化学上利用価値が高い。酸性を示す種々のモンモリロナイトの使用結果は、アルデヒドに対しては反応速度の大小は見られるもののいずれも高い収率を与えた。一方、よりカルボニル基周りが混み合うために反応性がかなり低下するケトンに対しては、酸触媒能の差が顕在化する。たとえば、低反応性のベンゾフェノンへのTMSCNへの付加反応において、Sn-Montが最高の活性を示した。同じ粘土鉱物のTi-MontやFe-Montに比べ反応速度が大きい (Fig. 8)。また、Sn-Montが層間に含むと考えられるSn(OH)₄やSnO₂の単独使用では活性が全く出ない^{10b)}。Al-あるいはSn-MCM-41などの固体酸触媒もこの反応には無効で

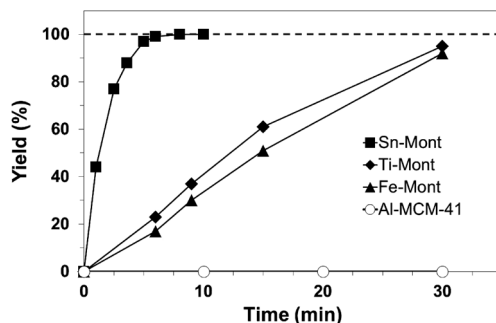
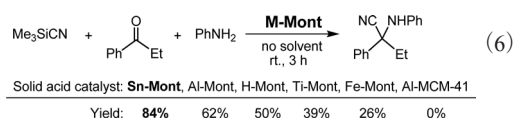


Fig. 8. Cyanosilylation rates of benzophenone with Me₃SiCN

あった^{10b)}。

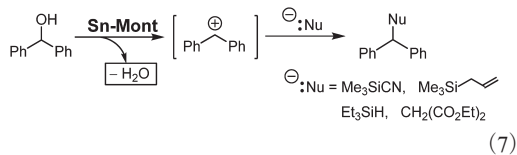
Sn-Montはベンゾフェノン以外の種々の高高いケトンへのシアノシリル化反応にも酸触媒としての威力を発揮する (Eq. 5, Table 4)。

塩基性をもつアミン化合物が共存していても、Sn-Montの酸触媒作用は失われずに、アルデヒド、ケトンから生じるイミンにTMSCNが付加するStrecker反応 (Eq. 6) において、他の粘土触媒より優れた触媒特性を示した¹¹⁾。



3.3 アルコールの活性化とアルキル化剤としての活用

ベンズヒドロール (ジフェニルメタノール, Ph_2CHOH) などのベンジル型アルコールの水酸基を酸触媒でプロトン化すると、容易に脱水が起こりジフェニルメチルカチオン (Ph_2CH^+) を生じやすい。この炭素カチオンは強力なアルキル化剤として働くため、求核剤を加えると両者間で容易に付加反応が進むと期待される。ただしこの場合、脱水で生じた水と求核剤との副反応を抑制する工夫も必要となる (Eq. 7)。



3.2節でも使用した求核性シアノ化物イオンとして働くTMSCNの共存下、ベンズヒドロールに触媒量のSn-Montを加えると、シアノ化ベンズヒドリル (Ph_2CHCN) が生成した (Eq. 8, Table 5)¹²⁾。種々の立体的に込み入ったベンジル型アルコールの他、アリル型アルコールにも適用可能であり、特に構造異性体のアリル型アルコールに適用すると、いずれもベンジル位にシアノ基が結合し、生成可能な生成物の中で熱力学的に最も安定なシアノ化物体を選択的に与えた (Fig. 9)。このことより、反応はアルコールのプロトン化・脱水反応でカチオン中間体を生じ、熱力学支配でシアノ化反応が進行したと考えられる。

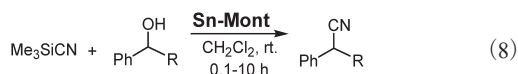










Table 5. Direct cyanation from the following alcohols.

| | | | |
|---|---|---|--|
|  |  |  |  |
| Yield: 92% | 98% | 93% | 85% |
|  |  |  |  |
| 98% | 98% | | 92% |




| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| Yield 84% | | Yield 85% |

Fig. 9. Direct cyanation of isomeric alcohols with TMSCN.

同様の反応形式で、求核剤としてアリルトリメチルシラン¹³⁾、トリエチルシラン (Et_3SiH)¹⁴⁾、マロン酸エステル¹⁵⁾を使用すると、それぞれ水酸基がアリル基、ヒドリド基、マロン基で置き換えられた生成物が高収率で得られる。

3.4 Sn-Montの酸触媒作用機構

Sn-Montは、水酸化スズ (IV) のカチオン性ナノ粒子を、配向を乱しながらモンモリロナイトのアニオン性シリケート層が挟んだ構造をとっている。表面のスズ (IV) に配位した水がシリケートアニオンと相互作用を受けて解離すればBrønsted酸点となり、その配位水が脱水すればLewis酸点となる (Fig. 10)。

向山アルドール反応への適用例で考えると、これらの酸点にケトンのカルボニル基が配位して活性化され、カチオン性が高まったカルボニル炭素へ珪素エノラートが求核付加し、カルボニル酸素へトリメ

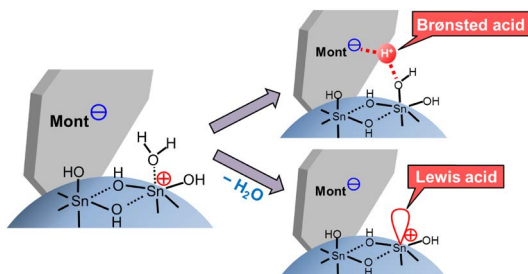


Fig. 10. Brønsted and Lewis acidity of Sn-Mont.

チルシリル基が転位して、アルドール生成物を与えたと考えられる。モンモリロナイトのシリケート層は求核性が低いマクロアニオンであるため、カチオン性反応中間体の安定化にも大きく寄与し、反応の活性化エネルギーの減少をもたらす、アルドール付加反応速度が高められたと考えられる。同様に、アルコールからSn-Montの酸性作用で生じたカルボカチオンもシリケート層のマクロアニオン効果によって安定化されるので濃度が高まり、S_N1型置換反応が効率よく進行したと解釈できる。

4. おわりに

従来、イオン交換モンモリロナイトでは、積層した層状シリケートの層間に導入された金属種がその特性に応じた単核イオンあるいは多核イオン形態でインターカレートするのが一般的であった。しかし、Sn-Montでは、水和したスズイオン種が縮合しやすいことによって層間に水酸化スズ(IV)ナノ粒子を形成し、それをシリケート層が乱雑に取り囲むという特異な形態をとっていることが明らかになった。この特異な構造のために、Sn-Montの表面積や細孔容積は一般の粘土鉱物よりも一桁大きくなり、ミクロ孔・メソ孔をもち、この三次元空洞構造が有機反応の反応場として有効となる。また、シリケート層はマクロアニオンとして、反応場で生成するカチオンの安定化に寄与し、反応の活性化エネルギーの低下をもたらす、種々の触媒反応を促進することに繋がる。

地球の原始から存在するモンモリロナイトは、古

くて新しい触媒材料として、多彩な有機合成反応の有効な固体触媒として、利用法がますます広がるであろう。

文献

- 1) M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.*, 301 (1977); D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3636 (1978).
- 2) H. Yamamoto, "Lewis Acids in Organic Synthesis"; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000.
- 3) 触媒便覧/触媒学会編, 講談社サイエンティフィク, p. 382 (2008).
- 4) Y. Izumi, M. Onaka, *Adv. Catal.*, **38**, 245 (1992).
- 5) Y. Masui, J. Wang, K. Teramura, T. Kogure, T. Tanaka, M. Onaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **198**, 129 (2014).
- 6) M. Onaka, Y. Hosokawa, K. Higuchi, Y. Izumi, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1171 (1993).
- 7) T. Mukaiyama, K. Narasaka, K. Banno, *Chem. Lett.*, **2**, 1011 (1973); T. Mukaiyama, K. Banno, K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7503 (1974).
- 8) M. Kawai, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1237 (1988).
- 9) S. Takehira, Y. Masui, M. Onaka, *Chem. Lett.*, **43**, 498 (2014).
- 10) (a) K. Higuchi, M. Onaka, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2016 (1993); (b) J. Wang, Y. Masui, K. Watanabe, M. Onaka, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 553 (2009); (c) J. Wang, Y. Masui, T. Hattori, M. Onaka, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 1978 (2012).
- 11) J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *Eur. J. Org. Chem.*, 1763 (2010).
- 12) J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *ACS Catal.*, **1**, 446 (2011).
- 13) J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 3300 (2010).
- 14) M. A. Tandiary, Y. Masui, M. Onaka, *Tetrahedron Lett.*, **55**, 4160 (2014).
- 15) J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *Synlett.*, 2493 (2012).

Unique Structural Properties of Tin Hydroxide Nanoparticles-embedded Montmorillonite (Sn-Mont) Demonstrating Its Efficient Acid Catalysis for Various Organic Reactions

Yoichi Masui*, Satoshi Takehira** and Makoto Onaka*

*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

**Graduate School of Science, The University of Tokyo

Tin hydroxide nanoparticles-embedded montmorillonite (Sn-Mont) was originally prepared by the simple treatment of sodium ion-exchanged montmorillonite (Na-Mont) with aqueous SnCl_4 , the physical and chemical properties of which were investigated by N_2 adsorption, XRD, TG, TEM, ^{119}Sn -MAS-NMR, and XAFS analyses. It was revealed that Sn-Mont was composed of $\text{Sn}(\text{OH})_4$ -based nanoparticles of less than 3 nm in diameter surrounded by delaminated montmorillonite aluminosilicate unit layers. The arrangement of each aluminosilicate unit layer in the Sn-Mont is not laminated like that of the parent Na-Mont, but almost completely disordered to make a porous structure with a high surface area and a large pore volume that embraces the tin hydroxide-based nanoparticles. The intrinsic solid acid catalysis of Sn-Mont was successfully applied for the various organic reactions involving bulky reactants and products, which was ascribed to the smooth reactant/product transfers in the micro/meso pores as well as the acidic property of the *nano*- $\text{Sn}(\text{OH})_4$ enwrapped by the delaminated aluminosilicate unit layers.

Key words: Tin hydroxide nanoparticles-embedded montmorillonite, Sn-Mont, high specific surface area, large specific pore volume, strong acidity, solid acid catalysis

Copyright © 2015 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

ビピリジン-PMO: 金属錯体触媒の革新的固定担体

前川佳史・稲垣伸二

株式会社豊田中央研究所

均一系金属錯体触媒は、医薬品や化成品などの工業生産において幅広く利用されているが、グリーンケミストリーの観点から、触媒の不均一（固体）化が強く望まれている。従来のリンカー（分子の紐）を使った固定化技術では、触媒活性の低下や金属錯体の溶出が起こる場合があり、適応範囲に限界があった。今回、金属錯体の触媒活性を落とすことなく強固に固定化でき、かつ触媒の繰り返し使用が可能な新しい固定担体を見出したので報告する。この固定担体とは、配位子である2,2'-ビピリジンを骨格内に導入したメソポーラス有機シリカ（BPy-PMO）である。BPy-PMOは、大きな比表面積（700 m²/g以上）と基質の拡散に有利な大きな細孔径（3.8 nm）を有し、細孔表面には規則的に配列したビピリジン基が露出している。この骨格ビピリジン基は、高い反応性を保持しているため、細孔表面に金属錯体を直接固定することができる。BPy-PMOに固定したイリジウム錯体は、ベンゼンのC-Hホウ素化反応に対して均一系触媒と同等レベルの高い触媒活性を示し、触媒の回収・再利用も容易に行うことができた。BPy-PMOの利用により、固体状の分子触媒化学の発展と、医薬品などの製造プロセスのグリーン化が期待される。

キーワード：メソポーラス、有機シリカ、固体配位子、金属錯体、触媒

1. はじめに

金属錯体触媒は、不斉、メタセシス、クロスカップリングなどの高度な有機反応に対し優れた触媒特性を示すため、医薬品や化成品などの工業生産に幅広く利用されている¹⁾。工業生産においては、金属錯体触媒を反応溶液に完全に溶解させて使用する均一系触媒反応が依然として利用されている。均一系触媒反応では、触媒の回収・再利用が困難であり、また触媒から流出する金属が最終製品である医薬品や化成品に混入することを避けるために、金属の除去に複雑な操作を必要としていた。そこで、金属錯体触媒を不溶性の担体に固定化して、回収・再利用を容易にする試みが、経済性や安全性のメリットに加え、環境負荷低減や資源有効活用のための化学技術、いわゆるグリーンケミストリーの観点で活発に

取り組まれてきた（Fig. 1）²⁾。これらの中には触媒の回収・再利用に成功した例もあるが、多くの場合で固定化後に金属錯体の触媒機能が低下することが問題となっていた。例えば、シリカゲルの表面に分子の紐（リンカー）を介して間接的に結合した金属錯体は、その活性部位が固体表面あるいは隣接する金属錯体と相互作用する不均一な環境にあるため、溶液に溶けた均一な環境とは異なり、触媒の活性や選択性が低下する場合があった³⁾。また、担体からの金属錯体の溶出を完全に防ぐことは、従来のリンカーを使った間接的な固定化技術では難しいことも分かってきた。このような背景のもと、金属錯体の固定化に有効な新たな技術の創出が求められていた。

1999年、我々はメソポーラス有機シリカ（Periodic Mesoporous Organosilica: PMO）の合成を報告した⁴⁾。PMOは、物質拡散に有利な大きな細孔（直径：2～30 nm）と、有機基を組み込んだ機能性の骨格構造を有する。多様な有機基が導入されており、これまでに可視光吸収・発光、ホール輸送、電子ホッピング、光触媒、金属イオン吸着などの機能を骨格自体

受理日：2014年12月27日

〒480-1192 愛知県長久手市横道41-1

株式会社豊田中央研究所

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

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

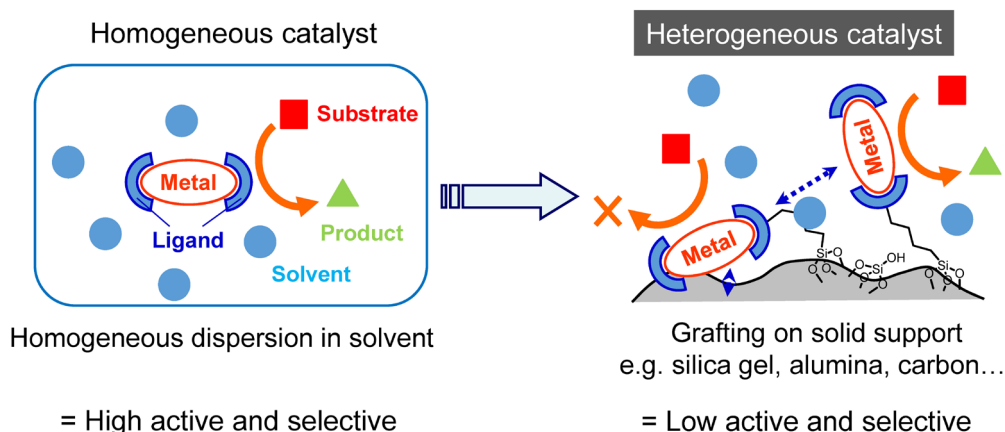


Fig. 1. Approach for immobilization of homogeneous metal complex catalyst.

に付与することに成功している⁵⁾。最近、金属錯体の典型的な配位子である2-フェニルピリジンと2,2'-ビピリジン基をPMO骨格に導入することに成功した^{6,7)}。これらの配位子は細孔表面に露出しているために、金属錯体をリンカーなしに表面に直接形成することができる。また、これらのPMOの細孔表面には、配位子が規則配列した比較的均一な環境が形成されている。この均一な細孔表面に金属錯体を直接固定する新しい固定化技術の構築により、従来問題となっていた触媒機能の低下や金属の溶出が克服できる可能性がある。

ここでは、2,2'-ビピリジンを導入したPMO (BPy-PMO) の合成と金属錯体の直接形成、そしてBPy-PMOを固体配位子とした芳香族化合物の直接C-Hホウ素化反応について報告する⁷⁾。

2. BPy-PMOの合成と金属錯体形成能

BPy-PMO合成に用いる架橋型有機シランは、これまでに報告された結晶状PMO⁸⁾の骨格有機基の分子設計に習い、2,2'-ビピリジンの軸方向の5,5'-位にアルコキシシリル基を導入した有機シランを原料として用いた。BPy-PMOは、有機シラン原料をカチオン性界面活性剤の存在下、塩基性水溶液中で加水分解・重縮合した後、酸性エタノール溶液中で鑄型界面活性剤を除去することで得た (Fig. 2a)。BPy-PMOのX線回折パターンには、規則的なメソ構造に起因する低角のピーク ($d=4.5$ nm) と、細孔壁内のビピリジン基の規則配列に起因する $d=1.16, 0.58, 0.39$ nmのピークが観察された (Fig. 2b)。

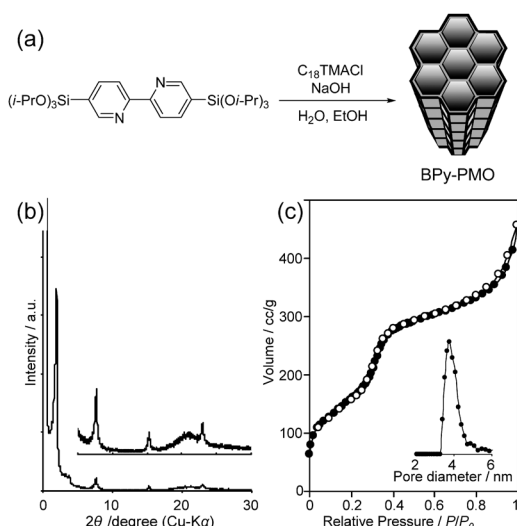


Fig. 2. (a) Preparation of BPy-PMO through hydrolysis and polycondensation under basic conditions. (b) XRD patterns and (c) nitrogen adsorption/desorption isotherms for BPy-PMO.

窒素吸着等温線は、均一メソ細孔に典型的なIV型を示した。等温線から求めた細孔直径は3.8 nm、比表面積は739 m²/g、細孔容量は0.41 cm³/gとなった (Fig. 2c)。

Fig. 3にBPy-PMOの電子顕微鏡写真を示す。SEM写真から粒径は200~500 nm程度の球形であることがわかった (Fig. 3a)。TEM写真からは、一次元のトンネル状細孔が粒子を貫通していること (Fig. 3b)、細孔がヘキサゴナルに配列していること (Fig. 3c)、そして、細孔と垂直方向に多数の格子縞 ($d=$

～1.2 nm)が存在していることがわかる (Fig. 3d)。この格子縞は、X線回折パターン of 的広角側のピークに対応しており、細孔壁中でビピリジン基が規則配列していることを示している。

上記の構造解析に基づき決定したBPy-PMOの構造モデルをFig. 4に示す。ビピリジン基の両端は、シロキサン層により固定されており、ビピリジン層とシリカ層が1.16 nmの間隔で細孔方向に配列している。隣接するビピリジン基との平均距離は、シミュレーションにより0.44 nmと見積もられたが、これは通常の π - π スタッキングの距離 (0.35 nm) よりも長く、ビピリジン基同士の相互作用が比較的弱いと推定される。類似した化学構造を有するピフェニルPMOでは、ピフェニル基が両端のSi-C結合を

軸に回転していることが固体NMR解析により確認されているため⁹⁾、ビピリジン基も回転の自由度を有すると考える。

このようにBPy-PMOの骨格中のビピリジン基は、比較的ゆるく充填されており、その反応性が保持されている可能性があるため、配位子の一つとして金属錯体の形成が期待される。我々はまず、典型的な金属錯体であるトリス (2,2'-ビピリジル) ジクロロルテニウム錯体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$) の形成を試みた。 Ru 錯体の前駆体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液にBPy-PMO粉末を分散させ、90℃で24時間加熱処理を行ったところ、細孔表面に Ru 錯体が形成できた (Fig. 5a)。拡散反射及び発光スペクトルには、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ に典型的なMLCTの吸収とリン光が観察された。また、 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPy-PMO})$ のXANESおよびEXAFSスペクトルは、均一系の $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ のスペクトルとよく一致した (Figs. 5b and 5c)。ICP分析から、 Ru 錯体の固定量は、BPy-PMO中のビピリジン基の約6%であることが分かった。我々は、これまでに、 Ru 錯体だけでなく、 Re , Pd , Ir 錯体の形成も可能であることを確認した⁷⁾。

3. BPy-PMOを固体配位子に用いた芳香族化合物のC-Hホウ素化反応

有機ホウ素化合物は、液晶材料、医薬品合成における重要な合成中間体である¹⁰⁾。有機ホウ素化合物を用いたクロスカップリング反応は、工業的に幅

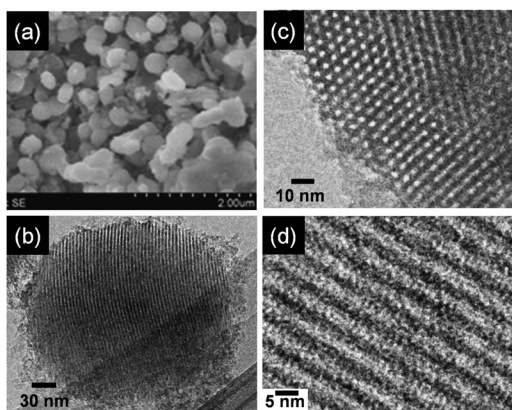


Fig. 3. (a) SEM and (b-d) TEM images of BPy-PMO.

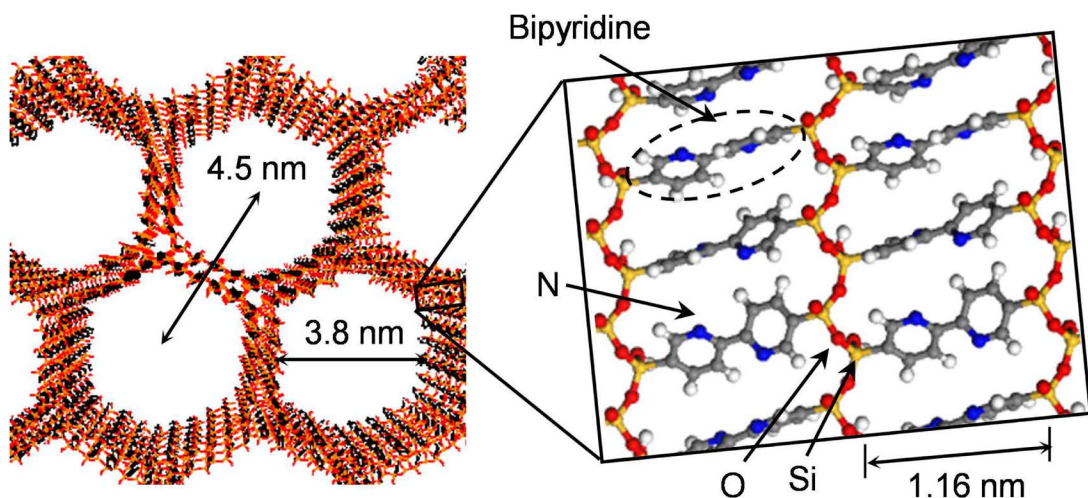


Fig. 4. Structural model of BPy-PMO. Silicon, yellow; oxygen, red; carbon, gray; nitrogen, blue; hydrogen, white.

広く利用されているため、2010年に鈴木らにノーベル化学賞が授与されている¹¹⁾。近年、有機ホウ素化合物の合成法として、遷移金属触媒を用いたC-Hホウ素化反応¹²⁾が、経済的かつ環境低負荷な

直接合成法として注目されている。従来の合成法では高価な有機金属試薬を原料とするだけでなく、目的物と等量以上の廃棄物を副生するに対し、この新手法では、安価な芳香族化合物を原料として用いることができ、副生成物として水素が発生するのみである。特に、イリジウム、ビピリジン、ビス(ピナコレート)ジボロン (B_2pin_2 , pin = $O_2C_2Me_4$) もしくはピナコールボラン (HBpin) から調製されるイリジウム錯体は、極めて高い触媒活性と幅広い基質適用性を示す優れた均一系触媒の一つである¹³⁾。しかし、この均一系触媒の回収と再利用は困難であり、耐久性が低いため、繰り返し使用することができない。

イリジウム錯体を固定化したBPy-PMO (Ir-BPy-PMO) は、イリジウム前駆体 [$Ir(OMe)(cod)_2$] をBPy-PMOのビピリジン基に選択的に反応させることで合成した。得られた錯体の金属中心の局所構造ならびに電子状態は、XAFSならびにXPS測定により実施し、対応する均一系イリジウム錯体と高い類似性を確認できた。また、従来の固定担体であるシリカゲル、メソポーラスシリカ、ポリスチレンに固定化したイリジウム錯体の触媒評価も実施した (Fig. 6)。

Fig. 6a に、BPy-PMO と従来の固定担体に固定化

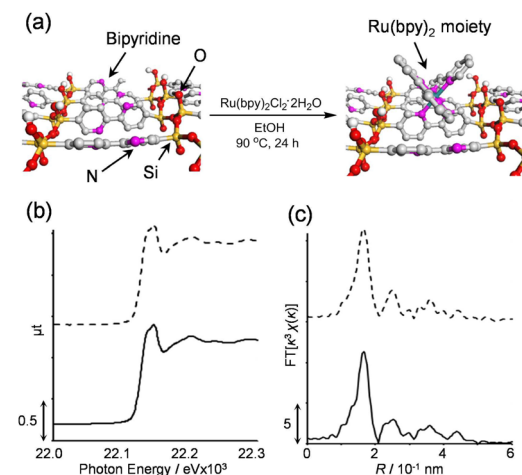


Fig. 5. (a) CG image of the direct Ru-complex formation on the pore surface of BPy-PMO. Hydrogen on bi-pyridine is omitted. Green, ruthenium; pink, nitrogen. The other colors correspond to those in Fig. 4. (b) Ru K-edge XANES spectra and (c) EXAFS Fourier transform ($\kappa = 30\text{--}140\text{ nm}^{-1}$) of Ru (bpy)₂(BPy-PMO) (solid line) and Ru (bpy)₃Cl₂ (dashed line).

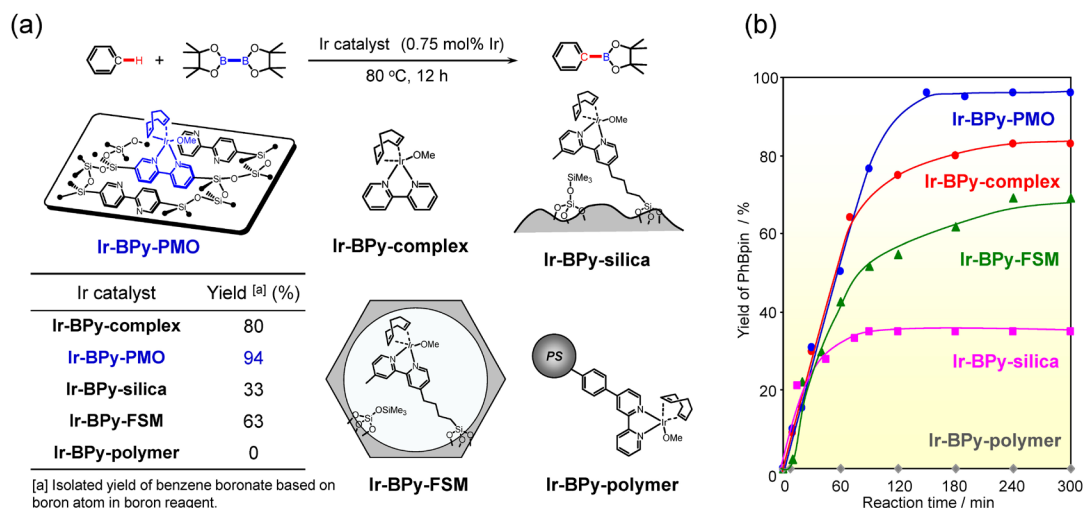


Fig. 6. (a) Reaction scheme and results for Ir-catalyzed direct C-H borylation of benzene with B₂pin₂ and chemical structures Ir catalysts. (b) Reaction kinetic curves of direct C-H borylation of benzene catalyzed by heterogeneous Ir catalysts. All reactions shown in Figs. 6 (a) and (b) were carried out in the presence of same amount of iridium catalyst (0.75 mol% Ir).

したイリジウム触媒を用いたベンゼンのC-Hホウ素化反応の結果を示した。なお、すべての反応は、等しいイリジウム触媒量の存在下で実施した。Ir-BPy-PMOは、ベンゼンを高収率(94%)で目的物のボロン酸エステルに変換し、均一系触媒の収率(80%)を上回った。一方、メソポーラスシリカ、シリカゲルに固定化したイリジウム触媒を用いた場合、反応収率が63%と33%に留まった。すなわち、BPy-PMO表面に固定化したイリジウム触媒が、特異的に高い反応活性を示すことがわかった。シリカ表面にリンカーを用いてグラフトした触媒の場合、活性サイト近傍の理想的な触媒環境が大きく損なわれていると考えられる。

本反応の経時変化を調べたところ、均一系では、途中で活性が低下したのに対し、PMO系では、ほぼ量論的に反応が進行していることがわかった。これは、均一系ではイリジウム錯体の凝集が起こったのに対し、PMO系では細孔表面のアンカー効果により凝集が抑制されたためと解釈できる。もう一つ注目すべき点として、反応初期(60 min以内)の活性が、均一系触媒とほぼ同じであることがわかった(Fig. 6b)。これは、均一系触媒の活性がPMO表面への固定後も全く低下していないこと、そして、細孔内での基質拡散の影響がほとんどないことを示す。これは、PMOの細孔表面の均一構造と、比較的大きな細孔構造(3.8 nm)に起因しており、従来の固定担体にはないPMOの特長が活かされた結果と考える。更に、PMO触媒は、反応後、ろ過操作により容易に回収できた(Fig. 7a)。黒茶色のPMO触媒を含む反応液をろ過すると無色透明溶液になった。溶液中のイリジウムの濃度は1 ppm以下となっており、生成物への金属の混入を最小限に抑えることができる。一方、均一系触媒の場合、触媒の回収が困難であり、ろ過後の溶液にも触媒に由来する黄色の着色が観察された。また、回収したPMO触媒は、C-Hホウ素化反応に対して繰り返し利用が可能であることを確認した(Fig. 7b)。一方、均一系触媒と他の固定担体に固定したイリジウム触媒については、2回目以降は活性を示さなかった。これらの結果は、BPy-PMOが、均一系金属錯体触媒の固定担体として大きな可能性を有することを示している。

本触媒の基質適用性を調べたところ、電子供与性や求引性の置換基を有したベンゼン誘導体でもC-

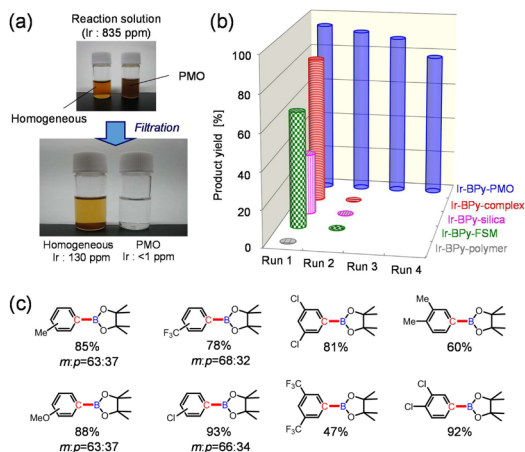


Fig. 7. (a) Recyclability and (b) reusability of Ir-BPy-PMO after direct C-H borylation of benzene and (c) substrate scope of Ir-BPy-PMO for direct C-H borylation of arenes.

Hホウ素化が進行することがわかった(Fig. 7c)。反応の傾向として、電子求引性基を導入した基質が、良好な収率で目的物を与えた。また、一置換ベンゼンの場合、ボロン酸エステルが位置異性体(オルト体, メタ体)の混合物として得られたが、二置換ベンゼンの場合、単一の位置異性体得られた。これは、置換基の立体反発の影響が少ないC-H結合がホウ素化されるためであり、均一系触媒でも同様の傾向が観察されている¹²⁾。

4. おわりに

2,2'-ビピリジン骨架を導入した結晶状BPy-PMOの合成と、その細孔表面での金属錯体形成能、さらには金属錯体触媒の固定配位子として利用例を紹介した。イリジウム錯体を固定化したPMO触媒は、ベンゼンのC-Hホウ素化反応に対して均一系触媒と同等の触媒活性を示すだけでなく、回収・再利用性を示した。これらの技術は、医薬品合成のプロセスのグリーン化に大きく貢献できると考えられる。

BPy-PMOへの固定化による金属錯体の活性保持と耐久性向上は、他のビピリジン系金属錯体でも確認できており、BPy-PMOの優れた担体効果は一般的に適用可能と考えられる。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ケミストリーを固体系へと大きく発展できると考えている。

引用文献

- 1) A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 688 (2012).
- 2) J. Huang, F. Zhu, W. He, F. Zhang, W. Wang, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1492 (2010); R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14982 (2003); I. Karamé, M. Boualleg, J.-M. Camus, T. K. Maishal, J. Alauzun, J.-M. Basset, C. Copéret, R. J. P. Corriu, E. Jeanneau, A. Mehdi, C. Reyé, L. Veyre, C. Thieuleux, *Chem.-Eur. J.*, **15**, 11820 (2009).
- 3) C. Li, *Catal. Rev.*, **46**, 419 (2004); T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature*, **378**, 159 (1995); H. Li, H. Yin, F. Zhang, H. Li, Y. Huo, Y. Lu, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 188 (2009).
- 4) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999); T. Asefi, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999); B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- 5) For selected reviews on synthesis and application of PMOs, see: N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 789 (2011); F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 608 (2011); P. Van Der Voort, M. D. Esquivel Merino, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3913 (2013).
- 6) M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11667 (2011).
- 7) M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003 (2014).
- 8) M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15176 (2002); N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem.-Eur. J.*, **15**, 219 (2009); A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12194 (2005); M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Mater.*, **17**, 6674 (2005).
- 9) S. Bracco, A. Comotti, P. Valsesia, B. F. Chmelka, P. Sozzanina, *Chem. Commun.*, 4798 (2008); (b) A. Comotti, S. Bracco, P. Valsesia, M. Beretta, P. Sozzani, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 1760 (2010).
- 10) D. G. Hall, *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1 (2005).
- 11) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
- 12) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 390 (2002); T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3056 (2002); T. Ishiyama, N. Miyaura, *Pure Appl. Chem.*, **78**, 1369 (2006).

Crystal-like Bipyridine-bridged Periodic Mesoporous Organosilica: Innovative Solid Chelating Ligand for Metal Complex Catalyst

Yoshifumi Maegawa and Shinji Inagaki

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

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

Synthesis of a solid chelating ligand for the formation of highly efficient heterogeneous catalyst is highly desired in the fields of organic synthesis and photo-chemistry of metal complexes. Here, we report the synthesis of a crystal-like periodic mesoporous organosilica containing 2,2'-bipyridine ligands within the framework. BPy-PMO has a unique pore wall structure in which bipyridine groups are regularly arranged and exposed on the pore surface, and forms metal complexes directly on the surface. Iridium complex immobilized on BPy-PMO showed excellent ligand properties for the direct C-H borylation of arenes, resulting in superior activity, durability, and recyclability to the corresponding homogeneous catalyst. These results demonstrate the great potential of BPy-PMO as a solid chelating ligand for heterogenization of metal complex catalysts without loss of catalysis performance. BPy-PMO will be an innovative solid chelating ligand to progress the chemistry on metal complex catalyzed organic reaction and photocatalytic reaction from solution system to solid-state systems aimed for industrial process.

Key words: Mesoporous, Organosilica, Solid Chelating Ligand, Metal Complex, Catalyst

《 解 説 》

シリカライト-1細孔へのCO₂及び ジメチルエーテルの吸着経路 —結晶面の直接封鎖と単結晶XRDによる 吸着挙動の異方性の検討—

藤山伸次郎*・横森慶信

防衛大学校応用化学科

シリカライト-1等のMFI型ゼオライトにはsinusoidal channelとstraight channelという2種の直交する細孔があり、それらの細孔入口は結晶面(100)及び(010)にそれぞれに存在する。Channel入口のある結晶面をシリコン樹脂で選択的に封鎖し吸着経路を一方のchannelに制限することで、MFI型ゼオライトの細孔へのCO₂及びジメチルエーテル(DME)の主な吸着経路を検討した。単結晶XRDにより決定したそれぞれの経路での吸着構造は、吸着経路によって吸着速度が異なることを示している。CO₂の吸着はstraight channel経路の方が4.2倍速く、DMEの吸着はsinusoidal channel経路の方が5.1倍速い。この結果はMFI型ゼオライトへの吸着の異方性を定量的に明らかにした初めての例である。CO₂及びDMEはそれぞれstraight channel及びsinusoidal channelを安定な吸着サイトとしており、主な吸着経路と安定な吸着サイトとの関係が明らかとなった。

キーワード：MFI型ゼオライト、シリカライト-1、単結晶XRD、吸着異方性、吸着速度

1. はじめに

ゼオライト等のマイクロ細孔(channel)への吸着は、Fig. 1に示すように多くの段階にわたっている。吸着質分子はまず結晶の外表面へ吸着し、その表面を移動して細孔内へ進入していくであろう。細孔内ではさらに脱着、吸着を繰り返しながら輸送されていき、やがて熱力学的に安定な吸着サイトを占有するようになる。シリカライト-1等のMFI型ゼオライトにはsinusoidal channelとstraight channelという直交する2種のchannelがあるが、後に述べるようにこれらへの吸着挙動は全く異なることが分かっている。両channelの細孔径は同程度だがその骨格構造は異なっており、吸着質の立体構造(折れ曲がっているか直線的か)によってsinusoidal channelが安定

な吸着サイトとなったり、straight channelが安定な吸着サイトとなったりする。Channelによって吸着サイトとしての安定性が異なるのであるから、細孔への進入、輸送という段階についてもその挙動はchannelによって異なるはずである。我々はこのような吸着挙動の異方性について研究を進め、シリカライト-1細孔へのCO₂及びジメチルエーテル(DME)の吸着経路について知見を得た。ここにその背景と共にまとめる。

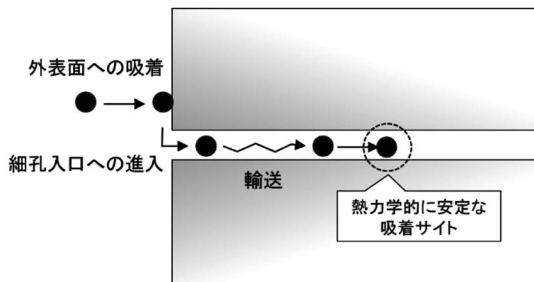


Fig. 1. ミクロ細孔への吸着における各段階

受理日：2015年1月15日

〒239-8686 神奈川県横須賀市走水1-10-20

* E-mail: shinjiro@2006.jukuin.keio.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

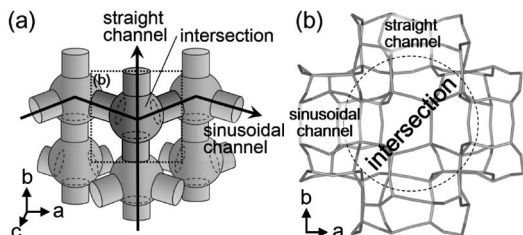


Fig. 2. MFI型ゼオライトの細孔構造
(a) 概要, (b) 骨格構造

2. シリカライト-1 への吸着構造

シリカライト-1等のMFI型ゼオライトの細孔は、知られているとおり a 軸方向にsinusoidal channelが、 b 軸方向にstraight channelが走る構造となっており、これらの交点がintersectionである (Fig. 2)。Intersectionにはchannel内に比べ広い空間が存在している。安定な吸着サイトを定める上でまず重要となるのは吸着質のかさ高さである。かさ高い芳香族化合物¹⁻⁴⁾や枝分かれのある炭化水素⁵⁾は広いintersectionを安定な吸着サイトとする一方で、 CO_2 ⁶⁾やDME⁷⁾、直鎖状の炭化水素⁵⁾は比較的狭いchannelを安定な吸着サイトとする。さらに、それらchannelを安定な吸着サイトとするものの中でもsinusoidal channelとstraight channelとのいずれが安定となるかを決定するのが立体構造 (折れ曲がっているか直線的か) である。DMEのように折れ曲がっている構造の吸着質はsinusoidal channelを、 CO_2 のように直線的な構造の吸着質はstraight channelを安定な吸着サイトとする傾向が見出されている。ここで重要となるのがchannel内での吸着質分子と細孔表面とのvan der Waals相互作用ポテンシャルであるが、これはLennard-Jonesポテンシャルを用いて次のように見積もることができる。一般に、鎖状化合物のシリカライト-1への吸着熱は吸着質の原子について加成性を有している。実際、 n -アルカンの吸着熱は炭素数が1つ増えるたびに約10 kJ/molずつ増加していく⁸⁾。つまり、吸着サイトの安定性は吸着質を構成する原子の安定性によって決まり、安定な吸着サイトとは各原子を安定な吸着位置に配置できるサイトであるといえる。シリカライト-1細孔内に置いた仮想の原子のポテンシャル $U(x, y, z)$ は、式1, 2により計算できる。ここで、 (x, y, z) は仮想の原子の位置、 (x_j, y_j, z_j) は既知の骨格の酸素原子の位置であ

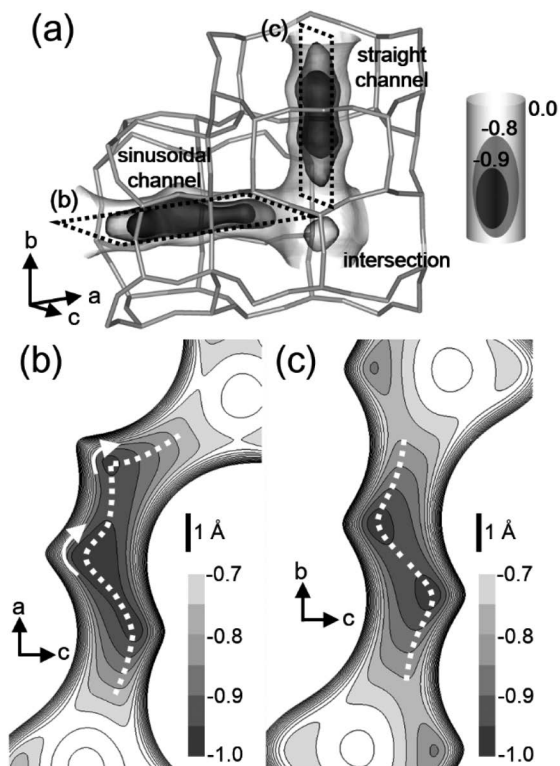


Fig. 3. 規格化した $U(x, y, z)$
(a) 概要, (b) sinusoidal channel, (c) straight channel

る。これにはintersection付近を中心に426個を計算に用いる ($j=1\sim 426$)。未知の 4ϵ は $U(x, y, z)$ を規格化することでキャンセルでき、 σ は式3より得る。ここで、 r_{guest} 及び $r_{\text{framework}}$ は吸着質及び骨格の酸素原子のvan der Waals半径である。 $r_{\text{framework}}$ は1.52 (Å)とし、 r_{guest} は一般的な吸着質を構成する炭素、窒素や酸素原子を想定し1.70 (Å)とする。

$$U(x, y, z) = \sum_{j=1}^{426} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_j} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_j} \right)^6 \right\} \quad (\text{式1})$$

$$r_j = \left\{ (x-x_j)^2 + (y-y_j)^2 + (z-z_j)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{式2})$$

$$\sigma = (r_{\text{guest}} + r_{\text{framework}}) \times 2^{-1/6} \quad (\text{式3})$$

Fig. 3に規格化した $U(x, y, z)$ を示す。両channel内には同程度の深さのポテンシャル井戸があるが、その形状は大きく異なっている。Fig. 3 (b, c) は各channel内のポテンシャル井戸で、ポテンシャルが最小となる経路を点線で示している。Sinusoidal

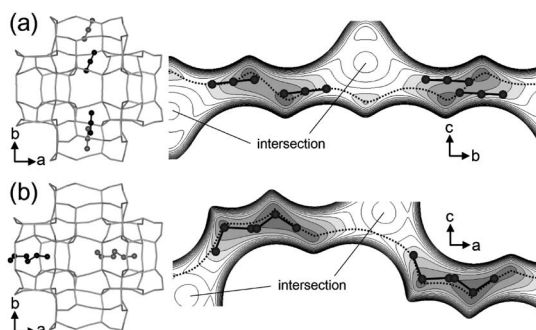


Fig. 4. (a) CO_2 ⁶⁾ 及び (b) DME ⁷⁾ の実際の吸着構造

channel のポテンシャル井戸は折れ曲がっているが、straight channel のポテンシャル井戸は直線的である。安定な吸着サイトとは各原子を安定な吸着位置に配置できるサイトであるから、折れ曲がった構造の吸着質であれば sinusoidal channel の方が原子をポテンシャルの小さい位置に配置することができ、また直線的な構造の吸着質であれば straight channel の方が原子をポテンシャルの小さい位置に配置することができるであろう。Fig. 4 に CO_2 ⁶⁾ 及び DME ⁷⁾ の実際の吸着構造とそれらを $U(x, y, z)$ と重ねたものを示す。左側に示した吸着構造では対称操作で関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とした。直線分子の CO_2 は straight channel を安定な吸着サイトとし、折れ曲がった構造の DME は sinusoidal channel を安定な吸着サイトとしている。この吸着質の立体構造（折れ曲がっているか直線的か）による channel の選択は、*n*-アルカンや *cis*-, *trans*-2-ブテン、2-ブチン等の様々な構造の炭化水素でも同様に示され、一般的な傾向であることが確かめられている⁵⁾。このように channel によって吸着サイトとしての安定性が異なるのであるから、既に述べたように細孔への進入、輸送という段階についてもその挙動は channel によって異なるはずである。

3. 結晶面の選択的封鎖及び単結晶 XRD による構造解析

MFI 型ゼオライト細孔への吸着挙動の異方性は多くの興味を引き付け、様々な方法で検討されてきた。Caro *et al.*⁹⁾ は *c* 軸を配向させた ZSM-5 結晶に銅をスパッタすることで異方性の観測を試みているし、他にも Hong *et al.*^{10,11)} によるパルス磁場勾配 NMR 法、また Gueudré *et al.*¹²⁾ による干渉顕微鏡法

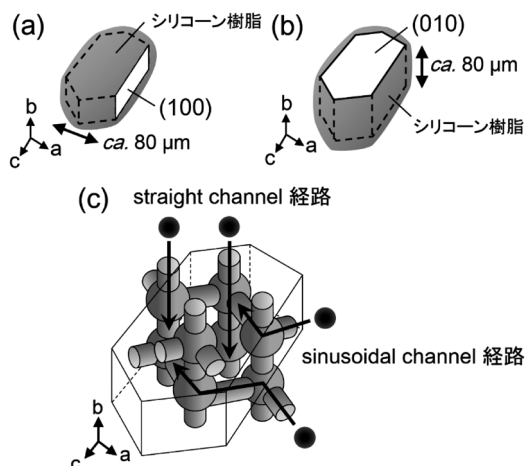


Fig. 5. シリコン樹脂による結晶面の封鎖と吸着経路
(a) (100) 以外の封鎖, (b) (010) 以外の封鎖,
(c) 各吸着経路

での検討も報告されている。これらの検討では channel が走っている *a* 軸及び *b* 軸方向に対し、*c* 軸方向の拡散が遅いことは確かめられているが、肝心の *a* 軸方向と *b* 軸方向との違いを直接観測することはできていない。その理由の一つは、試料の調製の際に大量の単結晶を軸を揃えて配列しなければならないという実験上の困難さであろう。MFI 型ゼオライトの単結晶の形状は *c* 軸方向が最も長く *a* 軸及び *b* 軸方向は概ね同程度の長さであることが多いため、単結晶を配列する際、*c* 軸を揃えることは比較的容易だが *a* 軸あるいは *b* 軸を揃えることは困難なのである。

本研究では、Fig. 5 (a), (b) に示すようにシリコン樹脂で結晶面を直接封鎖することで吸着経路を一方の channel に制限した。(100) には sinusoidal channel 入口が、(010) には straight channel 入口があるため、吸着経路とする channel 入口がある面のみを残し他の面を封鎖することで、それぞれ Fig. 5 (c) に示すような sinusoidal channel 経路、及び straight channel 経路での吸着実験が可能となるのである。シリカライト-1 単結晶の外形は“coffin shape”といわれる特徴的な形状であり、(100) と (010) とを見分けることは容易である。Fig. 6 にシリコン樹脂で結晶面を封鎖した実際の試料を示す。吸着質には CO_2 及び DME を用いた。これらの分子は前述のようにそれぞれ straight channel 及び sinusoidal channel

を安定な吸着サイトとしており、吸着経路と安定な吸着サイトとの関連を検討する上で適当である。また、これらの様々な吸着量における熱力学的に安定な吸着構造はFig. 7にモデルを示すとおり既に明らかとなっており^{6,7,13)}、試料の吸着構造を解析すればどの程度吸着が進行したかが分かる。さらに、それら吸着サイトの占有率の和から吸着量を算出すれば各経路での吸着速度を比較することができる。ここでいう吸着速度とは、Fig. 1に示した様々な段階全体を含むものである。なお、吸着量 (molecules/unit cell) に対する試料結晶の大きさの影響はキャ

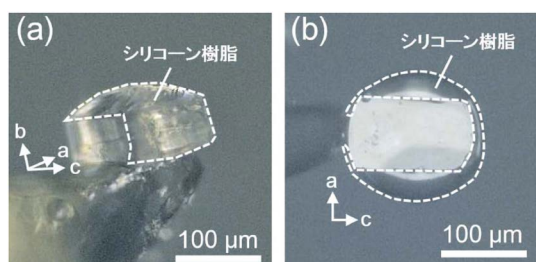


Fig. 6. シリコン樹脂により結晶面を封鎖した試料
(a) (100) 以外の封鎖, (b) (010) 以外の封鎖

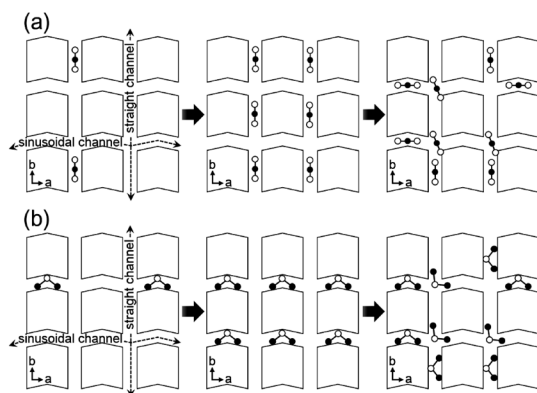


Fig. 7. (a) CO_2 ^{6,13)} 及び (b) DME ⁷⁾ の吸着過程モデル

ンセルされており、吸着量は直接比較できる。気相に曝される結晶面にある細孔入口の数はいずれの経路でも同じ ($\text{ca. } 20 \times 13 \text{ \AA}^2$ あたり 2 か所) であり、その面に垂直方向の結晶の大きさも Fig. 5 (a), (b) に示すように同じ ($\text{ca. } 80 \mu\text{m}$) となるように結晶を選んでいからである。その他本実験の詳細は既報¹⁴⁾ にゆずる。

本実験手法の特徴は大きく質の良い単結晶を用いている点にある。その大きさから結晶面を直接封鎖する操作が可能であるし、さらに質が良ければ1つの単結晶から吸着構造を決定することも可能なのである。

4. CO_2 及び DME の吸着経路

吸着時間 0.5, 3 h での CO_2 の吸着構造から得た各吸着サイトの占有率、及びそれら占有率の和から算出した吸着量を Table 1 に示す。ここで、SIN, STR, INT はそれぞれ sinusoidal channel, straight channel, intersection への吸着サイトである。Fig. 8 は吸着時間 3 h での吸着構造である。 CO_2 は straight channel 経路の方が吸着の進行が速く、吸着速度が大きいことが分かる。また、吸着時間 12, 24 h での DME の吸着構

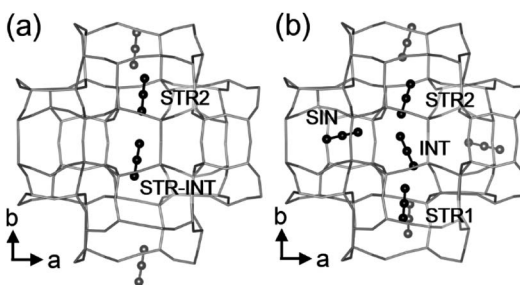


Fig. 8. CO_2 の吸着構造 (吸着時間 3 h)
(a) Sinusoidal channel 経路, (b) Straight channel 経路

Table 1. CO_2 の吸着サイトの占有率及び吸着量 (molecules/unit cell)

| 吸着時間 (h) | Sinusoidal channel 経路 | | | | Straight channel 経路 | | | |
|-------------|-----------------------|---------------------------|-----|-----|---------------------|--------------|------|-----|
| | 占有率 | | | 吸着量 | 占有率 | | | 吸着量 |
| | SIN | STR | INT | | SIN | STR | INT | |
| 0.5 | — | 0.14 | — | 0.6 | — | 0.20 0.38 | — | 2.3 |
| 3 | — | 0.28 0.31 ^a | — | 2.4 | 0.10 | 0.20 0.37 | 0.44 | 4.4 |

^a STR-INT

Table 2. DME の吸着サイトの占有率及び吸着量 (molecules / unit cell)

| 吸着時間 (h) | Sinusoidal channel 経路 | | | | Straight channel 経路 | | | |
|-------------|-----------------------|--------------|-----|-----|---------------------|-----|-----|-----|
| | 占有率 | | | 吸着量 | 占有率 | | | 吸着量 |
| | SIN | STR | INT | | SIN | STR | INT | |
| 12 | 0.54 | — | — | 2.2 | 0.17 | — | — | 0.7 |
| 24 | 0.58 | 0.12 0.28 | — | 3.9 | 0.24 | — | — | 1.0 |

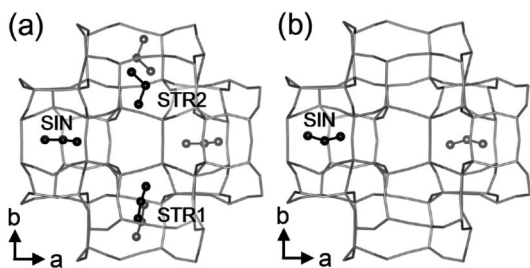


Fig. 9. DME の吸着構造 (吸着時間 24 h)

(a) Sinusoidal channel 経路, (b) Straight channel 経路

造から得た占有率及び吸着量を Table 2 に, 吸着時間 24 h での吸着構造を Fig. 9 に示す。CO₂ とは逆に DME は sinusoidal channel 経路の方が吸着の進行が速く, 吸着速度が大きい。これらの結果から, 吸着経路によって吸着速度が異なること, また CO₂ と DME の安定な吸着サイトはそれぞれ straight channel と sinusoidal channel であることから, いずれも安定な吸着サイトを経路とした方が吸着が速いことが明らかとなった。これらの吸着構造は経路には依存していない。CO₂ は sinusoidal channel 経路でも straight channel から吸着していくし, DME は straight channel 経路でも sinusoidal channel から吸着していく。これらの構造は吸着量にのみ依存しており, それぞれの吸着量における定常状態に達していると考えられる。つまり, これらの構造から速度論的に安定なトラップサイトや輸送の速さ等の情報は得られない。しかし, その吸着量の時間変化から Fig. 1 に示す各段階を通した全体の吸着速度を知ることができる。本実験は Fig. 10 のようにモデル化することができるであろう。ここで, $n(t)$ は吸着時間 t における吸着量である。シリコン樹脂での封鎖により 2 つある吸着経路を一方のみに制限し, 吸着時間による吸着量の増加を測定することで, 各経路の吸着速度を比較できるのである。複雑さを避けるため, 吸着

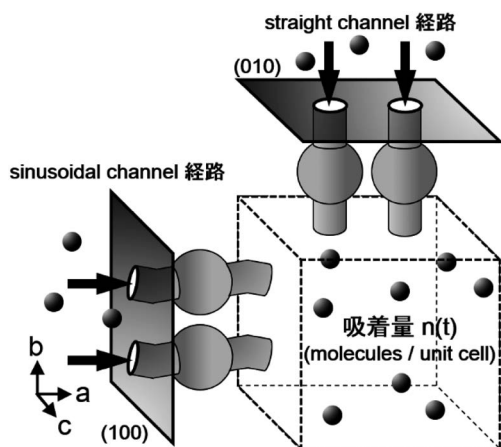


Fig. 10. 吸着実験モデル

を最も単純である可逆 1 次反応と仮定する。具体的には吸着及び脱着を 1 次反応と仮定している Langmuir 吸着速度式を用いる (式 4)。なお, 式 5 は式 4 を線形化したものである。ここで, n_{eq} は平衡吸着量, k は速度定数である。このモデルでは, Fig. 1 に示した様々な段階での速度の情報は全て速度定数 k に含まれていると解釈できる。

$$n(t) = n_{eq} \{1 - \exp(-kt)\} \quad (\text{式 4})$$

$$\ln[n_{eq} / \{n_{eq} - n(t)\}] = kt \quad (\text{式 5})$$

Fig. 11 は各吸着経路での吸着量の時間変化で, 吸着量は吸着構造の占有率の和から算出した (Table 1, 2)。図中の点線は式 4 及び式 5 で示した可逆 1 次反応モデルである。 n_{eq} には CO₂ 及び DME それぞれ重量法及び TG-DTA での測定結果を用い, 5.62⁶⁾ 及び 6.74⁷⁾ (molecules / unit cell) とした。吸着量の時間変化はモデルと概ね合っており, この過程が単純な可逆 1 次反応であることが分かる。Table 3 に Fig. 11 のプロットから得た速度定数 k の値を示す。CO₂ は sinusoidal channel 経路に比べ straight channel 経路の

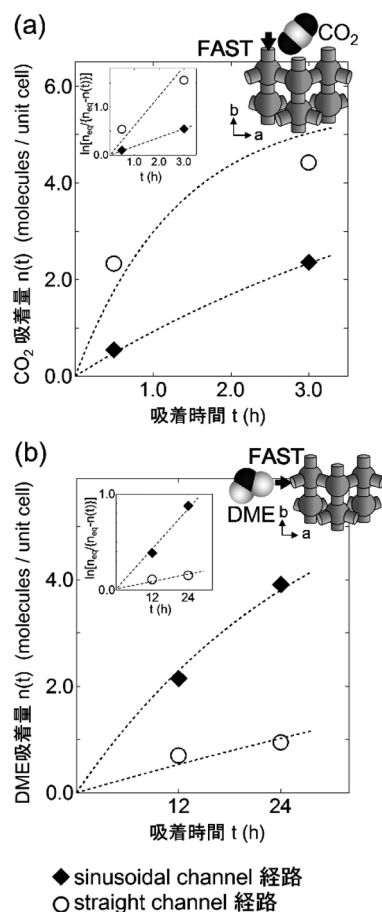


Fig. 11. 各吸着経路での吸着量の時間変化
(a) CO_2 , (b) DME

Table 3. 可逆1次反応モデルでの速度定数 k (h^{-1}) と主な進入経路

| | $k_{\text{sin}}^{\text{a}}$ | $k_{\text{str}}^{\text{b}}$ | 主な吸着経路 |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| CO_2 | 0.18 | 0.76 | straight channel 経路 (4.2 倍) |
| DME | 0.035 | 0.0069 | sinusoidal channel 経路 (5.1 倍) |

^a sinusoidal channel 経路での k

^b straight channel 経路での k

方が4.2倍速く、DMEは逆にsinusoidal channel経路の方が5.1倍速いことが分かった。この結果はchannelによる吸着速度の違いを定量的に明らかにした初めての例である。MFI型ゼオライト細孔への吸着にはchannelによる明確な異方性が存在することが明らかとなった。細孔径が同程度のchannelであってもこのように吸着速度の違いが生じ、主な進入経路が存在することは興味深い。

シリコン樹脂によりシリカライト-1単結晶の結晶面を直接封鎖するという手法により、 CO_2 及びDMEの主な吸着経路が明らかとなった。Straight channelを安定な吸着サイトとする CO_2 はstraight channel経路を主な吸着経路とし、逆にsinusoidal channelを安定な吸着サイトとするDMEはsinusoidal channel経路を主な吸着経路としている。

5. おわりに

マイクロ細孔への吸着での細孔表面への進入及び輸送という段階に注目し、MFI型ゼオライト細孔への吸着挙動の異方性についてこれまでに得た知見をまとめた。Channelによる吸着サイトの安定性の違いは CO_2 やDMEに限ったことではなく、折れ曲がった構造の n -アルカンはsinusoidal channelを、また直線分子の2-ブチンはstraight channelを安定な吸着サイトとすることが分かっている⁵⁾。このことから、 n -アルカンは主にsinusoidal channel経路で、また2-ブチンは主にstraight channel経路で吸着していることが想像できる。このような吸着挙動の異方性は一般性のあるテーマであり、さらなる研究が求められる。

謝 辞

本研究は博士課程での研究成果の一部をまとめたものだが、清野慎太郎氏、岩間渉氏の修士課程の研究成果を参考にしている。また単結晶XRDデータの測定にはBruker社与座博士の多大なご支援も頂いた。ここに感謝の意を表したい。

文 献

- 1) H. van Koningsveld, J. C. Jansen and A. J. M. de Man, *Acta Cryst.*, **B52**, 131 (1996).
- 2) H. van Koningsveld and J. C. Jansen, *Micropor. Mater.*, **6**, 159 (1996).
- 3) H. van Koningsveld and J. H. Koegler, *Micropor. Mater.*, **9**, 71 (1997).
- 4) 岩間渉, 神谷奈津美, 西宏二, 横森慶信, 第25回ゼオライト研究発表会, C24 (2009).
- 5) S. Fujiyama, S. Seino, N. Kamiya, K. Nishi, K. Yoza and Y. Yokomori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 15839 (2014).
- 6) S. Fujiyama, N. Kamiya, K. Nishi and Y. Yokomori, *Langmuir*, **30**, 3749 (2014).
- 7) S. Fujiyama, S. Seino, N. Kamiya, K. Nishi and Y. Yokomori, *Acta Cryst.*, **B70**, 856 (2014).
- 8) R. E. Richards and L. V. C. Rees, *Langmuir*, **3**, 335 (1987).

- 9) J. Caro, M. Noack, J. Richter-Mendau, F. Marlow, D. Petersohn, M. Griepentrog and J. Kornatowski, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13685 (1993).
- 10) U. Hong, J. Kärger, R. Kramer, H. Pfeifer, G. Seiffert, U. Müller, K. K. Unger, H.-B. Lück and T. Ito, *Zeolites*, **11**, 816 (1991).
- 11) U. Hong, J. Kärger, H. Pfeifer, U. Müller and K. K. Unger, *Z. Phys. Chem.*, **173**, 225 (1991).
- 12) L. Gueudré, T. Binder, C. Chmelik, F. Hibbe, D. M. Ruthven and J. Kärger, *Materials*, **5**, 721 (2012).
- 13) S. Fujiyama, N. Kamiya, K. Nishi and Y. Yokomori, *Z. Kristallogr.*, **229**, 303 (2014).
- 14) S. Fujiyama, K. Yoza, N. Kamiya, K. Nishi and Y. Yokomori, *Acta Cryst.*, **B71**, 112 (2015).

Adsorption Pathway of CO₂ and Dimethyl Ether in Silicalite-1 Zeolite Channels —Observation of adsorption anisotropy by selective sealing of crystal faces and single-crystal XRD structural analysis—

Shinjiro Fujiyama and Yoshinobu Yokomori

Department of Applied Chemistry, National Defense Academy,
1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239-8686

The MFI-type zeolite has two kinds of orthogonal channels: sinusoidal channel and straight channel. The mouths of the sinusoidal channels are on (100) crystal faces, while those of the straight channels are on (010) faces. The entrance and diffusion pathway of CO₂ and dimethyl ether (DME) in MFI-type zeolite channels are investigated by a selective sealing method. The channel mouths are directly sealed by silicone resin so as to restrict the entrance and diffusion pathways to the sinusoidal channel pathway or the straight channel pathway. The locations and loadings of the guest CO₂ and DME molecules are determined by single-crystal X-ray diffraction structural analysis. The structures show the difference of the adsorption rates between the pathways. CO₂, favoring the straight channel as its stable adsorption site, selects the straight channel pathway as the dominant pathway. DME, favoring the sinusoidal channel as its stable adsorption site, selects the sinusoidal channel pathway as the dominant pathway. The dominant pathway correlates with the stability of the channel as adsorption sites. The straight channel pathway is 4.2 times faster than the sinusoidal channel pathway for the CO₂, and the sinusoidal channel pathway is 5.1 times faster than the straight channel pathway for the DME. This is the first report to describe the quantitatively-measured adsorption anisotropy of the MFI-type zeolites.

Key words: MFI-type zeolites, silicalite-1, single-crystal XRD, adsorption anisotropy, adsorption rate

Copyright © 2015 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

平成26・27年度理事会および総会

ゼオライト学会の平成26・27年度新旧合同理事会が平成26年11月25日に、総会が平成26年11月26日にタワーホール船堀（東京都江戸川区船堀4-1-1）にて開催された。

平成26・27年度新旧合同理事会

平成26年度理事および平成27年度理事候補者による合同理事会が開催され、以下の議案が審議された。

1. 平成26年度事業報告

窪田企画委員長より別掲の事業について報告があり、承認された。

2. 平成26年度会計報告

壱岐財務委員長（代理：小倉財務委員）より別掲の本会の決算について報告があり、承認された。佐野・瀬戸山両監事により決算内容が確認済みであることも報告された。

3. 平成26年度編集委員会報告

稲垣幹事よりゼオライト誌の出版状況等の報告があった。

- ・平成26年度はVol. 30/No. 4とVol. 31/No. 1からNo. 3までを発行した。

4. 平成26年度広報委員会報告

福島広報委員長（代理：近江広報委員）より広告収入およびホームページ（HP）改訂等の報告があった。

- ・平成26年度に新たに広告1件を獲得した。

5. 平成27年度役員改選

役員推進委員会の報告に基づき、別掲の平成27年度役員候補者および各担当予定を承認し、総会に諮ることとした。

6. 平成27年度事業計画

窪田企画委員長より事業計画案について提案・説明があり、承認された。

7. 平成27年度予算

小倉財務委員より予算案についての説明があり、審議後、別掲の修正案にて承認された。

- ・国際交流基金予算よりZMPC2015事務局にZMPC015本会とpre-ZMPC2015に対して合計160万円支出することとした。

8. その他

- ・【名誉会員】庶務理事より、寺崎治先生の名誉会員推挙の決定経緯について報告があった。
- ・【会員制度の変更】庶務理事より、新たにシニア会員制度を設けることを提案があり、総会に諮ることとした。
- ・【IZAアンバサダーの受入】庶務理事より、IZAアンバサダーのF. Fajula先生がZMPC2015の開催時期に合わせて日本を訪問したいとの意向があったことが報告された。東京・名古屋周辺でのラボツアーなどを企画して受け入れることが提案され、総会に諮ることとした。またIZAアンバサダーの国内滞在費は受入宿主国の担当であるので、公私の補助金を得る努力をしつつも国際交流基金から国内滞在費から支出することが提案され、総会に諮ることとした。
- ・【ZMPC2015】増田chairmanより、ZMPC2015の概要と進捗状況について説明があった。
- ・【法人化に向けた調査】庶務理事より、外部コンサルタントを通して、一般社団法人としての組織体制づくりを進める計画であるとの説明があった。

平成27年度ゼオライト学会総会

1. 平成26年度事業報告

1.1 第29回ゼオライト研究発表会

- ・第29回実行委員会（実行委員長：村松淳司（東北大）、委員：京谷 隆、西原洋知、干川康人、蟹江澄志、中谷昌史（東北大））
- ・開催日：2013年11月27日（水）～28日（木）
- ・場所：東北大学・片平さくらホール（仙台市青葉区片平2-1-1）
- ・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)

・特別講演 (11月27日)

京谷 隆先生 (東北大多元研)

「ゼオライトのようなカーボンの合成とその特異的な性質」

佐藤 徹先生 (新東北化学工業)

「天然ゼオライトの開発利用を追いかけ50年」

(11月28日)

寺崎 治先生 (KAIST, ストックホルム大)

「ナノ多孔体の微細構造: 回折, 散乱, 像を通じて見えた事と見たい事」

・懇親会 11月27日 (水)

・発表件数: 82件 (特別講演3件, 総合講演11件を含む)

・参加者: (研究発表会) 177名

内訳: 一般個人会員50名, 一般法人会員27名, 一般協賛学会会員19名, 一般非会員17名, 学生52名, 招待3名, 展示9名

1.2 2014年度ゼオライトフォーラム

・世話人: 中戸晃之 (九州工業大学)

・開催日: 2014年6月20日 (金)

・会場: 九州工業大学戸畑キャンパス 中村記念館多目的ホール

・共催: 九州工業大学先端エコフィッティング技術研究開発センター

・テーマ: 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

・プログラム

1. 「環境浄化とCO₂資源化を指向した高感度光触媒の開発」

(九州工業大学) 横野照尚氏

2. 「金属錯体を光触媒とする人工光合成系の開発」

(九州大学) 酒井 健氏

3. 「二次元ナノ結晶の作製と光機能」

(九州大学) 伊田進太郎氏

4. 「チタニアを巧く利用した光触媒反応」

(物質・材料研究機構) 井出裕介氏

・参加者: 50名 (講師を含む), 内, 懇親会参加

者11名 (講師を含む)

1.3 第22回ゼオライト夏の学校

・世話人: 遠藤 明 (産総研), 里川重夫 (成蹊大)

・開催日: 2014年9月1日 (月) 午後~9月3日 (水) 午前

・場所: 成蹊学園箱根寮 (神奈川県足柄下郡箱根町元箱根蛭川134-3)

・協賛: 触媒学会, 石油学会, 日本化学会, 日本吸着学会

・プログラム

(9月1日午後)

松本明彦先生 (豊橋技術科学大) 「気体分子吸着を用いた多孔体の細孔特性化」

ショートプレゼンテーション+ポスターセッション

(9月2日午前)

横井俊之先生 (東京工業大) 「固体NMRによるゼオライトの構造解析」

小倉 賢先生 (東京大) 「ゼオライト触媒の科学と応用」

(9月3日午前)

奥村 和先生 (工学院大) 「ゼオライトを担体とした自発的分散による金属ナノ粒子の調製と触媒作用」

武脇隆彦先生 (三菱化学科学技術研究センター) 「ゼオライトの環境, エネルギー分野への応用」

・ポスター発表: 28件うち2件に優秀ポスター賞 (高石賞): 小島康宏 (東京大小倉研), 中塚和希 (大阪大山下研)

・参加者: 51名 (学生39名, 一般7名, 講師5名)

2. 平成26年度会計報告

p.28に別掲。

3. 会員数 (2014年9月30日現在)

法人会員 36 (-1)

個人会員 (国内) 255 (-8)

個人会員 (国外) 18 (±0)

学生会員 9 (-7)

名誉会員 4 (±0)

4. 平成27年度役員 (敬称略) *印 新任

会長 増田隆夫 (北大)

副会長 稲垣伸二 (豊田中研)

松方正彦 (早大)*

- 理事 清住嘉道 (産総研)「編集委員長」
 窪田好浩 (横浜国大)「企画委員長」
 竜崎 英 (JX日鉱日石エネルギー)「財務委員長」
 武脇隆彦 (三菱化学)「広報委員長」
 里川重夫 (成蹊大)「庶務」
 片田直伸 (鳥取大)「庶務」
 稲垣怜史 (横国大)「編集幹事」
 西 宏二 (防衛大)「企画」
 横井俊之 (東工大)「企画・広報」
 水野隆喜 (日揮触媒化成)「企画」
 中野雅雄 (東ソー)「企画」*
 水野雅彦 (住友化学)「企画」
 小倉 賢 (東大)「財務」
 下嶋 敦 (早大)「財務」
 高松義和 (旭化成ケミカルズ)「財務」
 近江靖則 (岐阜大)「広報」
- 監事 馬場俊秀 (東工大)
 瀬戸山 亨 (三菱化学)

5. 平成27年度事業計画ならびに予算

5.1 第30回研究発表会

- ・第30回実行委員会 (実行委員長: 前田和之 (東農工大), 委員: 西 宏二 (防衛大), 脇原 徹 (東京大), 野村幹弘 (芝浦工大))
- ・開催日: 2014年11月26日 (水) ~ 27日 (木)
- ・場所: タワーホール船堀 (東京都江戸川区船堀4-1-1)
- ・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)
- ・特別講演
 (11月26日 (水))
 細野秀雄先生 (東京工大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)
 「旭化成におけるゼオライト触媒プロセス開発」

- ・懇親会 11月26日 (水)

5.2 2015ゼオライトフォーラム

- ・開催日: 未定

- ・会場: 東京工業大学すずかけ台キャンパス
- ・世話人: 野村淳子 (東京工大)

5.3 第23回夏の学校

- ・開催日: 2014年8月31日から9月5日のうち2泊3日ないし1泊2日
- ・会場: 未定
- ・世話人: 下嶋 敦 (早大)
- ・参加者: 50名程度

5.4 (参考) 第31回研究発表会

- ・第31回実行委員会 (実行委員長: 片田直伸 (鳥取大))
- ・開催日: 2015年11月26日 (木) 27日 (金)
- ・場所: とりぎん文化会館 (鳥取県鳥取市)

5.5 ZMPC2015について

- ・開催日: 2015年6月28日 (日) ~ 7月2日 (木)
 6月28日 (日) Registration and Welcome party
 6月29日 (月) ~ 7月2日 (木) 会議
 7月1日 (水) Banquet
- ・会場: 札幌コンベンションセンター (URL: <http://www.sora-scc.jp/>)
- ・組織委員長: 増田隆夫 (北大)
- ・事務局: 神谷裕一 (北大)
- ・Plenary Lecture: 欧州2件, 米国2件, 日本2件
 Ferdi Schüth (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany)
 Giuseppe Bellussi (Eni S.p.A., Italia)
 Michael Tsapatsis (University of Minnesota, USA)
 Minoru Miyahara (Kyoto University, Japan)
 Qianjun Chen (Universal Oil Products, USA)
 Tsuneji Sano (Hiroshima University, Japan)
- ・Keynote Lecture: 欧州7件, 米国4件, 中国2件, 日本2件
 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) | Naonobu Katada | (Tottori University, Japan) |
| Hiroto Nishihara | (Tohoku University, Japan) | Raul Lobo | (University of Delaware, USA) |
| Jorge Gascon | (Delft University of Technology, The Netherlands) | Stephen Parker | (University of Bath, UK) |
| Manuel Moliner | (Instituto de Tecnología Química, Spain) | Yoshihiro Kubota | (Yokohama National University, Japan) |
| Masahiko Matsukata | (Waseda University, Japan) | Yuriy Roman | (Massachusetts Institute of Technology, USA) |
| Matthias Thommes | (Quantachrome Instruments, USA) | Zhongmin Liu | (Chinese Academy of Sciences, China) |

・ Registration : 2015 年 1 月 頃

| Registration Fee | | |
|---|---------------------------|---|
| Category | Entry Type | Registration Fee (JPY) (Banquet fee is NOT included) |
| Member of JAZ and Supporting Societies* | Early ~ April 15, 2015 | 55,000 |
| | Regular ~ May 15, 2015 | 65,000 |
| | Onsite | 70,000 |
| General Participants | Early ~ April 15, 2015 | 60,000 |
| | Regular ~ May 15, 2015 | 70,000 |
| | Onsite | 75,000 |
| Students | Early ~ April 15, 2015 | 30,000 |
| | Regular ~ May 15, 2015 | 40,000 |
| | Onsite | 45,000 |
| Banquet Fee | — | 10,000 |
| Accompanying Person | — | 20,000 (Banquet fee is NOT included) |

*The Chemical Society of Japan; Catalysis Society of Japan; The Ceramic Society of Japan; The Society of Polymer Science, Japan; Japan Association of Mineralogical Sciences; The Society of Powder Technology, Japan; The Society of Resource Geology; The Japan Petroleum Institute; The Crystallographic Society of Japan; The Surface Science Society of Japan; The Membrane Society of Japan; The Society of Chemical Engineers, Japan; The Clay Science Society of Japan, The Japan Society on Adsorption

- ・ Submission of Extended Abstract : 2014 年 11 月 30 日
- ・ Notice of Paper Acceptance : 2015 年 2 月中旬

- ・ Deadline for Early Registration : 2015 年 4 月 15 日
- ・ Deadline for Regular Registration : 2015 年 5 月 15 日

6. 平成27年度予算

| 収入 (単位: 円) | 予 算 |
|------------------|-----------|
| 法人会員会費 | 3,600,000 |
| 個人会員会費 | 1,295,000 |
| 学生会員会費 | 18,000 |
| 第30回研究発表会収入 | 1,800,000 |
| 2015ゼオライトフォーラム収入 | 100,000 |
| 第23回夏の学校収入 | 1,100,000 |
| 預金利息 | 100 |
| 広告収入 | 330,480 |
| 雑収入 | 10,000 |

| | |
|------------|------------|
| 平成27年度収入合計 | 8,253,580 |
| 前年度繰越金 | 7,083,913 |
| 収入合計 | 15,337,493 |

| 支出 (単位: 円) | 予 算 |
|-------------------------|-----------|
| ニュースレター編集発行, 編集委員会経費 | 2,200,000 |
| 第30回研究発表会 経費 | 1,800,000 |
| 第31回研究発表会 経費 | 450,000 |
| 2015ゼオライトフォーラム 経費 | 450,000 |
| 第23回夏の学校 経費 | 1,700,000 |
| 学会web 保守費 | 100,000 |
| 事務局 経費 | 1,620,000 |
| 交通通信費 | 200,000 |
| 理事会 経費 | 120,000 |
| 企画委員会 経費 | 50,000 |
| 広報委員会 経費 | 100,000 |
| 消耗品費 | 100,000 |
| 振込手数料 | 10,000 |
| 法人化 経費 | 1,000,000 |
| 化学連合 年会費 | 35,000 |
| 予備費 (次年度 (H28) 繰越金) | 5,402,493 |

| | |
|------|------------|
| 支出合計 | 15,337,493 |
|------|------------|

平成27年度 国際交流基金 予算案

| 収入 (単位: 円) | 予 算 |
|------------|------------|
| 前年度繰越金 | 15,835,077 |
| 預金利息など | 1,000 |
| 合計 | 15,836,077 |

| 支出 (単位: 円) | 予 算 |
|-------------------------------|------------|
| 雑費 | 3,000 |
| ZMPC2015 補助 (プレシンポジウム補助含む) | 1,600,000 |
| IZA アンバサダー国内滞在費 | 200,000 |
| 次年度繰越金 | 14,033,077 |

| | |
|----|------------|
| 合計 | 15,836,077 |
|----|------------|

7. その他

7.1 名誉会員表彰 (里川庶務理事)

寺崎治先生の名誉会員推挙の決定経緯が報告された。総会には寺崎先生が欠席されたため表彰楯の授与式はとり行われなかった。

7.2 会員制度の変更 (里川庶務理事)

新たにシニア会員制度 (詳細は以下に記す) を設けることを提案された。

- ・年度更新時期 (10月1日) に65歳以上の会員 (個人・法人) をシニア会員として登録する。
- ・年会費3,000円とする。
- ・ゼオライト学会主催行事での参加費、懇親会費は学生会員と同額とする。

会則の変更が必要であることを含めて、総会にて承認された。会則の変更については、庶務理事が対応し、理事会の承認を得て進める。

7.3 IZA アンバサダーの受入 (里川庶務理事)

IZA アンバサダーの F. Fajula 先生が ZMPC2015 の開催時期に合わせて日本を訪問したいとの意向があったことが報告された。東京・名古屋周辺でのラボツアーなどを企画して受け入れることが提案された。また IZA アンバサダーの国内滞在費は受入ホスト国の担当であるので、公私の補助金を得る努力をしつつも国際交流基金から国内滞在費から支出することが提案された。いずれの提案も総会にて承認された。

7.4 法人化に向けた調査 (里川庶務理事)

外部コンサルタントを通して、一般社団法人としての組織体制づくりを進める計画であるとの説明があり、総会で承認された。

7.5 IZA 活動報告 (大久保 IZA Council)

- ・18th IZC (2016年6月19日～24日, リオデジャネイロ) が開催予定であることが報告された。また Synthesis Commission の活動の経過報告がなされた。

平成26年度ゼオライト学会 決算

平成25年10月1日から平成26年9月30日

| 収入（単位：円） | 実 績 | 予 算 | 差 引 |
|-------------------|------------|------------|------------------------|
| 法人会員会費 | 3,600,000 | 3,700,000 | -100,000 |
| 個人会員会費 | 1,325,000 | 1,315,000 | 10,000 |
| 学生会員会費 | 8,000 | 32,000 | -24,000 |
| 第29回研究発表会収入 | 1,267,000 | 1,800,000 | -533,000 |
| 2014ゼオライトフォーラム収入 | 38,500 | 100,000 | -61,500 |
| 第22回夏の学校収入 | 1,060,000 | 1,100,000 | -40,000 |
| 預金利息 | 457 | 100 | 357 |
| 広告収入 | 325,380 | 136,000 | 189,380 |
| 雑収入 | 22,079 | 10,000 | 12,079 |
| 前年度繰越金 | 6,065,411 | 6,065,411 | 0 |
| 合 計 | 13,711,827 | 14,258,511 | -546,684 |
| 支出（単位：円） | 実 績 | 予 算 | 差 引 |
| ニュースレター編集発行、委員会経費 | 1,615,120 | 2,200,000 | -584,880 |
| 第29回研究発表会経費 | 1,007,998 | 2,200,000 | -1,192,002 |
| 第30回研究発表会経費 | 400,000 | 400,000 | 0 |
| 2014ゼオライトフォーラム経費 | 208,117 | 400,000 | -191,883 |
| 第22回夏の学校経費 | 1,262,655 | 1,500,000 | -237,345 |
| 学会出版物の電子化作業保守費 | 95,481 | 100,000 | -4,519 |
| 事務局経費 | 1,575,007 | 1,575,000 | 7 |
| 交通通信費 | 172,081 | 200,000 | -27,919 |
| 理事会経費 | 119,368 | 100,000 | 19,368 |
| 企画委員会経費 | 6,700 | 50,000 | -43,300 |
| 広報委員会経費 | 0 | 10,000 | -10,000 |
| 消耗品費 | 97,173 | 100,000 | -2,827 |
| 振込手数料 | 8,014 | 10,000 | -1,986 |
| 予備費 | 60,200 | 5,413,511 | -5,353,311 |
| 合 計 | 6,627,914 | 14,258,511 | -7,630,597 |
| 次年度繰越金 | 7,083,913 | 0 | 差し引きは実績から 予算を引いたもの。 |

平成26年度 国際交流基金 決算

| 収入（単位：円） | 実 績 | 予 算 | 差 引 |
|--------------|------------|------------|--------|
| 前年度繰越金 | 16,833,336 | 16,833,336 | 0 |
| 預金利息等 | 2,605 | 1,000 | 1,605 |
| 合 計 | 16,835,941 | 16,834,336 | 1,605 |
| 支出（単位：円） | 実 績 | 予 算 | 差 引 |
| 雑費 | 864 | 3,000 | -2,136 |
| ZMPC2015事務局へ | 1,000,000 | 1,000,000 | 0 |
| 次年度繰越金 | 15,835,077 | 15,831,336 | 3,741 |
| 合 計 | 16,835,941 | 16,834,336 | 1,605 |

ゼオライト学会平成26年度決算報告にあたり、会計監査の結果、
上記内容に相違ないことを確認しましたのでここに報告します。

平成26年11月12日 監 事

《 レポート 》

第30回ゼオライト研究発表会報告

防衛大学校理工学研究科 後藤秀和

第30回ゼオライト研究発表会が平成26年11月26日、27日の両日に渡りタワーホール船堀にて開催されました。26日は生憎の雨天ではありますが、全国から193名（会員116名、非会員12名、学生49名、企業展示14名、招待2名）の方が参加されました。

本年は3会場に分かれて発表が行われ、総合講演11件、一般公演72件の合計83件の研究発表と2件の特別講演が行われ、活発に質疑応答・ディスカッションが行われておりました。私も含めた学生の発表では諸先生方の多くのコメント、質疑応答によって自らの研究に対する理解や、興味がますます深まったように思います。一学生として御礼申し上げます。

11月26日には特別講演として東京工業大学の細野秀雄先生から「エレクトライドの物質科学と応用」と題して、社会的にも有名になっているIGZO液晶にも利用されているエレクトライドについて御講演をいただきました。超電導を示す電子を内包した規則性細孔についての研究・歴史をわかりやすくお話いただき、ゼオライト様規則性細孔に関してさらに興味を深めさせらる内容でした。

続いての旭化成ケミカルズ、角田 隆先生の特別講演では「旭化成におけるゼオライト触媒開発プロセス」と題しまして、企業における触媒の実用化のプロセスについてお話いただきました。世界で通用する企業の、他社と競い合う厳しい開発環境の一端を垣間見るような大変貴重な内容となっております。

懇親会では、実行委員長の前田先生も駆けつけられ、大変賑やかな雰囲気の中、皆様懇親を深められ

ておりました。会の中途では鳥取大で開催予定の第31回ゼオライト研究発表会実行委員長である片田先生（鳥取大）からの御挨拶も行われ、旬のカニだけでなく、旬な研究発表を聴講できるものと、今から大変楽しみに致しております。



細野先生の特別講演



会長ご挨拶（懇親会）

《 レポート 》

2nd Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC) 参加報告

東京大学大学院 工学系研究科 助教 W. CHAIKITTISILP

2015年1月25～28日の日程で、標記学会がニース（フランス）のBoscolo-B4 Hotel Plazaにて開催された。ニースは地中海・コート・ダジュールに面しており、世界的に有名なリゾート地であることはご存知の通りである。地中海性気候で一年を通じて気候は安定しており、学会会期中は日本では寒い冬が続いていたが、現地は比較的暖かく青空と照りつける太陽に恵まれていた。

今回2回目の開催となるEAZCでは37か国から約140名の参加者が集まった（日本からの参加者は約15名）。会場は1つでPlenary Lecture 4件、Keynote Lecture 5件、IZA Ambassador Lecture 1件、Topic Lecture 1件、Oral 23件、Flash Oral 10件とPoster発表80件が行われた。一例として、寺崎治先生（Stockholm University & KAIST）はPlenary Lectureにおいて、TEMを利用したゼオライト、階層構造ゼオライト、メソポーラスシリカ、Metal-Organic Framework (MOF) 等の構造解析について、さらには90年代から現在までの先生ご自身の研究成果について発表された。26日と27日はPoster Presentationが行われ、朴成植氏（横浜国立大学、博士課程後期2年）がポスター優秀発表賞を受賞した。

発表分野は多孔性物質の合成から触媒、吸着など多岐に亘っていたが、やはりゼオライトに関する発表が最も多かった。特にゼオライトを用いたMethanol-to-Olefin反応に関する発表が多数あった。一方で、MOF分野に関しては合成・触媒に関する発表は少なく、吸着・分離関連の発表が中心であった。

25日にはホテル内にてWelcome Reception, 27日には会場近くのレストランにてConference Banquetがそれぞれ開かれ、料理とお酒を楽しみながら交流を深めることができた。また、学会期間中はホテル最

上階のビュッフェで昼食をとったが、地中海の空気を満喫しながら活発にディスカッションする光景が印象的であった。

今回の3rd EAZCは大久保達也先生（東京大学）をChairmanとして、2017年1月22～25日にバリ島（インドネシア）での開催が予定されている。



寺崎治先生による Plenary Lecture



Lunchの様子

お知らせ

第8回日本化学連合シンポジウム 資源リスクマネジメント：化学は何ができるか



趣旨：環境，エネルギー，持続的発展とともに，「資源」は現在の国際社会における緊急の課題として重要であり，またこれらの諸課題と互いに密接に関連している。国際的課題としての資源問題には，資源枯渇，希少資源確保，代替資源開拓（元素戦略），遍在資源管理など，様々な因子が関与し，その状況は流動的でもあり，また学術・技術とともに国際関係など，複合的な因子が関連している。同時に，個々の資源についての国際社会や学界での認識にも温度差があるように思われる。

このような「資源問題」に対して，物質に関する学術・技術分野としての「化学」が果たす役割はきわめて大きい。言うまでもなく，希少資源の開拓と確保，代替元素の開拓，これらによる新反応の開発など，化学でこそ貢献できる資源問題の課題も数多い。

これらの視点から，今回の化学連合シンポジウムでは「資源リスクマネジメント」を主題として取り上げ，この課題に対して，現状認識と将来展望を新たにするとともに，「化学は何ができるか」についても議論することを目的とした。そのため，「資源問題」の諸局面のうち，エネルギー戦略，水資源，水素戦略，金属資源について専門家の方々に講演をお願いした。これを機会に，資源リスクとそれに対する化学の貢献について，新たな視点が認識され，化学コミュニティの貢献が高まることを期待したい。

主 催：（一社）日本化学連合

後 援：（独）科学技術振興機構，（株）化学工業日報

社，（一社）化学情報協会，（一社）日本サイエンスコミュニケーション協会

日 時：平成27年3月18日（水）13：00-19：00

会 場：化学会館7階ホール（千代田区神田駿河台1-5，JR御茶ノ水駅より徒歩5分）

（会場へのアクセスは，<http://www.chemistry.or.jp/access/index.html> をご覧ください）

プログラム：

〔司会 日本化学連合副会長・企画委員会委員長 澤本 光男〕

第1部 資源リスクマネジメント：化学は何ができるか 13：00-15：10

〈13：00-13：05〉

主催者挨拶 日本化学連合 会長 中尾 真一

〈13：05-13：35〉

講演1「エネルギー・気候変動リスクと日本の戦略」
一般財団法人日本エネルギー経済研究所・
研究顧問 十市 勉

〈13：35-14：05〉

講演2「水資源の確保と国際標準化」
一般財団法人 造水促進センター
理事 大熊那夫紀

〈14：05-14：35〉

講演3「水素エネルギー その期待と課題」
新エネルギー・産業技術総合開発機構
新エネルギー部・主任研究員 大平 英二

〈14：35-15：05〉

講演4「都市鉱山：貴金属のリサイクリング」
田中貴金属工業（株）・湘南工場
○奥田 晃彦・上田 哲也

〈15：05-15：20〉 休憩

第2部 科学・化学コミュニケーション

15：30-17：00

〈15：20-15：50〉

講演1「サイエンスコミュニケーション研究の広がり」

東京大学大学院理学系研究科・
准教授／広報室副室長 横山 広美
表彰式「化学コミュニケーション賞2014」

16：00-17：00

〈16：00-16：15〉

選考委員長挨拶・選考結果説明

日本化学連合副会長・化学コミュニケーション賞
選考委員長 村松淳司

〈16:15-16:25〉

授与式 日本化学連合 会長 中尾真一

〈16:25-16:55〉

業績紹介

〈16:55-17:00〉

閉会の挨拶 日本化学連合 副会長・
企画委員会委員長 澤本光男

第3部 交流会 17:15-19:00

5階 501会議室

注意事項

1. 消毒液をトイレと一階エレベーターホールに置いてありますのでお使いください。
2. 非常時の避難方法や退避路などは配布したマニュアルに従ってください。

シンポジウム参加費：無料（ただし、事前の参加登録が必要です）

参加申込方法：氏名、所属、連絡先を明記の上、3月11日（水）までにE-mailかFAXで下記までお申込みください。

申込先・問合先：一般社団法人 日本化学連合 事務局 URL: <http://www.jucst.org>

E-mail: ohashi@jucst.org

電話：03-3292-6010, FAX: 03-3292-6319

日本膜学会第37年会

日本膜学会第37年会を下記の要領で早稲田大学にて開催いたします。例年通り人工膜、生体膜。ならびに境界領域と、膜学の広範囲な内容を含む年会を企画しております。一般発表以外に人工膜と生体膜の特別講演を各1件、ならびに人工膜2件、生体膜1件、境界領域1件の計4件のシンポジウムを開催します。基礎から応用まで膜の科学・技術に関心をお持ちの皆様のご参加とご発表（口頭およびポスター発表）をお待ちしております。詳細は膜学会ホームページ（<http://maku-jp.org/>）にてお知らせいたします。会員でない皆様も、これを機に是非ともご参加、ご発表頂きたく案内申し上げます。また、学生による優秀な発表に対し学生賞を設けていますので、ふるって応募して下さい。ただし、学生賞の

審査対象はポスター発表に限ります。

記

開催日程：2015年5月14日（木）・15日（金）

開催会場：早稲田大学（西早稲田キャンパス63号館；決定次第ホームページに掲載します）

主 催：日本膜学会

共 催：早稲田大学

協 賛：ゼオライト学会ほか

プログラム：

●人工膜特別講演「液晶ブロックコポリマー薄膜のテンプレートプロセスとスマートメンブレン」

彌田智一（東京工業大学）

●生体膜特別講演「リポタンパク質粒子ChylomicronsとDisk-HDLモデルの形成とその機能」

半田哲郎（鈴鹿医療科学大学）

◆人工膜シンポジウム1「膜による水処理技術の展望するVI」

オーガナイザー：大野 仁（東洋紡(株)）、
松山秀人（神戸大学）

◆人工膜シンポジウム2「無機膜が拓く新しいプロセス技術の展望III」

オーガナイザー：松方正彦（早稲田大学）

◆生体膜シンポジウム「細胞外ベシクル・エクソソーム研究の最前線」

オーガナイザー：秋吉一成（京都大学）、
石田竜弘（徳島大学）

◆境界領域シンポジウム

「ガス封入・イオン選択的伝導性人工膜新技術を用いた生体膜機能形態形成制御メカニズム解明研究の新展開」

オーガナイザー：丸中良典（京都府立医科大学）、
北川 進（京都大学）

問合せ先：日本膜学会事務局第37年会係

〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702

Tel & Fax: 03-3815-2818,

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

日本膜学会 会長 都留稔了

日本膜学会 第37年会組織委員長

斎藤博幸

副組織委員長 山口猛央

第26回キャタリシススクール

主催：一般社団法人触媒学会

共催（予定、順不同）：カンタクローム・インストルメンツ・ジャパン、島津製作所、ダッソー・システムズ・バイオビア、日本電子、日本分光、日立ハイテクノロジーズ、ヘンミ計算尺、マイクロトラック・ベル、マイクロメリティックスジャパン、リガク

協賛（予定、順不同）：日本化学会、高分子学会、化学工学会、電気化学会、石油学会、自動車技術会、日本機械学会、有機合成化学協会、日本表面科学会、色材協会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本膜学会、粉体工学会、ゼオライト学会

会期：平成27年6月22日(月)～26日(金)

会場：スクーリングは東京大学（本郷キャンパス）山上会館

参加申込締切：5月15日(金)、定員（50名）になり次第

6月22日(月)

1. 触媒とは何か
(東北大) 村松淳司先生
2. 触媒調製Ⅰ
(千葉大) 佐藤智司先生
3. 触媒調製Ⅱ
(横国大) 窪田好浩先生
4. 吸着と反応速度
(東北大) 富重圭一先生

6月23日(火)

1. 触媒反応工学 (静岡大) 福原長寿先生
2. キャラクタリゼーション：担持金属触媒
(岩手大) 白井誠之先生
3. キャラクタリゼーション：固体酸・塩基触媒
(東工大) 野村淳子先生
4. 酸化触媒
(東工大) 山中一郎先生
5. 環境触媒
(東京大) 小倉賢先生

6月24日(水)

キャラクタリゼーション実習（共催分析機器メーカーにおける実習）

6月25日(木)

触媒研究室一日体験（大学の研究室における実習）

6月26日(金)

1. 工業触媒Ⅰ：不均一系触媒
(アイシーラボ) 室井高城先生
2. 工業触媒Ⅱ：均一系触媒
(三菱化学) 高橋和成先生
3. 実用触媒の開発
(東京農工大) 山松節男先生
4. 触媒劣化
(成蹊大) 里川重夫先生

卒業式・卒業証書授与

参加費：80,000円（主催／協賛学協会会員）、100,000円（一般）、40,000円（学生）、テキスト販売10,000円

申込方法：触媒学会HP (<http://www.shokubai.org>) より申込書をダウンロードし、下記へメール又はFAXにてお送り下さい。

問合せ・申込先：関根泰（第26回キャタリシススクール運営委員長）

FAX: 03-5286-3114, E-mail: ysekine@waseda.jp

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学先進理工学部応用化学科

Pacificchem 2015

Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015

Call for Abstracts: January 1–April 3, 2015

Early Registration: June 25, 2015

Division: *Nanoporous Materials for Renewable Energy and Sustainability* (#266)

Co-chairs: Tatsuya Okubo, Shilun Qiu, Kyung-Byung Yoon, Raul F. Lobo

This symposium will address how emerging alternate energy technologies for sustainability can stimulate the development of novel nanoporous materials and vice versa; how novel nanoporous materials can enable alternate energy technologies. Zeolites currently find wide uses in the chemical and petrochemical industry and they serve as the prototype of functional nanoporous

materials. New generations of porous materials, such as ordered carbons, metal organic frameworks and so on, show improved properties compared with conventional zeolites. Their new properties and functions may enable applications that cannot be accomplished by traditional zeolites. Alternatively, hierarchical zeolites have been developed to overcome the traditional difficulties. Along with the aforementioned availability of new nanoporous materials, it is also possible to organize nanoporous materials in devices, nanocomposites and functional constructions using self-assembly and nanofabrication techniques. These exciting developments come at a critical time to enable: 1) production of renewable energy and chemicals, 2) efficient energy storage and conversion, 3) utilization of unused resources, 4) local and global environmental protection, 5) sustainable development. Invited and solicited papers on synthesis, characterization and related applications of nanoporous materials will be included in this symposium.

鳥取大学大学院工学研究科教員公募

1. 募集人員 准教授または講師 1名
2. 所 属 化学・生物応用工学専攻 応用化学講座
3. 専門分野 触媒化学, 物理化学, 表面化学, グリーンケミストリー
4. 担当授業科目 (大学院) 表面化学特論, 応用化学特別実験及び演習 (学部) 環境化学, 無機化学, 物質工学実験などの専門科目及び, 化学などの基礎科目
5. 応募資格 1) 博士の学位を有すること
2) 上記の専門分野に関し十分な研究業績を有し, 教育及び大学・専攻運営にも熱意があること
3) 片田直伸教授と協力して教育研究ができること
4) 触媒化学の手法を, エネルギー・環境問題の解決に展開する研究に意欲があるこ

と

6. 着任時期 2015年10月1日 (予定)
7. 提出書類
①履歴書 (様式1)
②教育歴 (様式2)
③研究歴 (様式3)
④その他の活動歴 (様式4)
⑤着任後の抱負 (様式5)
⑥研究業績リスト (様式6-1)
⑦所見を伺える方の照会先 (2名) または推薦状 (2通) (様式7)
⑧主要な査読付学術論文の別刷り (コピー可): 5編以内
8. 応募締切 2015年5月7日 (木曜日) 必着
9. 選考方法 専攻内選考 (1次: 書類審査, 2次: 面接 (面接にプレゼンテーションを含む)) 及び研究科内選考
10. 問い合わせ先・送付先 〒680-8552 鳥取市湖山町南4丁目101
鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻
教授 松浦 和則
電話/FAX: 0857-31-5262
E-mail: ma2ra-k@chem.tottori-u.ac.jp
(封筒表面に「教員応募書類在中」と朱書し, 簡易書留郵便又は宅配便にて送付のこと
なお, 原則として提出書類は返却しませんのでご了承ください)
11. 公募の詳細については, 必ず以下のホームページを参照すること
<http://akebia.jim.tottori-u.ac.jp/info/koubo.html>
鳥取大学は男女共同参画を推進しています. 女性研究者の積極的な応募を歓迎します.
また, 鳥取大学及び鳥取県は家族を大切にし, 働きやすい環境づくりを進めています.
・鳥取大学男女共同参画推進室
URL: <http://www.tottori-u.ac.jp/sankaku>
・鳥取県の「子育て王国とっとり」
URL: <http://www.kosodate-ohkoku-tottori.net/>

ゼオライト学会会則

(1984年1月11日制定, 2015年1月19日改訂)

(名称)

第1条 本会は、ゼオライト学会（英文名：Japan Association of Zeolite, 略称JAZ）という。

(目的)

第2条 本会は、天然および合成ゼオライト（ゼオライト類似の結晶性鉱物、モレキュラーシーブ等を含む）に関する基礎研究および利用技術の一層の発展を図るため、その研究開発に携わるものが一堂に集まり、情報や意見の交換を通じて相互に交流する機会を作ることを目的とする。

(事業)

第3条 本会は、前条の目的を達成するため、次の事業を行なう。

- (1) 研究発表会、講演会、国際シンポジウム、見学会等の開催
- (2) 会誌の発行
- (3) 本分野に関する国内外の学協会との交流

(役員)

第4条 本会に、役員として会長、副会長2名、理事若干名および監事2名を置く。

2. 役員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(総会)

第5条 総会は少なくとも年1回これを開催し、事業報告、決算、事業計画、予算、会則の変更等重要事項を決定するとともに、役員の選任を行なう。

(役員の選任および職務)

第6条 役員は、理事会が委嘱した推薦委員会の推薦に基づき、総会において選任するものとする。

2. 会長は、本会を代表し、会の運営に当たる。
3. 副会長は、会長の職務を補佐、代行する。

4. 理事は、会長を補佐し、本会の運営（企画、庶務、財務、編集、広報など）を分掌する。
5. 監事は、本会の財産の状況を監査する。

(理事会)

第7条 本会に理事会を置く。理事会は、会長、副会長および理事をもって構成する。

2. 会長は、必要と認めた場合、理事会を開催することができる。
3. 理事会は、本会の運営に関する大綱を検討し、その結果を総会に提案するものとする。

(委員会)

第8条 本会に企画委員会を置く。

2. 企画委員会は、本会事業の企画および運営を担当する。
3. 企画委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第9条 本会に編集委員会を置く。

2. 編集委員会は、会誌の編集および刊行を担当する。
3. 編集委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

第10条 本会に広報委員会を置く。

2. 広報委員会は、会誌・研究発表会講演予稿集など学会の各種資料のアーカイブ化、およびホームページの維持管理を担当する。
3. 広報委員会の組織および運営については別に定める。
4. 委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

(会員)

第11条 会員は、本会の趣旨に賛同する個人および法人とする。

個人会員は、氏名および所属を本会に登録す

る。

個人会員のうち、10月1日現在で満65才以上のものは、シニア会員として登録することができる。

法人会員は、代表会員の氏名および所属を1名以上5名以内で本会に登録する。

名誉会員は、ゼオライトの基礎研究、利用技術または本会の発展に特に功績があり、理事会において承認された者とする。

(会計)

第12条 本会の経費は、会員が拠出する会費によって支弁するものとする。

年会費 1. 個人会員

一 般 年額 5,000円

(シニア) 年額 3,000円

(学 生) 年額 2,000円

2. 法人会員 年額 1口 100,000円

2. 本会の事業年度は、毎年10月1日に始まり、9月30日に終わる。

(事務局)

第13条 本会の事務局の所在地は下記のとおりとする。

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

オフィス・ソフィエル

Tel: 03-5821-7120, Fax: 03-5821-7439

E-mail: sec@zeo-japan.com

この会則は、昭和59年1月11日より施行する。

改訂 昭和63年 1月20日

改訂 平成 2年 1月18日

改訂 平成 9年 1月24日

改訂 平成10年 4月 1日

改訂 平成17年 1月19日

改訂 平成17年11月21日

改訂 平成18年12月 5日

改訂 平成19年11月 7日

改訂 平成27年 1月19日

ゼオライト学会国際交流基金取扱規則

(名称)

第1条 基金の名称を「ゼオライト学会国際交流基金」(以下「本基金」という)とする。

(目的)

第2条 本基金は、以下に挙げるゼオライト学会(以下「本会」という)会員の国際交流を促す事業に充当することを目的として設けるものとする。

一 本会が主催する国際会議、国際シンポジウム等

二 本会が共催する国際会議、国際シンポジウム等

三 外国人研究者の招聘等

(本基金からの支出)

第3条 第2条に該当する事業への本基金からの支出を必要とする場合は、総会で審議承認を受けるとする。複数年度にわたる準備期間を要する事業の場合は、年度毎に総会で承認を受けた金額を支出する。

2) 本会の一般会計に不足が生じる等、真にやむを得ない場合には、第2条の目的によらず本基金の一部をその不足額に充当するために支出できる。

(本基金への繰入)

第4条 本基金の支出を受けた事業については、事業終了後あるいは年度終了後に事業の決算を行い、剰余金がある場合は、総会で認める金額を本基金に繰り入れることとする。

第5条 本会一般会計から総会で認める金額を本基金に繰り入れることができる。

(本基金の決算報告・会計監査)

第6条 本基金は、年度毎に決算報告及び会計監査を実施し、総会で承認を受けることとする。

(変更)

第7条 本規則の改正は総会の承認を得て行う。

附則 本規則は平成22年12月2日より施行する。

「ゼオライト」投稿規定および原稿執筆要項

投稿論文

1. ゼオライト, メソ多孔体およびこれに関連する研究分野で, 原著論文に限る。
2. 原則, 和文とする。

投稿

1. 投稿資格
投稿者は原則, 本学会個人会員および法人会員の企業に属する者に限る。共著の場合には執筆者に本学会会員が含まれていればよい。
2. 投稿方法および投稿先
原稿は原則, 電子投稿 (PDF ファイルが望ましい) とする。投稿先は, ゼオライト誌編集委員長宛とし, sec@zeo-japan.com へ送付する。また, 郵送の場合は, 「投稿論文在中」と朱書きし, 下記の住所へ送付する。
〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7
宮沢ビル 601 オフィスソフィエル内
ゼオライト学会事務局 気付
ゼオライト誌編集委員長 宛

著作権

本誌に掲載された論文の著作権はゼオライト学会に帰属する。

執筆要領

1. 原稿は, A4 判に横書とする。
2. 本文の行間はダブルスペースとし, 12 ポイントのフォントサイズを用いる。フッターには (ページ数 / 全ページ数) を入れる。
3. 原稿は以下の順に記載する。
 - (1) 論文題目
 - (2) 著者氏名
 - (3) 所属
 - (4) 投稿責任者の氏名および連絡先 (e-mail が望ましい)
 - (5) 和文要約
 - (6) キーワード (5 つまで)
 - (7) 本文 (緒言, 実験, 結果および考察, 結論等)

(8) 引用文献

(9) 表

(10) 図キャプション

(11) 図

(12) 英文要約

4. 引用文献は, 引用順に本文末尾にまとめて, 下記の例にしたがって記す。雑誌略名は既刊を参照する。本文中引用の文献が複数の場合は, 引用箇所右肩に 8), 2, 3), 4-6), 5, 8, 12) のように記す。

1) 雑誌

(洋雑誌) M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).

(和雑誌) 板橋慶治, 笠原泉司, 高石哲男, 日本化学会誌, 318 (1989).

2) 図書

(洋図書) R. M. Barrer, *The Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).

(和図書) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, p. 143, 講談社 (2000).

3) 特許

(外国特許) R. M. Milton, Union Carbide Corporation, US Patent, 2882243 (1959).

(日本特許)***, 特開平 18-***** (2006).

5. 図ないし表は, 1 ページに 1 つとする。
6. 英文要約には, 論文題目, 著者氏名, 所属, 要約 (200 words 程度), キーワードを英文で記載する。

その他

1. 掲載が決定した場合, 別途事務局に電子ファイルを提出する。
2. 本誌に掲載された論文については, PDF ファイルを著者に贈呈する。
3. 出版に関わる費用のうち, カラーページ分は著者負担とする。

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成27年2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. 日立造船(株) |
| 13. JX 日鉱日石エネルギー(株)研究開発本部 | 31. 富士化学(株) |
| 14. (株)シナネンゼオミック | 32. マイクロトラック・ベル(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. ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

ビピリジン基を骨格導入したメソポーラス有機シリカ粒子のFE-SEM写真

写真提供：株式会社 豊田中央研究所 前川佳史, 後藤康友, 稲垣伸二

典型的な金属配位子である2,2'-ビピリジン (BPy) を骨格内に導入したメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) のFE-SEM写真。BPy-PMOは、カチオン性界面活性剤の存在下、塩基性水溶液中でビピリジン架橋シラン原料を加水分解・重縮合した後、酸性エタノール溶液中で鋳型界面活性剤を除去することで合成できる。BPy-PMOは、粒径200~500 nm程度の球形をしている。大きな比表面積 (700 m²/g以上) と基質の拡散に有利な大きな細孔径 (3.8 nm) を有し、細孔表面には規則的に配列したビピリジン基が露出している。この骨格ビピリジン基は、高い反応性を保持しているため、細孔表面に金属錯体を直接固定することができる。

編集後記

東京のタワーホール船堀で第30回ゼオライト研究発表会が開催され、今回の編集委員会は、その昼休みを利用して開催されました。時間的な都合で、聴講してきた研究内容についてゆっくり話し合うことは難しいですが、予稿集も本誌も紙冊子なのが大変便利で、どちらも紙で残って欲しいと思っております。

さて、私が編集委員を仰せつかってから3年が過ぎました。私事ですが、この3年で自身の専門以外のゼオライト関係の講演もずいぶん積極的に聴講するようになったと実感しており、ゼオライトの持つ機能が多いことも相まって大変勉強になっております。そんな中での感想ですが、計算化学を活用する発表が増えたように感じました。私がゼオライト研究に関わりだした90年代当時は、未だ試行錯誤といった感じでしたが、最近は信頼度が大きく上がって、大きな武器となっている印象で、ゼオライト誌の解説記事でも、度々その構造モデルが掲載されています。残念ながら、紙面のカラー化を決断できるほどカラー印刷が安くなっていないというのが現状で、電子媒体の方で一部がカラー化している程度です。カラーがモノクロに近いくらいに安くなることを期待しながら待っております。(H. A.)

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)

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 (信州大)

Dai Mochizuki (Shinshu University, Ueda)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

涌井顕一 (出光興産)

Kenichi Wakui (Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 32, No. 1 平成 27 年 3 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