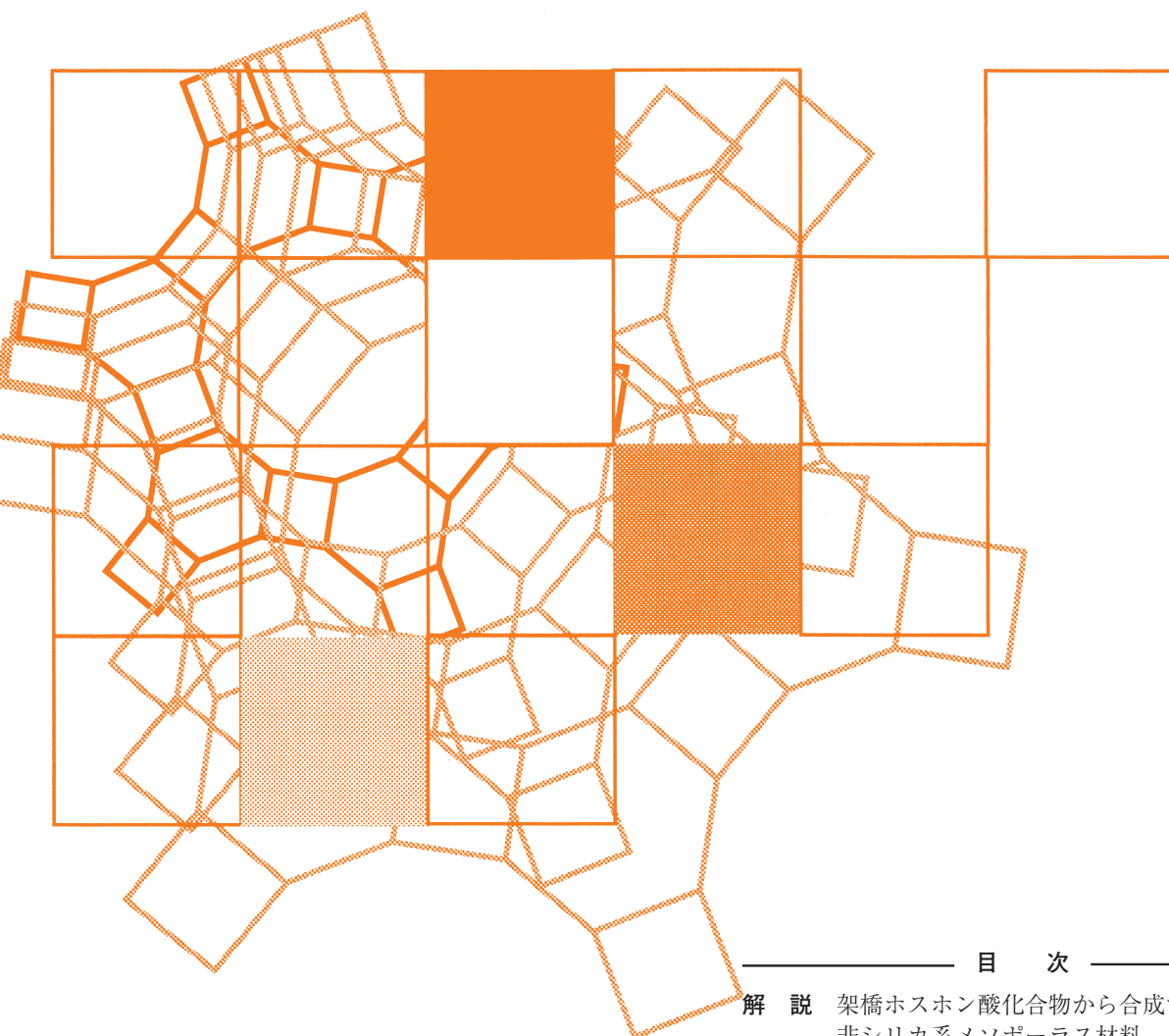


Vol.35
No.4
2018

ゼオライト



目 次

解 説	架橋ホスホン酸化合物から合成する 非シリカ系メソポーラス材料若林隆太郎・木村辰雄 ...129
解 説	オルトケイ酸の結晶化と構造解析五十嵐正安・佐藤一彦 ...139
	ゼオライトを利用した特異な電子状態 創出および新奇物質創製黒田泰重 ...145
基礎講座 (第四回)	SDA (構造指向剤, 構造規定剤) とは?156
	天然ゼオライトにはどのようなものが ありますか.....157

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 解 説 》

架橋ホスホン酸化合物から合成する
非シリカ系メソポーラス材料

若林隆太郎・木村辰雄*

メソポーラス金属ホスホン酸塩 (MOP) の合成が初めて報告されたのは2003年のことであり、規則性メソポーラス材料の合成法として有名な両親媒性有機分子の自己集合が適用された。骨格組成がホスホン酸アルミニウムのものが最初の報告例であり、既存のメソポーラス材料ではほとんど見られなかった親水的な孔内環境が提供できるとともに、親水性をある程度制御できることも示されている。その他、メソポーラスホスホン酸チタンに関する報告例では、重金属イオンの吸着、有機汚染物の光分解、CO₂の捕捉・回収など、液相中での利用技術が提案されている。以上のような経緯から、本解説では、特徴的な性質を示すことが多い非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料、特に架橋ホスホン酸と金属源との反応を利用して合成するメソポーラスMOPに着目し、それらの合成と応用について紹介する。

キーワード：メソポーラス材料、両親媒性有機分子、金属ホスホン酸塩、ハイブリッド骨格、非シリカ系酸化物、水蒸気吸着

1. はじめに

無機種と有機基が分子スケールで交互に配列した非シリカ系のハイブリッド型材料は、特異な機能を発現させるための高度な組成設計が可能であると考えられる。無機種や有機基に由来する機能設計だけでなく、その相乗効果による機能発現も期待される。その代表例がMOF (Metal-Organic Framework)¹⁻¹³⁾ やメソポーラス金属ホスホン酸塩 (MOP: Metal Organo-Phosphonate)¹⁴⁻¹⁸⁾ である。MOFは金属錯体と有機リンカーとの配位結合で骨格が形成されるが、MOPはホスホン酸と金属源との反応で生成した共有結合 (M-O-P 結合) がハイブリッド骨格を安定化するという違いがある。図1に示すように、架橋ホスホン酸と金属源との反応で生成する溶解オリゴマー種が界面活性剤の集合構造を取り囲むような自己組織化

によりメソポーラス構造を形成する。

本解説では、非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料の更なる発展の一助となることを切に願い、メソポーラスMOPの合成法を中心にまとめた。個々のメソポーラスMOPの詳細な合成手順は引用元を参照していただきたいが、最近の進展として、架橋ホスホン酸の反応性を制御する新たな手法が考案されたことで多様なメソポーラス材料の合成が可能になってきているので、そうした新たな知見についても簡単に紹介したい¹⁸⁻²⁰⁾。また、関連研究は、組成、構造、形態の多様化を中心に進展してきたが^{19,21-51)}、MaとYuanの研究グループでは触媒応用や分離材料としての適用可能性を精力的に検討している^{14,16,17)}、本物質系に特徴的な応用展開も含め、解説していく。

受理日：2018年5月31日

〒463-8560 愛知県名古屋市中区下志段味穴ヶ洞 2266-98

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 (中部センター) 無機機能材料研究部門

*E-mail: t-kimura@aist.go.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

2. 非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料の合成

架橋ホスホン酸と金属源との反応を利用した非シリカ系メソポーラス材料の合成が2003年に初めて報告された²¹⁾。金属ホスホン酸塩からなる層状物質やゼオライト類縁化合物の報告例は多数あったが⁵²⁻⁵⁴⁾、骨格内に有機基を導入した材料に関する報告例はほ

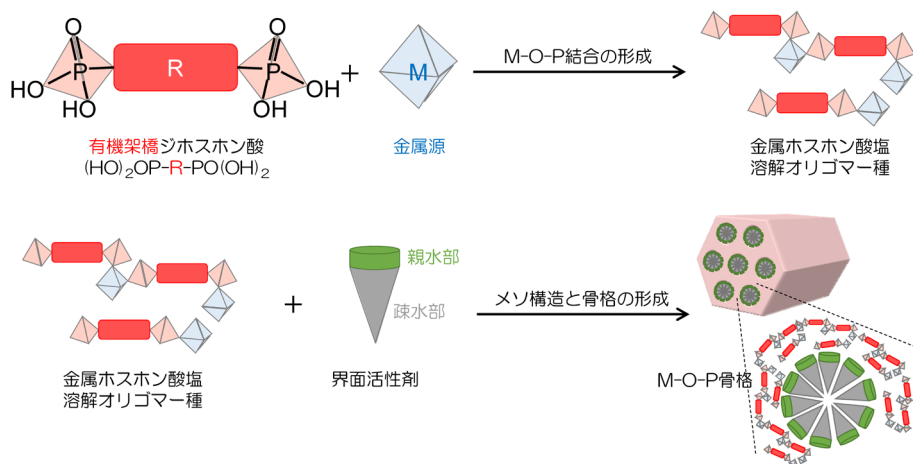


図1. 架橋ホスホン酸と金属源との反応を利用したメソポーラス MOP の合成

とどなかった。M-O-P 結合を含む溶解オリゴマー種と両親媒性有機分子（界面活性剤）との相互作用と協奏的組織化により生成するメソポーラス MOP は、従来の水熱合成法による層状構造やマイクロポーラス構造を有する結晶性 MOP とは全く異なる材料系であると理解できる。

2.1 メソスケールの構造設計

有機基の導入はメソポーラス材料の機能設計の最も有用な手法の一つであり、例えば、シランカップリング剤によるメソポーラスシリカの有機修飾と機能付与が有名である⁵⁵⁻⁵⁸⁾。2000 年前後には、有機架橋部位を有するシラン系化合物（シルセスキオキサン）を利用したメソポーラス材料（PMO: Periodic Mesoporous Organosilica）の合成が報告されている⁵⁹⁻⁶⁴⁾。PMO の骨格内には有機基が組み込まれているが、骨格中の有機基がベンゼンなどの芳香族化合物になると規則的に配列することもある^{63,64)}。しかしながら、有機架橋部位を有する化合物を出発原料としたアプローチが適用できたのはシリカのみである。機能設計の観点から、シリカ成分から化学的な機能は発現しないので、有機基の性質を利用した用途開発が進められている。

以上のような経緯から、我々は、世界で初めて、非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料の合成法として、架橋ホスホン酸と金属源との反応による組成設計と両親媒性有機分子を利用したメソスケールでの構造設計の融合を提案した²¹⁾。ホスホン酸アルミニウム（AOP: Aluminum Organo-Phosphonate）の

メソポーラス化に関する研究を通じて新たに提案した合成法の妥当性を実証した。図2に示したように、最初の論文ではメソポーラス AOP が塩基性条件下で合成できることを示したが^{21,22)}、金属源を適切に選択すれば酸性条件下でより構造規則性の高いメソポーラス AOP が合成できることを見出した²²⁾。酸性条件下でアルキルトリメチルアンモニウム（C_nTMA）系界面活性剤を用いて合成したメソポーラス AOP の X 線回折（XRD）パターンからも明らかにように、界面活性剤除去後も二次元六方構造（空間群：*p6mm*）に帰属可能な回折ピークが観測されている。

酸性条件下での合成は、カチオン性の C_nTMA 系界面活性剤を利用した合成だけでなく、アルキルポリオキシエチレン（C_nEO_m）のような非イオン性界面活性剤やポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン（EO_nPO_mEO_n）系のトリブロック共重合体の利用も可能とした²³⁾。各種メソポーラス AOP の透過型電子顕微鏡（TEM）観察の結果を図3にまとめたが、いずれの場合も二次元六方構造のメソポーラス AOP が得られていることを確認している。用いる界面活性剤のサイズに応じて、1.5 nm 前後から 10 nm 程度の範囲で孔径制御できることも明らかにしている。

研究開始当初は、界面活性剤を抽出できず、低温焼成により除去していたため²¹⁻²³⁾、架橋有機基には耐熱性の高い単純なアルキル基（メチレン、エチレンなど）しか適用できていなかった。しかも P-C 結合が一部切断されてしまうため、新たな界面活性剤

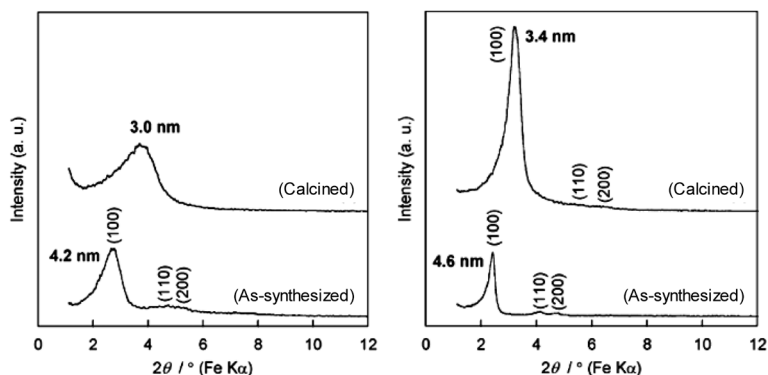


図2. C_{18} TMACIを用いて（左）塩基性条件および（右）酸性条件で合成したメソポーラスAOPのXRDパターン²²⁾

©2005, American Chemical Society

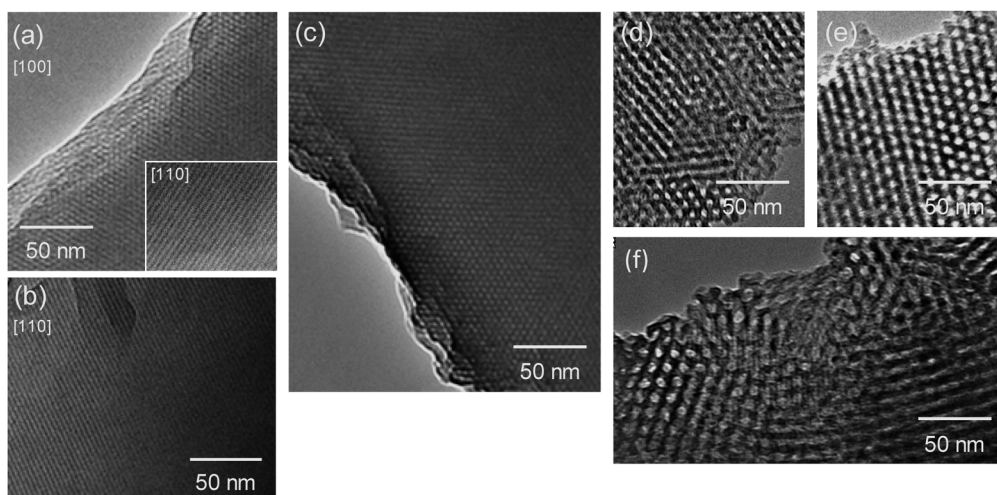


図3. (a) C_{18} TMACI（焼成前），(b) C_{18} TMACI，(c) Brij58 ($C_{16}EO_{20}$ ），(d) Pluronic F68 ($EO_{80}PO_{30}EO_{80}$ ），(e) Pluronic F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ ），(f) Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)を用いて酸性条件で合成したメソポーラスAOPのTEM観察の結果^{22,23)}

©2005, American Chemical Society

の除去法の開発に迫られた。AOP骨格が水やエタノールの酸性溶液で簡単に溶解してしまうため、例えば、酸性溶液で処理して界面活性剤を抽出する方法は適用できなかった。別のグループからは、 C_{16} TMABrを用いてメチル基が結合したモノホスホン酸やエチレン基で架橋されたジホスホン酸からメソポーラス材料を合成したという報告もあったが、TEM観察からは虫食い状の低規則性メソ孔の存在しか示されていない^{24,25)}。XRD測定の結果も低角度領域にブロードな回折ピークがひとつ観測されただけで、酢酸-エタノール溶液のような弱酸性の

溶液で処理しただけで回折ピークはさらにブロード化していた。

種々の検討を重ねた結果、骨格内の有機基を完全に保持しつつ界面活性剤 ($C_n(EO)_m$ と $EO_nPO_mEO_n$) が除去できる方法として、脱水アセトン中で加熱処理して界面活性剤を分解する方法を見出すことができた^{26,27)}。非常に湿度に敏感な方法であるが、テフロン内包型密閉容器にサンプルを入れて加熱処理するだけで $C_n(EO)_m$ と $EO_nPO_mEO_n$ を分解、除去することができる。依然、メソポーラスAOP前駆物質から C_n TMA系界面活性剤を除去する方法について

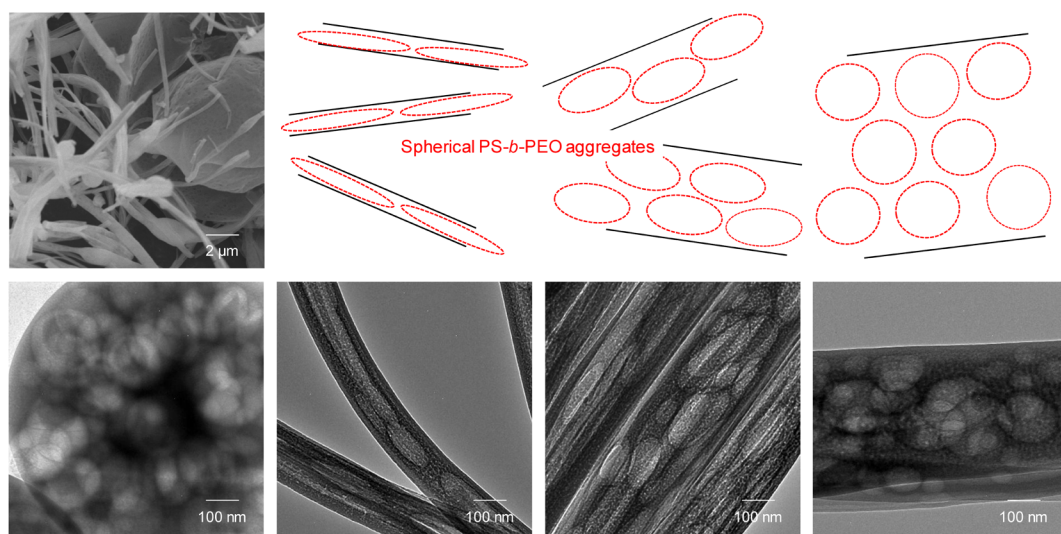


図4. PS-*b*-PEOの球状コロイドの存在下で合成したAOP (400℃焼成)³⁹⁾のSEM観察とTEM観察の結果

©2012, American Chemical Society

は開発の目途が立っていないが、アルミニウム以外の金属種、ホスホン酸チタン (TiOP)、ホスホン酸バナジウム (VOP) およびホスホン酸鉄 (FeOP) の合成で、塩酸-エタノール溶液を用いたC₁₆T-MABrの抽出が報告されているので²⁸⁻³⁰⁾、C_nTMA系界面活性剤の抽出に向けて引き続き検討していきたいと考えている。

2.2 マクロスケールの構造設計

階層的なメソポーラス／マクロポーラス構造を有するMOPが種々報告されている³¹⁻³⁶⁾。AOPでは、比表面積は最大で154 m² g⁻¹とあまり大きくないが、有機架橋部が3級アミンであるホスホン酸からの合成で階層的な多孔体が得られている³¹⁾。界面活性剤にPluronic F127やPluronic P123を用い、水酸基を持つ有機架橋ホスホン酸 (HEDP) から階層構造を有するTiOPが合成されており、比表面積は511 m² g⁻¹に達している³²⁾。非イオン性ジブロック共重合体 (EO₃₀PO₃₄) を用い、チタンテトラブトキシド由来のブタノールが生成するような環境でβ-シクロデキストリンやブチルアミンを添加して形成させたエマルジョンを利用することで、同様の階層構造を有するメソポーラスTiOPが得られている^{33,34)}。エマルジョンはブチルアルコールのような疎水的な有機分子の存在によって形成されるので、界面活性剤を用

いない単純な系でも階層的な多孔質構造を設計することもできる^{35,36)}。

一般的に、規則的なマクロポーラス材料は粒径の揃ったポリマービーズやコロイダルシリカ粒子を鋳型として合成するが⁶⁵⁻⁶⁸⁾、マクロポーラスMOPの合成にも同様の手法が利用されている³⁷⁾。加えて、ポリスチレン-ポリエチレンオキシド (PS-*b*-PEO) ジブロック共重合体の球状コロイドを鋳型としたマクロ孔の導入も報告されている^{38,39)}。PS-*b*-PEOの濃厚溶液に水を添加することで球状コロイドを形成させ、AOPの前駆溶液と混合してからスピコート或いはスプレードライすることで、球状マクロ孔を内包する薄膜或いは粉体試料を得ることができる。PS-*b*-PEOは添加する水の量で溶解性が変化し、凝集体の大きさ (凝集体中のPS-*b*-PEOの数) を様々に変えられ、これによって導入される孔径が30 nmから200 nmの範囲で制御できることが確認されている。ただし、PS-*b*-PEOの量が多くなると前駆溶液の粘性が高くなるので、スプレードライによる粉体合成の場合には、図4の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察で見られたように、繊維状の試料が混在するようになる。また、PS-*b*-PEOの球状コロイドが柔軟性を有するため、TEM観察から、繊維状態の内部ではその影響を受け、マクロ孔の形状が球状から

楕円状へと大きく変化する様子が確認されている³⁹⁾。

2.3 形態制御と溶媒揮発速度の重要性

界面活性剤を用いて合成されるメソポーラス材料は、粉体試料だけでなく、薄膜、ファイバー、ビーズ、モノリスのような多様な形態で得ることができる。例えば、薄膜化などの形態制御を行う合成法には、溶媒揮発（EISA: Evaporation-Induced Self-Assembly）プロセスが含まれている⁶⁹⁻⁷³⁾。均質な前駆溶液を調製した後、スピンコーティングなどの際に溶媒が揮発する過程で界面活性剤の濃度が上昇し自己集合が誘起されメソポーラス構造が形成されるというものである。先に述べたメソポーラス AOP の合成でも、プラスチックトレーに前駆溶液を流し入れ、室温で一晩、次いで 50℃ で乾燥という穏やかな条件で溶媒を除去した結果として、構造規則性の高いサンプルを得ているため、溶媒揮発法を含む合成プロセスになっていると理解できる。

他方、トリブロック共重合体を用いたメソポーラス AOP の合成に関しては、球状粒子（粉体）及び薄膜としてサンプルを作成するため、透明な前駆溶液を調製し、それぞれスプレードライ及びスピンコートによる形態制御を試みた⁴⁰⁻⁴³⁾。スプレードライは噴霧温度によって溶媒の揮発速度を変えることができ、スピンコートは室温でしか操作できないが、スプレードライよりも溶媒の揮発速度は速いと考えて問題ない。噴霧乾燥する温度など、様々の合成条件を検討した結果、スプレードライでメソポーラス AOP を球状粒子として回収することが可能であった。この場合は低温（例えば 110℃）でのスプレードライにより構造規則性のより高いメソポーラス AOP 球状粒子を得ることができた⁴³⁾。しかしながら、溶媒の揮発速度が速くなってしまうスピンコートでは、従来と同程度までメソスケールでの構造規則性

を高めることは難しかった。以上の結果から、メソポーラス AOP の合成では、溶媒の揮発速度が生成する構造規則性に大きく影響しており、溶媒の揮発速度が遅い方が適していることが示唆されている。

スプレードライを利用したメソポーラスアルミナ、メソポーラスシリカ、メソポーラスジルコニアといった無機酸化物の合成では、同じエタノール-水系の前駆溶液を使用していたが、高温（例えば 400℃）のスプレードライで合成されていた。また、ホスホン酸アルミニウムと組成が近いメソポーラスリン酸アルミニウム（AIPO）でも、中低温（例えば 170℃）のスプレードライでメソスケールの構造規則性が最も高く、それより高い温度でもメソ構造に由来する XRD のピークは明瞭に観測されていた。以上の結果をより正確に理解するため、溶媒の揮発速度に加えて、ハイブリッド骨格を形成する溶解オリゴマー種における界面活性剤との相互作用点の数が影響していることを考察した⁴³⁾。図 5 に各種溶解オリゴマー種と $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ との相互作用を模式的に示したが、溶解オリゴマー種は $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ の EO 部と酸性の前駆溶液中に存在する H^+ を介して相互作用すると考えられる。AOP の溶解オリゴマー種は単位体積あたりの相互作用点となるアルミニウムのサイトが AIPO やアルミナよりも少ない。従って、図 6 にまとめたように、AOP の場合は、界面活性剤と相互作用できなかった溶解種も骨格内に取り込むためには、ゆっくりと溶媒を揮発させなければならない。これによりメソ構造体の骨格密度を高めることができ、構造安定性が高まると考えた。このような溶媒の揮発速度まで高度に制御したメソポーラス構造化技術のことを「controlled EISA」と命名した。

2.4 無機種と有機基の多様化

メソポーラス AOP の合成技術を基盤として、ジル

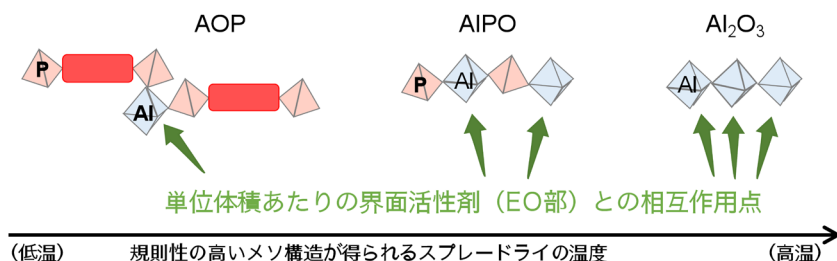
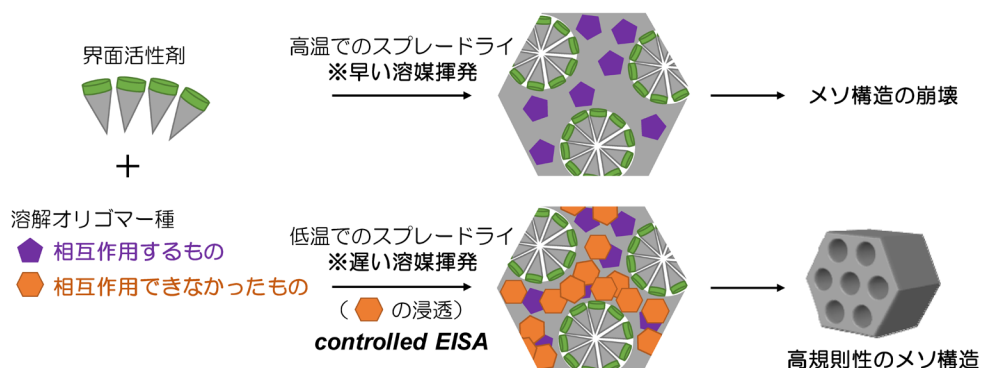


図 5. 溶解オリゴマー種による界面活性剤との相互作用の違い

AOPのように界面活性剤との相互作用点が少ない場合



(比較) アルミナのように界面活性剤との相互作用点が多い場合

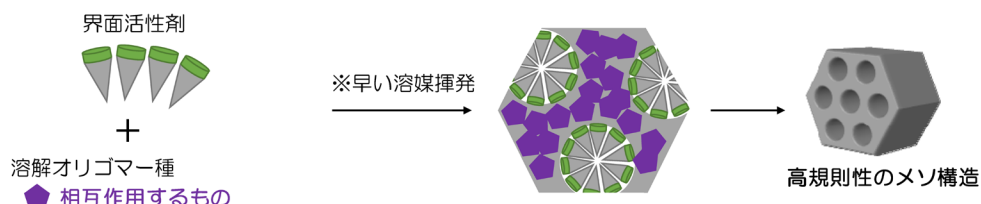


図6. 「controlled EISA」の概念図：構造規則性の高いメソポーラス AOPを得るための溶媒の揮発速度に関する考え方

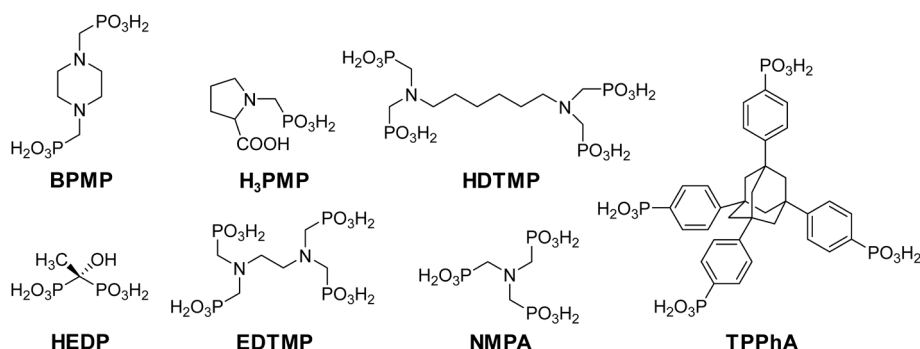


図7. 種々の架橋ホスホン酸の分子構造 (H3PMPのみモノホスホン酸)

コニウム (Zr), ニッケル (Ni), チタン (Ti), パナジウム (V) といった様々な金属種でも図7に挙げる有機架橋ホスホン酸を用いたメソポーラス MOP の合成が報告された。ドデシルスルホン酸ナトリウムを界面活性剤に用いて, *p*-ジメチルピペラジン構造を有する有機架橋ホスホン酸 BPMP や L-プロリン構造を有するホスホン酸 H3PMP からメソポーラスホスホン酸ジルコニウム (ZrOP) が合成された^{44,45)}。ただし, これらの報告では, メソスケールの構造規則性の存在を裏付けるような分析結果は示されておらず, 窒素吸脱着測定によるメソ孔の存在が示され

ているのみであった。ヘキサメチレン *N,N,N',N'*-テトラキス (メチルホスホン酸) (HDTMP) を用いることで, ミクロ孔を有する結晶性の層状ホスホン酸ニッケルが合成された⁷⁴⁾。この材料は結晶性の層状物質であり, ホスホン酸ニッケルシートが有機リンカーによって保持され, 層間にミクロ孔が存在している。多様な層状 ZrOP と同様に, 骨格内に有機基が存在しているわけではない^{52,53)}。

HEDP や EDTMP と金属源 (四塩化チタン: TiCl_4) をオートクレープ中で加熱しながら生成物中に含まれる溶媒を除去することで, メソポーラス TiOP が

モノリス状の試料として回収される⁴⁶⁻⁴⁹⁾。界面活性剤にはBrij56 ($C_{16}EO_{10}$)と C_{16} TMABrが用いられており、いずれの場合も二次元六方構造のメソポーラスTiOPが得られている。 C_{16} TMABrを用いた際には、立方構造 (*Ia-3d*) のメソポーラスTiOPを得ることも可能であり、均一な球状粒子 (400~500 nm) として回収されている⁴⁹⁾。また、ミクロ孔を有する結晶性の細孔壁からなるメソポーラスMOP (M=Ti, Zr, V, Al) も合成できると主張されている⁵⁰⁾。ただし、その根拠となっているTEM観察の結果は、結晶相を観察したとした格子縞が示されているが、金属の種類に関係なく似通ったXRDパターンしか示されていない。結晶性のラメラ構造のAOPとして報告したAOP-1に比べても⁵¹⁾、固体³¹P MAS NMRの結果もブロードなピークしか検出できていない。

かさ高い有機基からなるTPPhAを用いても、界面活性剤なしで、メソポーラスVOPとTiOPが合成されている^{75,76)}。その他にも、 C_n TMABr ($n=14, 16, 18$)を用い、有機架橋シラノレートホスホン酸とアルミニウム源を塩基性条件下で反応させることで二次元六方構造のホスホン酸アルミニウムシラノレートが合成されている⁷⁷⁾。 C_{16} TMABrの存在下でNMPAと硝酸鉄(III)および水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)を混合、水熱合成することで骨格が結晶化したメソポーラスFeOPが合成された²⁹⁾。NMPAとメタバナジン酸アンモニウム(NH_4VO_3)およびTMAOHからもメソポーラスVOPが合成された³⁰⁾。また、 C_{16} TMABrとアニオン性ポリマーであるポリアクリル酸(PAA)を併用することで、HEDPとの反応を経て、階層構造を有するTiOPも合成されている²⁸⁾。

3. 非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料の応用展開

メソポーラスAOPの水蒸気吸着特性は、界面活性剤を鋳型として合成されるメソポーラス材料の中でも特徴的である²²⁾。リン酸アルミニウム(AOPの骨格に有機基を含まないもの)は吸着初期での AlO_4 ユニットへの水の配位により高い親水性を示す^{78,79)}。この性質はアルデヒドのような酸素原子を構造中に持つ分子の吸着にも効果的であった²²⁾。メソポーラスAOPは有機架橋基の導入により若干疎水化するが、親水的な性質はある程度保持されており、リン酸ア

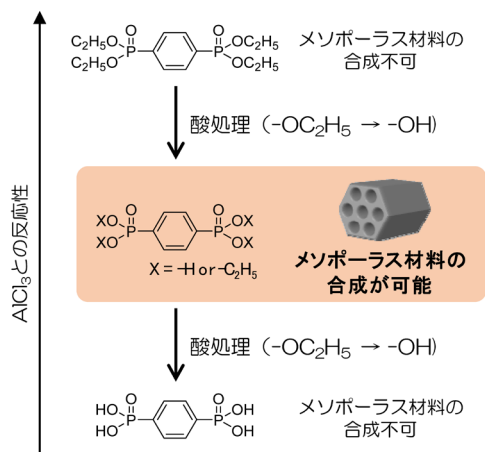
ルミニウムの弱点であったメソポーラス構造の水に対する安定性を改善することができる。また、孔径が大きくなると多孔性AOPの水蒸気吸脱着挙動は、メソポーラスシリカよりもはるかに親水的な挙動を示し、珪藻のようなマクロ孔を有するシリカに似てくることがわかっている³⁹⁾。

水酸基をもつHEDPを含むメソポーラスTiOPに塩化スルホン酸を反応させることで、スルホン酸基が導入でき、TiOP骨格自身に由来するイオン交換能(3.9 mmol g^{-1})を更に($+2.7 \text{ mmol g}^{-1}$)増加させることに成功している⁴⁶⁾。また、メソポーラスTiOPは、重金属(Cu^{2+})の吸着、ローダミンB(RhB)の光触媒による分解や液相中の CO_2 除去にも有用であることが示されている。エチレンジアミン基をもつEDTMPを含むメソポーラスTiOPは Na^+ や K^+ といったイオンの存在下でも金属錯体形成による重金属(Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} など)の捕捉に効果的であった⁵¹⁾。 Cu^{2+} の吸着後、焼成により酸化銅(II)のナノ粒子をサンプル中に分散させることもでき、CO酸化活性を発現させることもできている⁴⁸⁾。メソポーラスMOPは酸性、塩基性、中性の種々の化合物の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分離にもその効果を発揮した⁵⁰⁾。HDTMPを含むミクロ孔を有するNiOPは、金属カチオン(Cr^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+})に対する高い吸着能と水素化ホウ素ナトリウム存在下でのニトロベンゼンの還元の高い触媒活性を示した⁷⁴⁾。pH応答性のBPMPを含むメソポーラスZrOPは、腫瘍の光線療法でのアニオン光センサとして利用された⁴⁴⁾。 H_3PMP で修飾したメソポーラスZrOPはリソザイムやパパインの吸着に利用された⁴⁵⁾。NMPAを含むメソポーラスFeOPやメソポーラスVOPは、双方ともリチウムイオン電池(LIB)の活物質として良好なサイクル特性を示した^{29,30)}。

4. 架橋ホスホン酸化合物の反応性制御による多様なメソポーラス材料の合成

架橋ホスホン酸は架橋部の構造によって金属源との反応性が変わってしまうため、例えば、構造規則性の高いメソポーラスAOPを合成できた組成は有機架橋部がメチレン基やエチレン基といった小さな有機基に限定されていた。架橋有機基部をフェニレン基にしたくても、アルミニウム源(塩化アルミニウム: $AlCl_3$)との反応の進行が遅く、構造規則性の

部分的な加水分解による反応性の制御



※合成可能な組成の拡張

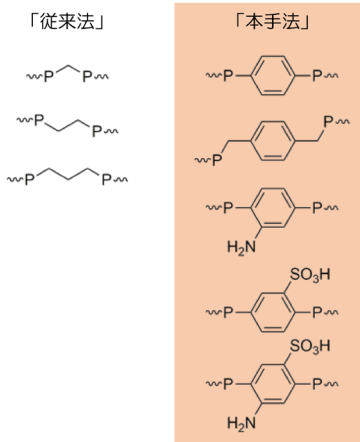


図8. メソポーラス材料合成のための有機架橋ホスホン酸化合物の酸処理による反応性制御

高いメソポーラス AOP を得ることができなかった。一方、架橋ホスホン酸の水酸基がすべてエステル化された架橋ホスホン酸エステルを原料とした場合は、 AlCl_3 との反応性が高過ぎてすぐにゲル化してしまうため、前駆溶液の調製すら困難な状況であった。

以上の予備実験の結果を受けて、ホスホン酸とホスホン酸エステルの中間にある反応性を有するホスホン酸化合物が必要だと考え、架橋ホスホン酸化合物の反応性を制御する方法として、架橋ホスホン酸エステルを部分的に酸処理することを提案した¹⁸⁻²⁰⁾。具体的には、架橋ホスホン酸エステルを塩酸水溶液中で部分的に加水分解して、 $\text{P}-\text{OH}$ と $\text{P}-\text{OR}$ が同一分子中に共存する状態で金属源と反応させるというものである (図8左側参照)。 $\text{P}-\text{OH}$ と $\text{P}-\text{OR}$ の存在比は連続的に変えられるので、架橋ホスホン酸化合物の反応性は連続的に制御できると考えた。その結果、従来法ではメチレン基やエチレン基といった単純な有機基でしか構造規則性の高いメソポーラス AOP を得ることができていなかったが、ベンゼンやキシレンで架橋されたホスホン酸や更にはベンゼン環に塩基性のアミノ基や酸性のスルホン酸基を付加したものでまで利用できるようになった (図8右側参照)。

以上の研究成果は、メソポーラス AOP の親水的な孔内環境を利用した材料設計として、無機種の性質を反映する表面特性とその近傍にある有機基に由来する酸塩基性を活かした触媒機能の設計並びに探索が可能になったものと考えている。また、チタン

やバナジウムといったアルミニウム以外の金属源に対しても適用できることを確認しており、無機種の多様化への道も一気に切り開くことができる成果として期待できる。温度や溶媒組成、水の量といった合成条件の最適化だけでは十分な反応制御ができない材料組成に対して、新たな適用可能性が示された意義は大きい。

5. おわりに

界面活性剤、金属源、架橋ホスホン酸を用いて合成するメソポーラス MOP は、その設計性の高さから、最も魅力的な非シリカ系ハイブリッド型材料のひとつであると言っても過言ではない。本解説では、規則的なメソスケールの構造規則性の形成メカニズムや最近の骨格形成に関する新手法の提案などを紹介してきたが、メソポーラス MOP の合成法を詳細に理解することは、応用展開を想定した材料設計を可能にするものと考えている。今後は、金属源との反応性を制御するためにホスホン酸化合物の分子構造を有機合成により設計することも含め、更に多様なメソポーラス MOP が合成できるようになり、メソポーラス材料の新しい物質群の構築が進めば、光、熱、電気に反応するデバイスや複合的な機能を有する高性能吸着及び高効率触媒変換といった多様な材料設計が可能となってくるだろう。

参考文献

- 1) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1739 (1998).
- 2) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).
- 3) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **291**, 1021 (2001).
- 4) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469 (2002).
- 5) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
- 6) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **300**, 1127 (2003).
- 7) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y.-B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **427**, 523 (2004).
- 8) J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science*, **309**, 1350 (2005).
- 9) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238 (2005).
- 10) S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, **23**, 249 (2011).
- 11) N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, **112**, 933 (2012).
- 12) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **341**, 974 (2013).
- 13) P. Silvia, S. M. F. Viela, J. P. C. Tome, F. A. Almedia Paz, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 6774 (2015).
- 14) T.-Y. Ma, Z.-Y. Yuan, *ChemSusChem*, **4**, 1407 (2011).
- 15) T. Kimura, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 2461 (2013).
- 16) Y.-P. Zhu, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, *New J. Chem.*, **38**, 1905 (2014).
- 17) Y.-P. Zhu, T.-Y. Ma, Y.-L. Liu, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, *Inorg. Chem. Front.*, **1**, 360 (2014).
- 18) 木村辰雄, *PHOSPHOROUS LETTER*, **91**, 20 (2018).
- 19) T. Kimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 13459 (2017).
- 20) http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20171012/pr20171012.html
- 21) T. Kimura, *Chem. Mater.*, **15**, 3742 (2003).
- 22) T. Kimura, *Chem. Mater.*, **17**, 337 (2005).
- 23) T. Kimura, *Chem. Mater.*, **17**, 5521 (2005).
- 24) J. E. Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, P. Amorós, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1804 (2004).
- 25) J. E. Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, P. Amorós, *Chem. Mater.*, **16**, 4359 (2004).
- 26) T. Kimura, K. Kato, *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 207 (2007).
- 27) T. Kimura, K. Kato, *J. Mater. Chem.*, **17**, 559 (2007).
- 28) H. Li, Y. Sun, Z.-Y. Yuan, Y.-P. Zhu, T.-Y. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 3222 (2018).
- 29) M. Pramanik, Y. Tsujimoto, V. Malgras, S. X. Dou, J. H. Kim, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **27**, 1082 (2015).
- 30) P. Mei, M. Pramanik, J. Lee, Y. Ide, Z. A. Allothman, J. H. Kim, Y. Yamauchi, *Chem. Eur. J.*, **23**, 4344 (2017).
- 31) T.-Y. Ma, X.-J. Zhang, Z.-Y. Yuan, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12854 (2009).
- 32) T.-Y. Ma, X.-Z. Lin, X.-J. Zhang, Z.-Y. Yuan, *New J. Chem.*, **34**, 1209 (2010).
- 33) T.-Y. Ma, Z.-Y. Yuan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2941 (2010).
- 34) T.-Y. Ma, L. Liu, Q.-F. Deng, X.-Z. Lin, and Z.-Y. Yuan, *Chem. Commun.*, **47**, 6015 (2011).
- 35) X.-J. Zhang, T.-Y. Ma, Z.-Y. Yuan, *Chem. Lett.*, **37**, 746 (2008).
- 36) T.-Y. Ma, X.-J. Zhang, Z.-Y. Yuan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **123**, 234 (2009).
- 37) T.-Y. Ma, X.-J. Zhang, G.-S. Shao, J.-L. Cao, Z.-Y. Yuan, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3090 (2008).
- 38) T. Kimura, *Chem. Asian J.*, **6**, 3236 (2011).
- 39) T. Kimura, Y. Yamauchi, *Langmuir*, **28**, 12901 (2012).
- 40) T. Kimura, K. Kato, *New J. Chem.*, **31**, 1488 (2007).
- 41) T. Kimura, K. Kato, Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, 4938 (2009).
- 42) T. Kimura, N. Suzuki, P. Gupta, Y. Yamauchi, *Dalton Trans.*, **39**, 5139 (2010).
- 43) T. Kimura, Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **8**, 160 (2013).
- 44) X. Shi, J. Li, Y. Tang, Q. Yang, *J. Mater. Chem.*, **20**, 6495 (2010).
- 45) X. Shi, J. Liu, C. Li, Q. Yang, *Inorg. Chem.*, **46**, 7944 (2007).
- 46) T.-Y. Ma, Z.-Y. Yuan, *Chem. Commun.*, **46**, 2325 (2010).
- 47) T.-Y. Ma, X.-Z. Lin, Z.-Y. Yuan, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7406 (2010).
- 48) T.-Y. Ma, Z.-Y. Yuan, *Dalton Trans.*, **39**, 9570 (2010).
- 49) T.-Y. Ma, X.-Z. Lin, Z.-Y. Yuan, *Chem. Eur. J.*, **16**, 8487 (2010).
- 50) T.-Y. Ma, H. Li, A.-N. Tang, Z.-Y. Yuan, *Small*, **7**, 1827 (2011).
- 51) T. Kimura, D. Nakashima, N. Miyamoto, *Chem. Lett.*, **38**, 916 (2009).
- 52) A. Clearfield, *Chem. Mater.*, **10**, 2801 (1998).
- 53) A. Clearfield, *Metal Phosphonate Chemistry in Progress in Inorganic Chemistry*, edited by K. D. Karlin, John Wiley, New York (1998), pp. 371–510.
- 54) K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **73**, 47 (2004).
- 55) J.-W. Park, Y. J. Park, C.-H. Jun, *Chem. Commun.*, **47**, 4860 (2011).
- 56) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216 (2006).
- 57) N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.*, **47**, 9024 (2011).
- 58) J. G. Croissant, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, J.-O. Durand, N. M. Khashab, *Nanoscale*, **7**, 20318 (2015).
- 59) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- 60) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
- 61) J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- 62) M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1463 (2006).
- 63) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 64) S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **20**, 891 (2008).
- 65) B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science*, **281**, 538

- (1998).
- 66) J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science*, **281**, 802 (1998).
- 67) A. Imhof, D. J. Pine, *Nature*, **389**, 948 (1997).
- 68) A. Imhof, D. J. Pine, *Adv. Mater.*, **10**, 697 (1998).
- 69) M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994).
- 70) M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1149 (1996).
- 71) Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
- 72) Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, *Nature*, **398**, 223 (1999).
- 73) H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. T. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. P. López, C. J. Brinker, *Nature*, **405**, 56 (2000).
- 74) A. Dutta, A. K. Patra, A. Bhaumik, *Microporous Mesoporous Mater.*, **155**, 208 (2012).
- 75) M. Vasylyev, R. Neumann, *Chem. Mater.*, **18**, 2781 (2006).
- 76) M. V. Vasylyev, E. J. Wachtel, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *Chem. Eur. J.*, **12**, 3507 (2006).
- 77) M. Otsu, T. Yamazaki, Y. Sasaki, K. Maeda, *Chem. Lett.*, **39**, 496 (2010).
- 78) T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 115 (1998).
- 79) T. Kimura, *Microporous Mesoporous Mater.*, **77**, 97 (2005).

Nonsiliceous Mesoporous Materials Prepared from Bridged Phosphonates

Ryutaro Wakabayashi and Tatsuo Kimura

Inorganic Functional Materials Research Institute,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Since the first report of mesoporous metal organophosphonate (MOP) in 2003, the self-assembly of amphiphilic organic molecules, which is the famous synthetic method for the preparation of ordered mesoporous materials, has been applied. The first publication was about frameworks composed of aluminum organophosphate, providing hydrophilic porous environment which was rarely observed in existing mesoporous materials, and their hydrophilicity can be controlled to some extent. Moreover, in the reports on mesoporous titanium organophosphonates, their usages in liquid phase, such as heavy metal adsorption, photodegradation of organic pollutants and CO₂ capture, has been proposed. Considering the previous researches, this review focuses on non-siliceous mesoporous materials, which frequently shows characteristic properties, especially on mesoporous MOP prepared through the reaction between bridged organophosphonates and metal sources, with their synthetic methods and applications.

Key words: mesoporous materials, amphiphilic organic molecules, metal organophosphonate, hybrid framework, nonsiliceous oxides, water vapor adsorption

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

オルトケイ酸の結晶化と構造解析

五十嵐正安・佐藤一彦

産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター

無機ケイ素化合物（ガラス、シリカ、ゼオライト等）や有機ケイ素化合物（シリコン等）の基本単位であるオルトケイ酸（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）は、テトラアルコキシシラン（ $\text{Si}(\text{OR})_4$ ）や四塩化ケイ素（ SiCl_4 ）の加水分解工程において中間体として発生するが、極めて不安定であり単離された例は皆無である。これまでにない機能や高い性能を有するケイ素材料を製造するためには、“真の前駆体”であるオルトケイ酸を単離し、それを用いた構造制御技術の開発が不可欠である。そこで、オルトケイ酸の安定な合成と単離を検討した。

水が存在しなければオルトケイ酸は安定ではないかと考え、有機合成で用いられる触媒反応を無機化合物であるオルトケイ酸に適用することを考えた。Pd/C触媒存在下、ベンジル保護基を有するケイ素化合物を水素化分解することで、オルトケイ酸を無水条件によって安定に合成し、粉体化することに成功した。さらに、X線結晶構造解析により、その構造を明らかにした。同様の反応によりオルトケイ酸の2量体、環状3量体、環状4量体の合成に成功し、X線結晶構造解析によってそれらの構造を明らかにした。

キーワード：オルトケイ酸、オリゴマー、単離、X線結晶構造解析、分子構造、触媒反応

1. はじめに

ゼオライトやガラスに代表される無機ケイ素化合物だけでなく、シリコンなどの有機ケイ素化合物の基本単位であるオルトケイ酸（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）は、テトラアルコキシシラン（ $\text{Si}(\text{OR})_4$ ）や四塩化ケイ素（ SiCl_4 ）の加水分解の際に短時間だけ発生し、次の反応を起こす「真の前駆体」である¹⁾。これまでにない機能や高い性能を持つケイ素材料を製造するために、オルトケイ酸の安定な合成と単離が求められてきた。

また、自然界には石などから溶出したごく低濃度のオルトケイ酸が存在する（海水中の平均濃度 0.00673 g/l ²⁾）。植物（特にイネ科）は、天然に存在するオルトケイ酸を吸収し、もみ殻や茎、葉などにシリカを蓄積させて物理的に丈夫になるだけでなく、害虫や病原菌を防いでいる³⁾。また、天然水や麦（イネ科）から作られる飲料など（ビールなど）にはオル

トケイ酸が溶け込んでおり、動物の骨や髪、皮膚、爪などの体組織の一部の原料となっている^{4)–6)}。動植物がオルトケイ酸を取り込み、利用するメカニズムの詳細を明らかにするためにも、オルトケイ酸の分子構造の解明が求められてきた。

2. オルトケイ酸の研究の歴史

19世紀前半に Berzelius, J. J. によりシリカが水に溶ける現象が発見され、溶解性のシリカ（オルトケイ酸）の化学がスタートした⁷⁾。また、Friedel, C. と Crafts, J. M. らも19世紀中頃にアルコキシシランの加水分解を行い、オルトケイ酸の重合物の存在について言及している⁸⁾。しかし、オルトケイ酸は速やかに縮合してしまうことから、当時は現象を観測するのみであり、オルトケイ酸の存在すら不明であった。その後も、組成や分子構造が不明な時代が長く続くこととなる。実験的に組成が SiO_4H_4 であることが明らかにされ、さらに、ケイ素上に4つの水酸基（ $-\text{OH}$ ）が結合した分子構造（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）であることが確認されるのは20世紀初頭から中頃にかけてである^{9)–10)}。しかし、オルトケイ酸は不安定で単離

受理日：2018年8月15日

〒305-8565 つくば市東1-1-1

E-mail: masayasu-igarashi@aist.go.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

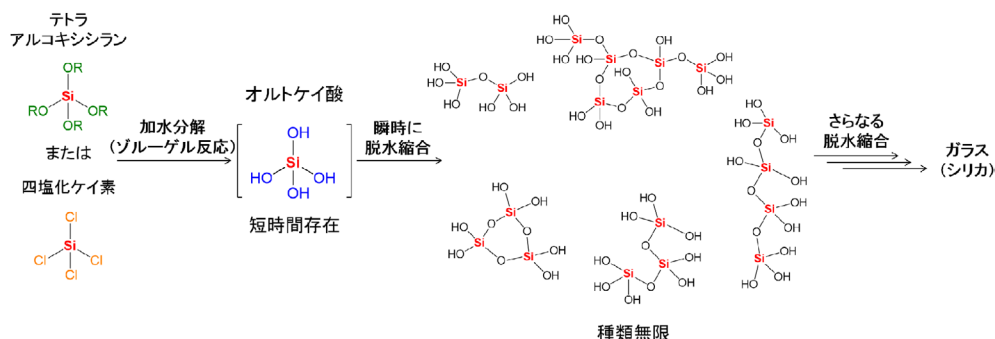


図1. 加水分解法 (ゾル-ゲル反応) の問題点

できないため、その詳細な構造は不明のまま、理論計算による分子構造の推測が行われてきた。

3. 加水分解法 (ゾル-ゲル反応) の問題点

オルトケイ酸 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) は、テトラアルコキシシラン ($\text{Si}(\text{OR})_4$) や四塩化ケイ素 (SiCl_4) の加水分解によって生成するが¹¹⁾、速やかに脱水縮合してしまい、最終的にはシリカ (SiO_2) になるため単離例は皆無である (図1)。

我々は、オルトケイ酸が不安定で単離できないのは、加水分解の際の水が、その後の脱水縮合に大きく影響しているという作業仮説を立て、水を使わないオルトケイ酸の合成反応の開発を検討した。そこで参考にしたのが、有機合成において用いられるベンジル基 ($\text{Bn} = \text{CH}_2\text{Ph}$) の脱保護によるアルコールの合成反応である。この反応では、ベンジル保護した基質をパラジウム炭素触媒存在下、水素と反応させることで、酸素-炭素結合に水素が付加し、アルコールとトルエンが生成する (図2)。

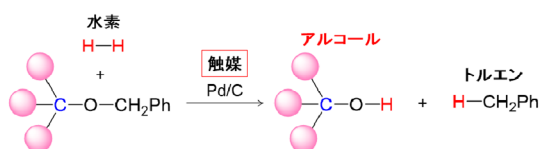


図2. ベンジルの脱保護によるアルコールの合成反応

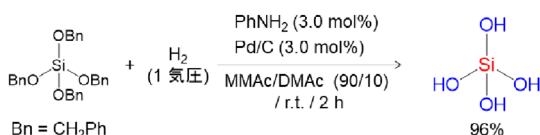


図3. 無水条件によるオルトケイ酸の合成法

とに成功した (図3)¹²⁾。

重水素を用いて同様の反応を行うと、重水素化されたオルトケイ酸 ($\text{Si}(\text{OD})_4$) がほぼ定量的に得られることから、加水分解ではなく、確かに水素化分解により生成していることを確認した。

反応混合物の²⁹Si NMRではオルトケイ酸を -72.2 ppmに、2量体を -80.8 ppmに観測した。特筆すべきことに、¹H NMRにおいてオルトケイ酸の4つのOHのプロトンをも5.69 ppmに、2量体の6つのOHのプロトンをも5.80 ppmに観測することができた (図4)。加水分解反応で合成した場合、系中に水が存在しているため、水とオルトケイ酸の間でプロトン交換が起こってしまうことからオルトケイ酸のプロトンのシグナルを観測することができないが、我々の合成法では水が存在しないことからそのようなプロトン交換反応が起こらず、観測することが可能である。¹H-²⁹Si 二次元NMRにおいても相関が観測され、オルトケイ酸のプロトンであることを確認した (図4)。続いて、高分解能質量分析 (ESI-TOF) を測定した。オルトケイ酸に塩素イオンが付加した

4. オルトケイ酸の合成と構造解析

ケイ素は周期表で炭素の1つ下に位置する元素なので、同様の反応が進行すると考え、ケイ素にベンジルオキシ基を有する前駆体を合成し、水素化分解反応を検討した。種々反応条件を探索し、最適な触媒、反応溶媒、添加剤を見出すことができた。ベンジルオキシ基を4つ有するテトラベンジルオキシシランを、*N*-メチルアセトアミド (MMAC) と *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) の混合溶媒においてパラジウムカーボン触媒 (Pd/C) 存在下、少量のアニリンを添加して水素化分解する手法を開発することで、オルトケイ酸を収率良く (96%) 合成するこ

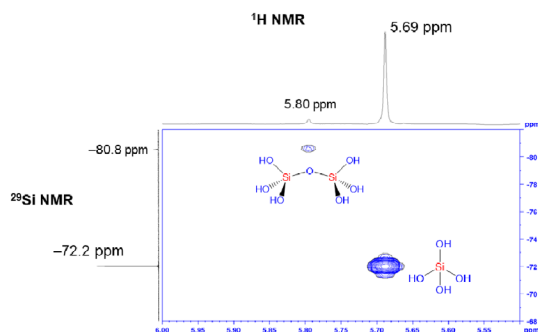
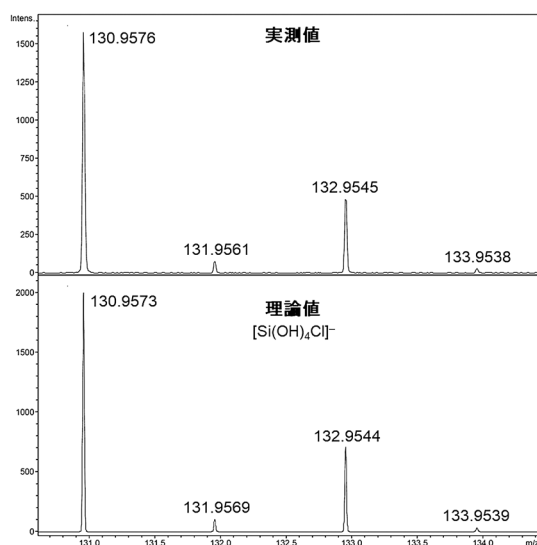
図4. ^1H - ^{29}Si 二次元NMRスペクトル

図5. 反応溶液のESI-TOF スペクトル

シグナル ($[\text{Si}(\text{OH})_4\text{Cl}]^- = 130.9576$) が観測された。また、同位体パターンも理論値と完全に一致しており、質量分析からもオルトケイ酸であることを確認した(図5)。

得られたオルトケイ酸の安定性を評価するために、 ^{29}Si NMRによる経時変化を追跡した。その結果、上述した加水分解による従来法では速やかに重合してしまうのに対し、今回開発した反応条件下では溶液中においても1週間後も10%程度しか減少(重合)しておらず、非常に安定であった。狙い通り、今回開発した無水条件による反応では、生成したオルトケイ酸は非常に安定に存在することが可能であった。

オルトケイ酸の詳細な分子構造を明らかにすることを目的とし、単結晶の作成を試みた。残念ながら、

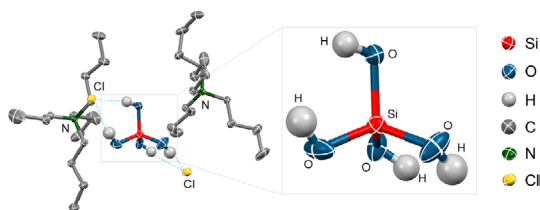
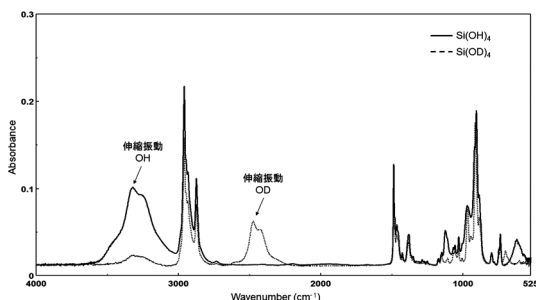


図6. オルトケイ酸の結晶構造と分子構造

図7. 赤外吸収スペクトル $[\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2(^t\text{Bu}_4\text{NCl})]$ (実線) および $[\text{Si}(\text{OD})_4 \cdot 2(^t\text{Bu}_4\text{NCl})]$ (破線)。

オルトケイ酸のみからなる単結晶を得ることはできなかった。結晶化を促進させるために、反応溶液にテトラブチルアンモニウム塩 ($^t\text{Bu}_4\text{NX}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) を加えることで、1分子のオルトケイ酸と2分子のアンモニウム塩からなる単結晶を得ることができた。この単結晶の構造を明らかにするため、X線結晶構造解析を行った。X線結晶構造解析の結果、オルトケイ酸の2つのヒドロキシル基が1つの塩素イオンに対して水素結合した結晶構造であった(図6: 破線)。オルトケイ酸の分子構造はほぼ理想的な正四面体構造をとっており、Si-O結合の平均結合長は1.6222 Åであり、O-Si-Oの平均結合角は109.76°であった(図6)。

また、テトラブチルアンモニウム塩と $\text{Si}(\text{OH})_4$ または $\text{Si}(\text{OD})_4$ との複合単結晶の赤外吸収スペクトルを測定したところ、対応するOHおよびODの伸縮振動を観測することができた(図7)。

5. オルトケイ酸の2量体と環状4量体の合成と構造解析

ヘキサベンジルオキシジシロキサンを前駆体として用い、同様の水素化分解を行うことで、オルトケイ酸の2量体を収率94%で合成することができた(図8: 上)。この反応溶媒をDMAcからテトラメチ

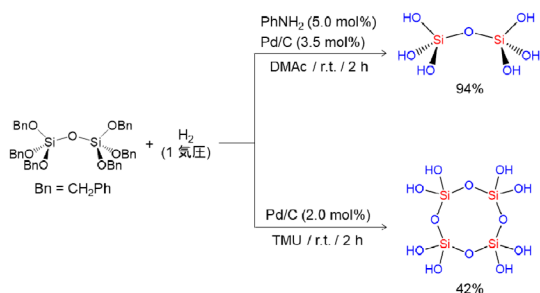


図8. 2量体と環状4量体の合成

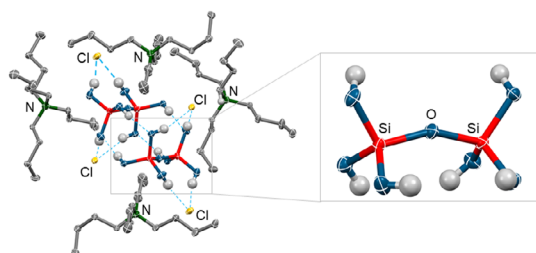


図9. 2量体の結晶構造と分子構造

ル尿素(TMU)に置き換え、アニリンを添加せずに行うとオルトケイ酸の2量体が生成したのちに、反応系中でさらに2量化が進行して鎖状4量体が生成し、これが分子内で脱水縮合することで、オルトケイ酸の環状4量体を収率42%で得ることができた(図8:下)。なお、2量体から環状4量体へ変化する過程は ^{29}Si NMRの経時変化を追跡することにより確認した。テトラブチルアンモニウム塩($^t\text{Bu}_4\text{NX}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)を反応溶液に加え、再結晶化させることによりアンモニウム塩と水素結合した単結晶を得ることができ、X線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。2量体の結晶構造は1分子の2量体と2分子のアンモニウム塩からなっており、2つのヒドロキシ基が1つの塩素イオンに対し水素結合した構造であった(図9太破線)。また、残りの2つのヒドロキシ基を介してもう1分子の2量体と互いに水素結合していた(図9細破線)。Si-O-Siの結合角は $154.31(8)^\circ$ であり、Si-O(Si)の平均結合長は 1.6138 \AA であり、Si-O(H)の平均結合長は 1.6227 \AA であった。

環状4量体は、1分子の環状4量体と4分子のアンモニウム塩、さらに、結晶溶媒として2分子のテトラメチル尿素を含んだ結晶構造であった。また、隣り合う2つのヒドロキシ基が1つの塩素イオンに対

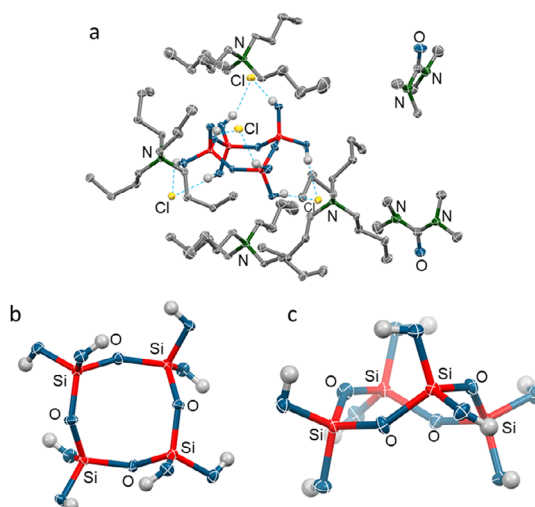


図10. 環状4量体の結晶構造と分子構造

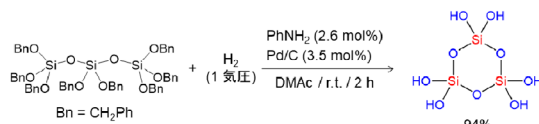


図11. 環状3量体の合成

し水素結合していた(図10a:破線)。図10bおよび10cには環骨格を上からと横から見た図を示す。環骨格は舟形状の構造をとっていた(図10c)。また、Si-O-Siの平均結合角は 140.3° であり、Si-O(Si)の平均結合長は 1.623 \AA であり、Si-O(H)の平均結合長は 1.617 \AA であった。

6. オルトケイ酸の環状3量体の合成と構造解析

オクタベンジルオキシトリシロキサンを前駆体として用い、DMAc溶媒中において同様の水素化分解を行うと分子内で脱水縮合も進行し、オルトケイ酸の環状3量体を収率94%で合成することができた(図11)。環状3量体はテトラブチルアンモニウム塩を添加することなく、テトラメチル尿素から再結晶化することで、テトラメチル尿素を結晶溶媒として含む単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析の結果、環状3量体の六員環骨格はほぼ平面構造であった(図12b)。また、歪んだ六員環骨格に起因し、Si-O-Siの平均結合角は 131.7° と狭まっていた。Si-O(Si)の平均結合長は 1.624 \AA であり、Si-O(H)の平均結合長は 1.607 \AA であった。また、興味深いこ

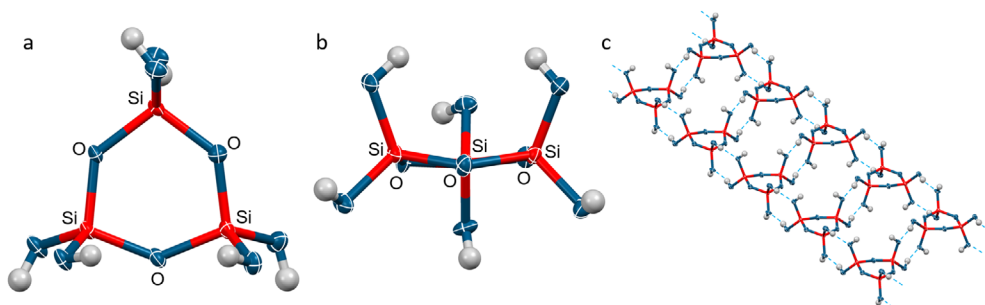


図12. 環状3量体の分子構造と水素結合ネットワーク

とに、2分子の環状3量体が向かい合うように水素結合し、さらにそのユニットが1次元にネットワーク化した結晶構造であることを明らかにした(図12c)。一般に環状トリシロキサンはその歪んだ六員環骨格に起因し、不安定であることが知られている。しかし、特筆すべきことに、得られた単結晶をDMAcと重THFの混合溶媒に溶解させ、 ^{29}Si NMRによりその安定性を追跡したが、6か月後においても20%減少するのみであり、非常に安定であることを明らかにした。

7. まとめ

有機合成で用いられる反応を無機化合物であるオルトケイ酸に適用し、無水条件下で合成可能な反応を開発することで、オルトケイ酸とその2量体、環状3量体、環状4量体を安定に合成することに成功した。また、それらの単結晶のX線結晶構造解析により、詳細な分子構造を明らかにした。

オルトケイ酸とそのオリゴマーを粉体として手に取ることができるようになったことから、これらをビルディングブロックとして用いた精密な合成が可能になり、さまざまな高性能・高機能ケイ素材料の開発が期待される。また、このオルトケイ酸を用いることで、革新的なシリカ製造プロセスの開発や植

物や動物のシリカ摂取のメカニズム解明に貢献することが期待される。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです。

参考文献

- 1) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica* (John Wiley & Sons, 1979).
- 2) P. Tréguer, D. M. Nelson, A. J. V. Bennekoum, D. J. DeMaster, A. Leynaert, B. Quéguiner, *Science*, **268**, 375 (1995).
- 3) J. F. Ma, K. Tamai, N. Yamaji, N. Mitani, S. Konishi, M. Katsuhara, M. Ishiguro, Y. Murata, M. Yano, *Nature*, **440**, 688 (2006).
- 4) J. P. Bellia, J. D. Birchall, N. B. Roberts, *Lancet*, **343**, 235 (1994).
- 5) K. Schwarz, D. B. Milne, *Nature*, **239**, 333 (1972).
- 6) E. M. Carlisle, *Science*, **178**, 619 (1972).
- 7) J. Berzelius, *Ann. Chim. Phys.*, **14**, 363 (1820).
- 8) C. Friedel, J. M. Crafts, *Ann. Chim. Phys.*, **9**, 5 (1866).
- 9) G. Jander, K. F. Jahr, *Kolloid-Beihfte*, **41**, 48 (1934).
- 10) D. Fortnum, J. O. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 264 (1956).
- 11) R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, M. Pagliaro, *Chem. Rev.*, **113**, 6592 (2013).
- 12) M. Igarashi, T. Matsumoto, F. Yagihashi, H. Yamashita, T. Ohhara, T. Hanashima, A. Nakao, T. Moyoshi, K. Sato, S. Shimada, *Nat. Commun.*, **8**, 140 (2017).

Orthosilicic Acid and Its Oligomers: Elucidation of the Basic Unit Structure of Zeolite and Glass

Masayasu Igarashi and Kazuhiko Sato

Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

Orthosilicic acid, $\text{Si}(\text{OH})_4$, and its small condensation compounds are among the most important silicon compounds. These compounds have long been known, but have never been isolated due to their instability. They would be highly useful compounds for advanced materials synthesis if they become available at high purity. We succeeded in developing a simple procedure to selectively synthesize orthosilicic acid, its dimer (disilicic acid), cyclic trimer, and tetramer by the hydrogenolysis reaction of benzyloxysilanes, as well as appropriate conditions to stabilize these species in organic solvents. Isolation of orthosilicic acid, dimer and the cyclic tetramer as hydrogen-bonded crystals with tetrabutylammonium halides ($^t\text{Bu}_4\text{NX}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) and of the cyclic trimer as solvent-containing crystals was achieved. The solid-state structures of these compounds were unambiguously clarified by single crystal X-ray diffraction analysis. The results make the family of silicic acid compounds available as building blocks for material synthesis.

Key words: Orthosilicic Acid, Oligomer, Isolation, X-ray diffraction analysis, Molecular structure, Catalytic reaction

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

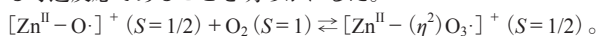
《 解 説 》

ゼオライトを利用した特異な電子状態創出
および新奇物質創製

黒田泰重*

岡山大学大学院自然科学研究科物質基礎科学講座

MFI型ゼオライトはサブナノサイズの細孔を有する結晶性のアルミノシリケートである。ゼオライトでは、骨格の一部のシリコン原子をアルミニウム原子で置換することによって、骨格に負電荷が生じ、そのことによってイオン交換能が生じる。ゼオライト中の交換イオンの性質はアルミニウム原子の量とその配列に依存して変化すると考えることができる。亜鉛イオン交換MFI型ゼオライト, Zn-MFI, が室温でさえ水素分子を活性化し、水素化物種 $[-(\text{ZnH})^+]$ と表面水酸基 $[-(\text{O}_{\text{L}}\text{H})]$ を形成する現象を見いだした。この現象は、水素分子の結合エンタルピー (436 kJ/mol) を考えた場合、不思議な現象に思える。この反応をモデル反応とし、MFI型ゼオライト中のアルミニウム原子配列の影響を検討した。その結果、細孔の円周上に並んだAl-Al配列をもつサイトがこの水素活性化反応に対して重要な役割を演じていることを明らかにした。更に、この $-(\text{ZnH})^+$ 種と酸素分子の紫外光照射下での反応を行った結果、亜鉛オゾナイド種, $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\eta^2)\text{O}_3]^+$, が形成されること、さらに、この種を室温で真空排気すると亜鉛オキシル種, $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{O}]^+$, 種が形成される現象を見いだした。即ち、この一連の反応は以下に示される可逆反応であることを明らかにした。



また、NiMFIの細孔中に $(\text{Ni}_6)^0$ から成るクラスター種を合成することに成功した。この種はバルク状態のニッケルが示す強磁性とは異なる超常磁性の磁気特性を示すことを明らかにした。

キーワード：MFI型ゼオライト中のサブナノサイズの細孔、アルミニウム原子配列、DFT計算、UV照射下での亜鉛ハイドライド種と酸素との反応、亜鉛オゾナイド種、亜鉛オキシル種、超常磁性ニッケル種の形成

1. はじめに

化学という学問のおもしろさは化学物質の電子状態を解明し、その電子状態の特性を理解した上で、それらを基礎として新奇な電子状態をもつ物質をデザイン・創出し、有益な物質として利用することであると考えている。化学の力を利用して新奇な電子状態を創り出すことは、触媒作用や吸着・分離現象への展開などにも関係し、大変興味深い、重要な研究であると認識している¹⁾。無機物質の電子状態を操る魅力的な方法として、①構成原子中の電子の足し

算を利用する方法²⁾、②合金形成による方法^{3,4)}、③固体の表面や空間を利用した方法、④物質を微小化する(固体表面への物質の担持による)方法、⑤物質の欠陥(特に、表面欠陥)を利用する方法などがある⁵⁾。我々は、それらの中で、三番目の方法、特に種々の吸着・触媒現象に利用されているアルミノケイ酸塩であるゼオライトに注目した研究を行っている。ゼオライトは、現在をさかのぼること250年以上の1750年頃、天然ゼオライトが見いだされている。しかし、ゼオライトに関する画期的な進展は1948年、R. M. Barrerによる水熱合成法による人工ゼオライトの合成である。それ以来、230を超えるタイプのゼオライトが合成され、同時に応用へと展開され、化学工業分野での応用(物質合成のための触媒、イオン・気体分離材や吸着材等)を中心として、社会生活にお

受理日：2018年8月19日

〒700-8530 岡山市北区津島中1-1-1

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

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

いて必要不可欠な物質となっている。そして、構造・交換イオン・Al量などがそれぞれの過程で重要な役割を演じていることはよく知られており、既にわかりきった物質のように思われている節があるかもしれない。しかし、基礎化学的視点からすると、各過程でのゼオライトの役割の詳細はほとんどわかっていないと考える。それらの点が明らかになれば、ゼオライトの有用性は更に広範な分野に及ぶものと期待される。我々は、“ゼオライト空間が交換イオンに対して創り出す新奇な電子状態やその物質創製場としての利用”という観点から研究を進めてきた。このようにして創出された新奇な電子状態が、吸着現象や触媒作用における活性中心として機能していると考えている。更に、ゼオライト骨格によって創り出される空間を新奇物質の創製場として利用できる。ここでは、我々がこれまでの研究過程で見いだした現象を紹介しながら、それらの現象の起源となる交換金属イオンの状態やゼオライト場の役割および今後の研究展開などについても言及したい。

2. ゼオライト骨格が創り出す場の要因

(a) ゼオライトはサイズの異なる細孔を含むアルミノシリケートからなる結晶性の物質である。一般に、 SiO_2 の組成から構成される物資中のSi-O-Siの結合角には柔軟性があり、これは炭素からなるエーテル類($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O-C}_n\text{H}_{2n+1}$)におけるそれとは性質が大きく異なる($\text{CH}_3\text{O-CH}_3$ のCOCの角度は $\angle\text{COC}=120^\circ$ 付近である)。たとえば、 $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$ ではその角度は 148° であり、 $\text{Ph}_3\text{Si-O-SiPh}_3$ では 180° となる。このように、Si-O-Siの角度には多様性があり、無機物質である $\alpha\text{-SiO}_2$ ではSi-O-Si角は 144° であるが、トルトバイト石($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)では 180° のものも知られている (Fig. 1)⁶⁻¹⁰⁾。これらの多様性は、当然、結晶性のゼオライトにおいても発現し、ゼオライトの細孔を形成する員環数や種々のゼオライトを形成するパーツにより、その物質特有の電子状態を創り出す要因の一つであると考えている。ゼオライトの場合を考えるとチャネルを形成する大きさ、即ち、曲率の効果といえるかもしれない。これらの SiO_2 を主な構成組成とする物質におけるSi-O-Siの角度への結合状態の効果を一般論として述べる。単純化したモデル (Fig. 2) で描いた系の電子状態の特徴は二つの(-SiH₃)グループを橋かけしている酸素原子の

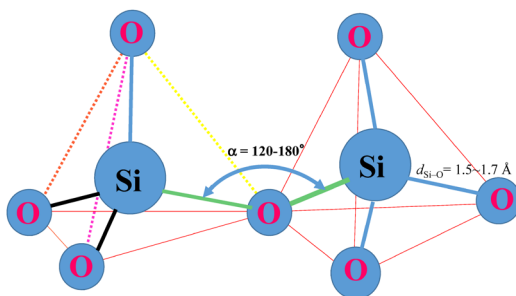


Fig. 1. Characteristics of the bond made up of Si-O-Si in SiO_2 .

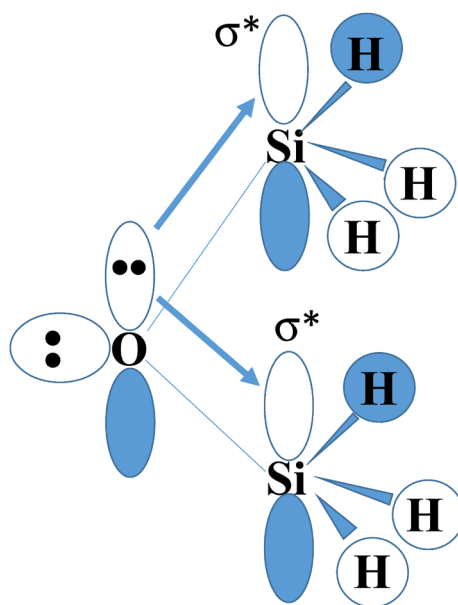


Fig. 2. Schematic notation of the π donation from the bridging O atom toward the σ^* orbitals in $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$.

塩基性度が、対応する炭素系、 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 、の場合などに比べて、極めて低いことである。その理由は、Si系ではO上の不対電子が(-SiH₃)上の σ^* 軌道に電子供与していることによると考えることができる^{11,12)}。このような電子供与がC系では観測されない理由は、C-H間の結合がSi-H間のそれより強く、 σ^* 反結合性軌道のエネルギー準位が高くなり、そのため電子供与が起こりにくいと考えられる。この相互作用の存在のため、酸素原子と両端の(-SiH₃)基との(p- σ^*)軌道間において電子供与(p→ σ^*)が生じ、Si-O-Siの結合角はsp²混成の場合の

120° 付近からより広がるという結果になる。前述したように、酸化物中の Si-O-Si の結合角は 140~160° 付近の値が多く、化合物の中には 180° の値をとる物質まで知られている。このような結合の特徴がゼオライト骨格の曲率に反映されることになると解釈できる。

(b) ゼオライト骨格に Al を導入することによって負電荷を生じさせる源となる Al 元素の位置はゼオライトの特性創出の重要な役割を担う。Al 原子導入により、生じた負電荷の電荷補償はプロトンや交換金属陽イオン等によってなされる。これらのイオンは種々の触媒反応や吸着サイトとして働くブレンステッド酸点(酸強度の異なる活性点となる)あるいは特異な電子状態を賦与された金属イオンとして機能する。この骨格に位置する Al 原子の導入量 (Si/Al 比) や導入された Al が占める位置や複数導入された Al 原子間の相互位置関係(分布)は種々の現象に於いて重要な役割を担う¹³⁻¹⁶⁾。そして、Al の分布はランダムではなく Si/Al 比や合成条件に依存することが報告されている。しかし、Al 原子の位置やその分布および導入された Al の相互位置関係の詳細を正確に決定することは現状では困難である。近年では、X 線回折測定の場合には、交換イオンとして重元素イオンを用い、その位置から間接的に Al 位置や分布に関する情報が得られている¹⁷⁻²³⁾。また、NMR 法と計算化学的手法を併せて情報を得る方法などが提案されている²⁴⁻³⁰⁾。更に、最近、XAFS 法も用いた研究の報告³¹⁻³³⁾や Weckhuysen のグループが興味深い方法を報告している³⁴⁾。

(c) 大きさのそろった細孔：ゼオライトは規則的な細孔を有するという利点を生かし、酸・塩基サイトとして機能する金属イオン(シングルサイト、複合イオンサイト)、金属ナノクラスターや金属酸化物の担体としても利用されている。特に、そのようにして形成された種の酸・塩基特性のコントロール、特異な電子状態、サイズのそろったチャンネルが創り出す構造に起因した触媒活性、生成物の選択性や形成種の安定性などが注目されている。

これらの特徴を反映したゼオライト系の特異な現象について、我々が見いだした系を中心に以下に簡単に紹介する。なお、この解説では ZnMFI 系を中心に我々の研究内容の一部を簡単に紹介する。その他の例については別の解説などを参照頂きたい³⁵⁻³⁷⁾。

3. 亜鉛イオン交換 MFI 型ゼオライト (ZnMFI: Si/Al=11.9, イオン交換率 ca. 95%)³⁸⁻⁴⁴⁾

室温付近でさえ、交換 Zn^{2+} と H_2 分子との間に強い相互作用が生じ、結果として、 H_2 の不均一結合開裂が生じ、 $-\text{ZnH}$ と $-\text{OH}$ 種が形成される。即ち、 $\text{Z}_\text{A}-\text{O}-\text{Zn}^{2+}-\text{O}-\text{Z}_\text{B}+\text{H}_2\rightarrow\text{Z}_\text{A}-\text{O}-\text{ZnH}^++\text{H}^+-\text{O}-\text{Z}_\text{B}$ なる反応が生じる。この反応が生じていることは赤外線吸収スペクトルのデータから示唆される (Fig. 3a)。即ち、 3615 cm^{-1} に形成した $-\text{OH}$ 種によるバンド、 1933 cm^{-1} に形成した $-\text{ZnH}$ 種に帰属できるバンドが出現する。また、この試料上では、室温付近で、メタンの不均一結合開裂反応も進行することも明らかになった。これらの系について、活性点として機能する Zn^{2+} の状態を解明するために、 H_2 不均一結合開裂反応を DFT 計算によって再現を試みた。その過程では、ZnMFI 系の H_2 の解離プロセスを提案する上で、Al 配列が重要な役割を演じていると考え、異なる Al 配置を有するいくつかのサイトのモデルを用いて、 H_2 解離反応の過程に対して計算を行い、反応性の難易を調べた。まず、四種類の特異な Al-Al ペアサイト (MFI のストレートチャンネル壁に存在する M7 サイト内に二つの Al 原子が特定の位置に占有されることによって創り出される M7-S1~M7-S4 サイト: Figs. 4, 5) のモデルをつ

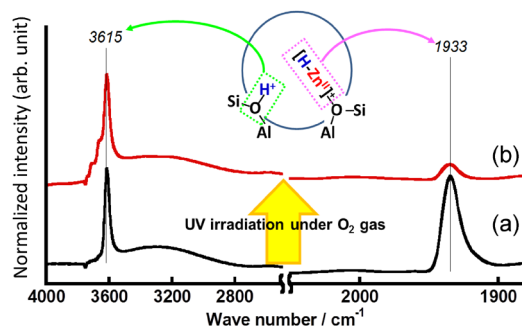


Fig. 3. IR spectra of ZnMFI: (a) after the reaction with H_2 at 423 K of the Zn^{II} -MFI sample evacuated at 873 K and (b) successively treated with UV light in the presence of an O_2 gas (the photoreaction between $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{H}]^+$ and O_2). Both spectra are represented by the difference spectra between the spectrum of each treatment and the Zn^{II} -MFI sample evacuated at 873 K, i.e., before H_2 -treatment. In all treating processes, these spectra were measured at 300 K and in situ condition.

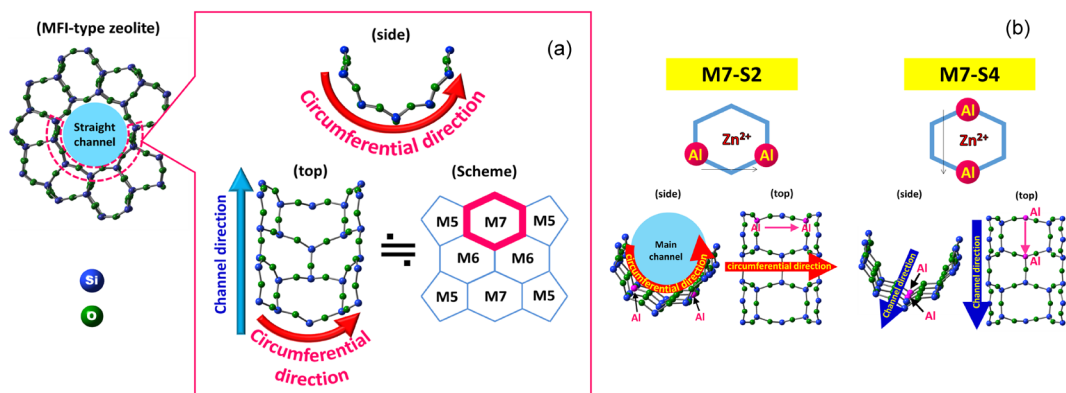


Fig. 4. (a) The M7 site positioned in the main channel of MFI-type zeolite. (b) The M7 sites with different Al-arrays which are named as M7-S2 and M7-S4, respectively. The direction of Al-array is expressed by the pale-black line as a vector in the respective models.

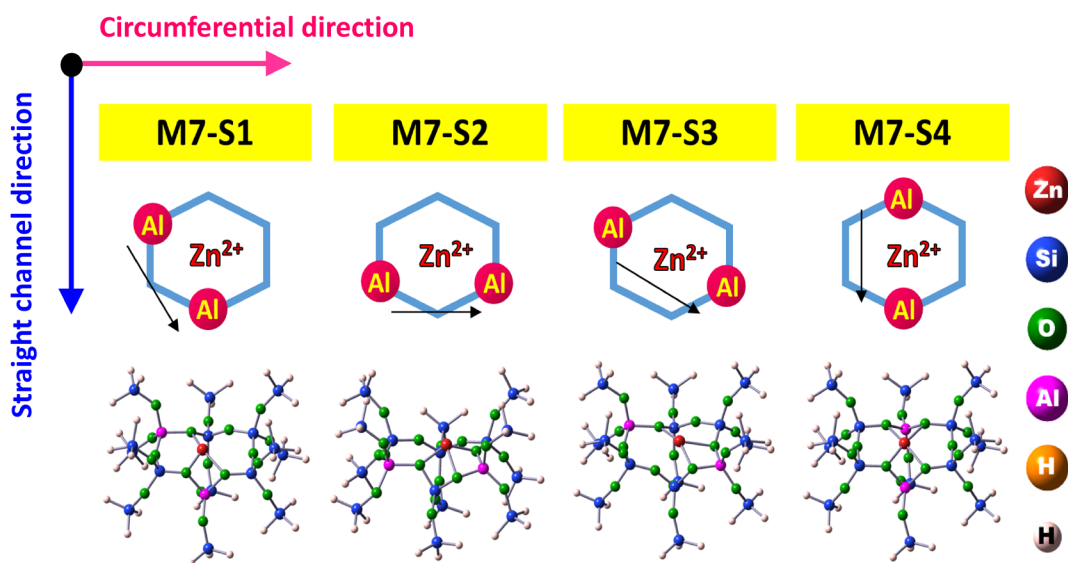


Fig. 5. Optimized models representing the states of Zn²⁺-ion exchanged in the M7 site with two Al atoms incorporated in different ways. The direction of Al-array is expressed by the black line as a vector in the respective models.

くった。それぞれのモデルでは、チャンネル内での Al-Al ペアサイトの配向が異なっている。図中の矢印でチャンネル内の円周方向であるかチャンネルの細孔に沿った方向であるのかを“ベクトル(図中に矢印)”で表示してある。Al-Al ペアサイトが細孔の円周方向に配向している M7-S2 サイトの Zn²⁺ 上では水素分子が活性化を要しない過程で解離されることがわかった。また、その際の安定化エネルギーは 204 kJ/mol という値が得られた (Fig. 6)。これらの結果は室温で水素分子が開裂されるという実験事実

と矛盾しない。他のサイトも含めて、エネルギープロファイルを求めた。その結果、M7-S2 モデルについては、他の Al 配列をもつモデルとは異なり、活性化エネルギーなしに反応が進行することがわかった。また、この M7-S2 サイト上ではメタンの活性化現象についても、同様にうまく説明できる事もわかった。これらの事実、提案したモデルの妥当性をより強固に肯定できる事実であると我々は主張している。更に、M7 サイトに隣接する M5 (Fig. 7a) 員環サイトまたは M6 (Fig. 7b) 員環サイトにまた

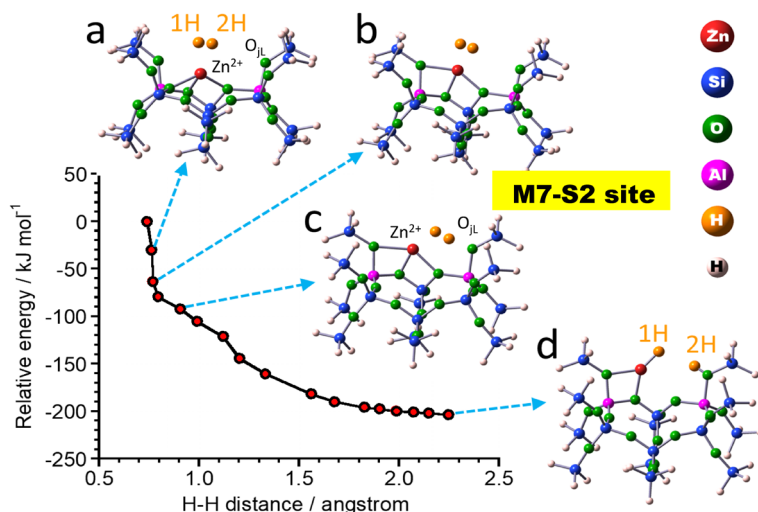


Fig. 6. A potential energy surface in the heterolytic cleavage process of H_2 on the M7-S2 site, which is computed as the function of the H-H distance of an H_2 molecule.

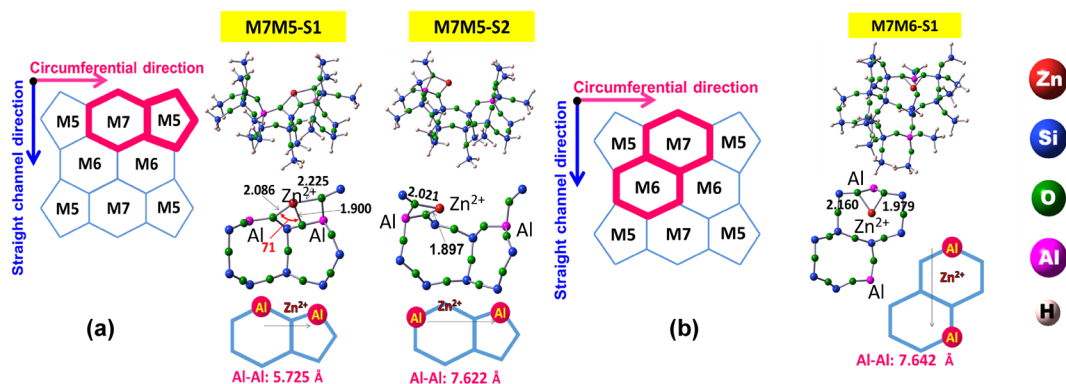


Fig. 7. Optimized models representing (a) the different states of Zn^{2+} -ion exchanged in the M7M5 site with two Al atoms incorporated in the direction of circumferential channel direction, together with (b) the state of Zn^{2+} ion-exchanged in the M7M6-S1 site with two Al atoms incorporated in the direction of straight channel. The direction of Al-array is given by "pale-black arrow" as a vector in the respective models.

がってAl原子が配列するモデルでも検討した。これらの系の水素分子解離過程のエネルギープロファイルも算出した。それらの結果、M7M5-S1およびM7M5-S2サイト（Al-Al配列が細孔の円周上に位置する：ベクトル方向、矢印の方向、に注目）上では活性化過程なしで、水素分子の開裂が生じることがわかった。一方、細孔のチャンネル方向にAl-Alが配列したM7M6-S1サイト（ベクトル方向に注目：Fig. 7b）上では活性化過程が存在し、水素分子の開裂には不利である事が明らかになった。これらの三種類のサイトの中で最も可能性の高いM7M5-S2サイト

上での水素との相互作用の様子をFig. 8に示した。M7M5-S2サイト上での解離過程の安定化エネルギーが最も大きい（ $E_d = -347 \text{ kJ/mol}$: Fig. 8）ことが示された。その際、亜鉛イオンと骨格酸素とがそれぞれ酸点、塩基点として働き、水素分子の不均一結合開裂反応を有利に進める過程を構築することが明らかになった。我々はこれらの活性点をUltra acidic site (Zn^{2+}) およびUltra basic site (O_{jl}) と提案している⁴³⁾。また、観測された水素の活性化過程では骨格酸素のp軌道方向が、相互作用の際、水素分子と直線状に相互作用することも重要な因子である

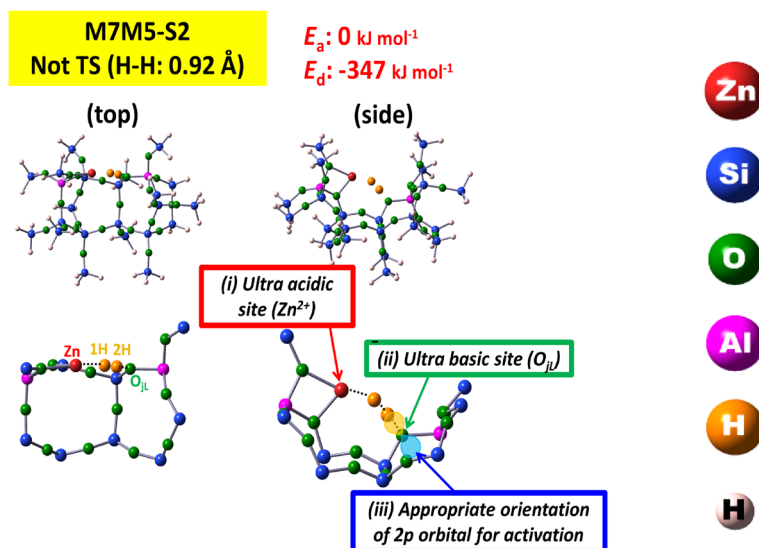


Fig. 8. The optimized model representing the relation between an H₂ molecule and the Zn²⁺-ion exchanged in the M7M5-S2 site. The detailed roles of both the Zn²⁺-ion exchanged and an oxygen atom positioned in the lattice, O_{IL}, are also given in this figure.

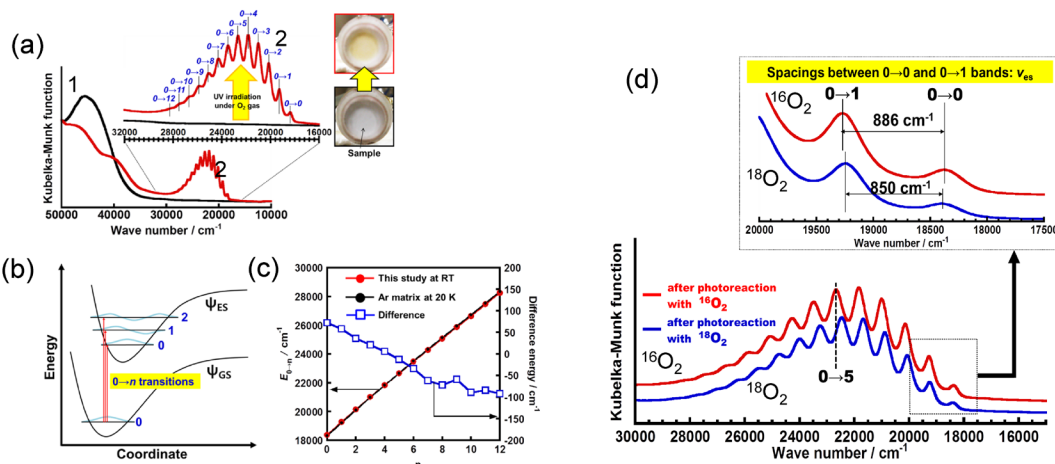


Fig. 9. (a) In situ UV-Vis-NIR DR spectra for the H₂-treated Zn^{II}-MFI sample before (spectrum 1) and after (spectrum 2) UV irradiation in the presence of an O₂ gas. (b) Schematic representation for the explanation of the vibronic transitions. (c) A comparison of the absorption energies of the 0→*n* transitions observed in the present study with those of the zinc ozonide molecule synthesized through the reaction of a Zn atom with an O₃ gas in the Ar matrix at 20 K (ref. 45). Difference energies between them were also shown in the unit of cm⁻¹. (d) A comparison of the experimentally-observed vibronic transitions derived from the zinc ozonide species which were synthesized by the photoreaction of [Zn^{II}-H]⁺ with ¹⁶O₂ or ¹⁸O₂, respectively.

(Fig. 8 参照)。水素活性化と同一のモデルを用いることによって、メタンの活性化現象もうまく説明できる事も明らかになった。

ZnMFI系について、更に、Zn イオン交換試料の調

製法として、金属亜鉛を用い、それを真空中で熱処理により行った系では、二量体からなる[Zn-Zn]²⁺種の存在も確認できた。これらの亜鉛イオン交換試料の特徴を考慮すると、骨格中には比較的近接した

位置にAl原子が存在することがこれらの現象で重要な因子であることが示唆される。この系の総ての現象は上述したAl配列をしたモデルを用いることによって、計算化学的手法で説明可能である。

これらの結果は、水素やメタンの活性化反応における交換カチオン周りの構造やその反応点としての役割はゼオライト中のAl原子の量やその位置(配向)に依存することは明らかであり、以上の様なモデル反応に計算化学的手法を適用すれば、Al原子の配置に関する知見が得られるものと期待できる。

さて、上述した、室温で水素の不均一結合開裂反応により生じた $Zn-O-ZnH^+$ 種について、室温、酸素ガス存在下で紫外光照射すると 1933 cm^{-1} (ν_{Zn-H} 振動) のバンド強度は著しく減少し (Fig. 3b), 同時に試料の色は白から黄色に変化する (Fig. 9a 参照)。この過程のUV-Vis 拡散反射スペクトルは、酸素ガス存在下紫外光照射により $30000\text{--}16000\text{ cm}^{-1}$ 領域に極めて特徴的な微細構造を示すスペクトルを与える (Fig. 9a: spectrum 2)。この微細構造スペクトルは振動電子遷移 (振電遷移) に由来するものと解釈できる。しかし、このような振電遷移が室温で観測できるという事実は極めて珍しいことである。この振電遷移の過程は Fig. 9b に示した遷移モデルで表すことができる。この振電遷移部分に関して、更に情報を得るために、同位体酸素, $^{18}\text{O}_2$, を用いて実験を行った。測定したスペクトルを Fig. 9d に示す。とくに、0-0 遷移および 0-1 遷移 (遷移のモデルは Fig. 9b 参照) 部分の拡大図も示した。スペクトルの同位体シフトが観測されるという事実から、この振動遷移は吸着酸素種に関係した遷移に帰属できることは明らかである。また、この領域の吸収バンドの構造はArマトリックス (20 K) で測定された亜鉛オゾナイド種のそれと極めてよく一致する (Fig. 9c)⁴⁵⁾。また、この吸収バンドは真空排気により消失することもわかった (Fig. 10)。この試料に室温で酸素を再度導入すると振電遷移由来のスペクトルは再生する。一方、Fig. 10 に示した拡大図に示した 12000 cm^{-1} 領域に注目すると、酸素導入後バンドはほとんど観測されない (spectra 1 and 3)。そして、再排気すると、強度の弱いバンドが観測されることがわかる (spectrum 2)。即ち、このバンドは排気することによって出現し、再度 O_2 を導入することによって消失することがわかる。これらの過程で試料の色は変

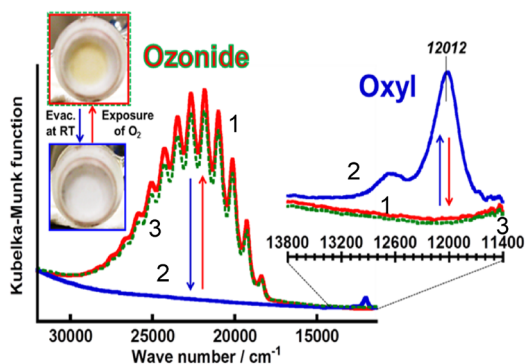


Fig. 10. Experimental data for the reaction processes with O_2 under UV irradiation process were given in Figure 9, especially focused on the spectra in the UV-Vis region. In situ Vis-NIR DR spectra of the sample under same conditions are shown in this figure, dominantly focused on the spectra in the Vis-NIR region. First, the sample containing $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{H}]^+$ was treated with $^{16}\text{O}_2$, followed by the irradiation of UV light at RT (spectrum 1). After that, the sample was evacuated at RT (spectrum 2). Finally, the sample was re-exposed to an $^{16}\text{O}_2$ gas at RT (spectrum 3: dotted line).

化する。酸素の排気で、試料の色は黄色から白色に変化する (Fig. 10 参照)。この排気過程で生じた種は亜鉛オキシル種であると考えた。 12000 cm^{-1} 付近に観測される数本のバンドは亜鉛オキシル種の振動遷移であると考え、DFT 計算により、その解釈の妥当性を検討した。その結果、同位体酸素を用いた場合、 $^{16}\text{O}_2$ および $^{18}\text{O}_2$ それぞれの振動バンド解析は $606, 575\text{ cm}^{-1}$ 付近の振動構造が得られたことから、それらは $\text{Zn}^{2+}-\text{O}$ (オキシル) 種の振動遷移に帰属できることが証明された。これらのことから、本系では酸素導入/紫外光照射処理により $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\eta^2)\text{O}_3]^+$ 種 (オゾナイド種) が生じ、その種は室温で真空排気することによって、分解し、 $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{O}]^+$ 種 (新奇妙なオキシル種) に変化するという、極めて奇妙でめずらしい反応が起こることがわかった。この一連の反応は、以下に示すように、室温下で酸素存在の有無で可逆的に進行することも明らかになった。通常、不安定で室温では検出されていないオキシル種がゼオライト中で形成され、しかも室温でさえ安定に存在するという特異な例である。

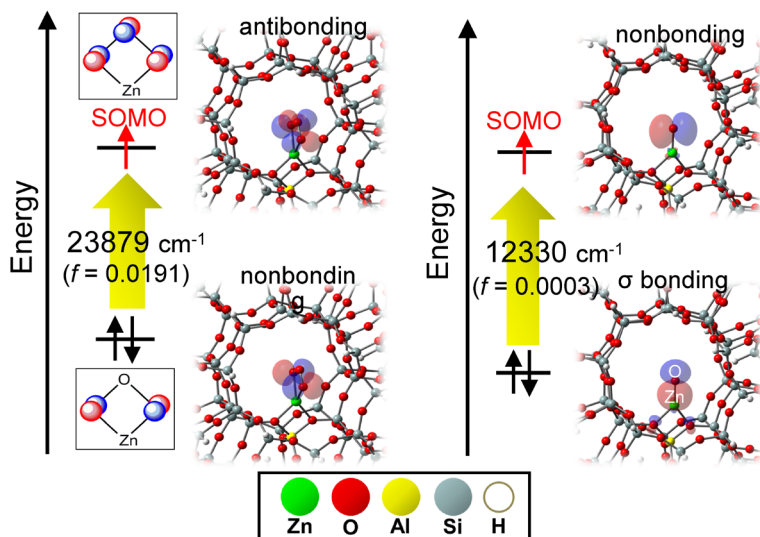


Fig. 11. Electron transfer mechanisms in both ozonide and oxyl species which were verified by the time dependent theory calculation. Kohn-Sham orbitals involving the electron excitation are given in the red and blue surfaces. Calculated absorption energy and oscillatory strength are also given in these figures.

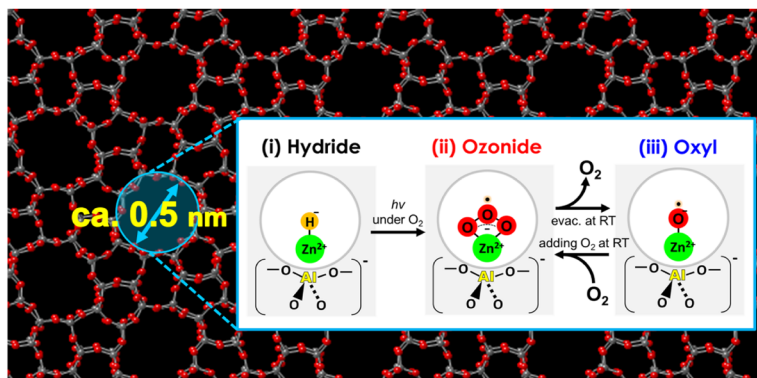
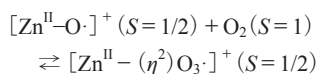


Fig. 12. A schematic representation for the reactions found in the sub-nm sized space made up of MFI-type zeolite framework.



これらの過程で観測される特徴的な可視光-近赤外線領域のバンド (23000 cm^{-1} 付近および 12000 cm^{-1} 付近) の帰属はDFT計算の結果から, $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\eta^2)\text{O}_3\cdot]^+$ (オゾナイド種) と $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{O}\cdot]^+$ (オキシル種) による遷移に帰属できる (遷移の帰属の詳細はFig. 11参照)。実際観測されるスペクトルでは, Fig. 10に示したように, 可視部の領域にオゾナイド種と近赤外線部の領域にオキシル種による吸収バンドが観測され, それぞれの種による振動遷移構造が各吸収バンドに重

なって観測されているということになる。以上の結果をまとめ, 提案した種とその変化過程をFig. 12にスキームとして示した。以上, 極めて, 特異な興味深い結果である。まさに, ゼオライト場を利用した新奇電子状態の創出であると考えている。このオキシル種はラジカル状態で有り, メタンなどの不活性気体の活性化も可能であると考えている。

4. NiMFI中に形成されたNi₆クラスターの特徴

近年クラスター種や微粒子の物性や触媒作用の特異性に関する研究が盛んに行われている。これらのクラスター種は安定ではなく, 容易に集合化し, 大

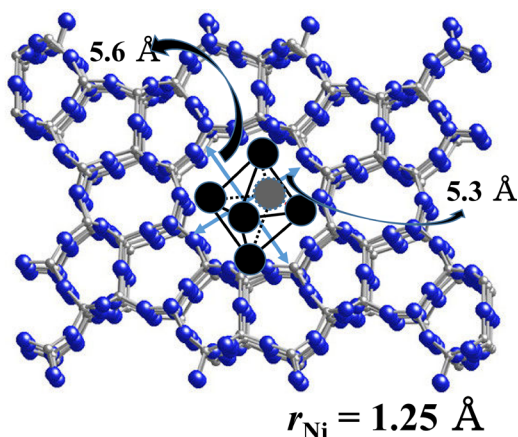


Fig. 13. A schematic representation for the $(\text{Ni}_6)^0$ species created by utilizing sub-nm sized space made up of MFI-type zeolite framework.

きなクラスターとなり、特異な物性や触媒作用は簡単に失われてしまうことが知られている。Iglesiaの研究チームなどは2010年以降、ゼオライト空間を利用し、そのサブナノサイズの空間内にクラスター種を調製し、その触媒特性の研究を行っている^{46,47)}。さらに、微粒子、表面上に形成された薄膜状の物質や固体表面に担持した試料の興味深い磁気特異性発現に関する研究例もある⁴⁸⁻⁵¹⁾。ここでは、Sub-nanoサイズの細孔を利用した、磁気特性に関する我々が行った研究例を簡単に紹介する。上述したように、表面に形成されたクラスターや薄膜はバルクの磁気特性と異なる特性を示す場合がある。我々は、ゼオライトサブナノ空間中に金属クラスター種を調製したときに、どのような特異な磁気特性が発現するかという点に興味をもった。そこで、ゼオライトを利用したクラスター種の形成をめざした。バルクニッケルは強磁性の性質を有することがよく知られている。このNiを微粒子化したときに、どのような磁気特性を示すかという点に注目した。 Ni^{II} -MFI試料を真空加熱することによって脱水し、 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O-Ni}^{\text{II}}$ 種に変化させ、その後、CO処理により Ni^{2+} を Ni^+ 種とし、さらに、673 Kで再排気すると不均化反応が起こり、Niクラスター種が細孔中に形成されることを見いだした。EXAFSの解析などにより $(\text{Ni}_6)^0$ クラスターが形成されることがわかった (Fig. 13)。また、この種は酸化、その後CO処理、再排気を経ると $(\text{Ni}_6)^0$ 種が再生できることが明らかになった。この

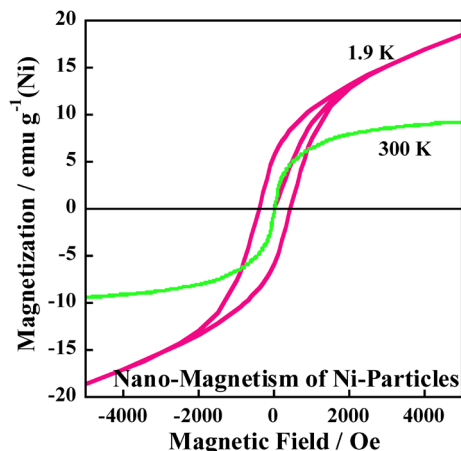


Fig. 14. Magnetic properties of the $(\text{Ni}_6)^0$ species created by utilizing sub-nm sized space made up of MFI-type zeolite framework.

ようにして形成された $(\text{Ni}_6)^0$ 種は超常磁性の性質を示すことがわかった。即ち、このクラスター種は室温ではヒステリシスを与えないけれども、低温ではヒステリシスを示した。また、低温で測定した磁気特性(飽和磁化率、残留磁化、抗磁力など)の値がバルクのそれらより大きいという、興味深い特徴を有することがわかった (Fig. 14)。この系の触媒作用についても興味をもたれる。

5. おわりに

種々のイオン交換ゼオライトについて、活性点の状態とAl配列との相関を明らかにすることは、既存のゼオライト触媒の性能を高めるために、また新触媒の設計指針を得る上で不可欠な研究であると考え。Al配置(異なるAl配列)、骨格と交換イオンの相互作用、ゼオライトのタイプ、それらの試料中のSi-O-Siの角度、酸性度、交換イオンのダイナミクスなどに関する知見は、ゼオライトの特性を最大限に引き出すための基本情報であり、近年、これらの分野での研究が精力的になされている^{14-16,52-57)}。また、最近、ゼオライトの薄膜を調製し、その状態を高真空下で構造・電子状態を分子レベルで研究する方法も行われている⁵⁸⁻⁶⁰⁾。これらの研究が発展し、ゼオライトの化学研究がより進展することを期待する。

謝辞

本稿で述べた研究成果はさがけ研究員の織田晃博

士(岡山大学大学院自然科学研究科客員研究員)が精力的に行った研究成果の一部をまとめたものである。また、本研究は大久保貴広准教授(岡山大学)、小林久芳教授(現:京都工芸繊維大学名誉教授)および湯村尚史准教授(京都工芸繊維大学)との共同研究として行うことによって成就した。本研究は科研費(2155021, 16H04118)の助成を受け、行うことができた。

参考文献

- 1) N. Fischer, H. G. Manyar, A. Roldan, *Chem. Commun.*, **52**, 8335 (2016).
- 2) Z. Luo, A. W. Castleman, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 2931 (2014).
- 3) H. Kobayashi, K. Kusada, H. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 1551 (2015).
- 4) S. Furukawa, T. Komatsu, *ACS Catal.*, **7**, 735 (2017).
- 5) C.-Y. Wu, W. J. Wolf, Y. Levartovsky, H. A. Bechtel, M. C. Martin, F. D. Toste, E. Gross, *Nature*, **541**, 511 (2017).
- 6) G. V. Gibbs, M. M. Hamil, S. J. Louisnathan, L. S. Bartell, H. Yow, *Amer. Mineral.*, **57**, 1578 (1972).
- 7) D. M. Hatch, S. Ghose, *Phys. Chem. Minerals*, **17**, 554 (1991).
- 8) R. J. Gillespie, S. A. Johnson, *Inorg. Chem.*, **36**, 3031 (1997).
- 9) F. Weinhold, R. West, *Organometallics*, **30**, 5815 (2011).
- 10) R. J. Gillespie, S. A. Johns Sanchez-Smith, P. Rez, M. O'Keefe, M. M. Treacy, *Chem. Mater.*, **26**, 1523 (2014).
- 11) 例えば, NH₃ 分子の分子軌道図を参照のこと: 友田修司著 基礎量子化学—軌道概念で化学を考える— 東京大学出版会 (2007)。
- 12) M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 6th Ed. 2014, Oxford, UK.
- 13) J. Dědeček, Z. Sobalík, B. Wichterlová, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, **54**, 135 (2012).
- 14) C. Paolucci, J. R. Di Iorio, F. H. Ribeiro, R. Gounder, *Adv. Catal.*, **59**, 1 (2016).
- 15) M. L. Bols, S. D. Hallaert, B. E. R. Snyder, J. Devos, D. Plessers, H. M. Rhoda, M. Dusselier, R. A. Schoonheydt, K. Pierloot, E. I. Solomon, B. F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, in press (2018): DOI: 10.1021/jacs.8b05877.
- 16) E. Borfecchia, P. Beato, S. Svelle, U. Olsbye, C. Lamberti, S. Bordiga, *Chem Soc. Rev.*, in press (2018): DOI: 10.1039/c8cs00373d.
- 17) D. H. Olson, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4844 (2000).
- 18) B. F. Mentzen, G. Bergeret, H. Emerich, H.-P. Weber, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 97 (2006).
- 19) B. F. Mentzen, G. Bergeret, H. Emerich, H.-P. Weber, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13741 (2006).
- 20) B. F. Mentzen, G. U. Rakhmatkariev, G. Bergeret, H.-P. Weber, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3820 (2007).
- 21) B. F. Mentzen, G. Bergeret, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12512 (2007).
- 22) B. F. Mentzen, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 18932 (2007).
- 23) N. H. Heo, C. W. Kim, H. J. Kwon, G. H. Kim, S. H. Kim, S. B. Hong, K. Seff, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19937 (2009).
- 24) J. R. Di Iorio and R. Gouder, *Chem. Mater.*, **28**, 2236 (2016).
- 25) C. Paolucci, I. Khurana, A. A. Parekh, S. Li, A. J. Shih, H. Li, J. R. Di Iorio, J. D. Albarrachin-Caballero, A. Yezerets, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, R. Gounder, *Science*, **357**, 898 (2017).
- 26) J. Dědeček, D. Kaučský, B. Wichterlová, O. Gonsiorová, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5406 (2002).
- 27) B. Lu, T. Kanai, Y. Oumi, T. Sano, *J. Porous Mater.*, **14**, 89 (2007).
- 28) A. Janda, A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 19193 (2013).
- 29) J. Dědeček, S. Sklenak, C. Li, B. Wichterlová, V. Gábová, J. Brus, M. Sierka, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1447 (2009).
- 30) J. Dědeček, S. Sklenak, C. Li, F. Gao, J. Brus, Q. Zhu, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14454 (2009).
- 31) R. W. Joyner, A. D. Smith, M. Stockenhuber, M. W. E. Van den Berg, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5435 (2004).
- 32) I. J. Drake, Y. Zhang, M. K. Gilles, C. N. T. Liu, P. Nachimuthu, R. C. C. Perera, H. Wakita, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11665 (2006).
- 33) A. Vjunov, J. L. Fulton, T. Huthwelker, S. Pin, D. Mei†, G. K. Schenter, N. Govind, D. M. Camaioni, J. Z. Hu, J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8296 (2014).
- 34) J. E. Schmidt, L. Peng, J. D. Poplawsky, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 10422 (2018).
- 35) 織田晃, 鳥越裕恵, 黒田泰重, 触媒, **55**, 352 (2013).
- 36) 織田晃, 鳥越裕恵, 黒田泰重, ゼオライト, **31**, 88 (2014).
- 37) 黒田泰重, *Adsorption News*, **32**, 3 (2018).
- 38) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7719 (2012).
- 39) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18481 (2013).
- 40) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19525 (2013).
- 41) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15234 (2014).
- 42) A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Dalton Trans.*, **44**, 10038, (2015)。
- 43) A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 25105 (2017).
- 44) A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9715 (2017).
- 45) E. S. Prochaska and L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6782 (1980).
- 46) M. Choi, Z. Wu, E. Iglesias, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9129 (2010).
- 47) N. Wang, Q. Sun, R. Bai, X. Li, G. Guo, J. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 7484 (2016).
- 48) H. Hori, T. Teranishi, Y. Nakae, Y. Seino, M., Miyake, S. Yamada, *Phys. Letts. A*, **263**, 406 (1999).
- 49) T. Shinohara, T. Sato, T. Taniyama, *Phys. Rev. Letts.*, **91**, 197201 (2003).
- 50) M. Zheng, L. Menon, H. Zeng, Y. Liu, S., Bandyopadhyay, R. D. Kirby, D. J. Sellmyer, *Phys. Rev. B*, **62**, 12282 (2000).
- 51) F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F.; Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreno, E. Longo, E. R. Leite, *Phys. Rev. B*, **66**, 104406 (2002).
- 52) B. E. R. Snyder, M. L. Bols, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, E. I. Solomon, *Chem. Rev.*, **118**, 2718 (2018).
- 53) K. T. Dinh, M. M. Sulliva, P. Serna, R. J. Meyer, M. Dincă, Y. Román-Leshkov, *ACS Catal.*, **8**, 8306 (2018).
- 54) J. Brus, L. Kobera, W. Schoefberger, M. Urbanová, P. Klein, P.

- Sazama, E. Tabor, S. Sklenak, A. Fishchuk, J. Dědeček, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 541 (2015).
- 55) F. Blanc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 11694 (2017).
- 56) K. Muraoka, W. Chaikittisilp, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, T. Ohkubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 3742 (2018).
- 57) M. Dusselier, M. E. Devis, *Chem. Rev.*, **118**, 5265 (2018).
- 58) J. A. Boscoboinik, X. Yu, B. Yang, F. D. Fischer, R. Włodarczyk, M. Sierka, S. Shikhutdinov, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6005 (2012).
- 59) R. Włodarczyk, J. Sauer, X. Yu, J. A. Boscoboinik, B. Yang, S. Shikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 19222 (2013).
- 60) H. Tissot, L. Li, S. Shikhutdinov, H.-J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 25027 (2016).

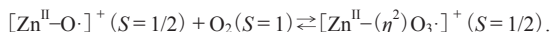
Creation of Unprecedented Electronic States and Materials with Specific Properties by Utilizing Zeolite as a Useful Reaction Vessel

Yasushige Kuroda

Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Tsushima, Okayama 700–8530, Japan

MFI-type Zeolite is crystalline aluminosilicate with subnano-sized pores. The negative charges that originate from the substitution of Al^{3+} for Si^{4+} in zeolite are neutralized by the exchanged cations: protons or various kinds of metal ions. In this regard, it is well known that the properties of the exchanged cations significantly depend on the position and concentration of the Al atoms in the lattice, as well as their mutual array. We have already found that H_2 is spontaneously activated and its heterogeneous cleavage takes place even at RT on the zinc-ion exchanged in MFI-type zeolite, resulting in the formation of both $-(\text{ZnH})^+$ and $-(\text{O}_{(\text{L})}\text{H})$ species. This finding is particularly surprising in view of the fact that the bond energy of H_2 , 436 kJ/mol, is too large to force the bond dissociation in such mild condition. Therefore, it is essential to understand in depth the origin of the unique property. In this work, we have intended to clarify the important role of the Al array in this reactivity observed on the zinc-ion exchanged in zeolite. As the results, it is found that the Al atoms with appropriate distances, which are aligned in the circumferential direction of the straight channel (abbreviated as *circumferentially arrayed Al–Al site*), well explain the experimental fact.

In addition, we succeeded in creating the $[\text{Zn}\text{-oxyl}]^+$ species utilizing both $-(\text{ZnH})^+$ and $-(\text{O}_{(\text{L})}\text{H})$ species as the specific reaction sites. The species formed through the irradiation of UV light in O_2 reacts with a coming O_2 at RT to form the Zn^{II} -ozonide species. Once the Zn^{II} -ozonide species is formed, it reversibly reverts to the oxyl species upon evacuation at RT.



The existence of this equilibrium reaction means that the radical coupling–decoupling reaction takes place in this system.

We also describe brief description on the fascinating magnetic properties of $(\text{Ni}_6)^0$ species formed in MFI-type zeolite with sub-nano sized pore; this cluster species exhibits “Super-paramagnetic” nature as is different from the ferromagnetic nature of bulk nickel phase.

Key words: MFI-type zeolite with sub-nanosized channel, Al–Al array, DFT calculation, the reaction of $-(\text{ZnH})^+$ with O_2 under UV-irradiation condition, $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{-(}\eta^2\text{)}\text{O}_3\cdot]^+$ species, $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O}\cdot]^+$ species, Creation of $(\text{Ni}_6)^0$ -cluster with superparamagnetic nature

《基礎講座（第四回）》

SDA（構造指向剤，構造規定剤）とは？

構造規定剤（structure-directing agent, SDA）は，水熱合成条件下においてゼオライトの骨格構造形成に関与するイオンや分子を指します。SDAには Na^+ ， K^+ ， Li^+ 等の無機SDAと4級アンモニウムカチオンなどに代表される有機SDAがあります。当初は，アルミナ原料（水酸化アルミニウム，アルミン酸ナトリウムなど），シリカ原料（ケイ酸ナトリウム，コロイダルシリカ，ヒュームドシリカなど），水，アルカリ（無機SDA）を含む反応混合物を調製し，その後高温高压で水熱処理^[1]することで，ゼオライトを合成する手法がとられてきました。無機SDAは，ゼオライト骨格構造を結晶化するために必要なアルミノシリケート前駆体の形成に関与すると考えられています。このとき無機SDAの種類と反応混合物組成，反応条件（温度，時間，攪拌の有無など）を変化させることで，例えばA型，X型，Y型，L型，MOR型などのゼオライトが得られることが知られています¹⁾。その後，4級アンモニウムカチオン等の有機SDAを含む反応混合物を水熱処理することによって，*BEA型をはじめ，様々な高シリカゼオライト^[2]の合成が可能となりました。嵩高く剛直な有機SDAは，その周囲に存在するシリケート前駆体と相互作用し，結晶化を促進させ，有機SDAの幾何学的構造とその集合状態に対応したゼオライト骨格構造を形成すると考えられています^{2,3)}。有機SDAを用いてゼオライトを結晶化させた場合，高温焼成操作によって骨格内に残存する有機SDAを取り除くことで，ゼオライトの細孔構造が発現します。有機SDAの利用は，ゼオライトの製造コスト高や製造プロセスの煩雑化を招く要因と考えられていますが，一方で，新しい有機SDAをデザインすることによりこれまでにない新しい性能や骨格構造を有したゼオライトの開発が世界的に進められています。また，近年，種結晶添加法^[3]を用いることでこれまで有機SDAが必須であったゼオライト骨格を有機SDAフリーで合成できることも報告されています⁴⁾。無機および有機SDAはゼオライトの骨格構造形成に必要ですが，未だこれらの詳細な効果が明らかになっていない部分も多く，現在も様々な分析手法を用いたゼオライトの結晶化機構の解明が世界的に検討されています。

参考文献

- 1) D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York (1974).
- 2) "ゼオライトの科学と工学", 講談社, 978-4061533899.
- 3) "有機SDAとゼオライト骨格の相互作用解析", ゼオライト, **30**(2) (2013) 45-51.
- 4) K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 11542-11549.

用語説明

- [1] 水熱反応/水熱合成（水熱処理）：水熱反応は高温高压環境下において，水が関与して起こる反応。水熱合成（水熱処理）は，密閉された耐圧反応容器中で，水を含む反応混合物を高温高压で反応させて，目的物質（ゼオライト）を合成することをいう。
- [2] 高シリカゼオライト：骨格中に含まれるシリカ量が多い（Si/Al比が高い）ゼオライト。これに対して骨格中のアルミ量が多い（Si/Al比が低い）ゼオライトは低シリカゼオライトと呼ばれている。
- [3] 種結晶添加法：反応混合物に予め合成したゼオライトを種結晶として添加し，水熱処理する手法。種結晶を添加することで，有機SDAフリーで結晶化する，粒子形態を制御する，結晶化速度を促進することなどが可能になる（参考文献4）も参照）。

天然ゼオライトにはどのようなものがありますか

日本は世界でも代表的な天然ゼオライトの産地であり、最近、ゼオライト類縁鉱物として新しい構造を有する千葉石が発見されるなど研究の歴史は長く、産業利用の発展が期待されています¹⁻³⁾。天然ゼオライトは現在、鉱物種として International Mineralogical Association (IMA (国際鉱物学連合)) により約100種が登録されています。それらは成因によって、堆積起源と火成起源^[2]に分けられます。ほとんどのゼオライト鉱物種は火成起源で、岩石の晶洞^[1]中に比較的大きい結晶を生成しますが、産出量はごく少量で、産業利用には適しません。堆積起源のゼオライトは、大規模の鉱床^[3]をつくるので産業利用できる産出量がありますが、そのほとんどモルデナイトとクリノブチロライトで、一部アナルサイムやフェリエライトなどに限定されます。また、堆積起源のゼオライトは通常、石英、クリストバライト、長石、輝石などの鉱物が共存するので純度が低く、粗粒なため、合成ゼオライトと比較するとイオン交換容量、イオン選択性、触媒活性などの性能が十分発揮されません。そのため、低コスト・大量使用が必要とされる土木、農林、水産、畜産、食品飲料（浄水など）関係に天然ゼオライトが利用されています⁴⁾。

参考文献

- 1) “新鉱物 千葉石 (chibaite) について”, ゼオライト, **28**(1) (2011) 25-32.
- 2) “ゼオライトを主体とした放射性物質の吸着剤の開発と応用”, ゼオライト, **35**(2) (2018) 64-74.
- 3) A. Dyer, “An Introduction to Zeolite Molecular Sieves”, Wiley, Chichester (1988) 4-11.
- 4) 富永博夫編“ゼオライトの科学と応用”, 講談社サイエンティフィック, 東京 (1996) 39-70.

用語説明

- [1] 晶洞：岩石に空いた空洞。
- [2] 堆積起源と火成起源：堆積起源ゼオライトは、主に大量に堆積した火山灰が地下で温度・圧力を受けて変質してできたもの。これに対して火成起源ゼオライトは、岩石中の晶洞などに供給される熱水や地下水のミネラル分によってできたもので、比較的大きい結晶が形成される。
- [3] 鉱床：資源となる鉱物が地中に局所的に集まっている状態、または場所。

(編集委員会)

お知らせ

第34回ゼオライト研究発表会

主 催：一般社団法人日本ゼオライト学会

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，一般社団法人日本粘土学会，公益社団法人化学工学会，公益社団法人石油学会，公益社団法人日本化学会，公益社団法人日本セラミックス協会，公益社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，日本膜学会

日 時：2018年11月29日(木)～11月30日(金)

会 場：函館アリーナ(〒042-0932 函館市湯川町1-32-2, Tel: 0138-57-3141)

URL: <http://www.zaidan-hakodate.com/arena/>

テーマ：ゼオライト，メソ多孔体，およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

- 1) 特別講演(一般公開講座)(討論を含めて60分)(1日目)
佐野 庸治 先生(広島大)「耐久性ゼオライトの合成—脱アルミニウムとの戦い—」
- 2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって，既発表の研究成果であっても，それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分)
- 3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分)

プログラム：学会HPに掲載(<https://jza-online.org/events>)

登録費：会員(主催ならびに協賛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・学生2,000円，非会員10,000円(予稿集代を含む。)

懇親会：2018年11月29日(木)講演終了後。

イマジン ホテル&リゾート函館(函館市湯川町3丁目1-17, Tel: 0138-57-9161)

URL: <http://www.imgnjp.com/hrhakodate/>

参加費(一般6,000円，シニア会員・学生3,000円)

問い合わせ先：松橋博美(北海道教育大学)

Tel: 0138-44-4325, E-mail: matsuhashi.hiromi@h.hokkyodai.ac.jp

プログラム
第一日目 11月29日(木)

午前の部		
A会場	B会場	C会場
(9:30~)	(9:30~)	(9:30~)
A1 低DMF/Zn比におけるUio-66の合成 (岐阜大 ^A ・岐阜大院工 ^B ・岐阜大工 ^C ・岐阜大 共用セ ^D) ○金澤大智 ^A ・高谷直輝 ^B ・上野恭平 ^B ・宮本学 ^C ・ 上宮成之 ^C ・近江靖則 ^D	B1 CO ₂ をプロープ分子とした固体酸触媒の塩基性評価 (東工大 ^A ・JST-PRESTO ^B) ○大須賀遼太 ^A ・横井俊之 ^{A,B} ・野村淳子 ^A	C1 FAU膜のイオン交換の影響 (芝浦工大 ^A) ○長田知士・吉田有希・蒔田なゆみ・野村幹弘
A2 非シリカ系ハイブリッドメソポーラス材料の有機機能の精密設計に向けて (産総研)○若林隆太郎・木村辰雄	B2 メタンベンゼン反応に対して活性なMFI上のCo種の位置とルイス酸性質 (鳥取大 ^A ・工学院大先進工 ^B) ○松原仁志 ^A ・山本花菜 ^A ・中村浩史郎 ^A ・辻悦司 ^A ・ 奥村和 ^B ・菅沼孝史 ^A ・片田直伸 ^A	C2総 Ag-FAU型ゼオライト膜によるプロピレン/プロパンの分離機構 (早大ナライフ ^A ・早大先進理工 ^B ・早大理工総研 ^C) ○酒井求 ^A ・藤巻尚志 ^B ・松方正彦 ^{B,C}
A3 高表面積化を実現するメソポーラスアスミナの粉体合成 (産総研)○木村辰雄・丸岡敬和・富田表子・劉靜	B3 固体塩基CaOの活性化とミクロ孔生成 (北海道教育大)○松橋博美・比佐遼太・藤林那月	C3 後処理による分子ふるいMFI膜の製膜 (芝浦工大 ^A)○野村幹弘・吉村俊洋・谷詰周成
休憩(10分)		
(10:40~)	(10:40~)	(10:40~)
A4 高分子ミセルを用いたメソポーラスルテニウム電極の合成と評価 (クイーンズランド大)○可見顕也・山内悠輔	B4 Design of Ag-based plasmonic nanostructures using mesoporous silica for efficient hydrogen production under visible light irradiation (Osaka Univ. ^A ・Kyoto Univ. ^B ・JST-PRESTO ^C) ○Priyanka Verma ^A ・Yasutaka Kuwahara ^{A,B} ・ Kohsuke Mori ^{A,B,C} ・Hiromi Yamashita	C4総 シリカ支持体上へのsilicalite-1膜の合成 (岐阜大院工 ^A ・産総研 ^B ・住友電工 ^C ・岐阜大工 ^D ・ 岐阜大共用セ ^E) ○上野恭平 ^{A,B} ・根岸秀之 ^B ・奥野拓也 ^C ・俵山博匡 ^E ・ 石川真二 ^C ・宮本学 ^D ・上宮成之 ^D ・近江靖則 ^E
A5 ドライゲルコンパージョン法による高Ti含有TS-1の合成 (阪大院基礎工)○Soekiman Christine Natalia・ 三七浩史・太田岬・廣田雄一朗・内田幸明・ 西山憲和	B5 トリス(ピピリジン)ルテニウム(II)錯体を固定したメソ多孔有機シリカによる水の酸化光触媒 (豊田中研)○脇 稔・前川佳史・白井聡・ 山中健一・稲垣伸二	C5 Sub-100 nmの単分散SiO ₂ コア-TiO ₂ シエル粒子の作製とコロイド結晶の構築 (早大先進理工 ^A ・名大未来材料 ^B ・早大材研 ^C) ○佐々木萌 ^A ・山本英祐 ^B ・和田宏明 ^A ・下嶋敦 ^A ・ 黒田一幸 ^{A,C}
A6 Spiro-5を持つ新規12員環ジンコリンシリケート (北九大 ^A ・産総研 ^B)○山本勝俊 ^A ・池田卓史 ^B ・ 今津舞香 ^A	B6 過酸化水素を介するワンポット酸化反応に有効なPd合金ナノ粒子中空シリカ触媒の開発 (阪大院工 ^A ・京都大触媒電池 ^B)○桑原泰隆 ^{A,B} ・ 松村遼 ^A ・山下弘巳 ^{A,B}	C6 無溶媒ソフトテンプレート法による規則性メソポーラスカーボンの合成と電気二重層キャパシタへの応用 (阪大院基礎工 ^A ・TOCキャパシタ ^B)○吉田泰央 ^A ・ 廣田雄一朗 ^A ・内田幸明 ^A ・浅田敏広 ^B ・小林直哉 ^B ・ 西山憲和 ^A
A7 Pt微粒子を内包したBirdcage構造MFIゼオライトの合成 (日揮触媒化成 ^A ・東大物質理工 ^B)○稲木千津 ^A ・ 鶴田俊二 ^A ・藤増大裕 ^B ・多湖輝興 ^B ・中島昭	B7 スズ含有ベータ型ゼオライトを触媒として用いたシロキサン結合形成 (早大先進理工 ^A ・東大院工 ^B ・早大材研 ^C) ○菅波凜太郎 ^A ・伊與木健太 ^B ・古橋拓也 ^A ・吉川昌 ^A ・ 脇原徹 ^B ・大久保達也 ^B ・和田宏明 ^A ・黒田一幸 ^A ・ 下嶋敦 ^A	C7 水中におけるゼオライトのプロトン伝導性 (成陵大 ^A ・九州大 ^B)○高橋司 ^A ・北條統一郎 ^A ・ 大島一真 ^A ・土師崇雅 ^B ・寺山友規 ^B ・松本広重 ^B ・ 里川重夫 ^A

午後の部		C会場			
A会場		B会場			
(13:00～)	(13:00～)	(13:00～)	(13:00～)		
A8	ZSM-5の結晶形状制御に及ぼす合成条件の影響 (防衛大応化)○志岐卓哉・神谷奈津美・西宏二	B8	水素キャリアとしてのギ酸利用のためのPdAg合金担持塩基修飾メソポーラスカーボン触媒の開発 (阪大院工 ^A ・JST-PRESTO ^B ・京大触媒電池 ^C) ○増田晋也 ^A ・森浩亮 ^{A,B,C} ・山下弘巳 ^{A,C}	C8	HCa ₂ LaNb ₃ xTi ₁₀ O ₄₀ と長鎖アルキル基を有する第四級アンモニウム塩を用いた有機無機複合体の調製と酸塩基特性 (秋田大院理工 ^A ・秋田大理工 ^B)○小笠原正剛 ^A ・青木正裕 ^A ・小林萌香 ^B ・齊藤寛治 ^A ・加藤純雄 ^A
A9	LEV型ゼオライト合成におけるエーゼンジグ過程中的ナトリウムカチオンの役割 (東大院工 ^A ・東ソー ^B ・東大生研 ^C ・JASRI ^D) ○引地直道 ^A ・伊與木健太 ^A ・植木祐介 ^B ・築場豊 ^C ・尾原幸治 ^D ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B9	拡張した細孔へ炭素を導入した層間拡張型MWゼオライト触媒を用いたマイクロ波照射下での反応 (東工大物質工) ○坂爪崇寛・椿俊太郎・和田雄二・岡本昌樹	C9	Co/2-メチルイミダゾール修飾ゼオライトを鋳型としたCo-N-C複合体の合成およびORR触媒特性 (阪大院基礎工) ^A ○朱叶欣・三宅浩史・周安博・廣田雄一朗・内田幸明・西山憲和
A10	フッ化物フリー条件下におけるAlPO ₄ -34の結晶化に合成ゲル組成が及ぼす影響 (早大先進理工 ^A ・RITE ^B ・早大ナノライフ ^C ・早大理工研 ^D) ○福田紘延 ^A ・瀬下雅博 ^B ・酒井求 ^C ・松方正彦 ^{A,D}	B10	疎水化MIL-125-NH ₂ を光触媒とする可視光駆動過酸化水素生成系の構築 (阪大院工 ^A ・京大触媒電池 ^B ・JST-PRESTO ^C) ○井坂祐輔 ^A ・河瀬佑大 ^A ・桑原泰隆 ^{A,B} ・森浩亮 ^{A,B,C} ・山下弘巳 ^{A,B}	C10	ゼオライトの細孔分布解析における適切な吸着ガスと解析理論の選択 (マイクログラック・ベル ^A ・京都大工 ^B ・韓国大院工 ^C) ○重岡俊裕 ^A ・船橋太一 ^A ・仲井和之 ^A ・田中秀樹 ^B ・宮原聡 ^B ・稲垣裕史 ^C ・窪田好浩 ^C
A11	Zeolite synthesis under high hydrostatic pressure (東大院工) ○Che Tan・Zhendong Liu・米澤泰夫・大久保達也・脇原徹	B11	担持ヘテロポリ酸触媒の酸性質に対する担体効果 (東工大 ^A ・JST-PRESTO ^B)○小嶋希莉亜 ^A ・大須賀達太 ^A ・横井俊之 ^{A,B} ・野村淳子 ^A	C11	常圧合成MFI型ゼオライトのVOC吸着特性 (水澤化学工業) ^A ○小野裕史・鈴木理世・皆川円
休憩 (10分)					
(14:30～)	(14:30～)	(14:30～)	(14:30～)		
A12	GaPO ₄ -LTA合成における各種パラメータの影響 (産総研 ^A ・防衛大応化 ^B) ○小平哲也 ^A ・関口ちか ^A ・西宏二 ^B ・池田拓史 ^A ・阪東恭子 ^A	B12	複合型ゼオライト系触媒の特性とナフサ接触分解プロセスへの適用 (千代田化工建設)○程島真哉・本宮あづさ・金井隆一・八木宏・八木冬樹	C12	ジアミノ基修飾メソポーラスシリカの細孔壁をジルコニアでコーティングした耐塩基性吸着剤 (東工大物質工) ^A ○岡本昌樹・佐竹晴香
A13	機械学習による記述子を考慮したゼオライト合成データの解釈 (東工大)○佐田佑樹・村岡恒輝・Watcharop Chaikititilip・大久保達也	B13	コーク抑制を可能とするメタンドライリフォーミング用Ni@Silicalite-I触媒の開発 (東工大物質工) ○小林昂仁・藤貫大裕・多湖輝興	C13	アミノ基含有シリカ多孔体のCO ₂ 吸着特性の温度依存性 (豊田中研)○矢野一久・瀬戸山徳彦・稲森健三
A14	ゼオライト骨格内Li原子分布の制御と評価 (東工大 ^A ・産総研 ^B ・JST-PRESTO ^C) ○紀欣宜 ^A ・今喜裕 ^B ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^{A,C}	B14	金属含有ゼオライトの合成と脱水素反応への応用 (北九大) ○今井裕之・梅宮陽子・加藤政也・寺坂一沙	C14	MFI型コアシェル構造ゼオライト (ZSM-5/Silicalite-I)の水熱安定性の評価 (阪大院基礎工) ^A ○井上玲奈・三宅浩史・廣田雄一朗・内田幸明・西山憲和
A15総	計算機支援によるヘテロ原子位置の制御されたゼオライトの設計と合理的合成 (東工大)○村岡恒輝・Watcharop Chaikititilip・大久保達也	B15総	ゼオライトに共担持したPt, Feのアルカン単純脱水素に対する触媒特性 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B) ○牛木涼友 ^A ・星野浩義 ^A ・松方正彦 ^{A,B}	C15総	ゼオライトのコアシェル構造化による吸着特性の変化 (岐阜大工 ^A ・岐阜大共用セ ^B ・Vrije Univ. Brussel ^C) ○宿本孝 ^A ・近江靖則 ^B ・上宮成之 ^A ・Stijn Van der Perre ^C ・Gino V. Baron ^C ・Joeri F. M. Denayer ^C
休憩 (20分)					
(16:20～)					
特別講演	耐久性ゼオライトの合成—脱アルミニウムとの戦い— (広島大院工) 佐野庸治				
(18:10～)	懇親会				

第二日目 11月30日(金)

午前部		
A会場	B会場	C会場
(9:30～)	(9:30～)	(9:30～)
<p>A16 高異方性構造ユニットによるゼオライトナノシートの実用的合成 (広島大^A・産総研^B)○津野地直^A・池田卓史^B・日吉範人^B・可愛川和希^A・山崎義貴^A・今菜一郎^A・定金正洋^A・佐野庸治^A</p>	<p>B16 TiCl₄処理によるZSM-5ゼオライトの固体酸触媒特性の制御 (横国大理工) ○稲垣怜史・山田愛実・田中達基・窪田好浩</p>	<p>C16 種々の層状ケイ酸塩のナノスクロール化 (早大先進理工^A・東北大多元研^B・横国大理工^C・早大材研^D)○廣橋武^A・杉原めぐみ^A・小池正和^A・朝倉裕介^B・黒田義之^C・和田宏明^A・下嶋敦^A・黒田一幸^{A,D}</p>
<p>A17 FERゼオライトナノシートの合成条件検討と触媒特性評価 (広島大)○可愛川和希・山崎義貴・津野地直・定金正洋・佐野庸治</p>	<p>B17 Ti-betaを触媒とするフェノール酸化反応における共溶媒の効果 (横国大理工)○武山芽生・稲垣怜史・窪田好浩</p>	<p>C17 半導体ナノシートのヘテロ積層構造設計によるベクトル型の光誘起電子輸送系の構築 (東大工^A・東京電大工^B・東工大物質理工^C) ○岸本史直^A・望月大^B・椿俊太郎^C・和田雄二^C</p>
<p>A18 薄層化した層状ケイ酸塩RUB-15の液相中での層間縮合によるsodaliteへの転換 (早大先進理工^A・東北大多元研^B・早大材研^C) ○小池正和^A・朝倉裕介^B・和田宏明^A・下嶋敦^A・黒田一幸^{A,C}</p>	<p>B18 Impact of pore structure of zeolite catalysts on the MTO reaction (東工大^A・横国大^B・JST-PRESTO^C) ○朴成植^A・佐藤泰爾^A・窪田好浩^B・横井俊之^{A,C}</p>	<p>C18 アンモニウムイオン交換および酸処理したゼオライトYNU-5の構造解析 (産総研^A・横国大理工^B)○池田卓史^A・吉田友香^B・中澤直人^B・稲垣怜史^B・窪田好浩^B</p>
休憩(10分)		
(10:40～)	(10:40～)	
<p>A19 Ultrafast synthesis of *BFA zeolite without the aid of Aging pretreatment (東大院工^A・東北大多元研^B・東北大院工^C) 朱僕^A・○劉振東^A・助永壮平^B・安東真理子^C・柴田浩幸^B・大久保達也^A・脇原徹^A</p>	<p>B19 新規骨格ゼオライトYNU-5の合成および固体酸触媒反応への適用 (横国大理工)○吉田友香・中澤直人・稲垣怜史・窪田好浩</p>	
<p>A20 Synthesis and investigation on acidic properties of the novel small pore zeolite ITQ-52 (Tokyo Institute of Technology^A・Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia^B) ○Raquel Simancas^A・Yusuke Kunitake^A・Sungsik Park^A・Fernando Rey^B・Junko Nomura Kondo^A・Toshiyuki Yokoi^A</p>	<p>B20 キュリー・ポイント・バイロライザーを用いたZn-ZSM-5-アルミナ複合酸化物触媒によるn-ヘキサデカンの環化脱水素化分解—Pt添加の影響— (三重大) ○石原 篤・尾子有美・橋本忠範・那須弘行</p>	
<p>A21 テトラエチルホスホニウム存在下でのFAU-GMEゼオライト水熱転換 (広島大) ○三谷絵美・津野地直・定金正洋・佐野庸治</p>	<p>B21 銅系触媒とゼオライトの複合触媒による二酸化炭素からのDME合成でのゼオライト構造の影響 (成蹊大^A・東大^B・中嶋英理^A・大島一真^A・宗宮稜^A・多田昌平^B・菊地隆司^B・○里川重夫^A</p>	
<p>A22 [Dab-4]²⁺カチオン存在下におけるFAU-EMTゼオライト水熱転換 (広島大)○大西美芽・松田啓吾・土谷和愛・津野地直・定金正洋・佐野庸治</p>	<p>B22 グリセロール脱水酸化反応に対するMFIゼオライト/W-V-O複合酸化物の調製条件の影響 (鳥取大院工^A・鳥取大工^B)○榎谷孝太郎^A・鳥居祐哉^B・菅沼学史^A・辻悦司^A・片田直伸^A</p>	

午後の部			
A会場		B会場	C会場
(13:00～)	(13:00～)		
A23	ゼオライトの新規合成系におけるFAU原料から各種ゼオライトへの水熱転換過程の検討 (横国大院工) ○中澤直人・吉田友香・稲垣怜史・窪田好浩	B23	CON型メタロシリケート触媒の合成とMTO反応への応用 (東工大 ^A ・JST-PRESTO ^B)○佐藤葉爾 ^A ・朴成植 ^A ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^{A,B}
A24	ゼオライト合成の多様化を目的とした多段階の合成ゲル調製法の開発とCHAゼオライト合成への適用 (広島大 ^A ・東ソー ^B)○津野地直 ^A ・城一洋子 ^A ・下野大悟 ^A ・高光泰之 ^B ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	B24	フッ素を添加してポスト合成したHF-Betaの触媒特性 (北大院地球科学 ^A ・北大院地球環境 ^B) ○中村太一 ^A ・大友亮一 ^B ・神谷裕一 ^B
A25	様々なシリカアルミナ源からのAEIゼオライトの合成過程の調査とその物性評価 (広島大 ^A ・東ソー ^B)○下野大悟 ^A ・城一洋子 ^A ・高光泰之 ^B ・津野地直 ^A ・定金正洋 ^A ・佐野庸治 ^A	B25	メタロケイ酸塩ゼオライトベータの合成におけるフッ素添加効果 (北大院地球科学 ^A ・北大院地球環境 ^B) ○大友亮一 ^A ・中村太一 ^B ・柴谷巧 ^B ・神谷裕一 ^A
A26	L型ゼオライトを原料にした8員環ゼオライトの合成 (東工大 ^A ・JST-PRESTO ^B)○野崎拓弥 ^A ・西島羽俊貴 ^A ・朴成植 ^A ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^{A,B}	B26	MSE型ナノシリケートの調製過程における液相Ti修飾処理条件の検討 (横国大院工) ○石塚遼・池原悠哉・稲垣怜史・窪田好浩
休憩(10分)			
(14:30～)	(14:30～)		
A27	混合テンプレート法によるAFX/CHA連晶体の合成と高機能化 (広島大) ○土谷和愛・津野地直・定金正洋・佐野庸治	B27	MSE型アルミノシリケートの酸処理による脱Alと骨格構造の安定化 (横国大院工)○難波晃史・韓喬・榎枝崇・稲垣怜史・窪田好浩
A28	Crystallization of a novel germanosilicate ECNU-16 provides insights into the space-filling effect on zeolite crystal symmetry (East China Normal Univ. ^A ・Peking Univ. ^B ・Univ. Tokyo ^C) ○Le Xu ^{A,B,C} ・Lin Zhang ^A ・Jian Li ^B ・Koki Muraoka ^C ・Watcharap Chaikitsilp ^C ・Junliang Sun ^B ・Toru Wakihara ^C ・Tatsuya Okubo ^C ・Peng Wu ^A	B28	Cuイオン交換CHA型ゼオライトの水熱安定性、NH ₃ -SCR活性に及ぼす因子の検討 (東工大 ^A ・広島大 ^B ・分子研 ^C ・横国大 ^D ・北大 ^E ・東大 ^F) ○西島羽俊貴 ^A ・津野地直 ^B ・江原正博 ^C ・窪田好浩 ^D ・清水研一 ^E ・佐野庸治 ^B ・小倉賢 ^F ・横井俊之 ^A
A29	アモルファス原料とSi/Al比の異なる出発FAUゼオライトを様々な組み合わせたCHAゼオライト合成 (広島大)○谷川卓矢・山崎義貴・津野地直・定金正洋・佐野庸治	B29	Cu-ZSM-5を用いたNH ₃ -SCR反応の反応工学に基づく解析 (北大)○神田拓海・中坂佑太・清水研一・今健一・柴田元・増田隆夫

お知らせ

第4回参照ゼオライト討論会開催案内 およびプロジェクト参加者募集

参照ゼオライト研究会幹事

東大生研 小倉 賢

日 時：平成30年11月28日(水) 14時～16時30分(予定)

場 所：サン・リフレ函館 視聴覚室 <https://s-refre-hakodate.com/>

概 要：SSZ-13ゼオライトを参照ゼオライトとして評価対象に指定し(第1回参照ゼオライト討論会@工学院大学)、合成、触媒反応、構造解析のチームに分かれて、得られたSSZ-13を評価検討してきた(第2回@岐阜大学)。合成チームによるSSZ-13は、合成条件の違いによりその物理化学的特性が強く影響を受けることが明らかとなり、結晶化条件を指定した合成プロジェクトを行った(第3回@東大生研)。

今回は、第3回にて参照レシビ化可能と判断した合成条件にて大量合成を委託合成し、様々なキャラクタリゼーションを通じて、参照ゼオライト第1号SSZ-13の指定を行うことを目標とする。

討論会プログラム(案)：

- (1) 大量合成品の報告、触媒調製および分析チームからの報告
シナネン・ゼオミック、マイクロトラックベル、
鳥取大学 片田先生、東京大学 小倉、他
- (2) 総合討論
- (3) 今後の計画議論(参照ゼオライト化およびその配布方法について)

参加費(当日受付のみ)：一般5,000円、シニア・学生2,000円、非会員10,000円

* 第34回ゼオライト研究発表会(11/29-30@函館アリーナ)参加者は無料とさせていただきます。

懇親会：会場近くで開催の予定。会費制。

参加申し込み(懇親会含む)、本件に関する問い合わせ先：小倉 賢 (oguram@iis.u-tokyo.ac.jp)

お知らせ

4th Euro Asia Zeolite Congress (4th EAZC)

Jan. 27–Jan. 30, 2019

Taormina (Messina), Italy

Venue: Hotel Villa Diodoro

<http://eazc4.unical.it/>

Organized Committee

Prof. Siglinda Perathoner (Co-Chair)

- University of Messina, Italy

Prof. Girolamo Giordano (Co-Chair)

- University of Calabria, Italy

Prof. Suk Bong Hong (Vice-Chair)

- POSTECH, Korea

Prof. Massimo Migliori (Treasurer)

- University of Calabria, Italy

Email: 4eazcongress@gmail.com

Important Dates

Deadline for abstract submission: **October 1, 2018**Notification of abstract acceptance: **October 29, 2018**Deadline for early bird registration: **November 15, 2018**CONFERENCE: **January 27–30, 2019**

Invitation and Scope

On behalf of the Italian Zeolite Association we would like to invite you to attend the **4th Euro Asia Zeolite Congress (4th EAZC)** that will be held from 27th to 30th January 2019 in Taormina (ME), Italy.

The **4th EAZC** is the next event of a successful series: 1st EAZC-Macau (2013), 2nd EAZC-Nice (2015) and 3rd EAZC-Bali (2017).

This series of congress in the field of **zeolites** and other **ordered porous materials** will be organized alternatively in Asia and Europe on a biannual basis.

To be efficient and avoid interference with the existing congress, the EAZC will be limited to 250 participants. Thus far, prominent scientists have confirmed their attendances and there will be more speakers to be announced.

Submission of Abstract

Deadline for abstract submission is October 1st, 2018

The presenting author for each contribution has to prepare **TWO different files**:

- 1) **Full abstract** written in **ENGLISH** should not exceed **TWO PAGES** in **.doc** format using the **full abstract template**.
- 2) **Short abstract** written in **ENGLISH** should not exceed **10 lines (max 1000 characters)** in **.doc** format using the **short abstract template**.

The **two files** should be submitted **filling the following fields (maximum size of uploaded file is 10 MB)**.

Preliminary Scientific Program

The scientific program of the 4th EAZC Conference consists in **4 Plenary lectures, 4 Keynote lectures, Oral and Short Oral Communications and Posters**.

Duration allowed for the presentations:

Plenary lecture: 60 min (50' + 10' discussion)

Keynote lecture: 40 min (30' + 10' discussion)

Oral presentation: 20 min (15' + 5' discussion)

Short Oral presentation: 10 min (no discussion)

Oral, Short Oral and Poster presentations

The Conference room will be equipped with a range of AV facilities. All the speakers are invited to prepare their presentation in Microsoft PowerPoint (ppt) format. The presentations should preferably be uploaded on the computers of the conference room, in the morning of the same day the presentation is scheduled, at the latest during the coffee or lunch break before the session.

Posters will be also displayed in a large area situated immediately adjacent to the conference room. The dimensions of the poster should not exceed 90 cm wide × 120 cm high. Fixing material will be provided.

Poster session set-up time: start at h 15:00 on January 28th until the last day of the conference. Posters should be removed by the presenting author.

Plenary Speakers

Prof. Avelino Corma (Instituto de Tecnologia Quimica, ITQ Valencia, Spain)

Prof. Zhong Min Liu (Chinese Academy of Sciences Dalian, China)

Prof. Tatsuya Okubo (The University of Tokyo, Japan)

4th speaker will be announced soon

Keynote Speakers

Prof. Gabriele Centi (University of Messina, Italy)

Prof. K. B. Yoon (Sogang University Seoul, South Korea)

Prof. Valentin Valtchev (Normandie University, France)

4th speaker will be announced soon

Venue

The Conference Venue is Hotel Villa Diodoro in **Taormina town** centre. This hotel is a place for those that enjoy the best in life and would taste a luxury but real atmosphere of Sicily. Open all-year round and located just a few steps from the idyllic town of Taormina, the hotel boasts a pool area which looks out over Mount Etna and the bay of Naxos.

19th International Zeolite Conference (IZC' 2019)

July. 7–July. 12, 2019

Perth, Australia

Venue: Crown Perth

<http://izc19.com/>

LOCAL ORGANISING COMMITTEE

Prof. Moses Tade (Chair), Curtin University

Prof. Michael Stockenhuber (Co-Chair, International Advisory/Scientific Board), University of Newcastle

Prof. Shaobin Wang (Co-Chair, International Advisory/Scientific Board), Curtin University

Prof. Thomas Maschmeyer (Deputy-Chair, International Advisory/Scientific Board), The University of Sydney

Email: info@encanta.com.au

Important Dates

Call for abstracts: **Now Open**

Call for abstracts close: **December 2018**

Registration opens: **January 2019**

Early bird registration closes: **March 2019**

Call for Abstracts

The 19th International Zeolite Conference (IZC'19) invites the submission of abstracts on original work for consideration for an Oral Presentation or Poster Presentation in the Conference program. The contribution of presenters like yourself is crucial to the success of the Conference and we greatly value your input.

Conference Themes

- Crystalline Porous Hierarchically structured materials (zeolites, composites, bio-inspired, layered)
- Porous polymers (MOF) and (COFS)
- Theory (modelling and stimulation of frameworks, their surfaces, pores and aggregate properties)
- Refining (heavy oil, shale oils, tar sands, biomass)
- Energy conversion and storage (photocatalysis, batteries, thermochemical)
- Adsorption, Separation and Diffusion (fundamentals, membranes, process intensification)
- In-situ/operando spectroscopy of working porous solids
- New concepts in shape-selectivity (chemicals, fine chemicals and pharmaceuticals)
- New Synthetic and Natural Zeolites
- Synthesis
- Characterisation
- Computational and Theoretical Investigations
- Applications (Adsorption and Catalysis, Biomaterials and Engineering Applications, and Novel Applications)

Key Submission Dates

Abstract Submission Closes: **Friday 7 December 2018**

Author Notifications: **February 2019**

Submission

Abstracts must be submitted by the presenting author via the abstract submission portal. You will be asked to enter: Name, address and contact details of presenting author, preferred presentation type* and name/s of all author/s, affiliation/s of all author/s, abstract title and short biography of the presenting author (100 words).

* *During the submission process you will indicate your*

preferred presentation format, however your preference is not guaranteed.

Abstract Format and Layout Guidelines

Abstract must be written in English and use Arial font, 11 pt. Maximum length of the abstract is **2 pages** and should be divided into four sections: Introduction, Experimental, Results and Discussion, Conclusions.

Registration

The presenting author must register to attend and present the paper at the Conference. Presenters will be required to fund their travel, accommodation, registration and any other additional costs.

Review and Selection

The lodgement of an abstract does not indicate automatic inclusion into the Conference Program and the registration process must also be completed.

Review Process

All abstracts will undergo a peer review process by the IZC'19 International Scientific Board. The IZC'19 International Scientific Board will allocate abstracts taking into account the quality of each abstract and the balance of the program.

Author Acceptance

Following the review of all abstracts, authors will be notified via email of their abstract acceptance in February 2019. This notification will include advice regarding the format (i.e. oral or poster) selected for your presentation.

Presentation

Oral Presentation: Unless advised otherwise, all oral presentations are 15 minutes, plus 5 minutes for question time.

Poster Presentation: Posters will be displayed throughout the Conference. Each poster will be allocated a poster board number and authors must create an A0 size (maximum of 841 mm (width) × 1189 mm (height)), portrait static poster. Authors will also be asked to attend to their poster during a designated poster session.

Plenary Speakers

Dr. Jeffery C Bricker (Senior Director of Research and Development, UOP-Honeywell)

Prof. Johan A Martens (Centre for Surface Chemistry and Catalysis, University of Leuven)

Prof. Xiulian Pan (Professor of the State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences)

Prof. Dr. Ferdi Schüth (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung)

Prof. Wataru Ueda (Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University)

Venue

We are excited to announce Crown Perth as the host for the IZC'19. The complex boasts the 6-star Crown Towers, Crown Metropool and Crown Promenade all within a short walking distance to the conference facilities. The venue has an array of restaurants, bars and a variety of entertainment options all providing you with ample networking opportunities.

行 事 予 定

会期	イベント名	主催	場所
2018年10月25, 26日	第54回X線分析討論会	日本分析化学会X線分析研究懇談会	東京・新宿区
11月8, 9日	第32回日本吸着学会研究発表会	日本吸着学会	大阪・豊中市
11月8, 9日	第37回無機高分子研究討論会	高分子学会無機高分子研究会	東京・新宿区
11月13, 14日	膜シンポジウム2018	日本膜学会	兵庫・神戸市
11月14日	第25回規則性多孔体セミナー	触媒学会規則性多孔体研究会	鳥取・鳥取市
11月27日	第28回キャラクタリゼーション講習会	触媒学会西日本支部	徳島・徳島市
11月28日	第4回参照ゼオライト討論会	日本ゼオライト学会	北海道・函館
11月29, 30日	第34回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	北海道・函館
11月30日	第31回イオン交換セミナー	日本イオン交換学会	東京・新宿区
12月17日	第2回ゼオライトセミナー	日本ゼオライト学会	大阪・豊中市
2019年1月27～30日	4th Euro Asia Zeolite Congress (4th EAZC)		イタリア・ タオルミナ
7月7～12日	19th International Zeolite Conference		オーストラリア・ パース

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成30年10月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1. 旭化成(株) | 19 大陽日酸(株) |
| 2. (株)アントンパール・ジャパン | 20 千代田化工建設(株) |
| 3. 出光興産(株) | 21 帝人(株) |
| 4. イビデン(株) | 22 東ソー(株) |
| 5 宇部興産(株) | 23 (株)豊田中央研究所 |
| 6 エア・ウォーター(株) | 24 日揮(株) |
| 7 エヌ・イー ケムキャット(株) | 25 日揮触媒化成(株) |
| 8 花王(株)マテリアルサイエンス研究所 | 26 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 9 (株)キャタラー | 27 日本ガイシ(株) |
| 10 クラリアント触媒(株) | 28 日本ケッチェン(株) |
| 11 コスモ石油(株)中央研究所 | 29 日立造船(株) |
| 12 JXTGエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 富士化学(株) |
| 13 (株)シナネンゼオミック | 31 マイクロトラック・ベル(株) |
| 14 (株)島津製作所 | 32 水澤化学工業(株) |
| 15 昭和電工(株) | 33 三井化学(株) |
| 16 新東北化学工業(株) | 34 三菱ケミカル(株) |
| 17 住友化学(株) | 35 ユニオン昭和(株) |
| 18 太陽化学(株) | |

編集後記

去る8月にZMPC2018が横浜の地で開催され、成功裡に終わりました。ゼオライトを中心とする規則性多孔体に関わる研究分野の着実な進展を感じ取ることができ、非常に有意義な交流の場であったかと思います。この国際会議の運営・ご支援に携わられた皆様に感謝の意を表します。

話題は変わりますが、去る6月に本学会総会での承認を頂きまして、本会誌の編集業務を国際文献社に委託することとなりました。学会会員の皆様のご理解・ご支援に改めて感謝申し上げます。この業務委託により、原稿を執筆いただく方には余裕をもって円滑なやりとりを進めていただけるようになります。また、より充実した紙面となるように編集委員会一同の力を注ぐことができるようになりますので、読者の皆様にも今までにも増して質の高い情報をお届けできるものと考えております。とりわけ「基礎講座」の連載は編集委員一同で討議しながら、本分野の初学者の方に役立つ情報をお届けすることに努めております。この取り組みが学会会員増に少なからず貢献できればと考えております。本会誌を手にとっていただいた読者の方が周りの方に本学会の紹介のための話題の1つとなれば幸いです。

(S.I.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

西山憲和 (大阪大)

Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

幹事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

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

石原慎二郎 (住友化学)

Shinjiro Ishihara (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

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*)

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱ケミカル)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大 (東京電機大)

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 35, No. 4 平成30年10月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒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

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル

信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP-maxⅡ

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m²/g以上 (N₂)、0.0005m²/g以上 (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)


BEL

固体触媒のキャラクタリゼーションに!

触媒分析装置

BELCATⅡ

- TPD測定による酸／塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1,200℃ (オプション-120~1,200℃)
- 使用可能ガス: H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等


BEL

あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000Ⅱシリーズ

- 測定範囲: 0.02~2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能


Microtrac

未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® Nanotrak WaveⅡシリーズ

- 測定範囲: 0.8~6,500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能


Microtrac

評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積 / 細孔分布、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、高温高圧熱量測定 / 密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL:06-7166-2161 (代表)

大阪営業所

TEL:06-7166-2162

東京営業所

TEL:03-6756-7391

名古屋営業所

TEL:052-228-6020

www.microtrac-bel.com

E-mail ad.particle@microtrac-bel.com