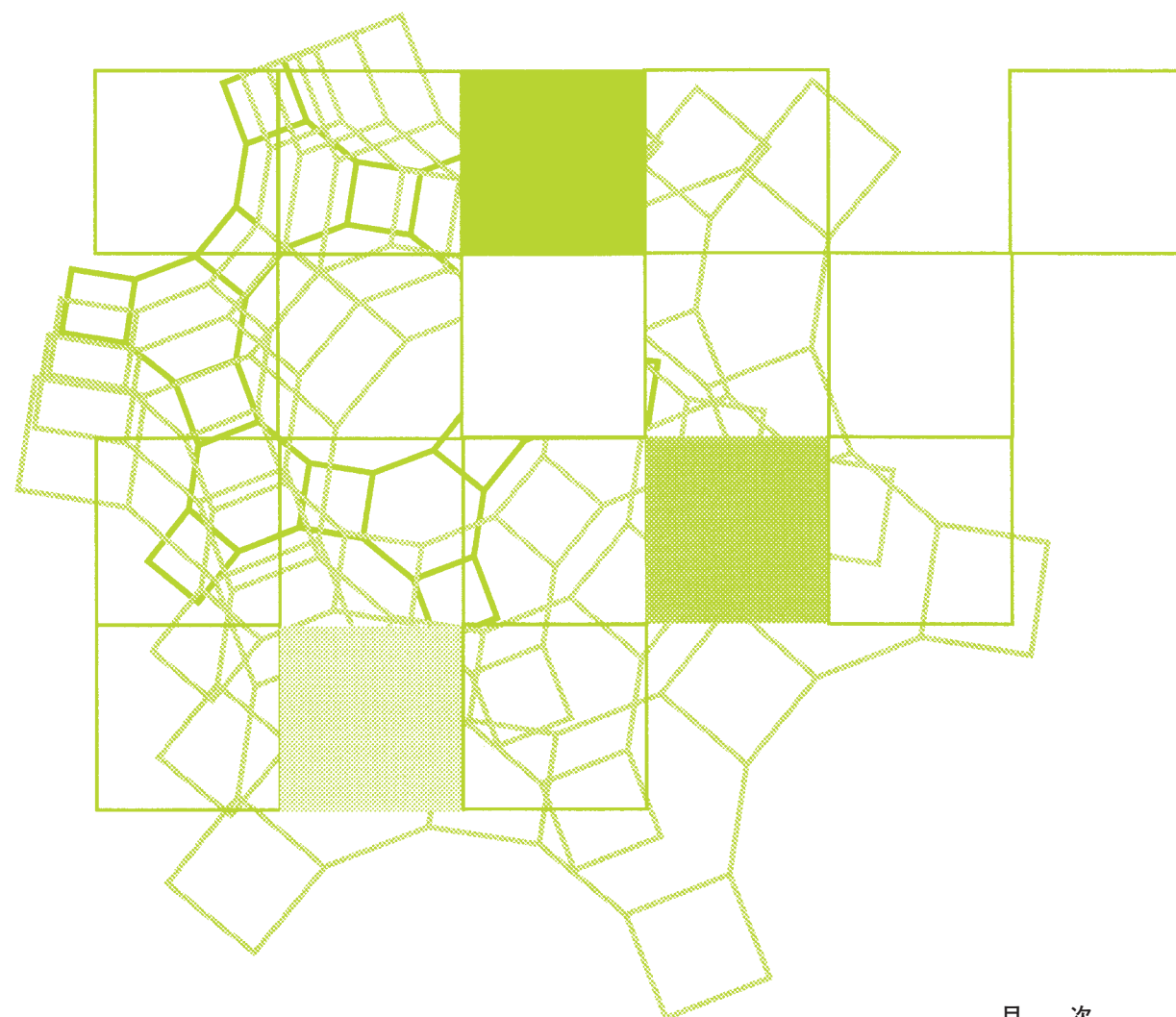


Vol.32
No.3
2015

ゼオライト



目次

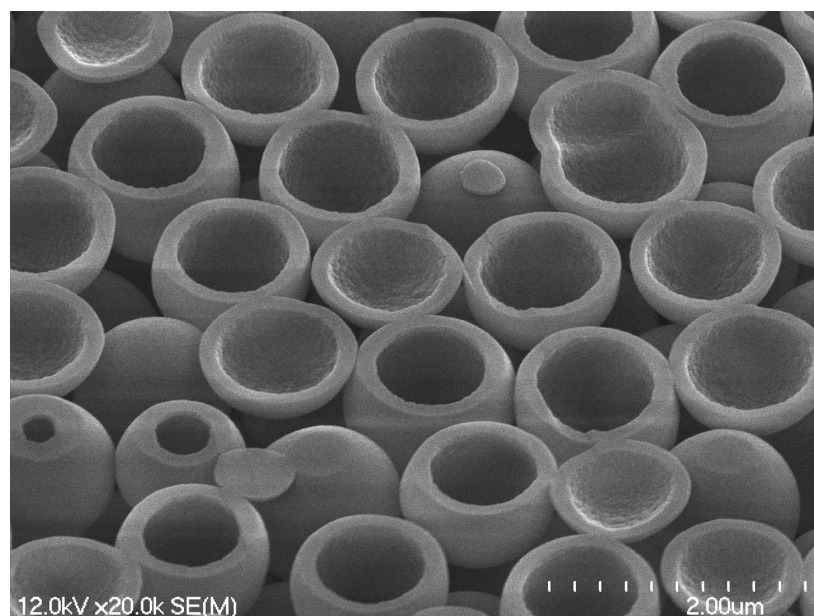
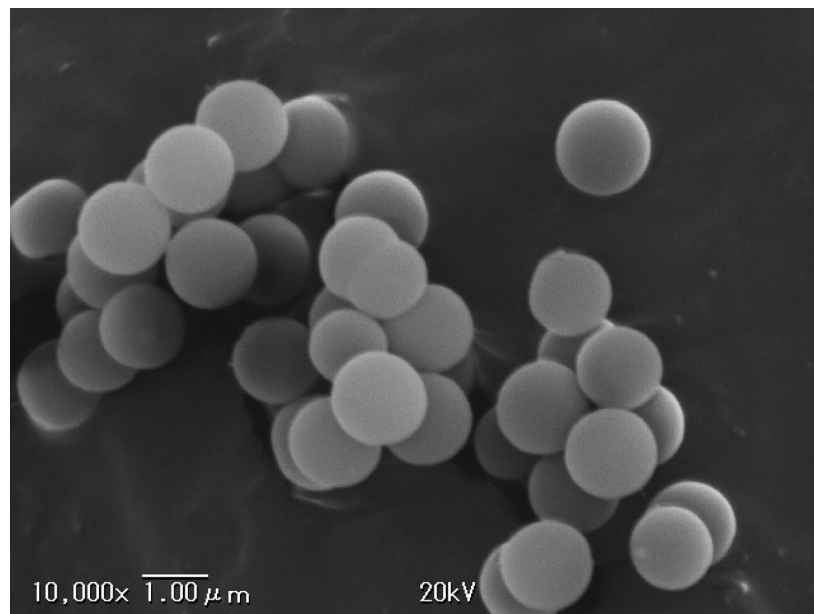
解 説	中空および鈴型の構造を有するメソポーラスシリカの合成とその利用..... 岡本昌樹 ... 71
解 説	遷移金属錯体内包ゼオライト触媒を用いた選択的酸化反応 山口修平・八尋秀典 ... 80
ゼオゼオ	塩化亜鉛とゼオライトによる落ち葉からエチレングスの製造 名苗 遼 ... 88
ゼオゼオ	落ち葉からエチレングスを取り出す課題研究の指導について 中島哲人 ... 90

レポート (92) お知らせ (98)
法人会員名簿 (108)

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

世界唯一の粉粒体の総合分析メーカー

Total Solutions in Particle Characterization



球状中空メソポーラスシリカのSEM像。上：外観，下：アルゴンビームによりシェルを削った粒子

(写真提供：東京工業大学 岡本昌樹)

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, 其他有機蒸気
- ・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)



NIKISO 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

《 解 説 》

中空および鈴型の構造を有する
メソポーラスシリカの合成とその利用

岡本昌樹*

東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻

形状や構造制御によるメソポーラスシリカの高機能化を目指し、中空および鈴型の構造に制御したメソポーラスシリカを合成した。本稿では合成法と構造を生かした利用法を紹介する。構造制御の方法として、親疎水性の異なるコア-シェル構造体を合成し、選択的に親水性部分を除去する方法を開発した。また、合成した中空メソポーラスシリカが内部に大きな空間を有しているという特長を生かして、薬物容器とマイクロ反応容器として利用できることを見いだした。薬物容器の利用では、内包した薬物が一定の速度で放出する容器として利用できた。また、マイクロ反応容器としては、二相系反応に中空粒子を加えると、反応速度を約3倍に向上できることを見いだした。

キーワード：中空構造，鈴型構造，シリカ分解，薬物徐放，マイクロ反応容器

1. はじめに

規則性多孔体であるゼオライトや規則性メソポーラスシリカは、大きさの揃った細孔が規則的に並んでおり、また高表面積を有している。これらの特長を生かして、触媒担体や吸着剤として広く利用されている。我々は、規則性多孔体の構造や形状を制御して新たな機能を付加させることにより、高機能材料としての利用の開発を行っている。これまでに報告されている多孔体の形状制御としては、主に膜や微粒子化である。

我々は規則性多孔体の形状として多孔体内部に大きな空間をもつ中空構造に注目した。この大きな空間には様々な物質を大量に内包することができる特徴がある。中空の多孔体材料の合成法としては、いくつかの方法が報告されている。代表的な方法としては、ハードテンプレートを用いる方法がある^{1,2)}。一般的には、ハードテンプレートとしてポリスチレンビーズを用い、その周りに多孔体を形成させて、

最後の焼成によりポリスチレンビーズを除去する。この方法で合成された中空材料の大半は、不規則な細孔を有する材料である。近年になって、放射状の細孔を有する材料も合成されるようになった²⁾。ハードテンプレート法では、多孔体合成の前にハードテンプレートを合成する必要がある。このステップをなくした合成法に、ソフトテンプレート法がある³⁾。エマルションが形成する条件で多孔体を合成することにより、液滴がソフトテンプレートとなる合成法である。この方法のメリットはone-potで合成できることである。しかし、形状やサイズの制御が難しく、細孔構造も規則的ではない。したがって、これらのテンプレート法以外に、新たな合成法の開発が必要である。我々はメソポーラスシリカ粒子の内部を選択的に取り除くことにより中空構造の合成を目指した。粒子のコア部分とシェル部分で親・疎水性を変えることにより、その差を用いてコアのみの選択的分解を行い、中空多孔体を合成する方法を開発した^{4,5)}。

さらに、得られた中空メソポーラスシリカの利用法についても報告した^{4,5)}。中空多孔体は大きな空間に様々な物質を内包することができる。例えば、内部に金属粒子などの触媒活性成分を内包した中空材料は、これまでにいくつか報告されている⁶⁾。し

受理日：2015年6月26日

〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1-E4-4

東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻

*E-mail: mokamoto@apc.titech.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved

かし、それらの報告では中空という大きな空間を有効に利用していない。そこで、中空部と外部がメソ孔でつながった中空メソポーラスシリカの合成法と、大きな空間を有効に使用した利用法の開発を行った。

2. 中空メソポーラスシリカの合成法

2.1 炭酸ジメチルによるシリカの分解

親・疎水性の異なるコア-シェル構造のメソポーラスシリカ粒子を用いて、粒子内部のコアを選択的に分解することにより、中空のメソポーラスシリカを合成した⁴⁾。合成スキームをFig. 1のmethod 1で示す。

まず、コアが親水性でシェルが疎水性のコア-シェル構造の球状メソポーラスシリカを調製した。球状メソポーラスシリカは、Yanoらの報告に従い合成した⁷⁾。この合成法では、放射状の規則的に配列したメソ孔が形成され、粒子の成長が容易であるという特徴がある。そこで、コアには通常のメソポーラスシリカを合成し、単離することなく連続して、その粒子にプロピル基を有するメソポーラスシリカを粒子成長させた。このようにしてone-potでコアとシェルの性質が異なる球状メソポーラスシリカを合成した。その後抽出によりメソ孔の鑄型となる界面活性剤を除去した。

次に、親水性のコアのみを分解し、中空部を形成した。メソポーラスシリカであるコアの分解には、

炭酸ジメチルによるシリカの分解反応を利用した⁸⁾。この反応は、分解触媒であるアルカリ金属塩が存在するところのみで進行する。そこで、疎水性部分にはアルカリ金属塩が担持されにくく親水性部分には担持されやすい性質を利用して、コアのみにアルカリ金属塩を担持し、中空部の形成を行った。分解触媒を担持したメソポーラスシリカに炭酸ジメチル蒸気を360℃で流通し、分解生成物であるテトラメトキシシランの生成量を積算することにより、ちょうどコアが分解した量のテトラメトキシシランが生成したときに分解反応を停止した。得られた粒子の走査および透過電子顕微鏡 (SEM, TEM) 像をFig. 2に示す。分解処理前の粒子は球状で粒子径がほぼ均一である。処理後も粒子の形状や粒子径に変化は見られなかった。処理後の粒子をハンマーで破壊し観察すると、中空であることがわかった。さらにTEM観察からも、粒子が中空になっていることがわかった。放射状に配列したメソ孔を有する球状メソポーラスシリカを用いて合成しているため、得られた中空シリカも放射状の細孔を有する。また、この方法では、コアとシェルの比を変えることやコアが完全に分解する時間以上に分解時間を長くすることにより、容易にシェルの厚さや中空部の大きさを制御できる。

炭酸ジメチル処理による中空シリカを合成できたが、Fig. 1のmethod 1で示すように合成方法（特に触媒の担持操作）は煩雑で、かつ、大量合成に適し

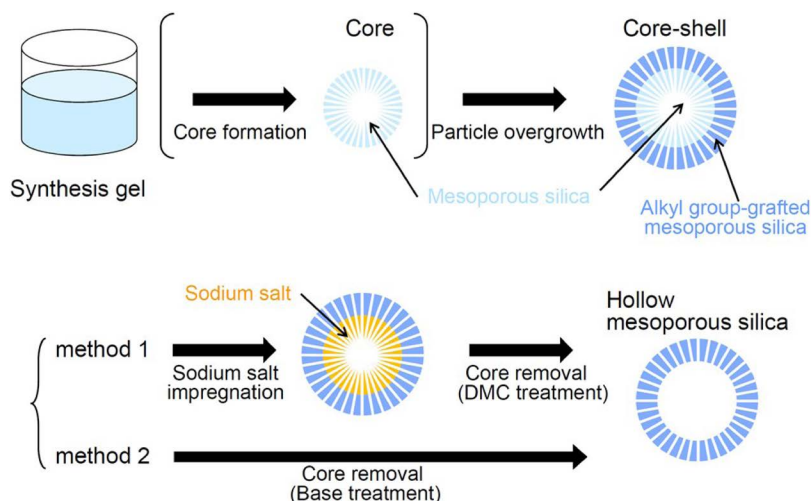


Fig. 1. Scheme for the synthesis of hollow mesoporous silica spheres.

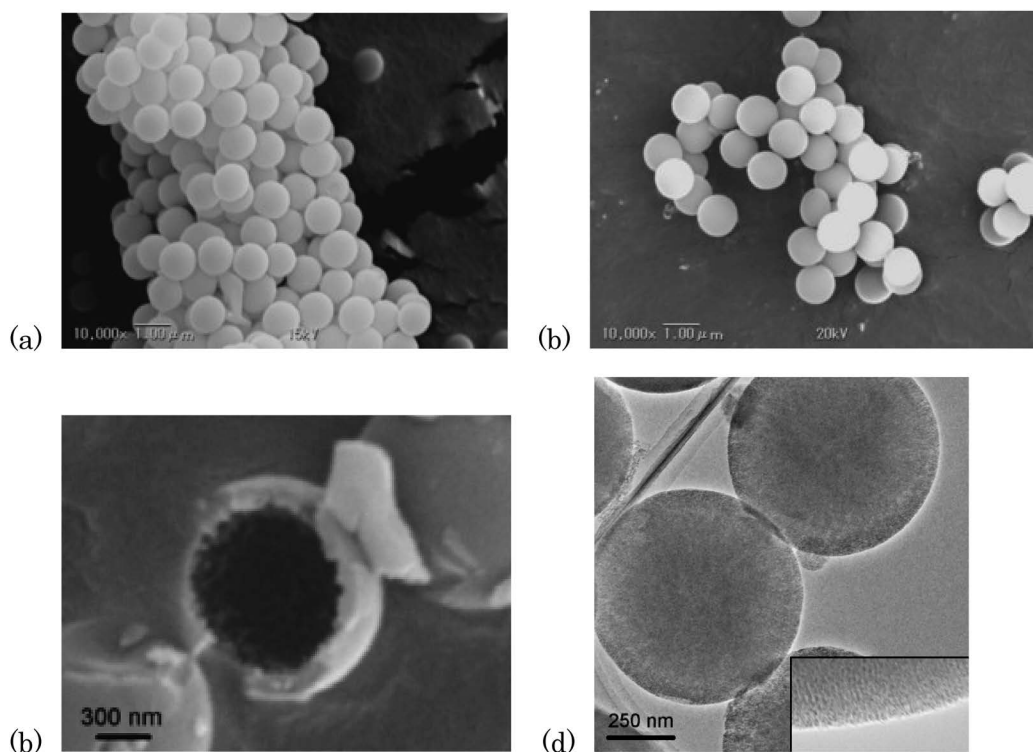


Fig. 2. SEM images of hollow mesoporous silica spheres prepared by treatment with dimethyl carbonate. (a) before the treatment, (b) after the treatment, (c) hollow spheres broken using a hammer, (d) TEM image⁴⁾.

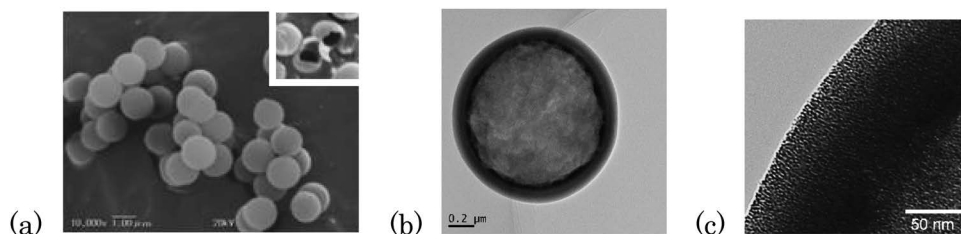


Fig. 3. Hollow mesoporous silica spheres prepared by treatment with ammonia aqueous solution. (a) SEM image (inset: spheres broken using a hammer), (b) and (c) TEM images⁵⁾.

ていないという問題点がある。そこで、より簡便に合成する手法を開発した。

2.2 アンモニア水によるシリカの分解

シリカはアルカリ性の水溶液で分解することが知られている。この性質を利用してコア-シェル構造のメソポーラスシリカを用い中空シリカの合成を行った⁵⁾。炭酸ジメチルによる分解処理の場合と同様に、コアが親水性でシェルがプロピル基を有する疎水性のコア-シェル構造のメソポーラスシリカを

用いた。コアはアルカリ性のアンモニア水により分解するが、シェルはプロピル基の保護により分解しないと考えた。この方法はコア-シェル構造のメソポーラスシリカをアンモニア水中で処理するだけであり (Fig. 1 の method 2), 炭酸ジメチルによる処理に比べて簡便であり、大量合成にも適している。

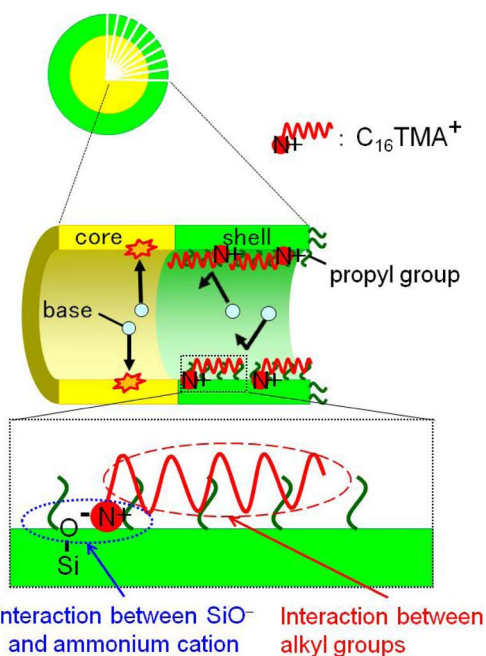
カチオン性界面活性剤である塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ($C_{16}TMACl$) 存在下で、アンモニア水による処理を行った。Fig. 3 に処理後の SEM, TEM 像を示す。処理後の粒子の形状も球状

Table 1. Dissolution rates for the mesoporous silica spheres in the absence and presence of the surfactant $C_{16}TMACl^{5)}$.

$C_{16}TMACl$ surfactant	Mesoporous silica spheres	Initial dissolution rate/ $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$	Ratio of initial rates
None	Pure silica	3.0×10^{-4}	10
	Silica grafted with propyl groups	3.0×10^{-5}	
Addition	Pure silica	3.1×10^{-4}	24
	Silica grafted with propyl groups	1.3×10^{-5}	

で、均一な粒子径であった。ハンマーで粒子を破壊すると中空構造であることがわかった。界面活性剤を用いない場合もアンモニア水の処理により中空構造が形成されたが、細孔径の分布が広がった。このことから、界面活性剤がないとアンモニア水の処理によりシェルの一部も分解する、すなわち、界面活性剤によりシェルの分解が抑えられることがわかった。通常のメソポーラスシリカ粒子とプロピル基を有するメソポーラスシリカ粒子を用いて、溶解速度を比較した。結果を Table 1 に示す。界面活性剤が存在しない場合、溶解速度の比は10であった。界面活性剤が存在するとプロピル基を有するシリカの分解速度のみが低下し、速度比は24まで向上した。界面活性剤が存在すると分解速度の差が大きくなることにより、メソ孔径が揃った中空シリカが合成できることがわかった。この添加効果は、アニオン性の界面活性剤であるヘキサデカンスルホン酸塩やアルキル基を有しないテトラメチルアンモニウム塩を用いた場合には見られなかった。以上のことから Fig. 4 に示した機構によりシェルが溶解しないと推測した。表面のプロピル基と界面活性剤のアルキル基との相互作用によりシェルのみに吸着する。その時、カチオン部位がシリカ表面の Si-O^- の対カチオンとなる。その結果、プロピル基と界面活性剤のアルキル基の両方により、アンモニア水からシェルが保護されると考えた。

アンモニア水の処理による合成法は簡便であるが、得られた中空シリカの細孔径分布は炭酸ジメチル処理により合成した中空シリカと比べて若干広がりがあり、均一性に劣る。これは、界面活性剤を用いてもシェルが少し溶解しているためと考えられる。より細孔径が揃った中空シリカを得るためには炭酸ジメチルを用いる方法が適している。

Fig. 4. Speculated mechanism for the interactions between the mesopore walls and alkyltrimethylammonium ions⁵⁾.

3. 中空メソポーラスシリカの利用

3.1 薬物徐放用の容器

中空メソポーラスシリカは、内部に大きな空洞があるため、大量の物質を内部に蓄えることができる。薬物を内部に蓄えることにより、薬物容器としての利用が考えられる。中空メソポーラスシリカを薬物容器として用いる場合、中空部と外部は均一なサイズのメソ孔で繋がっているため、狭いメソ孔内を薬物が通ることにより放出速度が遅くなると期待できる。また、細孔が放射状に配列しているため放出経路の長さが最短でかつ均一であり、一定の放出速度になると考えられる。

薬物として9-フェニルアントラセンを用い、薬物

の放出実験を行った⁴⁾。フェニルアントラセンを内包した中空シリカを窒素流通下130℃に加熱し、気体となって放出される薬物の減少量の時間変化を測定した。結果をFig. 5に示す。細孔径が50 nmのシリカゲルの細孔に薬物を担持した場合、一定の速度で重量が減少した。これは、薬物が昇華し飽和蒸気圧分の一定量で放出したためであると考えられる。中空シリカを用いた場合、10時間程度はシリカゲルと同じ速度で減少した。その後、半分程度の一定速度で薬物が放出された。最初の10時間には中空粒子の外表面および粒子間空隙についた薬物が放出され、10時間以降のゆっくりとした放出は中空部からの放出であると考えられる。一方、中空ではないメソポーラスシリカを薬物容器とした場合、蓄えられる薬物量は少ない。また、放出される薬物量は時間とともに減少する。これはFickの拡散の法則に従ったHiguchi拡散モデルで説明されている⁹⁾。薬物を徐放させる場合、一定の速度で放出させることが望ましいため、中空でないメソポーラスシリカは薬物容器として適していない。我々は中空容器を用いると一定の速度で放出することを報告した。これは、中空内部は常に薬物の飽和蒸気圧となるため、粒子外部との薬物の濃度差は常に一定となり、細孔

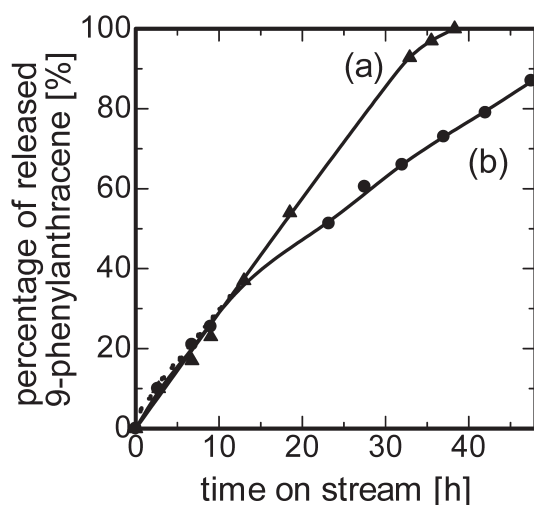


Fig. 5. Release of 9-phenylanthracene encapsulated in (a) silica gel and (b) hollow spheres into a vapor phase. Release temperature: 130℃, dry air stream: 40 mL min⁻¹, sphere: 30 mg, 9-phenylanthracene: 40 mg⁴⁾.

内の拡散速度が一定になる Reservoir モデル¹⁰⁾ により説明できると考えた。

以上のように、中空メソポーラスシリカでは、狭い細孔を薬物が通るため拡散律速になり薬物が徐放されること、および薬物の放出速度は常に一定であることから、薬物徐放容器として適していることを明らかにした。長期間効力が持続する防虫剤や除草剤などの容器として用いることが期待できる。

3.2 ミクロ反応容器

中空多孔体を化学反応に使用した研究が多く報告されている。その大半は、中空部に触媒活性種である金属内の粒子などを内包したものである。例えば、中空部に金属ナノ粒子を内包した報告では、多孔体のシェルにより金属のシンタリングが抑えられ、失活が抑制される、あるいは、中空部で反応物の濃縮が起これば反応速度が増加するという報告がある⁶⁾。しかし、中空多孔体の広大な中空部を有効に利用した研究はこれまで報告されていない。

中空メソポーラスシリカは内部の空間を有効に利用する方法として、二相系反応におけるミクロ反応容器としての利用を考えた。通常、二相系反応では、攪拌により液滴が生じて二相間の界面積が増大し、反応が促進する。さらに反応を進行させるためには、界面積を増加させるために界面活性剤、あるいは相間移動触媒を使用する。しかし、反応後の反応システムからこれらを回収することは難しい。我々が調製した中空メソポーラスシリカは直径約1 μmの球状粒子である。この大きさは、通常の液滴の大きさ(5 μm程度以上)よりも小さい。したがって、反応系内に中空シリカを加えることにより、内部に液体を内包した状態でもう一方の液相に移動すれば、すなわちミクロ反応容器として相間移動すれば、界面積が増大することが期待できる。

Fig. 6に、水相中に溶解した臭化ナトリウムと油相中の塩化ベンジルとの二相系ハロゲン交換反応に中空シリカを添加したときのイメージ図を示す。この反応では、攪拌に伴い、油滴が水相中に生成する。しかし、攪拌を停止すると直ぐに二相に分離することから、油滴は大きく、エマルションの安定性はかなり低い。この反応システムに中空メソポーラスシリカを加えた。臭化ベンジル収率の経時変化をFig. 7に示す。あらかじめ中空シリカの内部に水相を超

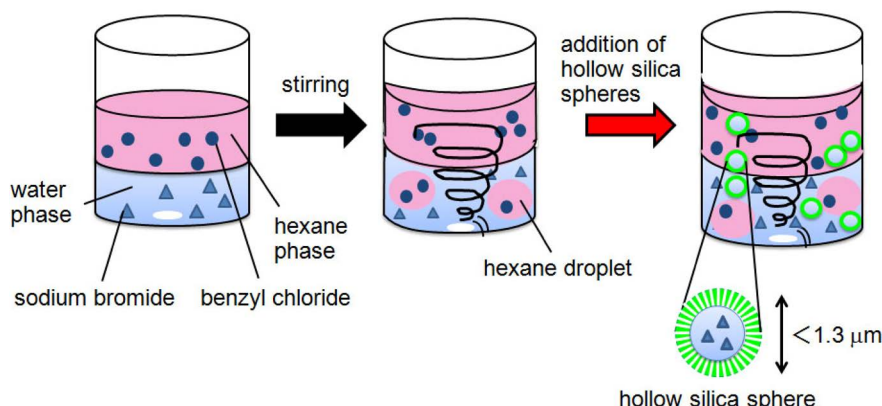


Fig. 6. Speculated reaction system in the reaction of benzyl chloride with sodium bromide in the presence of hollow mesoporous silica spheres⁵⁾.

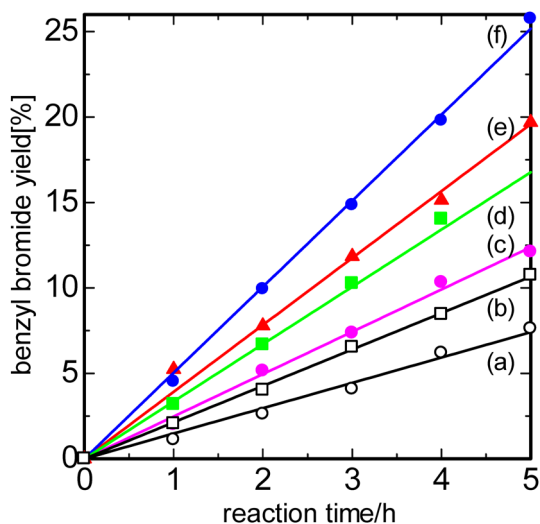


Fig. 7. Benzyl bromide yield over time in the halogen exchange reaction between benzyl chloride and sodium bromide. 15 mmol of NaBr in 2 mL of water, and 15 mmol of benzyl chloride in hexane in an oil bath at 100°C, stirring at 1200 rpm. No spheres (a), non-hollow spheres (b), unmodified hollow spheres (c), hollow spheres modified with Me groups (d), Pr groups (e) and Ph groups (f). The mass of unmodified hollow spheres was 0.26 g, and the same number of modified spheres was added in each of the reactions using the modified spheres⁵⁾.

音波振動により導入し反応に用いた結果、反応速度が増加した。中空ではない通常のメソポーラスシリカを用いると、同様に反応速度は増加するが、中空シリカの時に比べて増加量は少なかった。このこと

は反応速度のより増加させるには中空部が必要であることを示している。中空シリカは反応中、油相に移動していることを目視により確認した。したがって油相に移動する粒子の量を増加させると反応速度をさらに増加させることができると考えられる。そこで、油相になじみやすくするために中空シリカの表面を有機基で修飾した。メチル基、プロピル基、フェニル基で修飾すると、この順序で反応速度が増加した。攪拌時に油相に移動する粒子に数を測定した結果、反応速度の増加と同じ順序になった。このことから反応速度が増加する理由として以下のように考えた。水相を含んだ中空メソポーラスシリカが油相に移動することにより、水相と油相との界面積が増加し、反応速度が増加する。油相に移動した中空シリカ内の水相に溶解している臭化ナトリウムは反応により消費されるが、中空粒子が水相に戻ることで水相から補給される。中空でないメソポーラスシリカを用いると、細孔内の少量の水相しかないため、油相中で臭化ナトリウムの量が急激に減少する。そのため反応速度を多少増加させるものの中空シリカに比べて増加量は小さくなると推測した。

水溶性のヒドロホルミル化触媒を溶解した水相と、油相として1-オクテンを用いた二相系ヒドロホルミル化に、中空メソポーラスシリカを加えて反応を行った。この反応では、オクテンの水への溶解度は低いため、二相の界面にてオクテンが触媒と接触することにより反応が進行する。中空シリカを加えると反応速度が増加し、フェニル基で修飾した中空シリカを用いるとさらに反応速度が増加した (Fig.

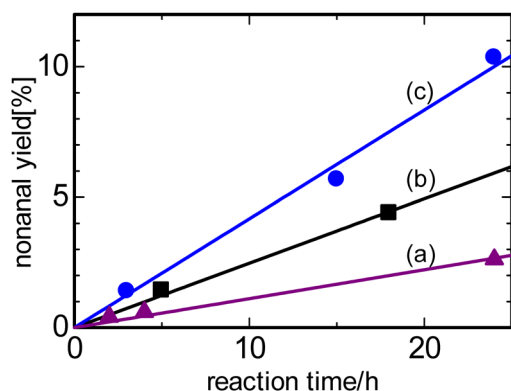


Fig. 8. Nonanal yield over time in the hydroformylation of 1-octene. In the autoclave, 1-octene (3.8 mmol) and the rhodium catalyst (7.5 μ mol) dissolved in water (1.5 mL), the synthesis gas: 1.5 MPa. The reaction at 120°C, stirring at 260 rpm. No spheres (a), unmodified hollow spheres, hollow spheres modified with Ph groups. The mass of unmodified hollow spheres was 0.20 g, and the same number of modified spheres was added in each of the reactions using the modified spheres⁵⁾.

8)。中空シリカの有無にかかわらず、ノナールへの選択率に違いは見られなかった、すなわち、中空シリカは触媒の性能に影響を及ぼさなかった。このことは、界面活性剤などを用いると金属錯体触媒に影響を及ぼすことに対して、中空シリカを用いる方法の利点となる。

4. 鈴型メソポーラスシリカの合成と利用

3節にて、コア-シェル構造のメソポーラスシリカを用いて選択的シリカの分解を行うことにより、中空シリカが得られることを述べた。3層構造のメソポーラスシリカ（コアから疎水性-親水性-疎水性）を用いると、中空部の内部にメソポーラスシリカ粒子が存在する鈴型のメソポーラスシリカが合成できる。3層構造のメソポーラスシリカを合成し、アンモニア水を用いて分解反応を行った。得られた粒子と、ハンマーで破壊した時のSEM像をFig. 9に示す。外形は球状の粒子であるが、内部に小さい球状粒子が存在する⁵⁾。

この鈴型メソポーラスシリカを酸触媒を有するマイクロ反応容器として用いることを考えた。3層構造

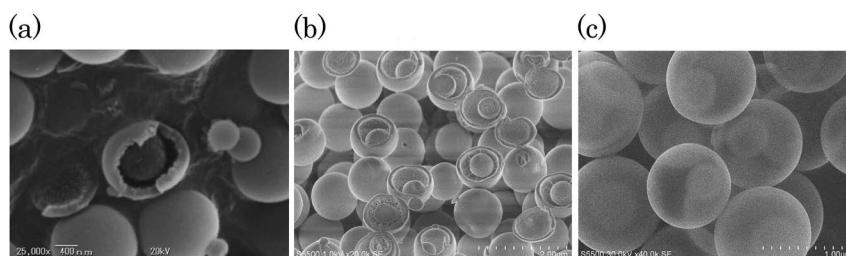


Fig. 9. SEM images of rattle-type mesoporous silica spheres. (a) spheres broken using a hammer, (b) spheres polished using argon beam, (c) image using incident electron accelerated at 30 kV⁵⁾.

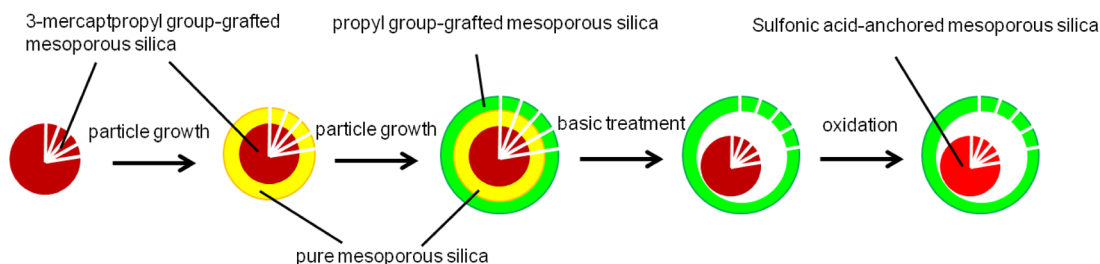


Fig. 10. Scheme for the synthesis of rattle-type mesoporous silica spheres with sulfonic acid on the mesoporous walls of the cores⁵⁾.

のコアの疎水性発現に3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用い、コアから疎水性(3-メルカプトプロピル基を有するシリカ)-親水性(通常のシリカ)-疎水性(プロピル基を有するシリカ)を合成した。その後、親水性部分をアンモニア水を用いて分解し、メルカプトプロピル基を有する鈴を内部にもつ鈴型メソポーラスシリカを合成した(Fig. 10)。その後、メルカプトプロピル基を酸化し、スルホン酸へ変換した。得られた粒子の断面を元素マッピングした結果、内部の粒子のみに硫黄が存在し、元素分析と酸量測定からほぼすべての硫黄はスルホン酸になっていることがわかった。

得られた粒子をエステル交換反応のマイクロ反応容器として用いた。シクロヘキサン溶媒中に溶解している酢酸と1-プロパノールのエステル化を行うと、反応はほとんど進行しなかった(Fig. 11)。スルホン酸を有する鈴型のメソポーラスシリカを加えると反応が進行した。この鈴型のシリカの空洞部に水を内包させて、反応システムに加えた。このようにスルホン酸を有するメソポーラスシリカが水中に存在するマイクロ反応容器として鈴型シリカを使用すると、反応速度が大幅に増加した。一相系の反応でも、鈴型の空洞部に溶媒を内包させて二相系の反応にすることにより、反応速度を向上させることができることを見いだした⁵⁾。この理由として、親水性の反応物である酢酸および1-プロパノールが溶解しやすい水相に溶解込み、これら反応物の濃度が高くなっ

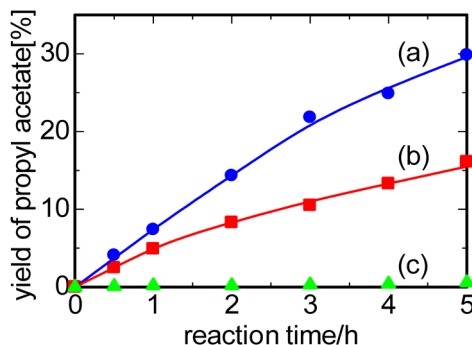


Fig. 11. Propyl acetate yield over time during the esterification of acetic acid with 1-propanol using the rattle-type spheres containing sulfonic acid moieties. (a) The voids in the spheres were filled with water, (b) the spheres did not contain water, and (c) water was added but the spheres were not used⁵⁾.

たこと、および生成したエステルは水相より油相に溶解出すために逆反応が進行しにくいことが考えられる。

5. まとめ

親水性、疎水性という性質の異なるコア-シェル構造体を用いることによって、コアの選択的な分解を行い、中空メソポーラスシリカを合成する方法を開発した。この選択的な分解方法は、親疎水性という性質を変えるだけで選択的に局所分解を行うことができることを示している。この方法により、中空構造以外にも鈴型構造を含めて多孔体の様々な構造や形状の制御ができると期待できる。

また、中空メソポーラスシリカの内部の大きな空洞を生かした利用法として、薬物徐放用容器とマイクロ反応容器を紹介した。このように多孔体の構造や形状を制御することで、多孔体の利用法のさらなる発展ができると考えている。

文 献

- 1) B. Tan and S. E. Rankin, *Langmuir*, **21**, 8180 (2005); W. Zhao, M. Lang, Y. Li, L. Li and J. Shi, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2778 (2009); Y. Zhu, E. Kockrick, T. Ikoma, N. Hanagata and S. Kaskel, *Chem. Mater.*, **21**, 2547 (2009); G. Qi, Y. Wang, L. Estevez, A. K. Switzer, X. Duan, X. Yang and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **22**, 2693 (2010).
- 2) H. Blas, M. Save, P. Pasetto, C. Boissière, C. Sanchez and B. Charleux, *Langmuir*, **24**, 13132 (2008); Y. Yamada, M. Mizutani, T. Nakamura and K. Yano, *Chem. Mater.*, **22**, 1695 (2010); N. Kato, T. Ishii and S. Koumoto, *Langmuir*, **26**, 14334 (2010).
- 3) M. Ogawa and N. Yamamoto, *Langmuir*, **15**, 2227 (1999); C. E. Fowler, D. Khushalani and S. Mann, *Chem. Commun.*, 2028 (2001); R. K. Rana, Y. Mastai and A. Gedanken, *Adv. Mater.*, **14**, 1414 (2002); J.-G. Wang, F. Li, H.-J. Zhou, P.-C. Sun, D.-T. Ding and T.-H. Chen, *Chem. Mater.*, **21**, 612 (2009); Z. Feng, Y. Li, D. Niu, L. Li, W. Zhao, H. Chen, L. Li, J. Gao, M. Ruan and L. Shi, *Chem. Commun.*, 2629 (2008); W.J. Li, X. X. Sha, W. J. Dong and Z. C. Wang, *Chem. Commun.*, 2434 (2002); Y. Li, J. Shi, Z. Hua, H. Chen, M. Ruan and D. Yan, *Nano Lett.*, **3**, 609 (2003); Q. Sun, P. J. Kooyman, J. G. Grossmann, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, P.C.M.M. Magusin, T.P.M. Beelen, R.A. van Santen and A.J.M. Sommerdijk, *Adv. Mater.*, **15**, 1097 (2003); Y. Zhao, J. Zhang, W. Li, C. Zhang and B. Han, *Chem. Commun.*, 2365 (2009); Z. Teng, Y. Han, J. Li, F. Yan and W. Yang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **127**, 67 (2010); Z. Chen, D. Niu, Y. Li and J. Shi, *RSC Adv.*, **3**, 6767 (2013); M. Li, C. Zhang, X.-L. Yang and H.-B. Xu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **67**, 501 (2013); X. Zhou, X. Cheng, W.

- Feng, K. Qiu, L. Chen, W. Nie, Z. Yin, X. Mo, H. Wang and C. He, *Dalton Trans.*, 11834 (2014).
- 4) M. Okamoto and H. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **163**, 102 (2012).
- 5) M. Okamoto, H. Tsukada, S. Fukasawa and A. Sakajiri, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 11880 (2015).
- 6) T. Wang, W. Ma, J. Shangguan, W. Jiang and Q. Zhong, *J. Solid State Chem.*, **215**, 67 (2014); X. Fang, Z. Liu, M.-F. Hsieh, M. Chen, P. Liu, C. Chen and N. Zheng, *ACS Nano*, **6**, 4434 (2012); J. Liu, H. Q. Yang, F. Kleitz, Z. G. Chen, T. Yang, E. Strounina, G. Q. Lu and S. Z. Qiao, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 591 (2012); J. Chen, Z. Xue, S. Feng, B. Tu and D. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.*, **429**, 62 (2014); C. Liu, J. Li, J. Qi, J. Wang, R. Luo, J. Shen, X. Sun, W. Han and L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 13167 (2014).
- 7) K. Yano and Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2577 (2003); K. Nakamura, M. Mizutani, H. Nozaki, N. Suzuki and K. Yano, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1093 (2007).
- 8) E. Suzuki, M. Akiyama and Y. Ono, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 136 (1992); Y. Ono, M. Akiyama and E. Suzuki, *Chem. Mater.*, **5**, 442 (1993).
- 9) T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **50**, 874 (1961); T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **52**, 1149 (1963).
- 10) E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, third ed., Cambridge University Press, Cambridge (2009).

Synthesis of Mesoporous Silica Spheres with Hollow and Rattle-type Structures and Their Application

Masaki Okamoto

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

We have controlled shapes and structures of mesoporous silicas to give novel functions to conventional mesoporous silicas. Here, synthesis of mesoporous silica spheres with hollow and rattle-type structures and their applications are introduced. The methods of selective removal of a hydrophilic part from core (hydrophobic)-shell (hydrophilic) structures was developed. To exploit the large void in the hollow particles, applications to drug vessels and microreactors were demonstrated. Drugs encapsulated in the hollow were released at a constant and slow rate. Addition of hollow mesoporous silica spheres as microreactors to two-phase reactions increased reaction rates almost three times.

Key words: hollow structure, rattle-type structure, silica deformation, controlled release, microreactor

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《 解 説 》

遷移金属錯体内包ゼオライト触媒を用いた選択的酸化反応

山口修平・八尋秀典

愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻

Y型ゼオライトに内包した金属錯体触媒に関する研究の最近の進歩を概説する。また、著者らによって行われた鉄錯体あるいは銅錯体をゼオライト細孔内に導入した触媒の過酸化水素を酸化剤とした有機基質の水酸化反応について紹介する。

キーワード：遷移金属錯体，Y型ゼオライト，スーパーケージ，選択酸化反応，水酸化反応，銅-活性酸素種

1. はじめに

有機化学の基本となる反応の一つである酸化反応は、実験室レベルの合成からファインケミカルズ（試薬・医薬品など）の合成、さらに石油化学工業に至るまで幅広く利用されている。その中でも炭化水素類の水酸化は、有機合成において重要な反応である。炭化水素類を水酸化する方法として、まず原料の炭化水素類を目的生成物に対応するケトンやアルデヒドあるいはカルボン酸に酸化し、それを適切な還元処理を行うことで目的のアルコールを得る方法が挙げられる。この方法を用いる理由として、炭化水素の酸化反応を行う際、アルコールが一旦生成するが、そのアルコールが優先的に再酸化されてしまうことが挙げられる。近年提唱されている「グリーンサステナブルケミストリー」の概念¹⁾からすれば、反応が多段階になればなるほど、廃液、副生物の量や種類が増え、環境負荷が大きくなるので、反応段数を減らすことが望ましい。古くから炭化水素類を一段階で直接水酸化してアルコールを生成する反応は高難度酸化反応の一つとされているが、一段階に短縮できれば、余分な反応試薬や有機

溶媒などが削減でき、エネルギーの低減にも繋がり、環境負荷を低減できるため、現在でも特に注目されている。また、酸化反応は反応の制御といった観点から多くの問題を抱えている。例えば、種々の酸化反応には未だに量論量以上必要な酸化剤（クロム、マンガンなどを含む重金属塩、次亜塩素塩、硝酸など）が用いられており、それらを用いることで毒性重金属塩の処理などの問題も生じる。従って、水のみが副生成物として生じる酸化剤である分子状酸素や過酸化水素を用いて効率的かつ触媒的に有機基質の選択酸化反応を進行させることは大幅な汚染物質の低減につながる。また、反応溶媒を有機溶媒から水溶媒へシフトできると余分な有機物質を削減できるため、より環境に優しい反応系が構築できる。

酸化反応などで用いられている均一系触媒は、使用後の分離・回収、再利用が困難であり、また、触媒同士が反応して失活するなどの問題がある。そこで、触媒、触媒担体、吸着剤、物質分離材などに利用されているゼオライトやメソ多孔質シリカ^{2,3)}に錯体を固定化して、上記の問題を解決する方法が検討されている。ゼオライトは、ソーダライトケージ、スーパーケージをはじめとする規定されたマイクロ分子環境場を提供し、分子反応器として前述のような様々な機能を発揮する。本稿では、金属錯体内包触媒の最近の研究を概観して、著者らが行っている鉄錯体及び銅錯体をゼオライト細孔に内包した触媒を

受理日：2015年7月5日

〒790-8577 愛媛県松山市文京町3

愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻

E-mail: hyahiro@ehime-u.ac.jp

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

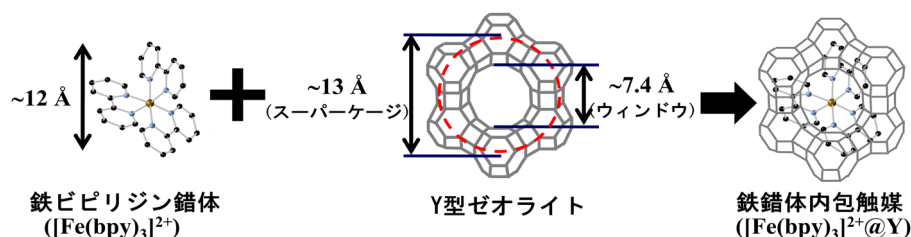


図1 鉄錯体内包ゼオライト触媒の設計方針

表1 Y型ゼオライトに内包された遷移金属錯体と触媒反応への応用例

内包された金属錯体	触媒反応への応用例	文献
cis- $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ ^{a)}	アルケンの選択的エポキシ化反応	7
$\text{FePc}^{\text{b)}$, $\text{Fe}(\text{TMP})^{\text{c)}$	シクロヘキセン, シクロヘキサン, オクタンの酸化	8
$[\text{M}(\text{SFCH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) ^{d)}	シクロヘキサン酸化	9
$[\text{VO}(\text{hap-dahp})]^{2+}$ ^{e)}	スチレン, スルフィド類の酸化	10
$[\text{Ru}(\text{salophen})]^{2+}$ ^{f)}	アルケンの選択的エポキシ化反応	11
$[\text{V}(\text{picolinic acid})_2]$	ベンゼン酸化	12
$[\text{M}(\text{salen})]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}$) ^{g)}	シクロヘキセン, キシレンの酸化	13
$[\text{M}(\text{ImzIH})]^{2+}$ ^{h)} , $[\text{M}(\text{PhBzIH})]^{2+}$ ⁱ⁾ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Cu}, \text{Zn}$)	エチルベンゼン, フェノール等の酸化	14, 15
$[\text{M}(\text{TMePP})]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) ^{j)}	リモネン酸化	16
$[\text{M}(\text{L})]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) ^{k)}	ベンジルアルコール酸化	17
$[\text{M}(\text{Me}_4(\text{Et})_2[14]\text{tetraeneN}_4)]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{V}, \text{Co}$)	スチレン酸化	18
$[\text{Mn}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ^{l)}	シクロヘキセンのエポキシ化反応	19
$[\text{Fe}(\text{phen})]^{2+}$ ^{m)}	メチルグリーンの光分解反応	20
$[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) ^{a)}	ベンゼン酸化, 光を利用した選択的部分酸化反応	6, 21-23
$[\text{VO}(\text{L})]^{2+}$ ⁿ⁾	アルデヒド類の還元反応	24
$[\text{Cu}(\text{L1})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{L2})]^{2+}$ ^{o)}	Henry 反応	25
$[\text{Cu}(\text{N}_2\text{S}_2)]^{2+}$ ^{p)}	プロパルギルアミン類の合成	26
$[\text{PdCl}_2(\text{phen})]^{2+}$ ^{m)}	アミノカルボニル化反応	27
$[\text{Ni}(\text{salen})]^{2+}$ ^{g)}	メタノールの電極触媒的酸化反応	28, 30
$[\text{Ni}(\text{salnptn}(4\text{-OH})_2)]^{2+}$ ^{q)}	糖類のサイズ選択的電極触媒反応	29

a) bpy: 2,2'-bipyridine. b) Pc: phthalocyanine. c) TMP: tetramethylporphyrin. d) H_2SFCH : (E)-N'-(2-hydroxybenzylidene) furan-2-carbohydrazide. e) hap-dahp: schiff base ligand derived from 2-hydroxyacetophenone and 1,3-diamino-2-hydroxypropane. f) salophen: (4-acetamidophenyl)2-hydroxybenzoate. g) salen: schiff base ligand derived from salicylaldehyde and 1,2-ethylenediamine. h) ImzIH: imidazole. i) PhBzIH: 2-phenylbenzimidazole. j) TMePP: 5,10,15,20-tetra (4-methoxyphenyl) porphyrin. k) H_2L : 2-[(2-hydroxy-phenylimino)-methyl]-4-(4-chloro-3-nitro-phenylazo)-phenol. l) HL: schiff base ligand derived from salicylaldehyde and L-tyrosine. m) phen: orthophenanthroline. n) L: schiff base ligand derived from 2,4-hydroxyacetophenone and 2,2'-dimethylpropanediamine. o) L1: (1S,2S)-N¹,N²-bis(3-chlorobenzyl)cyclohexane-1,2-diamine, L2: (1S,2S)-N¹,N²-bis(4-chlorobenzyl)cyclohexane-1,2-diamine. p) N_2S_2 : bis[2-(phenylthio)benzylidene]1,2-ethylenediamine. q) $\text{H}_2[\text{salnptn}(4\text{-OH})_2]$: N,N'-bis(2,4-dihydroxyacetophenone)-2,2'-dimethyl propandiimine.

用いた有機基質に対する選択酸化反応について紹介する。

2. 金属錯体内包ゼオライト触媒の最近の研究

Y型ゼオライトのスーパーケージの内径は約13 Åであり, その最大入口直径は約7.4 Åである (図1)。Y型ゼオライトのスーパーケージ内に合成された高い金属錯体 (例えば, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体 (直径約12 Å)) はY型ゼオライトの最大入口直径よりも大

きいため, スーパーケージから出ることができない⁴⁻⁶⁾。それゆえ, 不均一系触媒として様々な用途で用いられている⁶⁻³⁰⁾。これまでに報告されているゼオライトに内包させた金属錯体の一例を表1にまとめている。

1994年, Jacobsら⁷⁾はMn-ビピリジン錯体を内包したゼオライト触媒を用いてアルケンの酸化反応を行い, 選択的エポキシ化反応が進行することを報告した。それ以降, 様々な遷移金属 (Mn, Fe, Co, Ni,

Cu, Zn, Ru など) と配位子 (シッフ塩基系 (サレン など), マクロサイクル系 (フタロシアン, ポルフィリン など), ピリジン・イミダゾール系多座配位子, 三脚型配位子 など) を用いた種々の遷移金属錯体をゼオライト細孔に導入し, 過酸化水素などを酸化剤として用いた有機基質 (フェノール, シクロヘキセン, スルフィド類 など) に対する酸化反応が, 数多くの研究者により報告され続けている^{6,8-19})。Fe 錯体を導入したゼオライト触媒はメチルグリーンなどの有機色素の光分解反応に利用されており²⁰), 近年では Fe や Ru 錯体を内包した触媒を用い, 光を利用した有機基質に対する選択的部分酸化反応などへ応用されている²¹⁻²³)。

また, 酸化反応だけでなく, V 錯体を内包した触媒を用いたアルデヒドの還元反応や²⁴), Cu や Pd 錯体を内包した触媒を用いた Henry 反応²⁵), プロパギルアミン類の合成²⁶), アミノカルボニル化反応²⁷) への応用も試みられている。さらに, Ni 錯体を内包した触媒を導入した電極を用いた電極触媒への応用事例も報告されており²⁸⁻³⁰), 不均一系触媒としての用途はさらに拡大している。

3. 金属錯体内包ゼオライト触媒のキャラクターゼーション

金属錯体内包ゼオライト触媒は, まず, 錯体の中心金属をゼオライトにイオン交換した後, 配位子を導入することで調製されている。例えば, 鉄錯体内包ゼオライト触媒 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$) は, Fe イオン交換した Y 型ゼオライト (Fe-Y) に 2,2'-ビピリジン (bpy) を添加して還流操作を行い, ソックスレー抽出を行うことで得られている³¹⁻³⁴)。他にも予め遷移金属錯体を合成し, その錯体の周りにゼオライトを合成する方法 (ゼオライト合成法) が報告されているが^{35,36}), 一般的ではない。

調製した試料は複数の分析手法を総合して目的の化合物であると同定される。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ では, 下記の (1)–(5) の実験結果を総合して, ゼオライト空孔内で $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体が生成していると推定している³¹⁻³⁴)。(1) 元素分析 (ICP, CHN) の結果より, Fe:bpy=1:3 である。(2) FT-IR スペクトルにおいて, $[\text{Fe}(\text{bpy})]^{2+}$ 錯体由来のピークが確認できる。(3) Y 型ゼオライトの (220) 面 ($2\theta=10^\circ$) と (311) 面 (12°) に帰属される XRD ピークの強

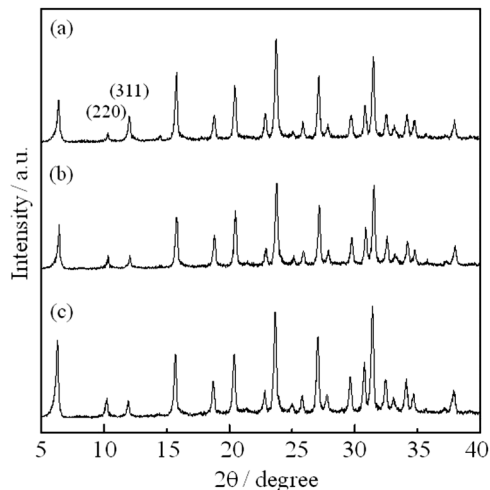


図2 各ゼオライト試料のXRDパターン
(a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$, (b) Fe-Y, (c) Na-Y.

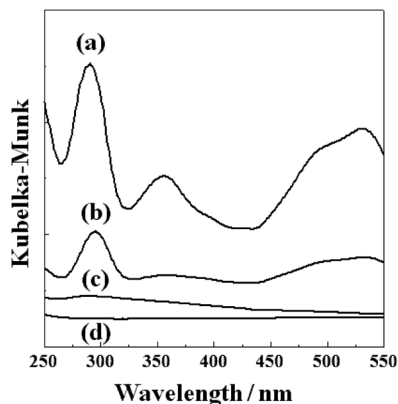


図3 各試料の拡散反射 UV-vis. スペクトル
(a) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$, (b) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2 + \text{Na-Y}$, (c) Fe-Y, (d) Na-Y.

度比が bpy 添加前後で変化している⁴⁻⁶) (図2)。(4) TG/DTA 曲線において, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ 中の bpy 配位子の燃焼開始温度が, ゼオライト外表面に存在する $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{Na-Y}$) 中の bpy 配位子の燃焼開始温度よりも高い。これは $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体がゼオライト骨格に守られているため, 熱的安定性が向上するためである。(5) 拡散反射 UV-vis. スペクトル測定から (図3), $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ では 290 と 531 nm に bpy 由来の $\pi-\pi^*$ 遷移と MLCT に帰属可能な吸収がそれぞれ観察され, これらの吸収強度は Fe のモル数を揃えた $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2 + \text{Na-Y}$ のそれと比較して大きい。この $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$

@Yでの大きな吸収強度は、ゼオライト細孔内に $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体が分散していることに起因する。

さらに、金属錯体の立体構造や歪みを調べるために、ESRやXAFSも有効なツールである。 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@Y$ のESRから、内包触媒中の銅イオン周りの配位構造が平面四角形型構造 ($g_{\parallel}=2.24$, $g_{\perp}=2.05$, $|A_{\parallel}|=180\text{ G}$) であることが示唆されている。また、 $[\text{Cu}(\text{phthalocyanine})]^{2+}@Y$ では、ESRおよび計算から金属錯体が歪んでいることが明らかにされている³⁷⁾。さらに、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ のEXAFSスペクトルでは、金属錯体が歪んでいることが証明されている³²⁾。

4. 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酸化反応

シクロヘキセンの酸化反応では、用いる触媒や酸化剤によってさまざまな生成物が生成する。特に触媒として鉄錯体を用いた検討は詳細に行われており、活性酸素種と生成物との対応も明らかとなってきた^{38,39)}。内包触媒の特徴を明らかにするために、著者らによって行われた鉄ビピリジン錯体内包ゼオライト触媒 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$) と均一系触媒 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$) とのシクロヘキセンの酸化反応結果の比較を記述する。

アセトニトリルと水を溶媒とし、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ 内包触媒と $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ 均一系触媒を用いた

時のシクロヘキセンの酸化反応結果を図4に示す。アセトニトリル溶媒の場合、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ 触媒の2-シクロヘキセン-1-オールを選択率は90%以上であり、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ と大きく異なっていた。また、過酸化水素の有効利用率は、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ が $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ よりも高く、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ はシクロヘキセンの水酸化反応に対して有効な触媒である。さらに、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ 触媒は、アセトニトリル中では少なくとも3回は活性、選択性を保ったまま繰り返し利用できることが証明されている。注目すべき点はこのシクロヘキサンの水酸化反応が水溶媒中でも進行することである。図4に示すように $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ の方が $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ を用いたときよりも5倍以上多くの2-シクロヘキセン-1-オールを生成する。このように $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ は水溶媒中においてもその触媒活性を維持し、ほぼ選択的に水酸化反応が進行する³¹⁻³⁴⁾。

本触媒の反応機構についても検討されている³¹⁻³⁴⁾。反応系中にラジカルトラップ剤 (2,6-ジ-*tert*-ブチル4-メチルフェノール) を添加したところ、酸化生成物が観測されなかった。従って、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ 触媒は過酸化水素と反応し、フェントン反応を経て、ラジカル活性種を形成して反応が進行していると考えられる。また、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ を用いた2-シクロヘキセン-1-オールの酸化反応では、2-シクロヘキセン-1-オンが生成したことから、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]$

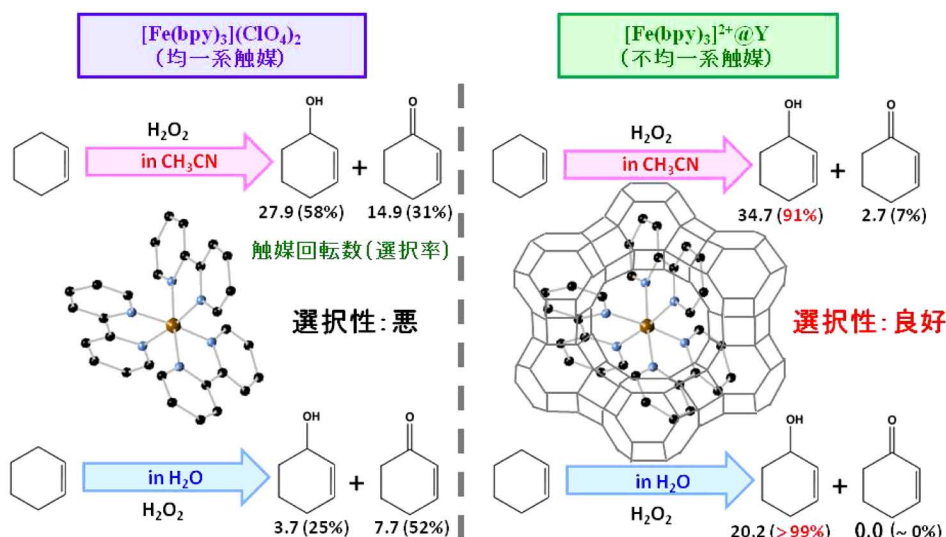


図4 鉄錯体触媒を用いたシクロヘキセンの酸化反応

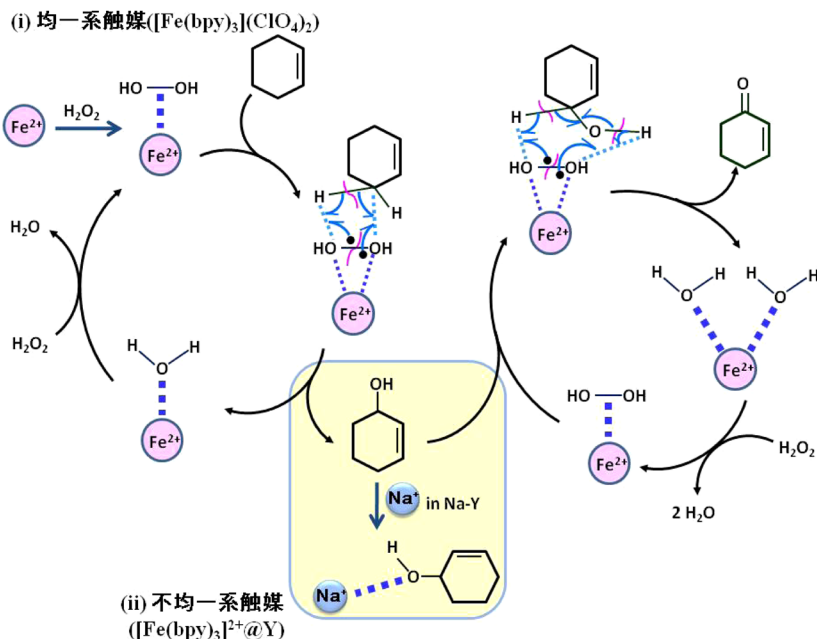


図5 鉄錯体触媒を用いたシクロヘキセン酸化反応の推定反応機構

$(\text{ClO}_4)_2$ 触媒でのシクロヘキセンの酸化はオンからオールへ逐次的に反応が進行する(図5(i))。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ で高いアルコール選択性を示す理由として、Y型ゼオライト内に存在している Na^+ イオンが2-シクロヘキセン-1-オールを捕捉するため、ケトンを生成する再酸化反応を抑制していることが考えられる(図5(ii))。アルコールを捕捉できない $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ イオンに Na^+ イオンの一部を交換した触媒を用いるとアルコール選択性が低下したことからも支持される。以上の結果から、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 部位は触媒活性部位として酸化反応に寄与し、 Na^+ イオン周りは親水性部位あるいは生成物捕捉部位として、アルコール選択性発現に寄与していると推測できる。また、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ では、触媒内に親水性・疎水性の両方の部位ができ、その結果、水中でもシクロヘキセンの選択的水酸化反応を優先的に進行すると推察している。

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ 触媒は過酸化水素を酸化剤として用いたベンゼンの酸化反応にも活性を示す^{40,41)}。ベンゼンの酸化反応のアセトニトリル溶媒に対する水の添加を詳細に検討した結果(図6)、水とアセトニトリルの体積比が1:1のときに、活性が飛躍的に向上した。水溶媒ではベンゼンの分散、アセトニ

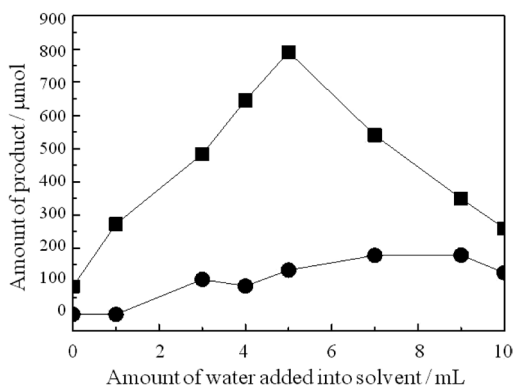


図6 鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いたベンゼンの酸化反応に対する水の添加効果
溶媒：全量10 mL (H_2O (x mL), CH_3CN ((10-x) mL)).
(生成物：フェノール (■), 副生物 (カテコール, ヒドロキノン) (●))

トリル溶媒では過酸化水素の分散がそれぞれ触媒活性を低下させる問題点であり、混合溶媒となったことでそれぞれの溶媒の問題点が相殺されたため、活性が向上したと考えられている。また、均一系触媒 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ では、反応系中の過酸化水素はまだ残っていたにもかかわらず、失活して5時間で反応がほぼ停止したのに対し、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ では、

反応速度はゆっくりであるが、生成物は増加し続け、24時間後の触媒回転数 (TON) は、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ (TON=94) が $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ (TON=83) を上回った。このように $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ はベンゼン酸化に対しても良い触媒である^{40,41)}。また、水溶媒中での $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ のベンゼン酸化活性は低いが、ゼオライトの Na^+ イオンを他の金属カチオンに一部イオン交換すると活性が改善される。触媒活性の序列 ($\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$) は、水和イオン半径の序列 ($\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$) と概ね一致していることから、カチオンの水和イオン半径の違いにより $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ 中の空孔内の反応に有効な反応場 (空隙) の広さが制限され、その反応場が広いほど触媒活性が向上すると考えられている⁴⁰⁾。

上述したように鉄錯体内包ゼオライト触媒を利用すれば、過酸化水素による炭化水素の水酸化反応が触媒的に進行する。(1) 環境に優しい水を溶媒とできること、(2) 過酸化水素を酸化剤として用いることで反応後の副生成物が水のみであること、(3) 反応温度が比較的低温 (50℃) であること、(4) ゼオライト内に錯体を合成することで触媒の分離・回収が容易であること、(5) 水酸化生成物を高い選択性で得られることなど多くの利点が挙げられる。

5. 銅錯体内包ゼオライト触媒の活性

過酸化水素を用いた有機基質の部分酸化反応において、単核銅ハイドロパーオキシド種は重要な活性種として考えられる。以前から水素結合相互作用や配位構造を制御した配位子を用いることにより室温で単離された単核銅ハイドロパーオキシド種に関する様々な構造学的・分光学的情報が得られている^{42,43)}。特に、平面四角形構造を有する銅錯体は活性種の安定性が低下し、外部基質への酸化反応が進行することが明らかになっている^{42,44)}。そこで、多孔質であるゼオライトの空孔内で平面四角形構造を有する銅錯体を合成し、不均一系触媒として利用することが検討されている。

著者らは Y 型ゼオライトに $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$ 錯体を固定化した触媒 ($[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$) を設計・合成し、過酸化水素を酸化剤としたチオアニソールの酸化反応を行った。本反応ではスルホキシドを選択的に生成し、スルホキシドがさらに酸化されて生成するスルホンほとんど観測されず、その触媒活

性は均一系触媒である $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$ と同等であった。また、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ は少なくとも 5 回は触媒活性・スルホキシド選択性を維持したまま再利用が可能である⁴⁵⁾。

一般に、銅錯体と過酸化水素を用いたスルフィドの酸化反応機構は、銅錯体と過酸化水素の反応により酸化活性種 (ここでは、 Cu-OOH 種) を生成する過程 (Pathway A)、酸化活性種によりスルフィドが酸化される過程 (Pathway B) が考えられている。触媒・基質・酸化剤の物質質量と反応速度を対数プロットしたところ、それぞれ直線関係が得られ、反応速度は触媒、基質、酸化剤の物質質量に対して (1) 式のように表せる。

$$\text{反応速度} : v = k_{\text{total}} [\text{Cu}]^1 [\text{H}_2\text{O}_2]^1 [\text{Substrate}]^0 \quad (1)$$

この反応では、触媒 (Cu) と酸化剤 (H_2O_2) との反応、つまり、 Cu-OOH 種の生成反応が律速段階 (Pathway A) であることが明らかである⁴⁵⁾。 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ に過酸化水素を添加すると、380 nm 付近に OOH^- から Cu^{2+} への LMCT 遷移に帰属される吸収スペクトルが観測された。また、ESR パラメーター ($g_{\parallel} = 2.24, g_{\perp} = 2.06, |A_{\parallel}| = 180 \text{ G}$) から、内包触媒中の銅イオン周りの配位構造が過酸化水素添加後も平面四角形構造を維持していることを確認された。以上の結果から、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ 中に平面四角形構造を有する単核銅 (II)-ハイドロパーオキシ種が形成していることが考えられ、この活性種が室温でも安定に存在できることが明らかとなった⁴⁵⁾。

$[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ と Cu-Y を用いて、活性種の安定性および反応活性について検討されている。それぞれの銅含有触媒に過酸化水素を添加すると、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ は黄緑色へ変化した。 Cu-Y は全く変化せず淡青色のままであった。過酸化水素を添加した後、遠心分離にて回収した触媒 ($[[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}]^*$, $[\text{Cu-Y}]^*$) を用いて、チオアニソールの酸化反応を行ったところ、 $[[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}]^*$ では反応が徐々に進行し、スルホキシドが選択的に生成した。触媒回転数 (TON) は 1 で飽和し、銅に対して等量の活性種が生成していたことを示す結果が得られた。また、 $[\text{Cu-Y}]^*$ では 24 時間後も全く反応が進行しなかった。このように、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ 中では Cu-Y とは異なり、活性な Cu-OOH 種が安定に

存在できることが明らかにされている⁴⁵⁾。

6. おわりに

以上、金属錯体を内包したゼオライト触媒の有機基質に対する選択的酸化反応について我々の研究結果を中心に紹介した。前述したように金属錯体内包ゼオライト触媒の触媒設計のコンセプト自身は決して新しいものではないが、均一系触媒とは明らかに異なる新機能性が生れつつある。また、最近の分析機器の進歩で内包金属錯体の構造、反応性が徐々に明らかになってきている。我々の研究から、遷移金属錯体内包ゼオライト触媒の遷移金属錯体部分は触媒活性部位や疎水性部位として機能し、ナトリウムイオンなどのカチオン部位は生成物捕捉部位や親水性部位として機能する役割分担も明らかとなっている。現在、著者らの研究室では、触媒活性部位である遷移金属錯体部位や生成物捕捉部位であるカチオン部位について、遷移金属錯体内包ゼオライト触媒のファインチューニング、基質を種々のアルカン類や芳香族炭化水素類としたときの酸化反応系の開発も行っている。今後、金属錯体内包ゼオライト触媒の新しい触媒反応系が開発されることを期待したい。

謝 辞

本稿で紹介した我々の研究は、JSPS 科研費 25820394 の助成を受けた。記してここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 決定版 感動する化学—未来をひらく化学の世界、日本化学会編、東京書籍、p. 8, 2010 年。
- 2) C. Brémard, *Coord. Chem. Rev.*, **178–180**, 1647 (1998)。
- 3) V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**, 145 (2000)。
- 4) Y. Umemura, Y. Minai, T. Tominaga, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 647 (1999)。
- 5) R. Vijayalakshmi, S. K. Kulshreshtha, *Microporous Mesoporous Mater.*, **111**, 449 (2008)。
- 6) K. Mori, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2593 (2008)。
- 7) P.-P. Knops-Gerrits, D. D. Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature*, **369**, 543 (1994)。
- 8) F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.*, **144**, 39 (1995)。
- 9) C. K. Modi, P. M. Trivedi, J. A. Chudasama, H. D. Nakum, D. K. Parmar, S. K. Gupta, P. K. Jha, *Green Chem. Lett. Rev.*, **7**, 278 (2014)。

- 10) M. R. Maurya, M. Bisht, N. Chaudhary, F. Avecilla, U. Kumar, *Polyhedron*, **54**, 180 (2013)。
- 11) M. Moosavifar, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, *J. Mol. Catal. A*, **377**, 92 (2013)。
- 12) A. Okemoto, Y. Inoue, K. Ikeda, C. Tanaka, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, *Chem. Lett.*, **43**, 1734 (2014)。
- 13) S. J. Kulkarni, C. N. Rohitha, N. Narender, A. Koeckritz, *J. Porous Mater.*, **17**, 321 (2010)。
- 14) K. N. Bhagya, V. Gayathri, *J. Porous Mater.*, **21**, 197 (2014)。
- 15) B. P. Nethravathi, K. R. Reddy, K. N. Mahedra, *J. Porous Mater.*, **21**, 285 (2014)。
- 16) M. Madadi, R. Rahimi, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **107**, 215 (2012)。
- 17) A. Mobinikhaled, M. Zendehele, P. Safari, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **110**, 497 (2013)。
- 18) Z. Li, S. Wu, Y. Ma, H. Liu, J. Hu, L. Liu, Q. Huo, J. Guan, Q. Kan, *Transition Met. Chem.*, **38**, 243 (2013)。
- 19) M. Ghorbanloo, S. Rahmani, H. Yahiro, *Transition Met. Chem.*, **38**, 725 (2013)。
- 20) A. Nezamzadeh-Ejehie, E. Shahriari, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 2719 (2014)。
- 21) K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19449 (2008)。
- 22) 森 浩亮, 山下弘巳, ゼオライト, **26**, 131 (2009)。
- 23) M. Martis, K. Mori, H. Yamashita, *Dalton Trans.*, **43**, 1132 (2014)。
- 24) S. Rayati, E. Bohloulbandi, S. Zakavi, *Inorg. Chem. Commun.*, **54**, 38 (2015)。
- 25) N. H. Khan, M. B. Ansari, E. A. Prasetyanto, H. Jin, S. Park, *Tetrahedron: Asymmetry*, **22**, 117 (2011)。
- 26) H. Naeimi, M. Moradian, *Appl. Catal. A*, **467**, 400 (2013)。
- 27) H. Mei, J. Hu, S. Xiao, Y. Lei, G. Li, *Appl. Catal. A*, **475**, 40 (2014)。
- 28) R. Zhang, L. Liu, Y. Li, W. Wang, R. Li, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, 2355 (2015)。
- 29) M. R. Avei, M. Jafarian, S. Etezadi, F. Gobal, M. Khakali, S. Rayati, M. G. Mahjani, *Talanta*, **108**, 19 (2013)。
- 30) R. Zhang, W. Zhang, L. Gao, J. Zhang, P. Li, W. Wang, R. Li, *Appl. Catal. A*, **466**, 264 (2013)。
- 31) S. Yamaguchi, T. Fukura, C. Fujita, H. Yahiro, *Chem. Lett.*, **41**, 713 (2012)。
- 32) S. Yamaguchi, T. Fukura, K. Takiguchi, C. Fujita, M. Nishibori, Y. Teraoka, H. Yahiro, *Catal. Today*, **242**, 261 (2015)。
- 33) 山口修平, 八尋秀典, 化学工業, **64**, 22 (2013)。
- 34) 山口修平, 八尋秀典, 触媒の設計・反応制御事例集, p. 224, 技術情報協会 (2013)。
- 35) K. J. Balkus, Jr., A. G. Gabrielov, S. L. Bell, F. Bedioui, L. Roué, J. Devynck, *Inorg. Chem.*, **33**, 67 (1994)。
- 36) I. L. V. Rosa, C. M. C. P. Manso, O. A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A*, **160**, 199 (2000)。
- 37) H. Yahiro, K. Kimoto, H. Yamaura, K. Komaguchi, A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 126 (2005)。
- 38) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.*, **104**, 939 (2004)。
- 39) B. Plietker ed., *Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

- KGaA, Weinheim (2008).
- 40) 山口修平, 八尋秀典, ケミカルエンジニアリング, **60**, 410 (2015).
- 41) S. Yamaguchi, T. Ohnishi, Y. Miyake, H. Yahiro, *Chem. Lett.*, in press (2015). DOI: 10.1246/Cl.150479
- 42) S. Yamaguchi, H. Masuda, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **6**, 34 (2005).
- 43) A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, H. Eingaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 798 (1998).
- 44) T. Fujii, A. Naito, S. Yamaguchi, A. Wada, Y. Funahashi, K. Jitsukawa, S. Nagatomo, T. Kitagawa, H. Masuda, *Chem. Commun.*, 2700 (2003).
- 45) 山口修平, 鈴木彰規, 八尋秀典, 触媒, **B**, 68 (2014).

Selective Oxidation over Transition Metal Complexes Encapsulated in Zeolite

Syuhei Yamaguchi and Hidenori Yahiro

Department of Materials Science and Biotechnology, Graduate School
of Science and Engineering, Ehime University

In this paper, the recent progress on the researches of metal-complex catalyst encapsulated into Y-type zeolite is outlined. In addition, the research on the selective oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide over iron- and copper-complexes encapsulated into Y-type zeolite is discussed on the basis of our results.

Key words: Transition metal complex, Y-type zeolite, Selective oxidation, Hydroxylation, Copper-active oxygen species

Copyright © 2015 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

塩化亜鉛とゼオライトによる
落ち葉からエチレンガスの製造

名苗 遼

市川学園 市川高等学校 3年生

1. はじめに

昨年4月から1年間、2年生の時に市川サイエンスの課題研究で取り組んだ研究について報告する。先輩方が行ってきた、落ち葉から熱分解により、エチレンガスを取り出す研究を引き継いだ。500℃程度の比較的低温でガスを発生させることが可能なので、バイオマスの資源が豊富である点を活用すれば、エチレンガスの製造に使っている石油の消費を削減でき、低炭素社会に貢献できる可能性がある。

植物は主として、セルロース、ヘミセルロース、リグニンからなる¹⁻³⁾。このリグニンが熱分解されて、エチレン C_2H_4 が生成すると考えられている。

酸触媒であるゼオライトを使うと、より効率よく熱分解ができるのではと考えて、すでに先輩が実験に取り組んでいた。天然ゼオライト（あかぎ園芸）、モルデナイト（HSZ-690HOA, 細孔径0.7 nm, シリカ／アルミナ比240, 比表面積450 m^2/g ）、ZSM-5（HSZ-890HOA, 細孔径0.5 nm, シリカ／アルミナ比1500, 比表面積300 m^2/g ）を使ったが、エチレンガスの発生する様子は、ゼオライトを加えない場合とあまりかわらなかったそうである。

固体の落ち葉に、固体のゼオライトを細かく砕いて混ぜても、接触が悪いためだろうと考えられていた。

2. 比較的低温で液体状態になる安全な物質の検索

実験に取り組む前に、落ち葉とゼオライトの接触をよくするには、周りの環境を液体状態にすれば、改善されるであろうと考えた。比較的低温で液体状態にするにはどうしたら良いか。水は1気圧、100℃で沸騰する。落ち葉の熱分解には250℃は必要である。油は液体であるが、250℃以上にすると、発火の危険がある。発火の危険がなく、比較的低温

で安定に液体状態になる物質がないか調べた。

化学書資料館の化合物検索サイトで、融点を190℃から300℃、色を無色に指定し、検索した結果、多くの無機化合物がヒットした。塩化アルミニウム融点191℃、塩化ビスマス227℃、塩化スズ(II)無水物246℃、塩化亜鉛無水物275℃、塩化水銀(II)277℃などの中で、使えそうで価格が安い、塩化スズ(II)無水物と塩化亜鉛無水物を試してみることにした。周りの環境を塩化スズ(II)無水物や塩化亜鉛無水物を使って液体状態にできると、ゼオライトと落ち葉が、固体の場合と比べて接触が良くなり、より低温でエチレンガスが発生するだろうと予想した。

3. 塩化亜鉛と天然ゼオライトの組み合わせ

ミキサーで細かく粉碎した桜の落ち葉5gと塩化亜鉛15gを中型試験管に入れ、鉄板で囲い、赤外線ヒーターで徐々に加熱したところ、確かに塩化亜鉛が融解した。試験管の温度を徐々に上げるとガスが発生するが、各温度によるガスの発生量は、落ち葉だけの場合と比較して、変化がみられなかった。

試験管に落ち葉と塩化亜鉛、さらに β -ゼオライト（HSZ-940HOA）10gを加えて、徐々に加熱したが、各温度によるガスの発生量は、残念ながら、予想に反して変化がなかった。

ところが、加えるゼオライトを天然ゼオライトにすると、各温度によるガスの発生量は、大幅に増えた。合成ゼオライトより、天然ゼオライトの方が良いことがわかった（図1）。

合成ゼオライトは、石炭火力発電所で発生する石炭灰（成分はシリカとアルミナが約8割）を使用し、苛性ソーダなどとともに高温、高圧で化学処理することにより、規則正しい化学構造をもつ合成ゼオラ

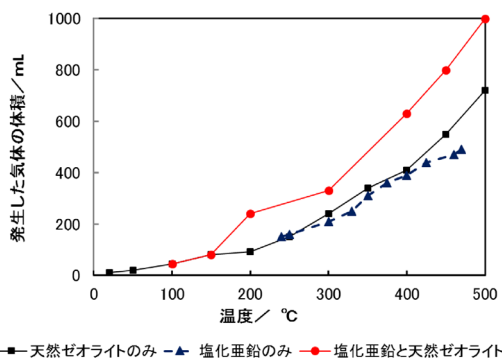


図1 落ち葉の熱分解、温度とガスの発生量

イトが作られている。一方、天然ゼオライトは火山岩が凝固してできた鉱物で、主な成分はシリカ（二酸化ケイ素）とアルミナ（酸化アルミニウム）で、大きな違いは Fe_2O_3 （酸化鉄）が0.7%程度含まれている点である。この不純物が効果を発揮したのかもしれないと考えられる。

塩化スズ (II) と落ち葉で、天然ゼオライトを使った場合も、各温度によるガスの発生量は、同様に大幅に増えた。採取したガスの成分は検知管を使っていたが、精度の良いFIDのガスクロで分析した。その結果、燃焼性ガスはエチレン、プロピレン、ブテンの混合物で、エチレンが50%、プロピレンが33%、残りがブテンであることがわかった。

この結果を、昨年9月に千葉大学で開催された第8回高校生理科学研究発表会でポスター発表し、優秀賞を受賞できた。

4. 塩化亜鉛とセルロース

燃焼性ガスの生成量がなぜ増えたのか、塩化スズ (II) や塩化亜鉛の金属イオンに原因があるのではと考えた。ガスが発生するのは、リグニンの含有量によることが、本校の2年前の先行研究からわかっていく。

リグニンは、木材中の20%–30%を占めており、高等植物では生育に伴い、道管・仮道管・繊維などの組織でリグニンが生産される。生産されたリグニンはヘミセルロースと同じくセルロースマイクロフィブリルに付着していく³⁾。そこで、今回使った塩化亜鉛が、セルロースが束ねて形成されるフィブリルに影響を与えているのではと考え、セルロースとの反応の実験を行った。

最初に、塩化亜鉛を入れ、275℃以上にバーナーで加熱し、綿を少し入れたら、熱で色がつき、溶液が黒ずんでしまった。塩化亜鉛の水溶液30 g/40 mLをサンプル管に入れ、湯浴で80℃にし、綿を入れ、ガラス棒でしっかりかき混ぜると、溶けたような状態になった。溶液を注射器で吸い取り、希硫酸中に押し出してみた結果、糸に再生することができなかったが、綿の繊維が非常に細かく、元の原形をとどめていないことがわかった。

再生セルロースを作る時に、濃厚な銅アンモニア水溶液に綿を入れて溶かすと、銅アンモニア錯イオンによりセルロース間の水素結合が切れ、フィブリルの繊維が解れセルロース分子鎖がバラバラになると考えられている。

塩化亜鉛や塩化スズ (II) はセルロースと錯イオンを形成し、セルロース間の水素結合を切断することでフィブリルの構造を解すことができ、リグニンがゼオライトの触媒と接触しやすくなって、ガスの発生量が増加したものと考えられることがわかった。

5. パルプ工場のリグニン含有廃液に注目

エチレンガスは落ち葉中のリグニンの熱分解によって発生する。落ち葉はバイオマス資源である。リグニンに関して、パルプ産業で紙を作る時に、リグニンを含んだ廃液が多量に発生していて、一部の工場では、廃液を集めて、燃料に使っている。

このことに、注目し、パルプ産業で出た、リグニンを含む廃液からエチレンガスが取り出せないかと考えた。

試薬のリグニンについては、先輩がすでに実験していて、単独では、500℃まで熱してもエチレンガスは、ほとんど発生しなかったそうである。試薬のリグニンには、酸性サルファイト蒸解過程から得られるリグニンスルホン酸ナトリウムもあるが、それも単独では、ほとんどエチレンガスを発生しなかったそうである。

普通サイズの試験管で、落ち葉を2 g入れ、温度コントロールできる小型電気炉に入れて実験を行った。先輩の実験とおなじく、リグニンだけの熱分解では、エチレンガスはほとんど発生しなかった。

ところが、それぞれ、天然ゼオライト、塩化亜鉛、酸化鉄 (III) のみを加えた場合、ガスがかなり発生

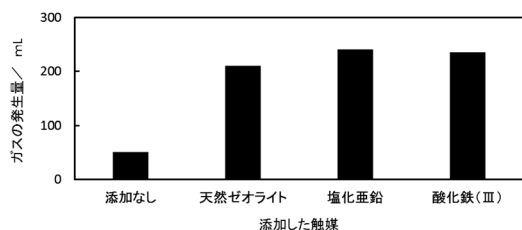


図2 試薬リグニンの熱分解によるガスの発生量

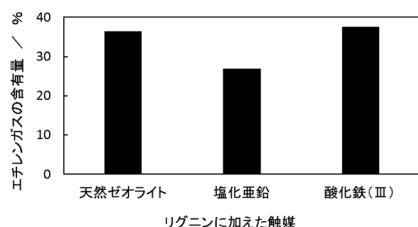


図3 発生ガス中のエチレンガスの含有量

することがわかった (図2)。

採取したガスの成分を分析した結果、エチレンガ

スのみで、落ち葉の場合に生成したプロピレンは検出されなかった (図3)。

6. 終わりに

リグニンの熱分解では、ゼオライトや酸化鉄(III)を使うと500℃でエチレンガスが発生しやすくなることがわかった。製紙工場からリグニンを含む廃液が多量に出ているので、触媒を使った熱分解により、エチレンガスの製造が期待される。

研究成果を、2015年3月に日本化学会関東支部主催の第32回化学クラブ研究発表会でポスター発表し、GSC (グリーン・サステイナブル・ケミストリー) ジュニア賞を受賞できた。

文 献

- 1) 原口隆英, 木質新素材ハンドブック, 技報堂出版 (1996).
- 2) 船岡正光, 木質系有機資源の新展開, シーエムシー出版 (2005).
- 3) 飯塚介, ウッドケミカルの技術, シーエムシー出版, 55-105, (2000).

落ち葉からエチレンガスを取り出す 課題研究の指導について

中島哲人

市川学園 市川高等学校 講師

1. 市川高校でのSSHの指導

市川高校は約78年前に創立の私立の学校で、最初は男子校であったが、現在は中学校を併設し、男女共学の高校である。2009年に文部科学省よりSSH (スーパーサイエンスハイスクール) に指定され、5年後の2014年に再指定された。高校2年で理系生徒約240人が市川サイエンスで週2時間、課題研究に取り組んでいる。名苗君の研究も、市川サイエンスにおける課題研究であるが、午後連続の2時間だけでは実験が終わらないので、放課後も引き続き熱心に研究した成果である。

2. 落ち葉から燃料オイルを取り出す研究

落ち葉に関するバイオマス資源からエネルギー物質を取り出す研究は、2008年より実施している。最初は、急速熱分解によりオイルが取り出せるのではと考え、落ち葉を首の短い枝付きフラスコに入れて加熱すると、200℃から液体の留出物が得られた。黒いタール状の液体も留出した。230℃以上でリグニンが分解し、380℃以上でセルロースが分解する。黒いタール状の液体をGC-MSで分析した結果、リグニンから得られる2,6-ジメトキシ-4-(2-プロペニル)-フェノールなどのフェノール性化合物と、セ

ルロースから得られるフルフラールなどのフラン系化合物が検出された。実験に取り組んだ生徒はJSEC2009に出場でき、バイオマス科学会議¹⁾でも発表した。

3. 落ち葉からエチレングラス

急速熱分解によりオイルを取り出す研究で、燃焼性のガスが発生することがわかっていたので、2010年度にSSHの課題研究として、サクラ、カエデ、マツ、イチヨウの4種類の落ち葉の熱分解でガスに注目し研究した。生徒は、針葉樹のマツからエチレングラスが最も多く発生させることができた。落ち葉5gを熱分解し、550℃でエチレングラスを最大で質量比約5%取り出すことに成功した。2年生の時のみ課題研究の時間が設定されていたが、担当した生徒は、非常に研究熱心で、3年生の夏休みまで研究した。研究成果を2011年9月に千葉大学で開催された、高校生理科研究発表会で発表し、特別賞の千葉市長賞を受賞した。

4. リグニンからエチレングラス

2012年に課題研究した生徒は、筑波大学の大学院生命環境科学研究科中川明子准教授の研究室を訪問して、リグニンの含有量を定量するクラークソンリグニン法を教わり、植物中のリグニンの含有量を定量した。その結果、熱分解によるエチレングラス発生量と植物中のリグニン含有量の間に相関があることを明らかにした。2013年3月に東北大学で開催されたジュニア農芸化学会でポスター発表し、8月5・6日には工学院大学で開催された日本エネルギー学会²⁾で発表した。

5. ゼオライトを使う研究

2012年に水質関係の課題研究でアンモニウムイオンの吸着実験に天然ゼオライトを使った研究を行っていて、各種の合成ゼオライト(東ソー)も入手していた。2013年にも落ち葉の熱分解の課題研究を9月から生徒が担当した。落ち葉にゼオライトを入れて実験したが、各温度によるガスの発生量は、落ち葉だけの場合と比べて、あまり変化がなかった。

一連の課題研究の中で、名苗君の取り組みは、検索能力にすぐれ、非常に良いセンスを持っている。塩化亜鉛やパルプ工場のリグニン廃液に気づいたのは、名苗君のアイデアである。「ノーベル賞を取る前に、高校生の時に日本学生科学賞で活躍しよう」という激励の言葉がある。名苗君は2年生の時にJSEC2014に論文を応募したが、データ量が少なかったためか、残念ながら落選した。現在受験勉強中で研究できないが、将来大きな仕事をしてけると期待している。

名苗君の研究を現在、化学部の1年生が発展させ、ゼオライトを使うと、アルコールの化合物から脱水反応でエチレン、プロペン、ブテンがなぜ発生するか、どのような化合物のどの化学結合が切れるか、リグニンの分子構造に迫る課題研究に取り組んでいる。

文 献

- 1) 中島哲人, 保坂大和, バイオマス科学会議発表論文集, 102-103 (2010).
- 2) 中島哲人, 後藤 彩, 渡辺苑生, 水島菜摘 (市川高), 日本エネルギー学会大会講演要旨集, 22, 146-147 (2013).

《 レポート 》

Pre-Symposium of ZMPC2015 参加報告

東京大学生産技術研究所 M2 小畠康宏

東京大学生産技術研究所にて、去る2015年6月26日(金)~27日(土)、Pre-Symposium of ZMPC2015が開催されました。本会は、同6月28日(日)~7月2日(木)、札幌にて開催されたZMPCに先立って行われたものです。“Zeolites for SCR”という副題が示す通り、ディーゼル車から排出される NO_x (窒素酸化物)を銅イオン交換ゼオライトによって分解するSCR(Selective Catalytic Reduction)法に焦点を当て、活発な議論が行われました。参加者は一般企業(日本)14名、大学教員9名、学生17名、海外教員3名、海外企業2名、海外学生10名、講師6名が集まり、計61名でした。

講師として登壇されたのはAcademy of Sciences of the Czech RepublicよりJ. Dedecek博士、Haldor Topsoe社よりP. N. R. Vennestrom博士、Instituto de Tecnologia QuimicaよりM. Moliner博士、University of DelawareよりR. F. Lobo教授、BASF SE社よりU. Müller博士の5名でした。

J. Dedecek博士の講演はハイシリカゼオライト中のAl分布に関するもので、コバルトイオンなどの多価カチオンをプローブとして用いてAlの位置や性質を決定する方法について述べられました。また、P. N. R. Vennestrom博士とR. F. Lobo教授はSCRの触媒サイクルについて、M. Moliner博士はSSZ-13に代わるSCRに有用な新規ゼオライト合成の現状について、U. Müller博士はSCR触媒の歴史の概観と展望について、それぞれ述べられました。各講演終了後には、各国の参加者から積極的な質問が飛び交い、白熱した議論が展開されていました。

また、講演に加え、本会主催の小倉 賢准教授、早稲田大学の福間隆雄客員教授から、国内では珍しい産官学のコラボレーション、AICE(自動車用内燃機関技術研究組合)についての解説が行われました。研究内容に関するものではありませんでしたが、参加者は聴き入っており、期待の高さを窺われました。

初日の講演終了後、参加者全員に寿司と天ぷらをメインとするディナーが振る舞われました。その場で握る寿司・その場で揚げる天ぷらは(日本人の舌にも)非常に美味で、講師の方々のみならず、海外からの参加者に特に喜ばれました。「こんなに長いShrimp dinosaurは見たことがないよ!」とは某講師の方の言。

さらに、二日目の講演終了後には東京観光を行い、参加者どうし親交を深めました。移動中にバスガイドさんのお話を英訳して伝えたり、皆で浅草寺や浜離宮庭園を散策したりと、普段の研究活動ではなかなかできない経験ができました。浅草寺のおみくじで二回連続「凶」を引いてしまった某講師の方がショックを受けてしまうなど、微笑ましい場面も見られました。

本会は東京大学生産技術研究所の小倉 賢准教授によって主催されました。特段大きな問題もなく盛会のうちに終えることができたことに対し、同研究室のひとりとして、講師の方・参加者の方に感謝申し上げます。ありがとうございました。



J. Dedecek 博士



R. F. Lobo 博士



U. Müller 博士



P. N. R. Vennestrom 博士



M. Moliner 博士

《 レポート 》

IZA Ambassador François Fajula 博士の日本滞在報告

成蹊大学 里川重夫

モンペリエ（フランス）のCNRS分子・物質化学研究所名誉所長であるFrançois Fajula博士が、国際ゼオライト学会（International Zeolite Association, IZA）の親善大使（Ambassador）としてZMPC2015の開催時期にあわせて6月27日から7月9日まで日本に滞在した。ZMPC2015での特別講演の他にも東京、名古屋で講演会の開催や学生との交流会を開催し、ゼオライト学会関係者と交流を深めることが出来た。IZA Ambassadorの来日は、前任のLynne McCusker博士（2012年）に続いてのことである。今回の来日は、国際航空券をIZAが負担し、国内滞在費を当会が負担することで実現した。今回の招聘に際しては、本会庶務担当理事である小職が関係者との調整を行ったのでここに報告する。

François Fajula先生は、モンペリエで開催された第13回国際ゼオライト会議（International Zeolite Conference, 13th IZC）の実行委員長を務められ、その後は2004年から2010年までIZA会長を務めるなどゼオライトコミュニティでは著名な方である。2013年にモスクワで開催された第13回国際ゼオライト会議（17th IZC）では“The synthesis and modification of zeolites and porous materials and their application in catalysts in refining and petrochemical processes”の成果でIZA賞を受賞した。小職はこれまでFajula先生と親交があったわけではないが、IZA Ambassadorとして来日していただければ日本の若手ゼオライト科学者の育成に貢献していただけるものと考え、国際会議でお目にかかった際に声をかけていた。その後、Fajula先生からZMPC2015の開催時期にあわせてIZA Ambassadorとして来日する意向のあることを伺った。ZMPC2015の実行委員長でもあり当会会長の増田隆夫先生をはじめゼオライト学会の関係者の方に本件に関するご相談をした結果、ZMPC2015（札幌）では特別講演をお願いすることが決定した。また、東京では早稲田大学の松方正彦先生のご尽力で、Fajula先生による講演だけでなく、関東地区の

各大学の学生との交流の機会を設けた。名古屋では名古屋大学の薩摩篤先生のご尽力でFajula先生による講演会を開催した。今回、Fajula先生はClaudine夫人を伴われて来日されるとお聞きしたので、セミナーの前後ではゼオライト学会関係者との懇親を深める機会を作ると同時に、日本各地で日本の伝統文化に触れていただく機会を設けることとした。

Fajula先生ご夫妻はZMPC2015（札幌）の開催に合わせて6月27日に来日され、翌日のレセプションから参加し、会議だけでなく30日のエクスカージョンにも火山見学のコースに参加された。特別講演は7月1日のバンケットの前の時間に設定され、“Green Sustainable Science and Technology Supported by Worldwide Researchers' Community for Micro- and Meso-porous Materials”とのタイトルで、最近の研究トレンドなどを総括した総合講演を行っていただいた。今回のバンケットは着席スタイルで北海道の新鮮な魚貝をふんだんに使ったフレンチフルコースを頂いた。Fajula先生ご夫妻もバンケットに出席され北海道の味を堪能されたと思う。ZMPC2015には最終日までご参加いただき、7月2日午後の飛行機で小職とともに東京に移動した。偶然のことであるが、機内では東京でバカンスを過ごす予定の米国シェブロン社のStacy Zones博士ご夫妻と隣同士の席であった。



写真1 早稲田大学での Student Forum の様子

7月3日は早稲田大学松方研究室でラボツアーを行い、午後は同キャンパス内で“Student Forum on Zeolite Science and Technology”に参加された。このフォーラムは松方先生の発案で、学生たちが各自の研究発表を数分程度行い、Fajula先生に質問やコメントを頂くという企画で、参加者は東京大学、東京工業大学、横浜国立大学、早稲田大学の4大学から約30名参加し、その内の9名の学生が研究発表を行った。具体的な発表タイトルは省略するが、終始和やかな雰囲気の中でフォーラムは行われ、Fajula先生と質疑を行ったり、アドバイスをいただいたりした。学生のみならず参加者全員が強く刺激を受けた会となった。フォーラム終了後に、最近の研究課題である“Non-conventional eco-friendly routes for the preparation of ordered porous materials for catalysis and bio catalysis”というタイトルの講演を行っていただいた。こちらの参加者は約60名であった。講演終了後には学生たちからさまざまな質問が出て、非常に活発な議論ができた。この日、Claudine夫人は上野の博物館をご覧になられ、日本文化について学ばれたとお聞きした。夜はご夫妻を囲んで、早稲田でのフォーラムにご協力いただいた先生方との交流会を開催した。翌日は、せっかく東京にお迎えしたので、観光バスで都心の主要名所をバスで巡った。浅草ではバスを降りて浅草寺を参拝した。参拝後に、私も含めて「おみくじ」を引いたが、Fajula先生は「一番、大吉」であり、Claudine夫人は「八番、大吉」で、このご夫婦は強運の持ち主であることを強く感じた。東京スカイツリーでは展望台まで上がって東京を一望した。あいにく小雨模様の天気であったが、東京の街並みを一望することができた。また、この日は土曜日でもあり街は人で溢れており、バスツアーではあったが東京の人の多さも実感されたと思う。



写真2 東京スカイツリー展望台にて

7月5日に名古屋に移動し、翌6日には名古屋大学で講演を行った。名古屋大学では薩摩篤先生のご尽力で、同大学のグリーン自然科学国際教育研究プログラムセミナーとしてFajula先生による講演会を開催した。講演タイトルは早稲田大学での講演と同様であり省略するが、学部3年生を含めて33名の学生が参加した。また、講演会の開催に先立ち、関係の先生方との交流会も行われたとのことである。



写真3 名古屋大学での講演会の様子

さて、札幌、東京に次ぐ訪問先に名古屋を選んだことには講演会以外にもう1つの理由がある。それはFajula先生ご夫妻が本会の元会長である丹羽幹先生ご夫妻と米国テキサスA&M大学Lansford研究室留学時代からの友人であるということである。小職はそのことをモンペリエで開催された13th IZCの時に丹羽先生から聞いていたので、Fajula先生からIZA Ambassadorとして来日される意向をお伺いした際に、丹羽先生にご相談して名古屋を訪問先の1つに決定した。名古屋到着後のFajula先生ご夫妻のスケジュールのアレンジや、ご自宅を宿泊先にご提供いただくなど、丹羽先生には大変お世話になった。本誌面をお借りして御礼申し上げる。名古屋では講演をお願いした以外は、日本の伝統文化を堪能していただき、徳川美術館、白川郷、高山（陣屋、街並み）、下呂温泉と回られ、美濃市和紙の里会館では和紙手すき実習をされた。7月9日に中部国際空港から帰国の途につかれ、帰国後には下記のように滞在レポートを作成していただいた。ここに紹介して小職からの報告を終わることとする。



写真4 丹羽幹先生ご夫妻（左）と François Fajula 先生ご夫妻（右）

Report by François Fajula, IZA Ambassador, on the visit to Japan (June 27–July 9) under the invitation of the Japan Association of Zeolite

June 28–July 2, 2015

Participation to ZMPC 2015. Sapporo

One lecture (July 1: “Green Sustainable Science and Technology Supported by Worldwide Researchers’ Community for Micro- and Meso-porous Materials”) and one poster presented. The conference organized at the Sapporo Convention Center was of outstanding standard due to the quality of the scientific programme, the remarkable organization and the efficient environment with conference rooms, exhibition booths and poster sessions in a very close proximity allowing easy interaction and exchange between attendees. Poster sessions embeded in the oral programme have been lively followed and generated good discussions. The luncheon seminars have been well appreciated and permitted to non-Japanese participants to discover, or know better, the activities of major companies which activities related to zeolite and chemical science and technology. Last but not least, the social programme was great and brought a friendly atmosphere all along the four conference days. Congratulations to the scientific programme committee and to the local organizing committee of ZMPC 2015.

July 2: Air transfer from Sapporo to Tokyo

July 3–4: Waseda University, hosted by Professor Masahiko Matsukata, Department of Applied Chemistry

July 3: Visit of laboratory of Professor Masahiko Matsukata, Student Forum on zeolite science and technology with the contribution of PhD students (9 presentations) from Waseda University, Yokohama National University, Tokyo Institute of Technology and The University of Tokyo. Very stimulating meeting revealing dedicated and enthusiastic young researchers. Attendance to the Student forum on Zeolite Science and Technology.

Lecture “Non-conventional eco-friendly routes for the preparation of ordered porous materials for catalysis and bio catalysis”

Discussions with Professors Yoshihiro Kubota, Satoshi Inagaki, Masahiko Matsukata and Shigeo Satokawa

July 4: Sightseeing tour of Tokyo

July 5: Transfer from Tokyo to Nagoya by train

July 5–8: Nagoya University, hosted by Professor Miki Niwa

July 6. Visit of group of Professor Atsushi Satsuma, Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University

Lecture “Non-conventional eco-friendly routes for the preparation of ordered porous materials for catalysis and bio catalysis”

Attendance to the lecture at Department of Molecular Design and Engineering (July 6, Nagoya University)

July 7–8: Visits of Shirakawa go, City of Takayama and Gero spa

July 9: Return to France

Many thanks to the Japan Association of Zeolites for the invitation, to Professor Shigeo Satokawa for having taken over the organization of my visit and to all my hosts and colleagues for their warm hospitality.

《 レポート 》

ZMPC2015 参加報告

北海道大学大学院総合化学院総合化学専攻
化学システム工学研究室 博士3年 谷口太一

6月28日から7月2日まで5日間に亘り、北海道札幌市内のコンベンションセンターで開催されたZMPC2015 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals)に参加いたしましたので、ご報告いたします。私は、学生スタッフとしてもZMPC2015の運営にも携わることが出来ました。

さて、今回のZMPCは、前身のCMPCを含めると8回目の開催であり、32カ国から400人を超える参加者が集まりました。日本をはじめ、中国や韓国などのアジアからの参加者のほか、アメリカやヨーロッパなど遠方からの参加者も多く見受けられ、本会議の国際的な注目の高さを感じました。研究発表は、6件のPlenary Lecture, 17件のKeynote Lectureの他、多数の口頭発表が行われ、さらに、200件を超えるポスター発表があり、連日各会場では、活発な議論や討論が為されていました。私もゼオライト触媒の合成とその反応特性に関するポスター発表を行い、国内の研究者以外にも、多くの海外の研究者とも議論を交わすことができました。そこでは、新たなアプローチの仕方や発見があり、非常に有意義な時間でありました。

一方で、学生スタッフとして、受付業務を担当しておりました。受付業務は、参加者と直に触れ合う

機会が多く、良い経験となりました。さらに、学生スタッフは専用の学会Tシャツを着用していたので、受付業務以外でも、会場内では各国の参加者から声を掛けられ、様々な参加者と交流する機会に恵まれました。

学会3日目には、エクスカーションとして、余市ウイスキー工場見学及び有珠山見学の二つのコースが行われました。どちらのコースも参加者が多く、非常に楽しんでいる様子が窺えました。その後は、300人を超える参加者がサッポロビール園に集まり北海道名物のジンギスカンを楽しんでいました。また、Stacy Zones博士が、学会スタッフTシャツ(サンフランシスコジャイアンツのチームカラーという理由から購入してくださいました)を着て参加し、ビアホールスタッフに扮して参加者にビールを運んでおられました。参加者からはとても好評でした。さらに、気さくに私たち学生スタッフに声をかけて頂き、一緒に写真を撮ってくださいました。あれほど有名な先生と一緒に写真を撮る機会は今後も恵まれないと思うと、素晴らしい思い出となりました。4日目には、学会会場内でBanquetが開催されました。また、学生のためのパーティーとしてStudent PartyがBanquetとは別に開かれました。事前予約の



ポスター発表の様子



Stacy Zones博士と学生スタッフ

段階では、参加者が定員に達しておらず、不安な状態でした。しかしながら、学会開催中に多くの申し込みがあり、最終的には、定員を上回り、逆に申し込みの方をお断りしなければならないなどのうれしい誤算もありました。結果として、教員3名を含む総勢50名がStudent Partyに参加しました。Student Partyでは、司会担当の学生を始め、日本国内の学生が積極的に海外の学生と交流を図っており、学生ならではの盛り上がりを見せ、よりくだけた会話を楽しむことが出来たように感じます。その後は、予定にはなったものの、各々親睦を深めたメンバー同士でカラオケや二次会に向かっておりました。このStudent Partyは日本の学生のみならず海外の学生とより親睦を深められる機会であり、今後もこのような機会があると、交流の手助けになると強く感じました。

今回、ZMPCのような国際会議にスタッフの立場として参加させて頂けたことで、いつもの学会とは違い、ホスト側の立場を経験することが出来まし



Student Partyの様子

た。最後に、このような機会を与えてくださった、実行委員の先生方、数多くお集まりいただいた参加者の方に感謝いたします。

また、次回のZMPCは2018年に横浜での開催が予定されています。

お知らせ

第31回ゼオライト研究発表会

「第31回ゼオライト研究発表会」を、鳥取市の「とりぎん文化会館」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、最新の情報は第31回ゼオライト研究発表会のweb (<http://katalab.org/31zeolite/>) をご参照ください。

主 催：ゼオライト学会

協 賛：一般社団法人触媒学会，一般社団法人日本エネルギー学会，公益社団法人化学工学会，公益社団法人石油学会，公益社団法人日本セラミックス協会，公益社団法人日本化学会，公益社団法人有機合成化学協会，日本イオン交換学会，日本吸着学会，日本地質学会，日本粘土学会，日本膜学会（五十音順）

後 援：公益財団法人とっとりコンベンションビューロー

会 期：2015年11月26日（木）～11月27日（金）

会 場：とりぎん文化会館（〒680-0017 鳥取市尚徳町101-5，TEL: 0857-21-8700，<http://torikenmin.japro.jp/>）
※会場内の発表場所は予めweb (<http://katalab.org/31zeolite/>) でご確認ください。

交 通：JR鳥取駅より徒歩20分，路線バス県庁日赤前・100円バス「くる梨」とりぎん文化会館下車，鳥取空港より連絡バス県庁日赤前下車
鳥取県内でバスをご利用の場合は，携帯電話やパソコンから出発地・目的地を入力するだけで，最も便利な経路が最新ダイヤの運行時刻付きで表示される「バスネット (<http://www.ikisaki.jp>)」が便利です。QRコードを以下に示します。



特別講演（市民向け講演会を兼ねる）：

小倉 賢 先生（東京大学生産技術研究所）

「ゼオライトの特徴を活かしたディーゼル自動車排ガスのクリーン化」

福岡 淳 先生（北海道大学触媒研究所）

「多孔性固体触媒によるバイオマス変換と食品貯蔵」

特別企画「鳥取・島根のゼオライト研究最前線」（市民向け講演会を兼ねる）：

伊藤敏幸 先生（鳥取大学大学院工学研究科）

「ゼオライト触媒と酵素の協調による動的光学分割反応」

田島政弘 先生（島根県産業技術センター）

「島根県産ゼオライトを使った二酸化炭素濃縮装置の開発」

木下健太郎 先生（鳥取大学大学院工学研究科）

「ナノ多孔体の導入による超微細高性能メモリの実現」

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30日(金) (9月中旬に執筆要領をお送りします。)

予稿送付先：zeolite31@ap.chem.tottori-u.ac.jp

参加登録費：

予稿集代を含む。当日申し受けます。

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、シニア会員2,000円、学生2,000円、非会員は会員の参加登録費5,000円と、入会費5,000円を合わせてお支払いください。

特別講演、特別企画は市民向け講演会として開催します。無料で聴講出来ます。

懇親会：

11月26日(木) 18:40～、ホテルモナーク鳥取（〒680-0834 鳥取県鳥取市永楽温泉町403）にて。参加費一般5,000円、シニア会員5,000円、学生3,000円。

ホテルモナーク鳥取へはJR鳥取駅から徒歩5分、研究発表会場から懇親会場へ無料送迎バス運行予定、またはとりぎん文化会館バス停を毎時08, 28, 48分発の100円バス「くる梨」青コースで5分、永楽温泉町下車、または徒歩20分

問合先：菅沼学史（鳥取大学工学部附属GSC研究センター）

Tel: 0857-31-5256, Fax: 0857-31-5684, e-mail: suganuma@chem.tottori-u.ac.jp

プログラム

第1日目 11月26日(木) 午前の部								
A会場		B会場		C会場				
9:30~9:50	A1	無孔質シリカ骨格形成によるメソポーラスシリカナノ粒子のメソ孔の開塞(早稲田大理工 ^A ・早稲田大材研 ^B)○永田皓也 ^A ・大西健太 ^A ・浦田千尋 ^A ・本間光将 ^A ・武岡真司 ^A ・和田宏明 ^A ・下嶋 敦 ^A ・黒田一幸 ^{AB}	9:30~9:50	B1	CVDによる表面修飾がフェノールの水酸化におけるTS-1の触媒特性に及ぼす影響(早稲田大院先進理工 ^A ・早稲田大理工研 ^B) 松方正彦 ^{AB} ・岩淵良祐 ^A ・西浦健吾 ^A	9:30~9:50	C1	HCa ₂ Nb ₂ O ₁₀ と長鎖アルキル基を有するオニウム塩を用いた有機無機複合体の調製と酸塩基特性(秋田大院工資)○小笠原正剛・伴 拓人・伊藤晴樹・加藤純雄
9:50~10:10	A2	中空構造を保持した高分散メソポーラス有機シリカナノ粒子の粒径制御および生成メカニズムの検討(早稲田大理工 ^A ・早稲田大理工研 ^B)○小池夏希 ^A ・Watcharop Chaikititulp ^A ・下嶋 敦 ^B ・大久保達也 ^A	9:50~10:10	B2	トルエン不均化反応において高いパラキシレン選択率をもたらすZSM-5上へのテトラメトキシシランの蒸着方法(鳥取大院工 ^A ・鳥取大GSCセ ^B ・JX日鉱日石エネルギー)○光吉大輔 ^A ・片岡祐太 ^A ・黒岩晃司 ^A ・菅沼学史 ^B ・片田直伸 ^A ・荒木泰博 ^B	9:50~10:10	C2	層状ケイ酸塩層間でのMOF構造の構築(早稲田大創造理工 ^A ・物材機構 ^B ・早稲田大教育 ^C ・広島大院工 ^D ・早稲田大材研 ^E)○奥山泰樹 ^A ・井出裕介 ^{AB} ・宗宮 穰 ^C ・津野地直 ^D ・佐野庸治 ^D ・菅原義之 ^{AE}
10:10~10:30	A3	芳香族ホスフィン酸を用いた金属ホスフィネートの合成と吸着(東京農工大理工)○永田将人・新井里奈・近藤 篤・前田和之	10:10~10:30	B3	結晶サイズの異なるZSM-12を用いた2-メチルナフタレンの液相メチル化反応の速度解析(北海道大院工 ^A ・東京工大院理工 ^B)○渡部 岳 ^A ・谷口太一 ^A ・中坂佑太 ^A ・多湖輝興 ^B ・増田隆夫 ^A	10:10~10:30	C3	直接的アミド化反応におけるメソ構造の細孔径と触媒活性の新奇の関係性について(岐阜大工)○田村瑞基・村瀬大介・小村賢一
休憩 (10分)								
10:40~11:10	A4総	親疎水性が制御された細孔空間を持つ結晶性ナノ多孔体(北九州大 ^A ・産総研 ^B)○山本勝俊 ^A ・池田卓史 ^B ・日吉範人 ^B ・中岡琢磨 ^A ・入佐亜美 ^A ・河野美季 ^A	10:40~11:10	B4総	ゼオライトイオン交換サイトに働く力と化学的性質の相関(鳥取大院工 ^A ・鳥取大GSCセ ^B)○片田直伸 ^A ・菅沼学史 ^B	10:40~11:10	C4総	三座配位子を用いた層状複水酸化物ナノ粒子の合成と応用(早稲田大高等研 ^A ・早稲田大理工 ^B ・東京大院工 ^C ・早稲田大材研 ^D)○黒田義之 ^A ・岡 佑弥 ^B ・山口和也 ^C ・水野哲孝 ^C ・黒田一幸 ^{BD}
11:10~11:30	A5	SAPO-18骨格に対するSiの導入課程に関する検討(早稲田大院先進理工 ^A ・早稲田大理工研 ^B ・JST-CREST ^C) 松方正彦 ^{ABC} ・石黒創之介 ^A ・瀬下雅博 ^A	11:10~11:30	B5	キュリー・ポイント・バイロライザー法を用いた炭化水素の接触分解に及ぼすゼオライトとマトリックスからなる階層構造の影響の解析(三重大)○石原 篤・二宮 将・那須弘行・橋本忠範	11:10~11:30	C5	TiおよびFe固定化メソポーラスシリカ光触媒によるシクロヘキサンの選択酸化(早稲田大創造理工 ^A ・物材機構 ^B ・早稲田大教育 ^C ・広島大院工 ^D ・早稲田大材研 ^E)○岩田三佳誉 ^A ・井出裕介 ^{AB} ・宗宮 穰 ^C ・美研地祐也 ^D ・津野地直 ^D ・佐野庸治 ^D ・菅原義之 ^{AE}
11:30~11:50	A6	層状ALPO前駆体の層間カチオン交換によるAFY型MeAPOへの転換(東京農工大理工)○涌井健太郎・近藤 篤・前田和之	11:30~12:00	B6総	CHA型アルミノシリケートを触媒とするエチレンからのプロピレン製造プロセスの開発(三菱化学科学技術研究センター)○原雅寛・山口正志・角野由美子・林 幹夫・原田直樹・西岡大輔・瀬戸山 亨	11:30~12:00	C6総	メソポーラスシリカをベースとした複合構造の光触媒・吸着剤特性(広島大院工)○犬丸 啓・片桐清文・大橋智実・阿久根隆之・白川真也・西川拓弥

第1日目 11月26日 (木) 午後の部					
A会場		B会場	C会場		
13:10～13:30	A7	新規層状ケイ酸塩HUS-7のピラー化による高活性チタノシリケート触媒の設計 (広島大院工 ^A ・物材機構 ^B) ○薬研地祐也 ^A ・津野地直 ^A ・井出裕介 ^B ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	特別企画 鳥取・島根のゼオライト研究最前線 13:10～13:40 特別ゼオライト触媒と酵素の協調による動的光学分割反応 (鳥取大院工) 伊藤敏幸	13:10～13:30 C7	房総半島南端白間津海岸白浜層中に分布する沸石群について (東京大院理) ○萩原成騎
13:30～13:50	A8	メンボラスシリカ内でのジルコニアの合成とその燃焼触媒特性 (成蹊大) ○霜田直宏・中山京子・里川重夫		13:30～13:50 C8	コバルト-ビビリジン錯体を内包したX型ゼオライトの構造解析 (防衛大応化) 後藤秀和・○西 宏二・横森慶信・神谷奈津美
13:50～14:10	A9	CON型ゼオライトのAI位置制御と触媒反応特性 (東京工大資源研) ○吉岡真人・辰巳敬・横井俊之	13:40～14:10 特別 島根県産ゼオライトを使った二酸化炭素濃縮装置の開発 (島根産技セ) 田島政弘	13:50～14:10 C9	UiO-66の吸着特性に及ぼす欠陥の影響 (岐阜大院工 ^A ・岐阜大工 ^B ・岐阜大生命セ ^C) ○高谷直輝 ^A ・山口真代 ^B ・宮本学 ^B ・上宮成之 ^B ・近江靖則 ^C
14:10～14:30	A10	薄片状AEI型ゼオライトの合成とDTO反応への応用 (大阪大院基礎工 ^A ・JST さきがけ ^B ・阪大院理 ^C ・JST-CREST ^D) ○山田麻由佳 ^A ・廣田雄一朗 ^A ・内田幸明 ^{AB} ・阪本康弘 ^{BC} ・西山憲和 ^{AD}	14:10～14:40 特別 ナノ多孔体の導入による超微細高性能メモリの実現 (鳥取大院工) 木下健太郎	14:10～14:30 C10	LTA結晶とその合成溶液の局所構造評価 (産総研) ○小平哲也・阪東恭子
14:30～14:50	A11	Ultrafast and Continuous Flow Synthesis of High-Silica Zeolite SSZ-13 for NO _x Removal (東京大院工 ^A ・三菱化学科学技術研究セ ^B) ○劉 振東 ^A ・脇原 徹 ^A ・大島一典 ^B ・西岡大輔 ^B ・堀田悠介 ^B ・Watcharop Chaikitisilp ^A ・松尾武士 ^B ・武脇隆彦 ^B ・大久保達也 ^A		14:30～14:50 C11	球状ナノ空間中に制限された二次元へキサゴナル相の三次元構造解析 (JST さきがけ・阪大院理) ○阪本康弘
15:00～15:50 総会 (B会場)					
16:00～16:50 特別講演1 (B会場)		休憩 (10分)			
		ゼオライトの特徴を活かしたディーゼル自動車排ガスのクリーン化 (東京大生研) 小倉 賢			
16:55～17:45 特別講演2 (B会場)		休憩 (5分)			
		多孔性固体触媒によるバイオマス変換と食品貯蔵 (北海道大触媒研) 福岡 淳			
ホテルモナークにて 懇親会					
18:40～					

第2日目 11月27日 (金) 午前の部				
A会場	B会場	C会場		
9:00～9:30 A12総 新規層状ケイ酸塩HUSを活用した吸着剤、多孔体および触媒の設計 (広島大院工)○津野地直・佐野庸治	9:00～9:30 B7総 メソポーラスシリカ担持チタン触媒の水相イオン酸特性 (北海道大触媒研 ^A ・JSTさきかけ ^B ・東京工大応セラ研 ^C ・JSTALCA ^D)○中島清隆 ^{AB} ・新宅 泰 ^C ・原 亨和 ^{CD}	9:00～9:20 C12 Rb ⁺ イオンをドープしたソーダライットの結晶構造: CubicからTrigonalへの相変化 (産総研 ^A ・大阪大 ^B)○池田卓史 ^A ・中野岳仁 ^B ・野末泰夫 ^B		
9:30～10:00 A13総 AEL型およびAFX型小細孔ゼオライトの新規合成法の開発 (横浜国大院工)○中澤直人・稲垣怜史・窪田好浩	9:30～10:00 B8総 糖類をフルフラール類に変換する [*] BEA型ゼオライトの触媒性能とその解析 (東京工大資源研)○大友亮一・野村淳子・辰巳 敬・横井俊之	9:20～9:40 C13 ゼオライト骨格構造及びアルミニウム含有量・位置の骨格エネルギーへの影響 (東京大院工)○村岡恒輝・Watcharop Chaikititulp・大久保達也	9:40～10:00 C14 低加速電圧を用いた走査型電子顕微鏡によるメソポーラスシリカ薄膜の表面観察 (早稲田大院工 ^A ・早稲田大材研 ^B ・日本電子 ^C)○小林真樹 ^A ・薄京佳 ^A ・尾辻晴男 ^B ・菊地真樹 ^C ・金澤俊之 ^C ・作田裕介 ^C ・和田宏明 ^A ・下嶋 敦 ^A ・黒田一幸 ^{AB}	
10:00～10:20 A14 Ti含有Al-MCM-68の水熱合成条件の検討 (横浜国大院工)○大野祐耶・池原悠哉・稲垣怜史・窪田好浩	10:00～10:20 B9 ゼオライト触媒を用いたソルビトールからのイソソルビドの合成 (北海道大触媒研)○横山春香・小林広和・福岡 淳	10:00～10:20 C15 ゼオライトの ²⁹ Siシグナルの ²⁷ Al- ²⁹ Si HETCORによる分離観測 (産総研)○高橋利和・清住嘉道・安田弘之	10:20～10:40 C16 ゼオライトの固体NMR測定での観測核の緩和過程に常磁性化学種が与える影響 (横浜国大院工)○稲垣怜史・福岡拓也・西田祐二・川村 出・窪田好浩	
10:20～10:40 A15 カーネギアイト、ネフエリンからのABW型ゼオライトの合成 (栃木産技セ)○松本泰治	10:20～10:40 B10 ハイスリカゼオライトを用いたソルビトール脱水反応 (東京工大資源研)○大友亮一・野村淳子・辰巳 敬・横井俊之	10:40～11:00 C17 4個の表面コイルを用いた小型酸素濃縮器用ゼオライト充填層内の吸着水分量のNMR計測 (慶大院工)○小川邦康・小林浩紀	休憩 (10分)	
10:40～11:00 A16 新規アルミノシリケートの合成とその同定 (東ソー)○楠木祐介・有賀 耕	10:40～11:00 B11 スルホ基を導入したZr-MOF触媒によるバイオマス資源からのγバレロラクトン合成 (大阪大院工 ^A ・京都大触媒電池 ^B)○寒河裕人 ^A ・桑原泰隆 ^{AB} ・山下弘巳 ^{AB}			
11:10～11:30 A17 テトラアルキルホスホニウムカチオンを構造規定剤かつリン修飾剤として活用した小細孔ゼオライトの高機能化 (広島大院工 ^A ・東ソー ^B)○山崎義實 ^A ・津野地直 ^A ・高光泰之 ^B ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	11:10～11:30 B12 金属担持ゼオライトを触媒とするグリセロールの脱水酸化反応 (鳥取大院工 ^A ・鳥取大GSCセ ^B)○久住拓也 ^A ・菅沼学史 ^B ・片田直伸 ^A	11:10～11:30 C18 耐熱性球状ポリマーの合成と機能性材料としての応用 (北九州市大)○今井裕之・塚本悠介・後藤桂吾・中山祥吾・寺坂一歩		
11:30～11:50 A18 ゼオライトベークの結晶化におけるテトラエチルアンモニウムカチオン集合体の構造規定効果 (東京大院工)○Watcharop Chaikititulp・生野敬明・脇原 徹・大久保達也	11:30～11:50 B13 Na ⁺ /EMT型ゼオライトおよびその前駆体の高温加熱処理による触媒活性の向上 (横浜国大院工)○磯井 宏樹・岡村 芽・稲垣怜史・窪田好浩	11:30～11:50 C19 カチオン部位を導入した配位子を有する金属錯体内包ゼオライトの合成とその機能 (名古屋工大院工)○後藤博紀・永井琢也・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹	11:50～12:10 C20 銅配位高分子の制約ナノ空間における選択的吸着 (東京農工大理工 ^A ・岡山大院自然 ^B)○近藤 篤 ^A ・矢代大樹 ^A ・岡田直弥 ^B ・大久保貴広 ^B ・前田和之 ^A	
11:50～12:10 A19 有機構造規定剤を用いないRHO型ゼオライト膜の合成法の検討 (早稲田大先進理工 ^A ・早稲田大理工総研 ^B ・JST-CREST ^C) 酒井 求 ^A ・○丹地真理 ^A ・松方正彦 ^{ABC}	11:50～12:10 B14 粒子複合化装置を利用したセリア被覆ZSM-5ゼオライト触媒の調製 (横浜国大院工)○林 俊祐・山田愛実・稲垣怜史・窪田好浩			

第2日目 11月27日 (金) 午前の部		
A会場	B会場	C会場
13:10~13:30 A20 FAUゼオライト水熱転換によるCHAゼオライトの高機能化 (広島大院工 ^A ・東ソー ^B)○高田知佳 ^A ・津野地直 ^A ・高光泰之 ^B ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	13:10~13:30 B15 ゼオライトベータへのモリブデンの固定化と液相酸化反応への応用 (早稲田大先進理工 ^A ・早稲田大理工総研 ^B ・松方正彦 ^{AB} ・○鎌田風太 ^A ・宮下直哉 ^A)	13:10~13:30 C21 高い充放電容量を発現する規則性メソポーラスカーボン電極の調製法の開発 (横浜国大院工)○稲垣常史 ^A ・中尾太一 ^A ・三木俊彦 ^A ・黒田直人 ^A ・山口哲平 ^A ・近藤裕毅 ^A ・窪田好浩
13:30~13:50 A21 凍結操作を利用した繊維状Mg-Al系複水酸化物の合成 (北海道大院工)○工藤修一郎 ^A ・荻野勲 ^A ・向井 紳	13:30~13:50 B16 金属イオン担持ゼオライトを用いた新規NO直接分解反応システム (東京大院工 ^A ・東京大生研 ^B ・産総研 ^C ・京都大触媒電池 ^B)原田椿平 ^A ・大西武士 ^B ・西岡将輝 ^C ・小倉 賢	13:30~13:50 C22 非ゼオライト長さによるゼオライト膜の透過機構検討 (芝浦工大)○小野竜平 ^A ・青木仁志 ^A ・北嶋元樹 ^A ・大浦琴音 ^A ・池田 歩 ^A ・野村幹弘
13:50~14:20 A22総 Sn-Si酸化物複合体原料を用いたSn-betaゼオライトの合成 (東京大院工 ^A ・物材機構 ^B)○飯田剛之 ^A ・高垣 敦 ^A ・小原真司 ^B ・大久保達也 ^A ・脇原 徹 ^A	13:50~14:20 B17総 特異なAI配列によってつくられるゼオライト場を利用した亜鉛の新奇電子状態の創出 (岡山大院自 ^A ・京都工繊大院工 ^B)○織田 晃 ^A ・大久保貴広 ^A ・湯村尚史 ^B ・小林久芳 ^B ・黒田泰重 ^A	13:50~14:20 C23総 マイクロ・メソ孔を有するアルミナ膜の光機能材料への応用 (産総研 ^A ・川研フアイケンケミカル ^B)○小平哲也 ^A ・永井直文 ^B ・水上富士夫 ^{AB}
休憩 (10分)		
14:30~14:50 A23 結晶成長阻害剤の添加によるTON型ゼオライトの形状制御 (東京工大院理工)○高橋美幸 ^A ・西村達平 ^A ・岡本昌樹	14:30~14:50 B18 低Si/Alベータ型ゼオライトへの鉄イオン担持による完全酸化能を有するHCトランプ (東京大院工 ^A ・ユニゼオ ^B ・東京大生研 ^C ・京都大触媒電池 ^B)○小島康宏 ^A ・板橋慶治 ^{AB} ・大久保達也 ^A ・小倉 賢 ^{CD}	14:30~14:50 C24 CO酸化反応における12CaO・7Al ₂ O ₃ エレクトライドの電子供与効果 (東京工大)○北野政明 ^A ・Sharif Jafar・井上泰徳 ^A ・原 亨和 ^A ・細野秀雄
14:50~15:10 A24 高選択的物質変換に向けたコア-シェル型ゼオライト触媒の合成 (大阪大院基礎工 ^A ・JST さきがけ ^B ・JST-CREST ^C)○三宅浩史 ^A ・廣田雄一朗 ^A ・内田幸明 ^{AB} ・西山憲和 ^{AC}	14:50~15:10 B19 Yolk-shell構造を有するPdナノ粒子内包中空シリカ触媒の開発とワンポット酸化反応への応用 (大阪大院工 ^A ・京都大触媒電池 ^B)○桑原泰隆 ^{AB} ・住田裕樹 ^A ・安藤孝浩 ^A ・山下弘巳 ^{AB}	14:50~15:10 C25 AgMFIを利用したXe吸着・分離 (岡山大院自 ^A ・大陽日酸 ^B ・京都工繊大院工 ^C)○織田 晃 ^A ・鳥越裕恵 ^A ・大久保貴広 ^A ・藤江和彦 ^B ・飛騨野龍也 ^B ・中村章寛 ^B ・湯村尚史 ^C ・小林久芳 ^C ・黒田泰重 ^A
15:10~15:30 A25 粉碎・再結晶化法によるAFX型ゼオライトナノ粒子の作製及びその応用 (東京大院工 ^A ・東ソー ^B)○山田大貴 ^A ・榎木裕介 ^A ・大久保達也 ^A ・脇原 徹 ^A	15:10~15:30 B20 ビビリジン基含有メソポーラス有機シリカ表面上で形成したRu錯体によるアルカン酸化反応 (北海道大触ゼ ^A ・JST ACT-C ^B ・豊田中研 ^C ・東京工科大 ^D)○石戸信広 ^{AB} ・小林広和 ^A ・中島清隆 ^A ・前川佳史 ^{BC} ・稲垣伸二 ^{BC} ・原 賢二 ^{BD} ・福岡 淳 ^A	15:10~15:30 C26 SSZ-13をSAPO-34で被覆したcore-shell型触媒の調製 (横浜国大院工 ^A ・産総研 ^B)○福岡拓也 ^A ・松本昌之 ^A ・遠藤 明 ^B ・稲垣常史 ^A ・窪田好浩 ^A

お知らせ

2015年 ゼオライトフォーラム
「新規な多孔性物質と観測手法」

主催：ゼオライト学会・触媒学会規則性多孔体研究会

日時：2015年10月5日（月）13時30分から17時20分まで

場所：東京工業大学蔵前会館ロイヤルブルーホール
（〒152-0033 東京都目黒区大岡山2丁目12-1）

<http://www.somuka.titech.ac.jp/ttf/access/>

交通：東急線大岡山駅下車 徒歩1分

プログラム：

13:30-13:40 開会の辞

13:40-14:30 佐野庸治（広島大学大学院工学研究科）

「ゼオライト水熱転換を利用した8員環ゼオライト合成」

14:30-15:20 内田さやか（東京大学大学院総合文化研究科）

「メソポーラスイオン結晶の合成・構造・機能」

15:20-15:40 休憩

15:40-16:30 阪本康弘（大阪大学大学院理学研究科）

「ゼオライトの超高分解能STEM観察」

16:30-17:20 朝比奈俊輔（日本電子株式会社SM事業研究ユニット）

「走査電子顕微鏡法によるナノ多孔質材料の解析」

17:30- 懇親会（場所・費用は当日案内いたします）

参加費：無料（下記電子メール宛に事前参加登録をお願いいたします。申込に際しては、氏名、所属、36懇親会への参加の有無をお知らせ下さい）

参加申込・問合先：

野村淳子（東工大資源研）

TEL: 045-924-5239, FAX: 045-924-5282

E-mail: jnomura@res.titech.ac.jp

18th International Zeolite Conference
“Zeolites for a sustainable world”
19-24 June 2016, Rio de Janeiro, Brazil
<http://www.izc18.com.br>

Venue: WINDSOR BARRA HOTEL CONVENTION CENTER, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

[Important date]

Call for abstracts: 1st week of September, 2015

Deadline for abstract submission: 28, November, 2015

Notification of abstract acceptance: early February 2016

Deadline for early registration: 4, March, 2016

Deadline for on-line registration: 25, April, 2016

Deadline for Recent Research Reports: 25, May, 2016

Pre-conference school, 17-18, June, 2016

Conference: 19-24, June, 2016

[Themes]

1. Ordered porous materials: syntheses and modifications

1.1. Zeolites and zeotypes

1.2. Natural zeolites

1.3. Mesoporous materials and hierarchical porous structures, 2D to 3D zeolites and lamellar zeolites

1.4. Hybrid and composite materials (MOF, PMO, ZIR, porous carbons, etc)

1.5. Porous materials membranes

2. Advances in fundamental understanding of structure and properties

2.1. Theory and modeling

2.2. Advanced characterization techniques

2.3. Mechanistic studies; impact of in situ and operando techniques

3. Industrial and emerging applications

3.1. Oil refinery and petrochemistry

3.2. Non-oil feedstocks into end products (including biomass, plastics and CO₂ as feedstocks)

3.3. Adsorption, separation, carbon capture and storage (CCS) and CCS for enhanced oil recovery

3.4. Novel applications (health, electronics, sensors)

日本セラミックス協会
資源・環境関連材料部会／講演会
『ナノ空間材料の
環境・エネルギー分野への応用』

主 催：(公財)日本セラミックス協会 資源・環境関連材料部会

後 援：(一財)ファインセラミックスセンター

協 賛：ゼオライト学会

開催日時：2015年10月2日(金) 13:30～

開催場所：ファインセラミックスセンター2F研修室
〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目4番1号

*当日AM：ファインセラミックスセンター見学会開催

詳細URL：<http://www.ceramic.or.jp/bgenryo/bukaikouenkaai2015.pdf>

講演プログラム：

13:30～13:40 開会の挨拶

資源・環境関連材料部会長

渡村信治

13:40～14:25 「規則性ナノ空間材料の創製と応用」

窪田好浩(横浜国立大学)

14:25～15:10 「メソポーラス材料を利用した生体模倣触媒の構築に向けて」

稲垣仲二(豊田中央研究所)

15:10～15:25 休憩

15:25～16:10 「石油精製・石油化学におけるナノ多孔体の分離膜材料としての展開」

松方正彦(早稲田大学)

16:10～16:55 「ナノ空間材料の微細構造解析」

佐々木優吉(ファインセラミックスセンター)

16:55～17:00 閉会の挨拶

資源・環境関連材料部会

試験法分科会主査 今井 修

17:10～19:00 技術交流会 講師及び参加者による意見交換

参加費(講演予稿集, 消費税込み)：

①日本セラミックス協会, 協賛学協会会員3,000円

②非会員4,000円

③学生1,000円

④技術交流会(懇親会)2,000円

定員：50名

申込方法：件名を「2015 講演申し込み」とし, ①氏名, ②連絡先(E-mail, Tel/Fax), ③所属(会社名/大学名, 部課/学部学科, 等), ④所属学会, ⑤技術交流会(懇親会)へのご出欠, を明記の上, 下記申込先まで電子メールでお申込みください。参加費は9月25日(金)までに御送金ください。

申込・問合先：資源・環境関連材料部会 試験法分科会主査 今井 修(serakouen@jfcc.or.jp)

申込締切：2015年9月23日(水)(定員になり次第締切ります)

振込先：ゆうちょ銀行 資源・環境関連材料部会

シゲンカンキョウカンレンザイリョウブカイ

(ゆうちょ銀行から) 記号14060 番号36752161

(他の金融機関から) 店名 四〇八(ヨンゼロハチ) 店番号408(普通) 3675216

化学工学会 反応工学会 反応分離分科会
「反応分離講習会2015」

主 催：化学工学会反応工学会「反応分離分科会」

協 賛：化学工学会分離プロセス部会「膜工学分科会」, 日本膜学会, 分離技術会, ゼオライト学会

日 時：2015年10月16日(金)

13:00～18:30(12:30受付開始)

講演会場：地球環境産業技術研究機構(RITE)

<http://www.rite.or.jp/about/access/#kyoto>

概 要：化学プロセスのイノベーションには新素材の開発が重要な鍵となります。近年, 金属有機構造体(Metal Organic Frameworks: MOF)や多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer: PCP)と呼ばれる物質が新しい多孔質材料として注目されています。本講習会では, 化学プロセスへのMOFの応用例としてMOF分離膜の開発に関する講演会を企画致しました。MOF膜開発の現状から将来の展望までをご講演頂きます。また, 地球環境産業技術研究機構様のご好意により研究機構のご紹介と見学会も併せて実施致します。講演会後には懇親のための技術交流会もご致します。多数の方のご参加をお待ちしております。

プログラム：

1) 講演会(13:00-16:00)

13:00～13:05 主催者挨拶

岐阜大学 上宮成之

13:05～13:55 「ゼオライト型亜鉛錯体の形態制御と膜分離への展開」

関西大学 田中俊輔

13:55～14:45 「対向拡散法を用いたMOF膜の作製と気体透過特性」

産業技術総合研究所 原 伸生

15:00～15:30 「RITE全体概要のご紹介」

地球環境産業技術研究機構 吉田秀樹

15:30～16:00 「RITEにおける分離技術開発」

地球環境産業技術研究機構 余語克則

2) 見学会 (16:00～17:00) 地球環境産業技術研究機構

3) 技術交流会 (17:00～18:30)

定員：40名

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

申込方法：E-mailにて、氏名、所属、会員資格、技術交流会の参加希望を明記の上、下記までお申し込み下さい。締切は10月9日(金)とします。

問合先、申込先(電話、E-mail)：岐阜大学 宮本学 (058-293-2588, m_miya@gifu-u.ac.jp)

第34回無機高分子研究討論会

主 催：高分子学会無機高分子研究会

協 賛：ゼオライト学会 応用物理学会 ケイ素化学協会 材料技術研究協会 色材協会 繊維学会 日本化学会 日本接着学会 日本セラミックス協会 日本バイオマテリアル学会

日 時：2015年11月5日(木)～6日(金)

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 電話03-3260-4271)

プログラム：※詳細は無機高分子研究会のホームページを参照ください。

参加要領：

1) 定員100名

2) 参加費 ①企業・大学・官公庁7,560円 ②学生3,240円(税込) 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

3) ミキサー費1,000円

4) 学会ホームページ<http://www.spsj.or.jp/entry/>よりお申込ください。参加費は11月末日までにご送金ください。参加証、請求書(希望者のみ)を順次送付いたします。

5) 振込先

[銀行振込]

〈三菱東京UFJ銀行 銀座支店

普通 1126232 公益社団法人 高分子学会)

[郵便振替]

〈00110-6-111688 公益社団法人 高分子学会)

銀行・郵便振替の領収書をもって本会からの領収書にかえさせていただきます。

振込手数料は振込人にてご負担くださいますようお願いいたします。

6) 問合先 高分子学会第34回無機高分子討論会係
TEL 03-5540-3771, FAX 03-5540-3737

第29回日本吸着学会研究発表会

会 期：2015年11月19日(木)、20日(金)

会 場：徳島大学常三島キャンパス(〒770-8502 徳島市南常三島町1丁目1番地)

交通アクセス(<http://www.tokushima-u.ac.jp/access/>)ならびにキャンパスマップ(<http://www.tokushima-u.ac.jp/campusmap/>)の詳細につきましては、それぞれのホームページをご参照ください。

宿 泊：各自で手配をお願いいたします。

講演会場：徳島大学地域連携プラザ・地域連携大ホール[常三島けやきホール](口頭発表)および多目的室2(ポスター発表)

懇 親 会：11月19日(木) 徳島大学工業会館(詳細は学会会場にてご案内いたします。)

参加登録費：予約登録(10月2日まで)

日本吸着学会・協賛学会会員：6,000円(官・学)、8,000円(産)、2,000円(学生)

非会員：8,000円（官・学）、10,000円（産）、2,000円（学生）

但し、維持会員企業からの参加者については、予約登録に限り3名まで参加登録費を無料に致しますので、奮ってご参加をお願いします。

（web登録時に、参加種別として「維持会員」を選択してください。）

当日登録（10月3日以降）

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

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

（要旨集のみ購入の場合は1冊3,000円）

懇親会費：予約参加（10月2日まで）一般6,000円、学生3,000円

当日参加（10月3日以降）一般8,000円、学生5,000円

なお、懇親会費につきましては、維持会員企業からの参加者につきましても、一般の懇親会費を頂戴致

しますのでご注意ください。

参加予約申込：日本吸着学会のWebサイト（<http://www.j-ad.org>）よりお申込下さい。（ただし、Mac版Internet Explorerには対応しておりません。）お申込後は速やかに予約参加登録費と予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。（振込手数料は各自ご負担ください。）

銀行口座：阿波（アワ）銀行 助任橋（スケトウバシ）支店、普通預金、口座番号1192139

口座名義 加藤 雅裕（カトウ マサヒロ）

発表申込締切：2015年9月4日（金）終了

要旨原稿締切：2015年10月2日（金）

参加予約締切：2015年10月2日（金）

実行委員会（問い合わせ・連絡先）：

〒770-8506 徳島市南常三島町2丁目1番地

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 加藤 雅裕

E-mail: adsorption29@gmail.com,

TEL/FAX: 088-656-7429

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成27年9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)中央技術研究所 | 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. 昭和電気(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) |

編集委員会からのお知らせ

本誌に掲載されております記事のカラー PDF 版が本学会会員限定でweb閲覧可能ですのでぜひご活用ください。

<http://www.jaz-online.org/fulltext.html>

ログイン時の学会会員IDおよびパスワードが不明の方は、ゼオライト学会事務局 (sec@zeo-japan.com) までお問い合わせください。

表紙裏写真の説明

球状中空メソポーラスシリカのSEM像。上：外観，下：アルゴンビームによりシェルを削った粒子

写真提供：東京工業大学 岡本昌樹

球状中空メソポーラスシリカを、コア-シェル構造のメソポーラスシリカのコアのみを選択的に除去することにより合成した。外観は単分散の球状の粒子であるが、アルゴンビームによりシェルを削ると、全ての粒子の内部が中空で、シェルの厚みも均一であることがわかる。

編集後記

私が学生で初めて、ゼオライトに関わってから22年経ちました。その間には、1990年、早稲田大学の黒田先生が報告したにメソポーラスシリカを初め、1990年代後半多孔性配位高分子、porous coordination polymer; PCP) または有機-金属骨格体 (Metal organic Framework; MOF) が特殊な吸着能を示すと報告されてから、大きな細孔を有する多孔性物質として注目されてきました。また、新規ゼオライトの合成の報告例も増え、現在では、229種類異なる構造を持つゼオライト類縁物質がIZAで認められている。しかし、工業的に使用されているのは、既知のゼオライトでも、10種類前後であり、如何に実用化が難しいのがわかります。新しい構造を有し、工業的に有用なゼオライトを合成したいと研究を行い、なかなか出来ないのが現状ではありますが、自由自在に設計し、新規ゼオライトを合成することを目標に、実現できるよう、ゼオライトのさらなる発展に協力できればと思っております。(Y. O.)

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)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (Kogakuin University, 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)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (AIST, Tsukuba)

原 雅寛 (三菱化学科学技術研究センター)

Masahiro Hara (Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., Yokohama)

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. 3 平成 27 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