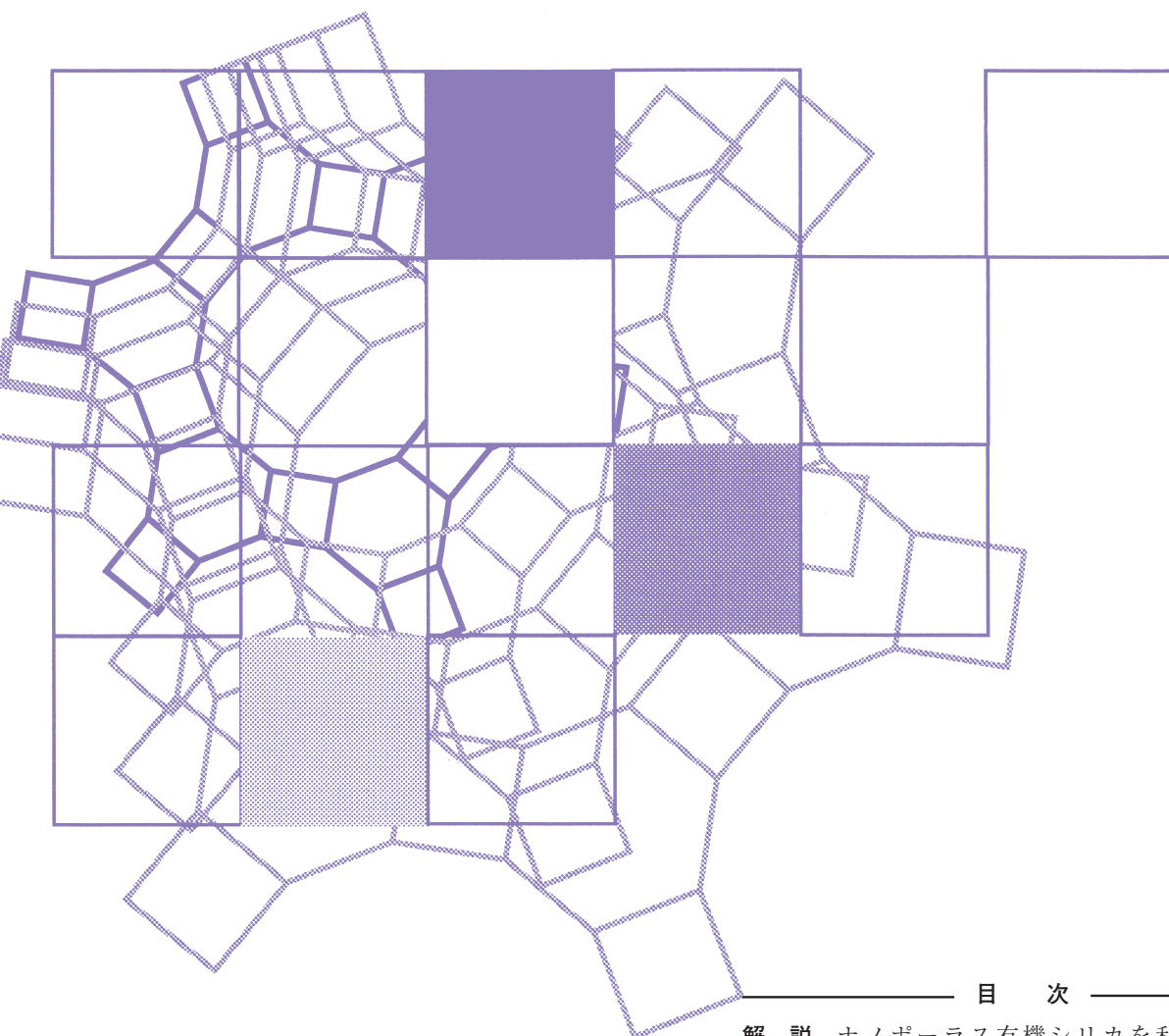


Vol.39
No.1
2022

ゼオライト



目次

- 解 説 ナノポーラス有機シリカを利用した
レーザー脱離／イオン化質量分析
.....溝下倫大・稲垣伸二 ...1
- 解 説 レーザー脱離イオン化質量分析法への
ゼオライトの利用
.....堀越俊樹・許 家瑋・北岡千裕・
浅野貴志・橋本健朗・藤野竜也 ...10
- 解 説 無機化合物表面における金属有機構造体
の配向制御と機能制御
.....岡田健司・高橋雅英 ...21

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 解 説 》

ナノポーラス有機シリカを利用した
レーザー脱離／イオン化質量分析

溝下倫大・稲垣伸二

架橋型有機シラン化合物の加水分解・重縮合によって生成する有機シリカは、骨格内に高密度に導入・固定される有機基の特性によって様々な機能を発現する。特に、ナノポーラス有機シリカには、骨格が示す物理的・化学的特性のみならず、ポーラス構造に取り込まれるゲスト分子との相互作用による新機能の開拓が期待される。我々は最近、ナノポーラス有機シリカの新しい応用として、レーザー脱離／イオン化質量分析 (LDI-MS) 用基板としての機能を見出し、その性能向上に取り組んできた。紫外線を吸収可能なナノポーラス有機シリカにイオン化剤を含むサンプルを担持させ、紫外線レーザーを照射するのみで、分析対象物は分子イオンとして脱離・気化する。このため、質量分析に一般的に用いられるマトリクス支援 LDI (MALDI) 法よりも簡便・高速で、マトリクス由来の問題を回避可能な分析手法の構築が期待される。本稿では、ナノインプリント法やエステル交換等の新しい手法の適用によるナノポーラス有機シリカ薄膜および微粒子の合成と、それらを用いた LDI-MS 測定結果を紹介し、LDI 支援材料としての有機シリカの特徴について述べる。

キーワード：有機シリカ，ナノ構造，ナノインプリント法，レーザー脱離／イオン化，質量分析

1. はじめに

炭素-ケイ素間の安定な共有結合を利用して構築される有機シリカハイブリッド材料は、骨格原料の多様化や、異種原料の複合化、合成方法の工夫等によって、様々な有機-無機複合構造を形成でき、発現する機能も多岐にわたっている^{1,2)}。有機基に対してトリアルコキシシリル基を2つ以上導入した架橋型有機シラン化合物 ($X[Si(OR)_3]_n$; X: 有機基, R: アルキル基, $n \geq 2$) は、加水分解・重縮合によって共有結合性有機シリカネットワークを形成し、その骨格内部に高密度に有機基Xを導入できるため、シリカ骨格由来の構造安定性と有機基由来の機能性を両立できる³⁻⁵⁾。さらに界面活性剤等のテンプレートの利用や重縮合条件の選択によってナノポーラス構造を有する薄膜や微粒子を合成でき、マルチスケールにおけるモルホロジーの制御も可能であ

る³⁻⁵⁾。ナノポーラス構造を有する有機シリカは、骨格が示す物理的・化学的特性に加えて、ポーラス構造の内部に取り込まれるゲスト分子・材料と相互作用し、エネルギーや電子を授受できるため、新しい機能の開拓に適した材料である。これまでの研究で、ナノポーラス有機シリカの骨格内に種々の光・電子活性な有機基を高密度に導入することで、触媒^{6,7)}や光捕集アンテナ^{8,9)}、発光材料^{10,11)}、光電変換素子^{12,13)}等への応用の可能性が示されている。

我々は最近、ナノポーラス有機シリカがレーザー脱離／イオン化質量分析 (Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry, LDI-MS) における LDI 支援基板として機能することを見出した¹⁴⁾。従来の研究において、有機シリカが固体状態において示す優れた光学特性や、ナノポーラス有機シリカで見られる明瞭なホスト-ゲスト相互作用について知見を得ていたことが、LDI-MS 用基板としての機能発現を検討する大きなきっかけとなった。LDI-MS としてはマトリクス支援 LDI (Matrix-Assisted LDI, MALDI) を用いる方法が広く普及している (図 1(a))^{15,16)}。レーザー光照射によって気化・イオン化しやすい有機低分子化合物をマトリクスとして分析対象物と予め混

受理日：2021年7月27日

株式会社豊田中央研究所

〒480-1192 愛知県長久手市横道41番地の1

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

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

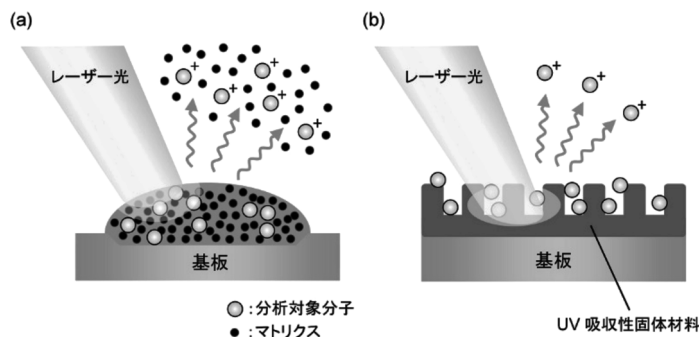


図1. マトリクス支援LDI (a) と固体材料の表面が支援するLDI (b) の模式図

合し、その混合物にレーザー光を照射することで対象物の脱離／イオン化を促進する手法である。レーザー光による試料のダメージが小さくソフトなイオン化が実現できるため、適用できる分子種・分子量の範囲が広く、材料分析や生体分子検出、さらには微生物同定にも用いられている¹⁵⁻¹⁷⁾。その一方で、マトリクス由来の成分によってスペクトルが複雑化する、マトリクス／分析対象物からなる共結晶のことで結果が大きく影響を受ける等の課題もある。そこで、有機低分子マトリクスを用いず、レーザー光を吸収可能な固体材料によってLDIを支援する試みが行われてきた(図1(b))^{18,19)}。レーザー光の吸収によって固体中に発生した熱エネルギーが表面に吸着した分析対象物に移動することで脱離／イオン化が生じると考えられている。レーザー光の吸収にはシリコンや金属、酸化物半導体、カーボン材料等の無機材料が主に用いられており、表面を有効活用するため、ナノ凹凸基板やナノ粒子、ナノファイバー等で性能が調べられている^{18,19)}。この用途では、レーザー光照射に対して化学的に安定で、揮発成分を生じない固体基板が求められるため、有機系材料はほとんど検討されてこなかった。ここで、架橋型有機シランから合成される有機シリカハイブリッド材料であれば、構造安定性が高く、高密度の有機基の導入によって光学特性を制御でき、また、ナノ構造の付与にも適している。さらに、無機材料に比べて熱伝導率が低いと予想され、熱エネルギーの散逸抑制も期待できることから、LDI用の新しい固体基板として有望と考えた。

本稿では、ナノポーラス有機シリカによるLDI支援特性の発現について、蒸発誘起自己組織化(Evaporation-Induced Self-Assembly, EISA)法によって作製

されるナノポーラス有機シリカ薄膜を用いた初期の検討から、性能向上に向けた材料設計・ナノ構造制御に至る取り組みを解説し、現状把握できている特徴や課題、今後の展望について述べる。

2. ナノポーラス有機シリカ薄膜によるLDI-MS

2.1 EISA法によって作製したナノポーラス薄膜によるLDI-MS

LDI-MSに用いられる波長337 nmの紫外線を吸収可能な有機シリカ薄膜を作製するため、トリフェニルアミン(TPA)を架橋有機基とする前駆体を用いた¹⁴⁾。ナノポーラス有機シリカ薄膜の作製には一般的な手法であるEISA法を適用した(図2(a))。TPA誘導体(TPA-Si)とナノ細孔形成のテンプレートとなる両親媒性ブロックコポリマーを含む塩酸性ゾル溶液を調製し、スピコート法によってナノ複合構造を有する薄膜を作製した。ブロックコポリマーテンプレートを溶媒抽出によって除去した後、表面の開口率を向上させるため、反応性イオンエッチング(RIE)処理により表面を10 nm程度削ることで、直径20–30 nmの球状細孔が表面に露出した厚さ100–110 nmのナノポーラス有機シリカ薄膜が得られた(図2(a))。

TPA-シリカ骨格からなるナノポーラス薄膜に対し、イオン化剤としてトリフルオロ酢酸を含む生体関連分子のサンプル溶液を滴下した後、LDI-MS測定を行った。その結果、 β -シクロデキストリンや種々のペプチド分子が検出され、ナノポーラス有機シリカ薄膜がLDI支援性能を示すことが初めて見出された¹⁴⁾。図2(b)および(c)に、 β -シクロデキストリン(5 pmol, 分子量: 1135.0)およびアンジオテンシンI(1 pmol, 分子量: 1296.5)を検出した際のLDI

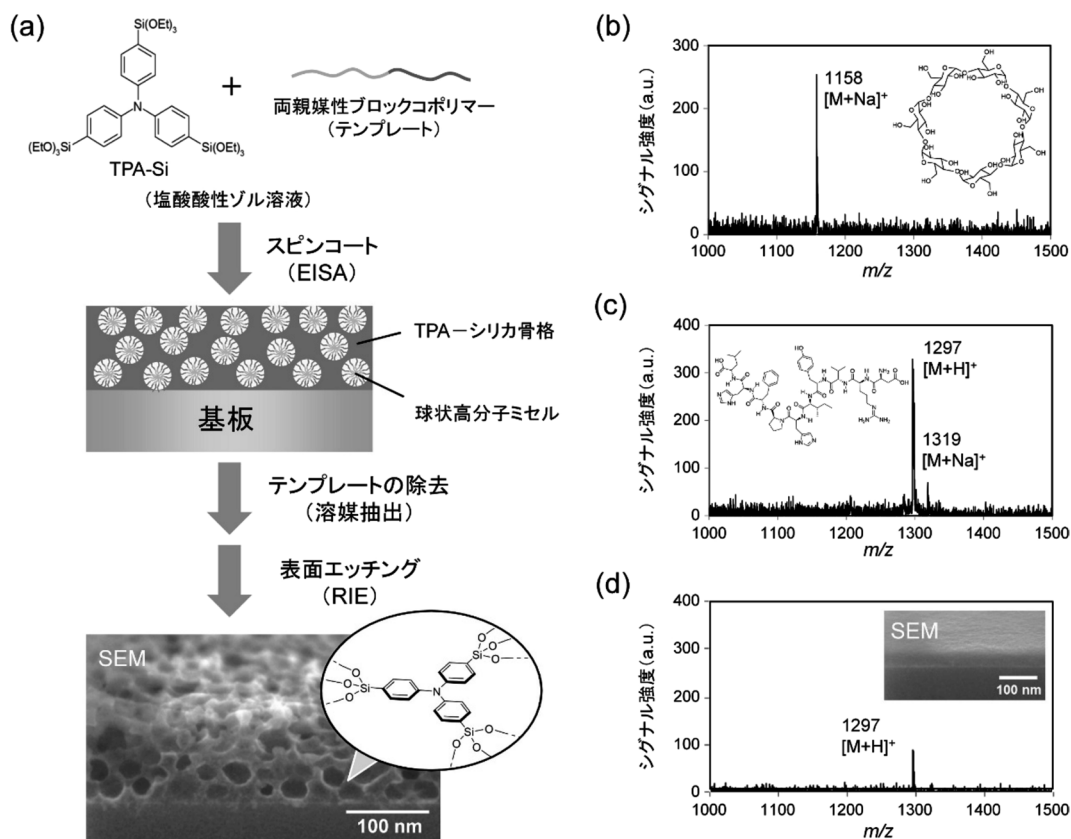


図2. (a) TPA-Siと両親媒性ブロックコポリマーテンプレートを用いたナノポーラス有機シリカ薄膜の作製手順とナノポーラス薄膜のSEM像. (b) ナノポーラスTPA-シリカ薄膜を用いて測定した β -シクロデキストリン (5 pmol) のLDIマスペクトル. (c) ナノポーラスTPA-シリカ薄膜を用いて測定したアンジオテンシンI (1 pmol) のLDIマスペクトル. (d) TPA-シリカ平滑膜を用いて(c)と同条件で測定したアンジオテンシンIのLDIマスペクトル

マスペクトルを示す。 β -シクロデキストリンはナトリウム付加体として検出された。アンジオテンシンIではプロトン付加体のピークが主で、ナトリウム付加体のピークも見られた。いずれの場合もフラグメントに由来するシグナルは観察されず、有機シリカ表面でソフトなイオン化が実現されていると考えられる。図2(d)には、基板としてナノ構造を持たない平滑なTPA-シリカ膜を用い、図2(c)と同条件でアンジオテンシンIを測定した際のスペクトルを示している。この結果から、ナノ構造の導入がシグナルの増強に大きく寄与していることがわかる。基板にサンプル溶液を滴下するのみですぐに測定に取り掛かれるという簡便さは、分析技術として有用である。その一方で、このナノポーラス薄膜を用いた検討では、分子量2000以上のペプチドは検出さ

れなかった。また、1 pmolのアンジオテンシンI検出時のシグナルのS/N比は20-40程度であり、検出限界は0.6 pmolであった。性能としては、無機微粒子を用いた初期のLDIに関する報告例と同程度であるが、近年では無機系固体材料を用いたLDI-MSの検出限界は1桁以上改善されてきている^{18, 19)}。EISA法で作製した本薄膜では、ナノポーラス構造がランダムに形成されるためシグナルがブロード化する傾向にあり、加えて、薄膜中に微量に残留するテンプレート分子のマスペクトルへの影響、特にノイズの増加が懸念される。したがって、性能向上に向けた材料設計およびナノポーラス薄膜作製のための新たな手法が必要となった。

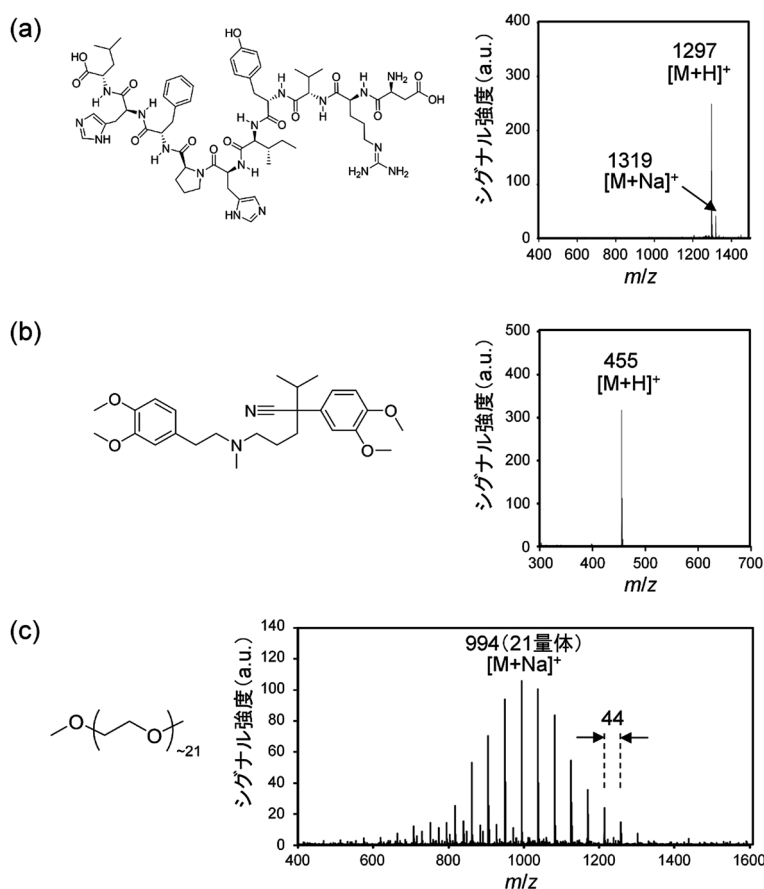


図4. NI-シリカナノインプリント薄膜を用いて測定したLDIマスペクトル：(a) アンジオテンシンI (1 pmol)，
(b) ベラパミル (1 pmol)，(c) PEG1000 (5 pmol)

規則的なナノポーラス構造を有するNI-シリカナノインプリント薄膜は優れたLDI支援性能を示した²⁰⁾。親水性分子の強い吸着を抑えるため、表面の水酸基をトリメチルシリル基で保護した後、種々の化合物の水溶液サンプルを表面に塗布してLDI-MS測定を行った。図4にアンジオテンシンI (1 pmol)、薬剤の一種であるベラパミル (1 pmol, 分子量：454.6) およびポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEG1000, 5 pmol, 平均分子量：1000) の測定結果を示す。いずれにおいても強くシャープなシグナルが観察された。アンジオテンシンI (1 pmol) 測定時のS/N比は310であり (図2(c) からの大幅な改善が見られた。検出限界もほぼ1桁低い75 fmolとなった。ベラパミルのイオン化効率は特に高く、S/N比は595に達した (図4b)。PEG1000においては、21量体のピークを中心として、オキシ

エチレンユニットに相当する周期44のシグナル群が観察され、分子量分布を反映したスペクトルが得られた (図4c)。ナノインプリント法の適用によって分子性テンプレートを使用せずにナノ構造の規則性を高めたことで、シグナル強度とS/N比を大幅に改善できたと考えられる。また、TPA-シリカ薄膜と同様、フラグメンテーションが起きにくいという特徴も見られ、有機シリカ基板がソフトなイオン化に適している可能性が示された。高分子量サンプルの検出についても検討した結果、分子量5807のインシュリンの検出に成功し、適用可能な分子量範囲も拡張できた。

NI-シリカ骨格については光学特性および熱特性の測定を行っている²⁰⁾。NI-シリカ薄膜の波長355 nmにおける吸収係数は 78000 cm^{-1} であり、300 nm程度の厚みがあれば照射光の90%以上を吸収できる

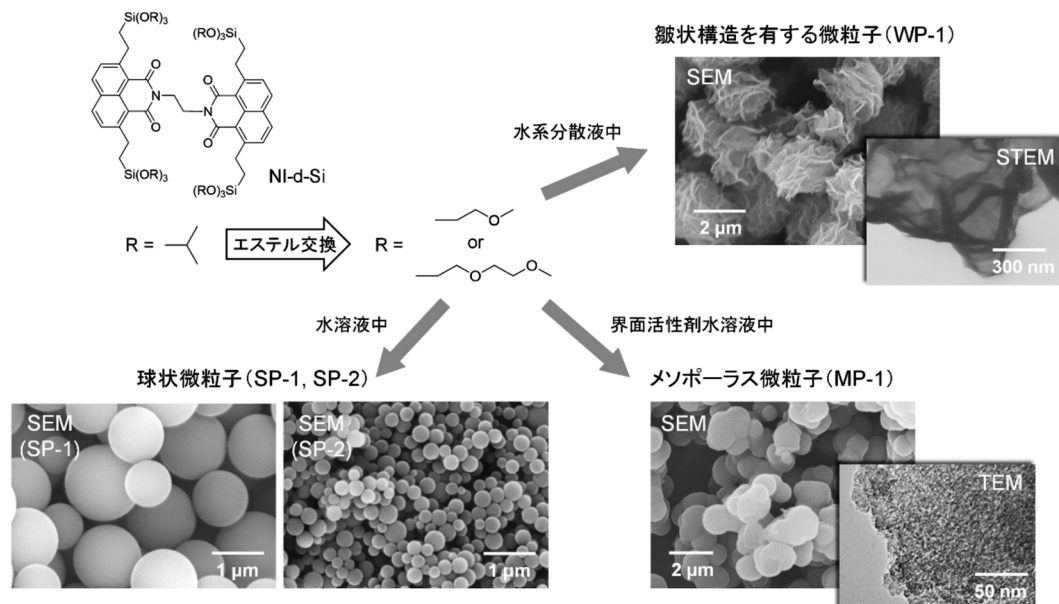


図5. NI-d-Siのエステル交換を利用した微粒子合成スキームと得られたナノ構造Ni-シリカ微粒子(WP-1, SP-1, SP-2, MP-1)の電子顕微鏡写真

ことがわかった。また、熱伝導率は $0.54 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 程度であり、酸化物半導体よりも1桁、金属よりも2桁以上小さい値であった。これらの結果から、本有機シリカは効率的にレーザー光を吸収し、発生した熱エネルギーを散逸させることなく分析対象物に移動させることで、良好なLDI支援性能を発現していると考えられる。

3. 有機シリカ微粒子における検討

LDI支援材料としての微粒子には、サンプルと混合し塗布するのみで、粒子形状・サイズや表面官能基・ナノ構造を活用したLDI-MSを測定できる利点があり、金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、ナノカーボン等、多種多様な材料の性能が調べられている^{18, 19, 25)}。LDI支援性能の向上は、粒子の組成や製法の工夫、あるいは球状粒子の粒径制御によって試みられてきた。一方、組成は同じで形状やナノ構造が大きく異なる微粒子の合成は、白金や金等の一部の例に限られており^{26, 27)}、微粒子のモルロジーがLDI挙動に与える影響はあまり明確になっていない。有機シリカを微粒子化してLDI-MSに用いる場合、異なるナノ構造を有する微粒子を同一の有機シリカ骨格から合成できれば、LDI支援性能の比較に

よってナノ構造の影響を明らかにできる可能性がある。しかし、紫外線を効率的に吸収可能なかさ高い π 共役系を含む有機シラン原料は、微粒子合成に用いられる水系媒体に均一に溶解・分散しないため、異なるナノ構造を有する微粒子を作り分けることはこれまで困難であった。

そこで、疎水的な有機基を取り囲むように4つのトリアルコキシシリル基を導入可能なNIダイマー構造を有する前駆体を新たに設計・合成し、エステル交換によって水への分散性・溶解性を調整・向上することで、同一原料から多様な有機シリカ微粒子を合成する試みを行った。その結果、ダイマー型前駆体NI-d-Siを単一骨格原料として、皺状凹凸構造を有する微粒子(WP-1)、球状微粒子(SP-1, SP-2)、およびメソポーラス微粒子(MP-1)の合成に成功した(図5)²⁸⁾。WP-1は、2-メトキシエタノールでエステル交換した前駆体の水系分散液から得られ、表面に厚さ50–100 nm、高さ100–500 nmの襞構造のある薄膜状の有機シリカからなる粒子であった。分散液中に生じている前駆体を含む液滴表面で重縮合反応が進行することで中空の有機シリカが生成した後、それが収縮することで皺状凹凸構造が形成されると考えている。一方、2-[2-メトキシ(エトキシ)]エタ

ノールでエステル交換した前駆体は水に均一に溶解するため、適当な条件で反応させることで球状微粒子、界面活性剤共存下で重縮合させることでメソポーラス微粒子が生成した。

同じNI-シリカ骨格を有するこれらの微粒子を用いてアンジオテンシンIに対するLDI-MS測定を行った結果、WP-1が良好なLDI支援性能を示した²⁸⁾。図6に10 μ gのWP-1に対して5 pmolのアンジオテンシンIを担持させたサンプルで得られたマスペクトルを示す。ナノインプリント薄膜(図4a)に比べるとシグナル強度は弱かったものの、プロトン付加体に相当するシャープなピークが検出され、同位体パターン(図6, 挿入図)も明確であった。一方、他の微粒子では効率的なLDI支援性能が発現しなかった。表1に各微粒子の構造特性およびアンジオテンシンI検出時の相対シグナル強度を示す。球状微粒子(SP-1, SP-2)では表面積が小さいこと、また、光の吸収が表層の粒子に限られ、深い位置のサンプルが分析に利用されないことで十分な性能が発現しなかったと考えられる。MP-1は他の微粒子よ

りも圧倒的に大きな表面積を有しており、有機シリカ骨格からアンジオテンシンIへ熱エネルギーを伝達しやすいと考えられるにも関わらず、シグナル強度は最も小さかった。アンジオテンシンIの分子サイズ(約3 nm)に近い直径4.9 nmのメソポーラス構造による分子トラップ効果によって、分析対象物の脱離・気化が阻害されていると思われる。これらに対し、WP-1では、骨格が薄膜で形成された中空粒子であるため光の侵入が深いこと、そして、表面の襞からなるナノ凹凸が分子サイズに比べて十分に大きくオープンポア構造であるため、分子の脱離・気化が阻害されず良好なLDI支援性能の発現につながったと考えられる。

以上より、ナノポーラス構造を有する有機シリカによって効率的にLDIを促進するには、骨格の光・熱特性の制御のみならず、骨格からサンプルへのエネルギー伝達が起こりやすく、さらにはエネルギーを受け取った分子が速やかに脱離・気化できる形状・サイズのナノ構造を設計することが重要と言える。

4. おわりに

ナノポーラス有機シリカ材料を用いたLDI-MSに関する我々の取り組みを紹介した。有機シリカは、骨格の安定性、化学修飾に対する高い自由度、ナノ構造の多様性、低熱伝導性等、LDI支援基板の構築に適した特徴・特性を多く備えており、ポテンシャルの高い材料である。ただし現状では、分子量が10000を超える分子の検出が難しいことや、生体由来サンプルの分析のためには検出限界をさらに下げる必要がある等、課題も多い。LDI-MSへの応用においては、今回取り上げた、有機シリカの骨格組成およびナノ構造モルホロジーの効果に加え、基材表

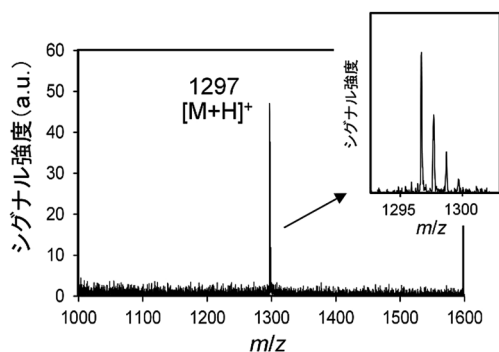


図6. WP-1 (10 μ g) にアンジオテンシンI (5 pmol) を担持して測定したLDIマスペクトル

表1. NI-シリカ微粒子の構造特性およびLDI-MS測定によりアンジオテンシンIを検出した際の相対シグナル強度

微粒子	粒子直径 [μ m]	BET比表面積 [m^2/g]	細孔直径 [nm]	アンジオテンシンIの 相対シグナル強度 ^b
WP-1	1.0–3.0 ^a	21	—	100
SP-1	0.8–1.5	5	—	9
SP-2	0.2–0.6	12	—	4
MP-1	1.0–2.0 ^a	919	4.9	3

^a一次粒子の直径

^b微粒子10 μ gに対してアンジオテンシンIを5 pmol担持して測定

面と吸着分子との相互作用が性能に顕著に影響すると考えられる。その点では、骨格表面の設計・化学修飾が容易であることも有機シリカの強みになる。現在、表面修飾の効果に関する詳細な検討を進めており²⁹⁾、有機シリカハイブリッド材料の特徴である化学構造やモルホロジーの多様性と表面特性制御とを組み合わせることで、大幅な性能向上によるターゲット分子の簡易・高速検出や臨床診断への応用等、分析ツールとしての発展が期待される。

引用文献

- 1) J. G. Croissant, X. Cattoën, J.-O. Durand, M. W. C. Man, N. M. Khashab, *Nanoscale*, **8**, 19945 (2016).
- 2) A. Mehdi, C. Reye, R. Corriu, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 563 (2011).
- 3) W. Wang, J. E. Lofgreen, G. A. Ozin, *Small*, **6**, 2634 (2010).
- 4) N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 789 (2011).
- 5) P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3913 (2013).
- 6) Q. Yang, J. Liu, L. Zhang, C. Li, *J. Mater. Chem.*, **19**, 1945 (2009).
- 7) U. Díaz, D. Brunel, A. Corma, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 4083 (2013).
- 8) S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4042 (2009).
- 9) L. Grösch, Y. J. Lee, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.*, **21**, 331 (2015).
- 10) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Mater.*, **21**, 4798 (2009).
- 11) N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **22**, 2548 (2010).
- 12) Y. Li, F. Auras, F. Löbermann, M. Döblinger, J. Schuster, L. Peter, D. Trauner, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18513 (2013).
- 13) M. Ikai, Y. Maegawa, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11857 (2014).
- 14) Y. Goto, N. Mizoshita, Y. Yamada, Y. Maegawa, J. Amano, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **268**, 125 (2018).
- 15) K. Dreisewerd, *Chem. Rev.*, **103**, 395 (2003).
- 16) K. Dreisewerd, *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 2261 (2014).
- 17) A. Wiesner, L. Schneider, J. Jung, S. Schubert, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **93**, 965 (2012).
- 18) K. P. Law, J. R. Larkin, *Anal. Bioanal. Chem.*, **399**, 2597 (2011).
- 19) C.-K. Chiang, W.-T. Chen, H.-T. Chang, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1269 (2011).
- 20) N. Mizoshita, Y. Yamada, M. Murase, Y. Goto, S. Inagaki, *Nanoscale*, **12**, 21146 (2020).
- 21) L. J. Guo, *Adv. Mater.*, **19**, 495 (2007).
- 22) J. J. Dumond, H. Y. Low, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **30**, 010801 (2012).
- 23) F. Back, M. Bockmeyer, E. Rudigier-Voigt, P. Löbmann, *Thin Solid Films*, **562**, 274 (2014).
- 24) H. W. Ro, V. Popova, L. Chen, A. M. Forster, Y. Ding, K. J. Alvine, D. J. Krug, R. M. Laine, C. L. Soles, *Adv. Mater.*, **23**, 414 (2011).
- 25) H.-W. Chu, B. Unnikrishnan, A. Anand, J.-Y. Mao, C.-C. Huang, *J. Food Drug Anal.*, **26**, 1215 (2018).
- 26) H. Kawasaki, T. Yonezawa, T. Watanabe, R. Arakawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 16278 (2007).
- 27) Y. Nakamura, Y. Tsuru, M. Fujii, Y. Taga, A. Kiya, N. Nakashima, Y. Niidome, *Nanoscale*, **3**, 3793 (2011).
- 28) N. Mizoshita, M. Murase, Y. Yamada, Y. Goto, *Mater. Chem. Front.*, **5**, 851 (2021).
- 29) M. Murase, Y. Yamada, Y. Goto, N. Mizoshita, *Langmuir*, **37**, 6397 (2021).

Nanoporous Organosilica Materials for Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry

Norihiro Mizoshita and Shinji Inagaki

Toyota Central R&D Laboratories, Inc.

Organosilica materials prepared by hydrolysis and polycondensation of bridged organosilane precursors exhibit various functions depending on the characteristics of organic groups that are covalently fixed at high density in the framework. In particular, nanoporous organosilicas are promising for developing new applications by utilizing not only the physical and chemical properties of the organosilica framework, but also the interaction with guest molecules incorporated into the porous structure. As a novel application of nanoporous organosilica materials, we have recently found their significant behavior as an analytical substrate for laser desorption/ionization mass spectrometry (LDI-MS). Generation of molecular ions can be achieved simply by UV laser irradiation of analytes supported on UV-absorbing nanoporous organosilica substrates; therefore, it is expected to establish an analysis method that is simpler than the matrix-assisted LDI (MALDI) method generally used for mass spectrometry, and that can avoid matrix-derived undesired events. This paper introduces the synthesis of nanoporous organosilica thin films and fine particles by applying unique approaches such as nanoimprinting and transesterification, and the results of LDI-MS measurements using the nanostructured substrates, and describes the characteristics of organosilicas as the LDI-assisting substrate.

Key words: organosilica, nanostructure, nanoimprinting, laser desorption/ionization, mass spectrometry

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

レーザー脱離イオン化質量分析法へのゼオライトの利用

堀越俊樹*・許 家瑋**・北岡千裕***・
浅野貴志***・橋本健朗****・藤野竜也***

質量分析における分子イオン化法の一つとしてマトリクス支援レーザー脱離イオン化法がある。マトリクスと呼ばれる弱有機酸分子や金属・半導体粒子と試料分子との混合結晶を作成し、主に紫外レーザーを照射することで試料分子を壊すことなくソフトにイオン化する手法である。飛行時間型質量分析装置と組み合わせることで分子量による分析が可能になる。この手法は生体高分子など難揮発性分子をイオン化させ気相中に脱離できる優れた能力を持つが、得られるイオンの強度、再現性、低分子量試料への応用などいくつかの課題があった。この解説ではゼオライトをレーザー脱離イオン化法に利用することで上記の問題点が解決できることを示した。光励起の条件やイオン化機構を明らかにし、開発した手法を利用して尿中に含まれる薬物と代謝物の定量分析を行った。さらに指紋中に含まれる薬物と代謝物の測定にも応用した。ゼオライトがレーザー脱離イオン化法に非常に有効に作用することを示した。

キーワード：ゼオライト、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法、質量分析法、薬物、定量分析

1. はじめに

質量分析法は最も基本的な分析手法の一つであり、分子を様々な手法でイオン化させ電子増倍管を用いて検出する。分子をイオン化させるために様々な手法があり、古くは電子を衝突させる電子イオン化法 (Electron Ionization; EI) や試薬ガスと呼ばれる気体に分子を衝突させてイオン化させる化学イオン化法 (Chemical Ionization; CI) などがある。液体クロマトグラフ質量分析法のイオン源として広く用いられるエレクトロスプレーイオン化法 (Electrospray Ionization; ESI) や大気圧化学イオン化法 (Atmospheric

Pressure Chemical Ionization; APCI)、最近では噴射した溶媒を分子に衝突させてイオン化させる脱離エレクトロスプレーイオン化法 (Desorption Electrospray Ionization; DESI) などもある。そのような中、2002年に島津製作所の田中耕一さんがノーベル化学賞を受賞されたマトリクス支援レーザー脱離イオン化法 (Matrix-assisted Laser Desorption Ionization; MALDI) がある¹⁾。これはマトリクスと呼ばれる有機分子または無機化合物と測定したい試料分子との混合結晶を作成し、主に紫外レーザーを照射することで試料分子をイオン化させる手法である。MALDI法は他のイオン化法では難しい生体高分子のイオン化、つまり難揮発性分子のイオン化が可能である点が優れていると言え、近年では生体分子との相性を利用し質量イメージングの研究が盛んに行われている。

MALDI法は利点ばかりかというところのようなことは無く、いくつかの欠点を持っている。例えば (1) マトリクスとして使用する分子がレーザー照射によって分解してしまい低分子量領域に沢山のピークが出てしまう。このため低分子量試料の検出が難しい。(2) イオン化の効率が他のイオン化法に比べて低い。(3) ピーク強度の再現性が乏しく、相対標

受理日：2021年10月20日

* 東洋大学大学院理工学研究科応用化学専攻

〒350-8585 埼玉県川越市鯨井2100

E-mail: fujino048@toyo.jp

** 東洋大学バイオナノエレクトロニクス研究センター

〒350-8585 埼玉県川越市鯨井2100

*** 警視庁科学捜査研究所

〒100-8929 東京都千代田区霞が関2丁目1番1号

**** 放送大学教養学部

〒261-8586 千葉県美浜区若葉2-11

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

準偏差で少なくとも30–50%程度の強度のばらつきがある。このため定量分析に向かない。(4)これは議論が分かれる所かもしれないが、マトリクス分子を介した試料分子のイオン化の仕組みが未だ完全に明らかになっていない、などである。世界中の研究者や技術者がこれらの問題点を解決するための研究を行ってきており、例えば(1)については、金属・半導体微粒子や分子修飾表面の利用、また他分子の混合 (Co-matrix) といった有効な方法が報告されている^{2–10)}。我々もこの問題点に関する解決法を報告しており、その一つがシクロデキストリン包接有機マトリクス分子を利用したイオン化であった。一般的なMALDI法で利用される有機マトリクス分子をシクロデキストリン細孔内に包接させただけの単純な化合物であるが、細孔内の有機分子を光励起した際、有機分子の開裂を引き起こす余剰な振動エネルギーをシクロデキストリンが熱浴として取り除いてしまう。つまりこのような化合物をMALDI法に利用すると結果として有機マトリクス分子の開裂を完全に防ぐことができスペクトルを極めて単純化することに成功した¹¹⁾。

しかしながら問題点(2)と(3)については改善が難しく、その結果MALDI法は定量分析に不向きであると現在でも広く認識されている。そのような状況下で我々はゼオライトの利用を提案し、問題点の包括的解決を目指す研究を行ってきた¹²⁾。ゼオライトは表面に存在するブレンステッド酸性水酸基から効率的なプロトン供与が期待できる。また吸着点でもあるブレンステッド酸性水酸基がゼオライト表面上にはほぼ均等に分布している。このため有機マトリクス分子をゼオライト表面に吸着させた複合体を用いてレーザー脱離イオン化質量分析法を行うと、イオン強度増強と再現性向上を同時に実現できた。実際、イオン強度の上昇とともに相対標準偏差~3%台を実現しヒト血清中ステアリン酸の定量分析や尿中薬物の定量分析を行った。直近では警察との共同研究として、指紋中に分泌された薬物と代謝物の同時その場観測に成功しただけでなく、証拠としての指紋の保存が質量分析測定後でも可能であることを示した^{13–15)}。定量性が上昇することで、ガン細胞中薬物の質量イメージングにも応用した¹⁶⁾。一見すると質量分析法とほとんど関係が無さそうなゼオライトであるが、特にレーザー脱離イオン化法において非

常に素晴らしい働きをしてくれることがわかってきた。今回はゼオライトがレーザー脱離イオン化の過程においてイオン強度の増加や再現性の向上をもたらす仕組みを説明し、具体的な研究例を示していく。

2. ゼオライトを用いたレーザー脱離イオン化法

2.1 光励起の様子

レーザー脱離イオン化法では、試料分子とマトリクス分子の混合結晶を作成しレーザーを照射して試料分子をイオン化させる方法であるが、どのような光励起条件下で脱離イオン化が行われているのかを励起速度 (excitation rate) を求め考えてみる。まず励起用のパルスレーザーとしては一般に窒素レーザー (波長337 nm) が用いられるが、YAG (Yttrium Aluminum Garnet) レーザーの4倍波 (266 nm)、3倍波 (355 nm) も同時に用いられる。例えば、2.5, 5, 7, 10 μJ のエネルギーを持つ波長266 nmのレーザー光が測定の際におよそ200 μm の直径を持つ円に集光されたと仮定する。測定に用いたレーザーパワーを266 nmの光子一つのエネルギーで割り、単位面積あたりの光子数を求めると 1.07×10^{20} , 2.14×10^{20} , 3.00×10^{20} , 4.28×10^{20} 個/ m^2 と計算できる。さらに我々の実験で用いるYAGレーザーのパルス時間幅がおおよそ1 nsとわかっているため、単位時間 (s) あたり単位面積 (m^2) あたりの光子数 (フルエンス率; F) は 1.07×10^{29} , 2.14×10^{29} , 3.00×10^{29} , 4.28×10^{29} 個/ $\text{s} \cdot \text{m}^2$ となる。MALDI法で一般的にマトリクスとして用いられる2,4,6-トリヒドロキシアセトフェノン (Trihydroxy Acetophenone; THAP) のアセトニトリル溶媒中でのモル吸光係数は266 nmにおいて $6120 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ である。ここからTHAP分子一つあたりの吸収断面積 (σ) は $1.02 \times 10^{-21} \text{ m}^2$ と求められる。MALDI法では試料分子とマトリクス分子の混合結晶にレーザー光を照射するため本来であれば固体の吸光係数が必要であるが、今回は溶液中の吸光係数で代用した。F σ つまり単位時間あたりの励起回数 (励起速度) を求めると、 1.1×10^8 , 2.2×10^8 , 3.1×10^8 , $4.4 \times 10^8/\text{s}$ と求められる。わかりやすくするために逆数を求めると、9, 4.5, 3.2, 2.3 nsに1回の割合でTHAPが光励起を受けることになる。つまり通常の測定で用いるレーザーパワーの範囲では、多光子励起はほとんど起こらず、1光子励起が主であることがわかる。市販の装置で用いられるこ

とが多い窒素レーザーの場合は、波長が337 nmと先の見積と比べ長波長であるだけでなく、パルス時間幅も2.5 ns程度である。このため多光子励起はさらに起こり辛くなる。まとめると、MALDI法におけるイオン化の過程は、多光子励起を伴った光学的なプロセスではなく、極めて化学的なプロセスを経て起きていると言える。

2.2 ゼオライト表面上へのTHAP分子の導入

さて、ゼオライトをレーザー脱離イオン化法に適用するにあたり、ゼオライト表面上に先の見積で使ったTHAPを二通りの方法で導入した。今回使ったゼオライトは触媒学会の参照触媒であるJRC-Z-HM20 (MOR型)とJRC-Z-HY5.6 (FAU型)を利用した。ゼオライトは大気中500℃で6時間焼成し、THAPはメタノールから3回再結晶したものを以下の実験に利用した。まずガラス真空内でゼオライトを400℃で12時間加熱し、表面上に吸着している水分子を排除した。室温に戻した後、アルゴンガス環境下でTHAPの無水ジクロロエタン溶液を導入し12時間攪拌した。するとその間に溶液の色が薄い黄色に変化し、ゼオライト表面上へのTHAPの化学吸着が行われたことが示唆された。ろ過の後、得られた固体をジクロロエタンで洗浄して外表面に物理吸着しているTHAPを洗い流した。得られた固体はドライボックス中で十分に乾燥させた。このようにして得られたゼオライトとTHAPの混合物を、THAP/HM20(e)およびTHAP/HY5.6(e)と表記する。(e)は排気(evacuation)の意味である。ゼオライト表面上へのTHAPの吸着量はクロロホルム溶媒中でのTHAPの吸収強度から算出した。一般的にゼオライトを含む溶液では散乱のため紫外可視吸収スペクトルは測定できない。しかしクロロホルムとゼオライトの屈折率がほぼ等しいことから($n \sim 1.44$; index matching)溶液は透明になり、測定が可能となる。ここからTHAPとゼオライトの質量比は1:60 (± 4) (THAP/HM20(e)), 1:40 (± 2) (THAP/HY5.6(e))と求められた。THAP分子のゼオライト表面への導入はもう一つの方法で行われた。これは両者を乳鉢に導入し乳棒でおよそ10分丹念に混合する方法である。混合比は先の排気による導入との比較のために、1:60 (HM20), 1:40 (HY5.6)とした。このようにして得られた固体を、THAP/HM20(ne)およびTHAP/HY5.6(ne)と表記する。(ne)は非排気(non-

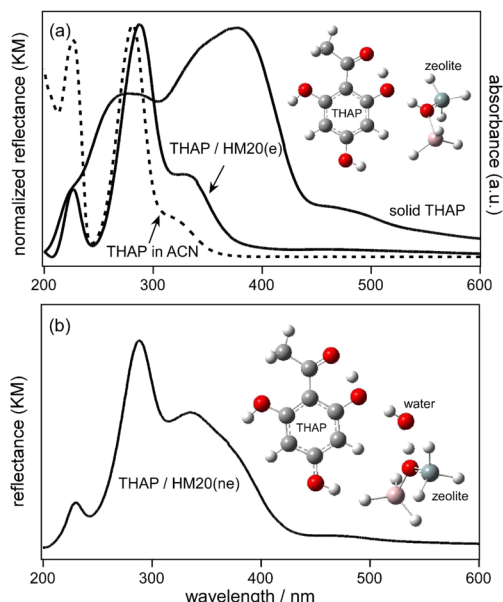


Fig. 1. (a) Diffuse reflectance of THAP/HM20(e) and solid-state THAP. UV-vis absorption spectrum of THAP in acetonitrile is shown by a broken line for comparison. (b) Diffuse reflectance spectrum of THAP/HM20(ne).

evacuation) の意味である。HM20やHY5.6の表面上に水分子が吸着した状態で、その上にTHAPを導入した形になっている。

Fig. 1(a)にTHAP/HM20(e)と固体THAPの拡散反射スペクトル、比較のために脱水アセトニトリル(ACN)溶液中でのTHAPの紫外可視吸収スペクトルを示した。メインピークの波長は280 nmから290 nmにわずかに長波長シフトしているもののTHAP/HM20(e)のスペクトルは固体のスペクトルではなく溶液中のスペクトルに非常によく似ていることがわかった。つまりゼオライト表面上に吸着されたTHAP分子は溶液中と同じように単分散されているということが理解できた。Fig. 1(b)では、THAP/HM20(ne)の拡散反射スペクトルを示した。メインのピークがTHAP/HM20(e)と同様に290 nmに観測されるため、THAP分子が単分散されて存在していることが示唆されるが、330および480 nm付近のピークの強度が増加している。330 nm付近のピークは、水を含んだ溶媒中で測定した紫外可視吸収スペクトルとの比較により、ゼオライト表面に吸着した水分子に関係すると考えられ、480 nm付近

のピークは前処理中に残ったTHAPの固体によるものと考えられた。つまり、THAP/HM20(e)ではゼオライト酸性水酸基とTHAP分子が直接相互作用する形で吸着しており、THAP/HM20(ne)では酸性水酸基は水分子を介してTHAP分子と相互作用しているということがわかった。ここで図中に掲載した構造は量子化学計算(B3LYP/6-31G(d,p))により求めたTHAP/HM20(e)およびTHAP/HM20(ne)の最適構造である。

2.3 マススペクトルの比較

次に実際のレーザー脱離イオン化質量スペクトルを観測した。測定までの流れを簡単に説明すると、THAP/HM20(e)またはTHAP/HM20(ne)をアセトニトリルと水の混合溶媒(体積比7:3)に懸濁させたものをマトリクス溶液として利用した。このときTHAPの量が0.17 mg/mLとなるように濃度を調節した。一方、ペプチドの一種であるサブスタンスP(Substance P; SubP)とニューロテンシン(Neurotensin; Neu)を分析用試料として利用した。上記と同じ混合溶媒に溶かすことで濃度0.1 mg/mLの試料溶液を調製した。マトリクス溶液および試料溶液それぞれ0.5 μ Lをステンレス基板上に滴下して溶媒を乾燥させた後、レーザーを照射してイオンの測定を行った。測定には研究室で作成した質量分析装置を利用し、励起はNd:YAGレーザーの4倍波(266 nm, 10 Hz)、パルスエネルギー5 μ Jを用いた。レーザー照射によって真空チャンパー中に生成したイオンは電圧2.3–4.0 kVで二段加速され、TOF管(time-of-flight)を通してMCP(micro channel plate)検出器によって検出された。

Fig. 2にいくつかの質量スペクトルを示した。まずゼオライトを用いない従来型のMALDI法を用いるとどのようなスペクトルが得られるのかをFig. 2(a)に示した。THAP分子をマトリクスとしてSubPを測定した従来法の結果である。スペクトルを見ると質量電荷比(m/z)が350以下の付近にTHAP由来のピークが数多く観測される。THAPにプロトン(H^+)やナトリウムイオン(Na^+)が付加したピークだけでなく、THAPの分解物に H^+ や Na^+ が付加したピークも高強度で観測されてしまう。一方、試料分子であるSubP由来のピークは $m/z=1350$ 付近に観測されるが、この場合もSubPに H^+ や Na^+ さらには K^+ が付加したピークが観測されてしまう。強度もTHAP由来

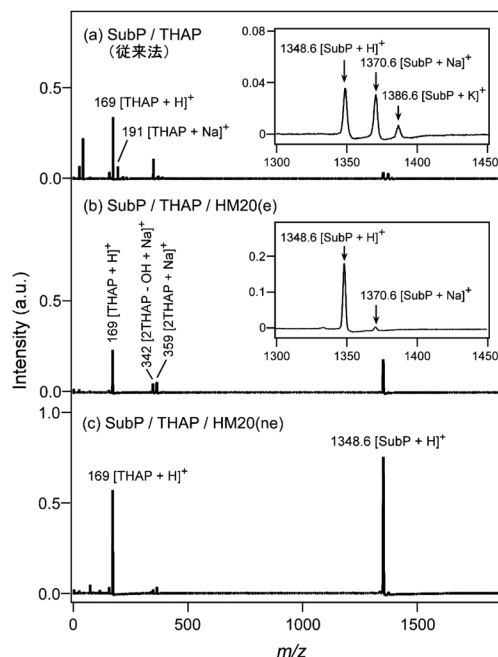


Fig. 2. (a) Mass spectrum of the model peptide, SubP, using THAP (without zeolite). (b) Mass spectrum of SubP using THAP/HM20(e). (c) Mass spectrum of SubP using THAP/HM20(ne).

のピークと比べて極めて低い。このような状況はゼオライトを用いると改善できる。Fig. 2(b)にTHAP/HM20(e)をマトリクスとして用いてSubPを測定した際のスペクトルを示した。強調したい点は、 H^+ が付加したSubP由来のピークがFig. 2(a)と比べて5倍程度増加していることと、 Na^+ が付加したSubPのピークがほとんど観測されなくなることである。THAPのピークに関しても H^+ が付加したピークが主に観測されており、ゼオライトを利用することでプロトン付加が選択的に起きていることがわかる。ちなみにFig. 2では示していないがゼオライトのみではSubPのイオン化は全く行われぬ。ゼオライトは今回使用したレーザー波長266 nmに吸収を持たないため当然ではあるが、ゼオライト単独では試料分子をイオン化させる能力は無い。

次にTHAP/HM20(ne)を用いた場合のマススペクトルをFig. 2(c)に示した。SubPを試料分子として測定した結果を示しているが、Fig. 2(a) (b)と比べてスペクトルが改善されていることが一目瞭然かと思う。SubPとTHAPともにプロトンが付加したピークしか観測されず、SubPのピーク強度に至っては

従来法と比較しておよそ30倍増加していることが確認できた。このような効果はSubPを測定した場合に限らず、他のペプチドNeuでも同様に観測された。この場合もNeuのピーク強度が従来法に比べておよそ30倍増加したことが確認できた。またここには掲載しないが、ゼオライトHY5.6を用いた場合でも同様にプロトン付加選択性とピーク強度上昇が観測された。まとめると、HM20やHY5.6といった

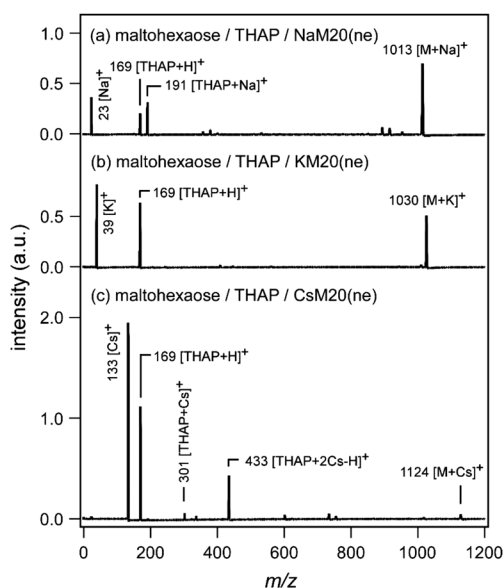


Fig. 3. Mass spectra of maltohexaose (M) measured with (a) THAP/NaM20 (ne), (b) THAP/KM20 (ne), and (c) THAP/CsM20 (ne).

プロトン型ゼオライトを使うと、プロトン付加ピークが選択的に得られるだけでなく、試料ピーク強度が上昇するということが理解された。それではプロトン型ゼオライトではなく、Na型、K型といったゼオライトを使うとどのような結果になるのかと疑問を持つと思われる。その結果をFig. 3に示した。HM20表面のプロトンをNa⁺, K⁺, Cs⁺に置換したものをマトリクスとして利用し、糖分子の一つであるマルトヘキサオースを測定した。Fig. 3を見ていただくとわかるが、マルトヘキサオース (M) にNa⁺, K⁺, Cs⁺が付加したピークが観測されていることがわかる。つまりゼオライトが持つカチオンによって試料分子に付加するカチオンが決定されるということがわかった¹⁷⁾。

2.4 イオン化の機構について

それでは一体どのような機構に基づいて試料のイオン化が行われているのかを考察する。今回用いているTHAPという分子の分子構造はFig. 4(a)の左側に示した構造にも描かれているようにカルボニル基とオルト位の水酸基が分子内水素結合を形成している。このような分子は電子励起状態において分子内プロトン移動反応 (Excited State Intramolecular Proton Transfer; ESIPT) を起こすことが知られている。つまり電子励起状態ではオルト位の水酸基からプロトンがカルボニル基へ移動する。これによりオルト位はO⁻, カルボニル基の部分は=OH⁺といった構造 (S₁')を取る。つまり電荷が分離した状態が分子内に出来上がる。しばらくしてS₁'状態は電子基底状

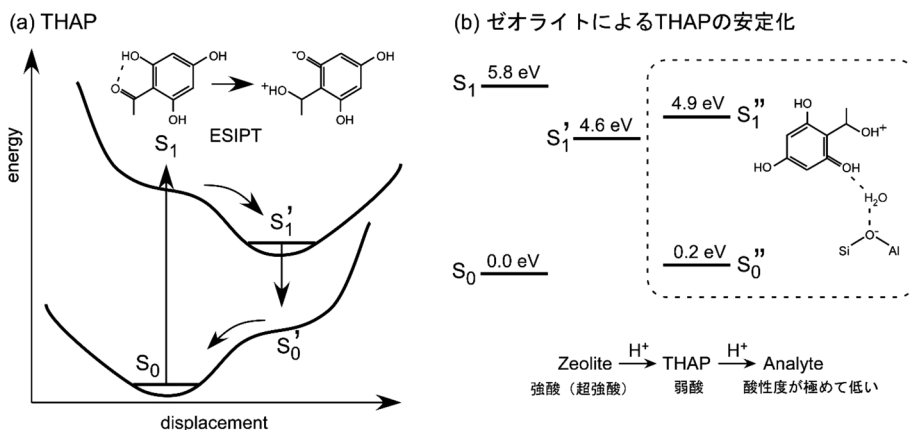


Fig. 4. Schematic potential diagram of (a) THAP, and (b) stabilization of charge-separated matrix in the electronic ground and excited state by the presence of zeolite.

態へ失活するが、電子基底状態にポテンシャルの極小(S_0')が無い場合、結局元の S_0 へ戻っていく。さて、このような振る舞いをするTHAP分子がゼオライト表面に存在するとどのようなことが起きるのか。結論から言うと分子内プロトン移動したTHAPへ中間に存在する水分子を経由してゼオライトのプロトンが移動し $[\text{THAP}+\text{H}]^+$ が出来上がる。そして $\text{Zeo}^-\dots\text{H}_2\text{O}\dots[\text{THAP}+\text{H}]^+$ という構造が電子励起状態でも基底状態でも安定に存在することができるといことがわかった。これはすべてゼオライトが持つ強い極性によって引き起こされる。そして電子励起状態の $\text{Zeo}^-\dots\text{H}_2\text{O}\dots[\text{THAP}+\text{H}]^+$ から Zeo^- と $\text{H}_2\text{O}[\text{THAP}+\text{H}]^+$ への解離は0.4 eVほど安定であるため、容易に反応が進んでいく。このようにして $[\text{THAP}+\text{H}]^+$ が生成される¹²⁾。

結局、試料分子へのプロトン付加までを簡単に説明すると以下になると考えている。まず測定用のステンレス基板上にマトリクスと試料溶液を滴下して両者の混合結晶を作ること、ゼオライト、THAP、試料分子(SubPなど)、残存溶媒が混然一体となった状態が出来上がる。ゼオライトは強酸(超強酸)、THAPは弱酸、SubPの酸度は極めて低い状況なので、まずTHAPの光励起によってTHAP分子中に電荷の偏りが生じると(分子内プロトン移動)、それを中和するようにゼオライトからTHAPへプロトンが供給される($[\text{THAP}+\text{H}]^+$)。そしてTHAPが電子励起状態から電子基底状態へ緩和する際に、周辺に存在する酸度が低い試料分子へプロトンが受け渡される。このようなプロトンのリレーが行われ試料へのプロトン付加が進行すると考えている。従って、ゼオライトがプロトン型からNa型、K型に代わったとしても、THAPとゼオライトの中間に位置する水分子を経由してTHAPへ金属カチオンが供給され、結果的に試料分子を金属カチオン付加によってイオン化することができると考えている。さてこれまでゼオライト表面上に吸着させる分子としてTHAPを利用してきたが、このような役割を果たす分子は他にもある。例えば一般のMALDI法でマトリクス分子として広く用いられている2,3-ジヒドロキシ安息香酸(Dihydroxy Benzoic Acid; DHBA)や以下で用いる α -シアノ-4-ヒドロキシけい皮酸(α -Ciano-4-Hydroxycinnamic Acid; CHCA)などでも同様の効果が得られる。ゼオライトの骨格構造については利

用したMOR型、FAU型の他にもMFI型のZSM5、BEA型のHB25でも同様の結果を得ることができた。MOR型のゼオライトで $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を10, 15, 20と変化させた場合、試料分子(SubP)にプロトンが付加したピークの強度は $\text{HM10} > \text{HM15} > \text{HM20}$ の順で大きかった(強度比 $\sim 10:7:5$)。しかしながらアルミ量の多いゼオライトを使用した際にはTHAPの分解ピーク強度も大きくなるという結果が得られた。アルミの含有量が高いゼオライトは骨格構造が壊れやすくなるという問題点があるが、これらの結果を踏まえるとTHAPの開裂を促進してしまう余剰振動エネルギーをゼオライト骨格振動が緩和先として引き受けることでTHAPの開裂が抑制されているということが理解できる。高アルミのゼオライトでは骨格が壊れやすい(骨格振動の状態密度が低い)ためTHAPの振動緩和がスムーズに行かず、結果としてTHAPが開裂してしまう。従って分析化学的にできる限り単純なマスマスペクトルを得たい場合には $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比20程度のゼオライトの利用が最良ではないかと考えている。

3. 薬物測定への応用

3.1 尿に含まれる薬物と代謝物の測定

次に実際の系に応用してみた。ここではTHAPの代わりにCHCAを使用した。以下の実験については、我々の手法の一般性を示すために市販の飛行時間型質量分析装置(MALDI microMX, Watersまたはautoflex-05, Bruker)を利用した。このため励起は窒素レーザーを利用し(6.0 μJ)、波長は337 nmである。またFig. 2の結果からもわかるように大気中でゼオライトと有機マトリクス分子を乳鉢で混合するものが良好なイオン強度をもたらすため、以下ではCHCA/HM20(ne)を実験で用いるとともに、これを単純にCHCA/HM20を示すことにする。

まず風邪の症状によって4時間前に市販の風邪薬を摂取した方から尿を入手した。風邪薬には主成分として300 mgのアセトアミノフェン(Acetaminophen; AAP)を含んでおり、尿中にはAAPまたはその代謝物が含まれる。入手した尿をそのまま従来のMALDI法を用いて測定した結果をFig. 5(a)に示した。尿1 μL をそのままステンレス基板上に滴下し、ゼオライトを含まないCHCAのみのマトリクス溶液1 μL (濃度4 mg/mL)を滴下した。このため尿に

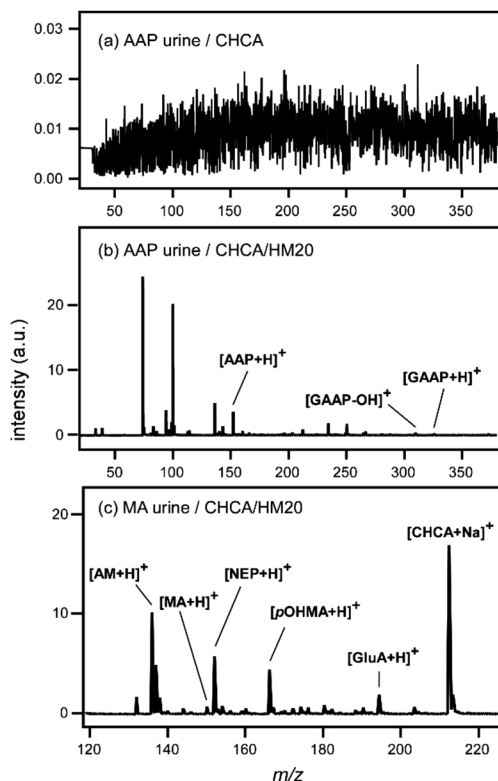


Fig. 5. Mass spectra of urine from a subject who took 300 mg of AAP four hours before, measured with (a) CHCA (only), (b) CHCA/HM20 without any pre-treatment. Mass spectra of urine from a subject who took methamphetamine (MA) measured with CHCA/HM20.

は一切の前処理を加えていない。AAPの分子量は151であるが、Fig. 5(a)に示したスペクトルにはAAP由来と思われるピークだけでなく、マトリクス由来のピークも確認できなかった。尿には様々な夾雑物が存在しており、それらがAAPのイオン化だけでなくCHCAのイオン化も阻害した結果、何もピークが得られなかったと考えられる。つまり従来のMALDI法では尿中薬物の直接観測は不可能であることがわかった。しかしながらこのような状況はゼオライトを用いると劇的に改善できる。Fig. 5(b)に同じ尿試料をCHCA/HM20を用いて測定した結果を示した。一目瞭然であるが、スペクトルがきれいに測定できた。まず $m/z=152$ にAAPにプロトンが付加したピーク ($[AAP+H]^+$) が観測できた。またAAPの代謝物であるグルクロン酸抱合体 (Acetamin-

ophen Glucuronide; GAAP, 分子量327) のプロトン付加体ピークも $m/z=328$ に観測できた。

ここで薬物の代謝について少し述べると、多くの薬品は肝臓中でシトクロムP450酵素によって酸化や還元、または加水分解を受ける。この反応を第I相反応と呼ぶ。さらにグルクロン酸やアミノ酸、硫酸などによる抱合反応を受けることによって疎水性の強い薬物が親水性になり、体内を動き回れるようになる。この反応を第II相反応と呼ぶ。肝臓で生成された抱合体のほとんどは尿などと一緒に対外へ排出されるが、一部は腸内細菌によって脱抱合し再び肝臓に吸収され代謝される。これを腸内循環と呼ぶ。つまり、薬物は主に疎水性であるが代謝物である抱合体は親水性となり、この性質の違いが従来の分析法に困難をもたらしてきた。つまり従来の尿中薬物分析では、約1日間の酵素反応を使って例えばグルクロン酸抱合体からグルクロン酸を切り離す必要があった。抱合体は両親媒性であるため分液漏斗などによる抽出が困難なためである。従って抱合体の切断と濃縮といった作業を行った後分析することになる。さてここでFig. 5(b)を改めて見ていただくとわかるように、まったく前処理することなく、AAPとグルクロン酸抱合体 (GAAP) の両方が同時に観測できている。ゼオライトを利用したレーザー脱離イオン化法が極めて有効であることがわかっていただけたと思う。次に覚せい剤を使用した方の尿を測定した結果をFig. 5(c)に示した。覚せい剤はメタンフェタミンと呼ばれる分子であり、Fig. 5ではMAと略記した。MAを体内に摂取すると、約14-16%がp-ヒドロキシMA (pOHMA) に変換されることが知られている¹⁸⁾。またMAの2-3%がアンフェタミン (AM) に変換される。他の代謝物としてはノルエフェドリン (NEP)、安息香酸、フェニルアセトンなどがある。Fig. 5(c)を見ると、MAのプロトン付加体ピークの他に、安息香酸とフェニルアセトン以外の代謝物のプロトン付加体が観測できていることがわかる。pOHMAはさらに代謝を受けてグルクロン酸抱合体 (GpOHMA) を形成するが、抱合体からグルクロン酸が外れたものにプロトンが付加したピークも観測されている。ここでは示さないが、MAの他、睡眠薬であるトリアゾラム、抗菌薬のメトロニダゾールなども尿中より観測できている。

さて、この文章の冒頭にMALDI法の欠点として

再現性が極めて低いため定量分析が行えないということを述べた。この問題点についてもゼオライトは大きな改善をもたらしてくれることを次に示す。Fig. 5(b)で示したAAPを服用した人の尿サンプルを使い、尿中に含まれる薬物の定量分析を行った。ここでは試料作製時における結晶成長過程や脱離イオン化効率がAAPとほぼ同じと考えられる同位体(D_4 -AAP)を使い定量を行った。まず尿中のAAPの濃度を決定するにあたり検量線の作成が必要となる。ここでは、 D_4 -AAPの量を1 mgに固定してAAPの量を0.48, 1.37, 1.80, 4.32, 7.21 mgと変化させた標準溶液を作成した。その溶液から得られた $[AAP+H]^+$ と $[D_4\text{-AAP}+H]^+$ の強度比を計算し図示したものがFig. 6(a)である。相関係数が約1の優れた直線性が得られたことがわかる。次に実際の尿試料1 gに D_4 -AAP 1 mgを添加後、室温で十分に時間をおいて平衡に達した試料を測定した。その結果をFig. 6(b)に示した。 $[AAP+H]^+$ と $[D_4\text{-AAP}+H]^+$ の強度比測定を9回行い、尿1 gに含まれるAAPの量、3回測定ごとの平均量、標準偏差(SD)、3回測定ごとの相対標準偏差(RSD)などをTable 1に示した。Table 1では測定の相対標準偏差が約3%になっている。冒頭でも述べたが、従来のMALDI法ではRSDは30-50%というものが普通であり、レーザーパワーを上げると100%という場合もある。このため定量分析に向かないというよりも定量分析ができない状況であるが、我々の手法では3%程度と非常に低く抑えられており、定量分析が十分に可能であることがわかる。これはゼオライト表面上にはほぼ均一に分布している酸性水酸基上にCHCA分子が吸着するためであり、従ってCHCAによりイオン化される試料分子も空間的な不均一が無く、再現性良く観測されることになる。今回はAAP 300 mgを含む市販のかぜ薬を服用して、4時間後に採取された尿からの測定であったが、約25%が一度に代謝されることおよび一回の尿の総量を30 mLと仮定すると¹⁹⁾、1 mL (~1 g)の尿中に約4.9 mgのAAPが含まれると予想できる。今回得られた値はTable 1より5.29 mgであったので、ほぼ妥当な値であったと考えられた。最後に得られたスペクトルから信号対雑音比10に対応する定量限界(LOQ)を計算すると170 ng (1.12 nmol)と推定され、また信号対雑音比3に対応する検出限界(LOD)は、51.0 ng (0.337 nmol)

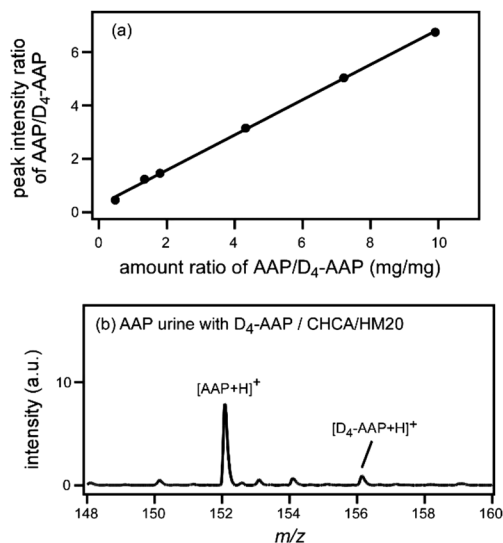


Fig. 6. (a) Regression line for the plot of the peak intensity ratio vs. the amount ratio of non-labeled AAP to D_4 -AAP. (b) Mass spectrum of urine containing D_4 -AAP as the internal standard.

と計算することができた。

3.2 指紋中に含まれる薬物と代謝物の測定

今回はAAPとその代謝物を指紋から検出した結果を紹介する。薬物を摂取すると尿だけでなく指紋中(正確には指から分泌される汗)にも薬物が含まれる。前節と同様にカゼ薬を服用した方から指紋を採取した。指紋の採取方法と測定までの手順は以下の通りである。まず(1)市販の石鹸で30秒間洗い、(2)水道水で30秒間洗い流す。(3)紙タオルで30秒間手を拭き、(4)ステンレス基板上に30秒間指を押し付ける。(5)そこに1 μ LのCHCAまたはCHCA/HM20溶液を滴下し、(6)溶媒が揮発した後、測定を行った。Fig. 7に測定結果を示した。励起波長は337 nm, レーザーパワーは5.9 μ Jである。市販のかぜ薬にはAAPの他、エテンザミド(Ethenzamide; Eth), カフェイン(Caffeine; Caf)が含まれている。図を見ると、CHCAだけで指紋を測定しても何もピークが得られないが、CHCA/HM20を利用するとAAP, Eth, Cafのプロトン付加体が検出できることがわかる。ここでは正確な定量分析は行っていないが、縦軸の強度をFig. 5と比較することにより指紋中に含まれる薬物の量は尿に含まれる量の5%程度であることがわかる。指紋中に含まれる薬物の量は

Table 1. Measurements of AAP in urine

sample spot no.	estimated value (mg/g)	inter			overall					
		average	SD	RSD (%)	average	SD	RSD (%)			
#1	5.23	5.45	0.16	2.9	5.29	0.19	3.6			
#2	5.60									
#3	5.53									
#4	5.35									
#5	5.14	5.19	0.12	2.2						
#6	5.08	5.23	0.17	3.2						
#7	5.45									
#8	5.20									
#9	5.04									

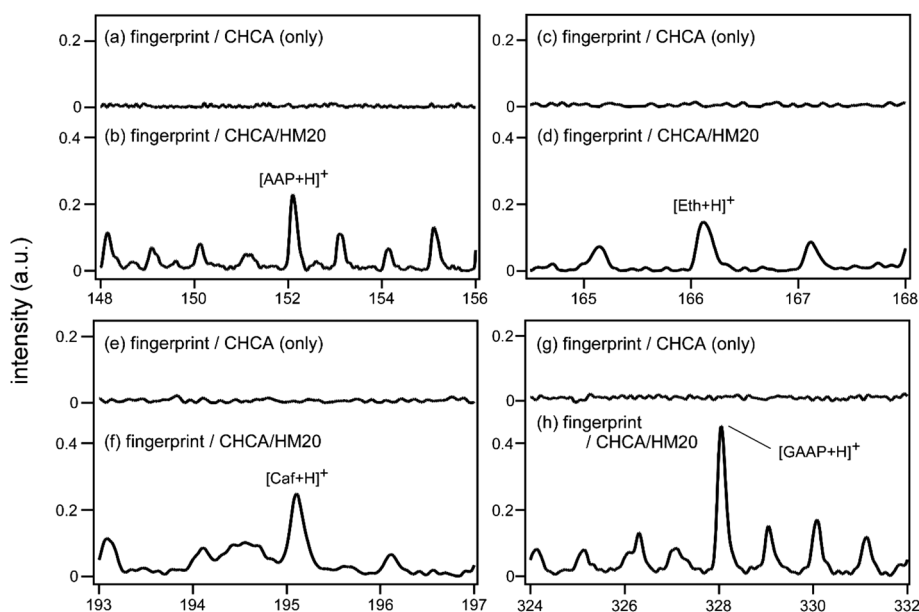


Fig. 7. Mass spectra of fingerprint taken 4 h after ingesting AAP table in the mass region related to the ingredients in AAP tablet and AAP metabolite.

極めて少ないが、十分に観測ができるということがわかる。レーザー脱離イオン化法にゼオライトを利用することが非常に有効であるということを改めて理解していただけたと思う。

最後に質量分析測定後の指紋の保存について述べる。ご存知のように指紋は個人を特定できる証拠として非常に重要である。一方質量分析は、試料を破壊しながら測定する手法であるため、指紋を測定に用いるとそれ以降証拠としての能力が失われてしまう懸念がある。そのことについてもゼオライトは非常に有効な結果をもたらしてくれることを紹介する。一般に我々の生活の様々な場所に誰かの指紋が

残された場合、まず大気中に存在する電気を帯びた塵が指紋に付着する。そこに捜査員がシリカや金属、または磁性粒子といった粉をまぶすと、それらが電気を帯びた塵に付着して指紋は可視化される。基本的には白と黒のコントラスト像が得られるが、指紋が残された場所がカラフルな色を持ったお札であったり、凹凸がある場所であったりすると指紋の採取が難しい。そのような場合には蛍光性の粉を使った採取法もある^{20, 21)}。Fig. 8に指紋の光学顕微鏡像を示した。Fig. 8(a)は加工前の指紋像であり(b)はそれに活性炭をまぶしたときの像である。またFig. 8(c)はCHCA/HM20を塗布し溶媒を揮発させた後、アセ

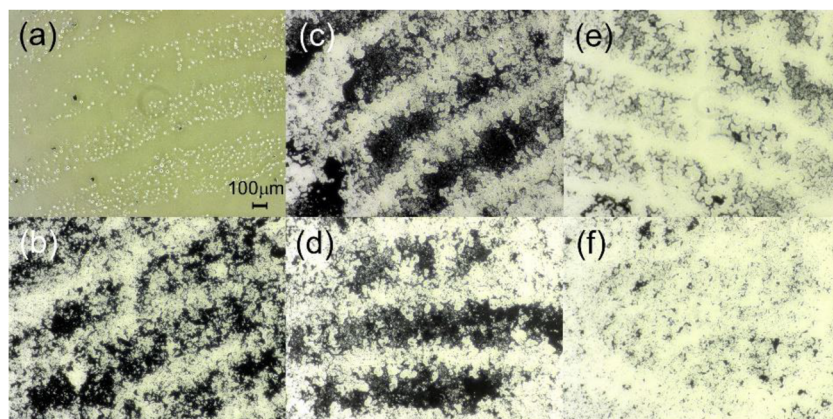


Fig. 8. Optical micrographs of (a) unprocessed fingerprint, (b) fingerprint with activated carbon powder, and (c) fingerprint with CHCA/HM20. Images of fingerprint after laser irradiation for (d) 30 s, (e) 1 min, and (f) 5 min.

トニトリルと水の混合溶媒(体積比7:3) 10 mLを用いてCHCA/HM20を十分に洗い流した後の像である。Fig. 8(d) (e) (f)は指紋にCHCA/HM20を塗布し溶媒を揮発させた後、266 nm, 18 μ J, 10 Hzのレーザー光を30秒、1分、5分照射する。その後混合溶媒10 mLを用いてCHCA/HM20を洗い流した後のものである。使用したレーザー光のパワーは通常の質量分析測定約3倍以上であり、非常に過酷な条件下で指紋の保存を確かめた結果になる。通常、質量分析測定ではレーザー照射200ショット(10 Hzのレーザーなので20秒照射)で測定を行っている。Fig. 8(d)で示したように従来の測定条件より過酷な条件で測定を行った場合でも指紋は十分に保存されていることがわかっていただけたと思う。ゼオライトは極性の強い触媒であるため、指紋に対する吸着力も強いと考えられ、このことが質量分析後の指紋の保存にも威力を発揮したものと考えられた。

4. おわりに

質量分析法におけるイオン化の手法としてレーザー脱離イオン化法があるが、ゼオライトを用いることで試料イオン強度の上昇、選択性、再現性向上など様々な利点が得られることがわかった。弱酸である2,4,6-トリヒドロキシアセトフェノン (THAP) 分子をゼオライト表面上に吸着させると、THAP分子の光励起に伴いゼオライト表面上のプロトンまたは金属カチオンがTHAPへ移動する。その後THAP上の余剰プロトンまたは金属カチオンが試料分子へ

移動し、試料分子のイオンが進むことが理解された。これにより試料イオン強度の増大が得られるだけでなく、ゼオライト表面の異なるカチオン種によって試料分子をイオン化できた。THAPやCHCAといった分子をゼオライト表面上に吸着させる場合、これらはゼオライト上の酸性水酸基と吸着する。酸性水酸基はゼオライト表面上にほぼ均一に存在するためTHAPや α -シアノ-4-ヒドロキシけい皮酸 (CHCA) によってイオン化される試料分子も空間不均一などの影響を受けることが少なく、高い再現性によってイオン化されることがわかった。このような利点からHM20表面上にCHCAを吸着させたCHCA/HM20を利用して尿中に存在する薬物と代謝物の定量分析を行った。またCHCA/HM20を利用することで指紋中に分泌される薬物と代謝物の測定にも成功した。

謝辞

この解説文に記した実験は、多くの方々のご協力を得て実施されました。東京都立大学(旧首都大学東京)の小森雄介さん、山口惣太さん、鈴木淳也さん、藤井洋佑さん、伊永隆史先生、城丸春夫先生、東京工業大学の嶋寿さん、野村淳子先生、東洋大学の黒須俊治先生に感謝申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

- 1) K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, T. Matsuo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2**, 151 (1988).
- 2) Y.-F. Huang, H.-T. Chang, *Anal. Chem.*, **78**, 1485 (2006).
- 3) E. P. Go, J. V. Apon, G. Luo, A. Saghatelian, R. H. Daniels, V.

- Sahi, R. Dubrow, B. F. Cravatt, A. Vertes, G. Siuzdak, *Anal. Chem.*, **77**, 1641 (2005).
- 4) S. A. Trauger, E. P. Go, Z. Shen, J. V. Apon, B. J. Compton, E. S. P. Bouvier, M. G. Finn, G. Siuzdak, *Anal. Chem.*, **76**, 4484 (2004).
 - 5) J. Wei, J. M. Buriak, G. Siuzdak, *Nature*, **399**, 243 (1999).
 - 6) T. R. Northen, O. Yanes, M. T. Northen, D. Marrinucci, W. Uritboonthai, J. Apon, S. L. Golledge, A. Nordström, G. Siuzdak, *Nature*, **449**, 1033 (2007).
 - 7) X. Wen, S. Dagan, V. H. Wysocki, *Anal. Chem.*, **79**, 434 (2007).
 - 8) X. Yang, H. Wu, T. Kobayashi, R. J. Solaro, R. B. van Breemen, *Anal. Chem.*, **76**, 1532 (2004).
 - 9) S. Kjellström, O. N. Jensen, *Anal. Chem.*, **76**, 5109 (2004).
 - 10) C. Koster, J. A. Castoro, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7572 (1992).
 - 11) S. Yamaguchi, T. Fujita, T. Fujino, T. Korenaga, *Anal. Sci.*, **24**, 1497 (2008).
 - 12) Y. Komori, H. Shima, T. Fujino, J. N. Kondo, K. Hashimoto, T. Korenaga, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1593 (2010).
 - 13) M. Yang, T. Fujino, *Anal. Chem.*, **86**, 9563 (2014).
 - 14) C. Kitaoka, T. Asano, T. Fujino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 154 (2017).
 - 15) T. Horikoshi, C. Kitaoka, Y. Fujii, T. Asano, J. Xu, T. Fujino, *Analytica*, **2**, 66 (2021).
 - 16) H. Kannen, S. Nomura, H. Hazama, Y. Kaneda, T. Fujino, K. Awazu, *Mass Spectrometry*, **9**, A0091 (2020).
 - 17) J. Suzuki, T. Fujino, *Anal. Sci.*, **28**, 901 (2012).
 - 18) J. Caldwell, L. G. Dring, R. T. Williams, *Biochem. J.*, **129**, 11 (1972).
 - 19) The Japanese Pharmacopoeia 16th ed., Drug Information, Jiho (2001).
 - 20) G. S. Sodhi, J. Kaur, *Forensic Sci. Int.*, **120**, 172 (2001).
 - 21) R. S. P. King, P. M. Hallett, D. Foster, *Forensic Sci. Int.*, **249**, e21 (2015).

Application of Zeolite to Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry

Toshiki Horikoshi*, Jiawei Xu**, Chihiro Kitaoka***,
Takashi Asano****, Kenro Hashimoto**** and Tatsuya Fujino*,**

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Toyo University

**Bio-Nano Electronics Research Centre, Toyo University

***Criminal Investigation Laboratory, Metropolitan Police Department

****Materials, Energy and Environmental Sciences, The Open University of Japan

Matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry (MALDI MS) is a soft ionization method used to determine the molecular weight of an analyte. MALDI MS enables us to detect nonvolatile compounds, such as biopolymer as proteins and peptides, which are difficult to detect by other ionization methods. Some organic acids such as α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA), sinapinic acid (SA), 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHBA), and 2,4,6-trihydroxyacetophenone (THAP) are often used as the matrix. However, these organic matrices dissociate during the desorption/ionization process, thereby limiting the application of MALDI MS to low molecular weight compounds. In addition, the peak intensity of a protonated analyte is sometimes suppressed by an alkali metal ion adducted species. In order to overcome those drawbacks, we have proposed various techniques so far. Especially, we found that zeolites work very effectively on the above problems. In this commentary, we explained how zeolite is effective for laser desorption/ionization mass spectrometry; they enhanced the peak intensity of protonated analyte and suppressed alkaline cation addition peaks. It was also found that analyte can be ionized by adducting alkali metal cations existing on the zeolite surface. Quantitative analysis of drugs and metabolites contained in urine and detecting drugs contained in fingerprints were also presented.

Key words: zeolite, matrix-assisted laser desorption/ionization, mass spectrometry, drugs, quantitative analysis

《 解 説 》

無機化合物表面における金属有構造体の
配向制御と機能制御岡田健司^{*,**}・高橋雅英^{*}

金属有機構造体は直径数nm以下のマイクロ細孔を有する結晶性のマイクロポーラス材料である。マイクロ細孔の大きさ・形および化学的・物理的特性の設計性が高いことから、新奇な電子・光学・磁気特性の創出を目的とした研究が進められており、それら特性を利用した次世代デバイスの実現が期待されている。金属有機構造体の機能を最大に活用したデバイスに向けて、金属有機構造体の結晶子がマクロスケールで配向した薄膜の形成手法の確立が求められる。本解説では、金属水酸化物を足場とした金属有機構造体の配向薄膜の形成手法を示し、金属有機構造体の配向薄膜による特異な光学的・電子的機能を紹介する。

キーワード：金属有機構造体，エピタキシャル成長，金属水酸化物，配向薄膜

1. 金属有機構造体

ゼオライトに代表される結晶性のマイクロポーラス材料は、マイクロ細孔の大きさおよび細孔構造が材料全体で均一であることから、比表面積が大きいだけでなく優れた分子ふるい効果による分子選択性を利用した吸着剤、分離膜、あるいは触媒材料として利用が進んでいる。また、その規則的なマイクロ細孔を、ゲスト物質を三次元空間で配列する場として利用することで、新機能を持つ材料の合成が期待されている。

近年、金属有機構造体 (Metal Organic Framework: MOF あるいは Porous Coordination Polymer: PCP。以下 MOF と記載) が次世代の結晶性のマイクロポーラス材料として期待されている。MOF は金属イオンと多官能性の有機配位子が自己組織化により規則正しく連結した骨格から形成され、その間隙にミクロ

細孔を有する (図1)。金属種や有機配位子の種類を適切に選択することで、細孔の大きさを制御できるだけでなく、有機と無機のハイブリッド化が織りなす機能を利用できることから、MOF 自体の化学的・物理的特性も広く制御できる。これらの特徴から MOF は高い比表面積 (最高 7,000 m²/g 以上) を示すだけでなく、機能性の有機配位子を用いることで特異的な CO₂ 吸着サイトや触媒活性点を細孔内に導入することが可能となる^{1,2)}。精密な化学設計により特定の応用に最適化された MOF が報告され、メタンや CO₂ などのガス貯蔵体として実用化されるなど、一部はすでに製品化も進んでいる。

他の結晶性のマイクロポーラス材料とは異なり、

受理日：2021 年 12 月 24 日

^{*}大阪府立大学大学院工学研究科

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 大阪府立大学 1-1

E-mail: k_okada@mtr.osakafu-u.ac.jp (岡田)

masa@mtr.osakafu-u.ac.jp (高橋)

^{**}国立研究開発法人科学技術振興機構、さきかけ

〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

Metal-Organic Framework (MOF)

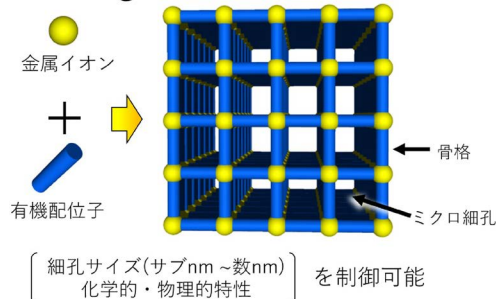


図1. MOF の模式図

MOFはマイクロ細孔の大きさ・形および化学的・物理的特性の設計性が高いことから、MOFによる新奇な電子・光学・磁気特性の創出および、それらの特性を利用した次世代デバイスに関心が集まっている(図2)。MOFの細孔はサブナノメートル~数ナノメートルのスケールで精密に設計できることから、有機分子や高分子、ナノ材料などのゲスト物質を機能創出に最適な空間配置となるよう導入できる(図3左)。例えば、蛍光分子を1次元のマイクロ細孔

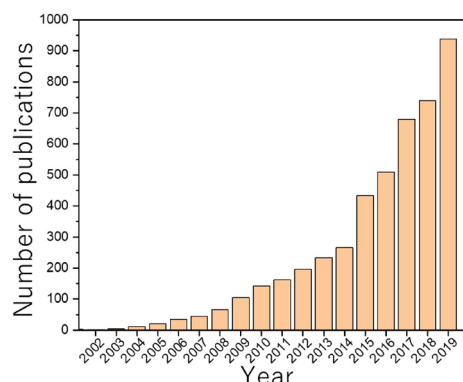


図2. MOFの電子・光学的应用に関する論文数の推移 (Scopus®にて“metal-organic frameworks”+“optical” or “photonics” or “electric” or “magnetic”で検索)

を有するMOFの細孔内で配向して分極軸をそろえることで、大きな非線形光学応答(NLO)を示すことが報告されている^{3,4)}。また、イミダゾールのなどの有機分子を1次元のマイクロ細孔を有するMOFの細孔内で配列し、細孔方向への一軸プロトン伝導パスを形成することで、高プロトン伝導体が報告されている⁵⁾。MOFの規則正しく連結した骨格構造を利用した機能創出も行われている(図3右)。例えば、ポルフィリン環を有する有機配位子を用いてMOFを合成することで、MOF結晶内でポルフィリン環が規則的に配列した構造を形成することができる⁶⁾。MOF骨格内でポルフィリン環が周期的に積層することで非常に速いエキシトンマイグレーションを示す。また、アントラセン誘導体を含む有機配位子からなるMOFにおいては、MOF骨格内でアントラセン誘導体が規則配列し、 π 共役系が一軸方向に連なった構造とすることができるため、高い電気伝導性($1.3(\pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)と電界発光(EL)特性を示すことが報告されている⁷⁾。他にもポルフィリン環間やアントラセン誘導体間での効率的なエネルギー移動を利用することでフォトンアップコンバージョンなどが報告されている⁸⁾。このようにMOFの規則的なマイクロ細孔あるいは骨格構造を利用し

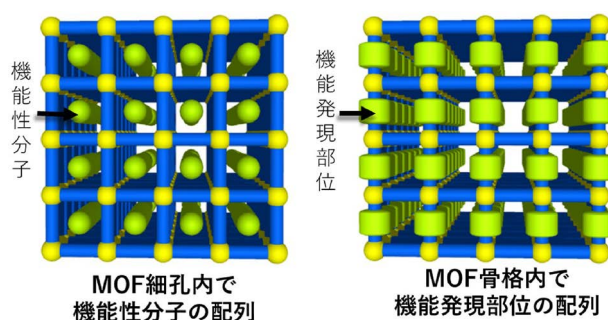


図3. MOFの規則的なマイクロ細孔および骨格構造を利用した機能創出

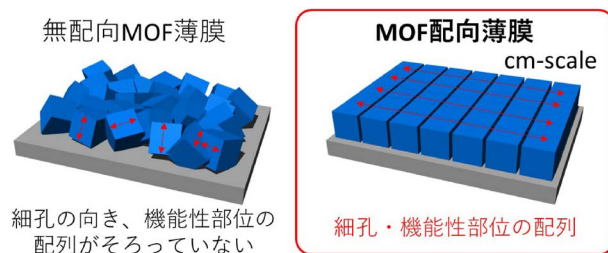


図4. 無配向MOF薄膜と理想的なMOF配向薄膜の模式図

て、機能性有機分子を三次元空間で自在に配列することで新奇な電子・光学・磁気特性の創出および光・電子機能性の大幅な向上が期待される。

2. MOF 配向薄膜

MOF をデバイスに組み込むために、MOF 自体の機能の開拓に加えて、MOF 薄膜の形成方法に関する研究が進んでいる。一般的に MOF は金属イオンと有機配位子を溶媒中で反応することで数マイクロメートル～数百マイクロメートル程度の結晶性の粒子として得られる。洗浄、乾燥過程を経て粉末として利用する場合がほとんどである。このような MOF 粉末をスピニング法などを用いて基板上に薄膜を形成した場合、結晶子の方位がランダムとなり、膜全体では結晶方位がランダムな無配向の薄膜が得られる(図4左)。MOF の構造的特徴である規則的なマイクロ細孔および骨格構造は一つの粒子内(数マイクロメートル～数百マイクロメートル程度)に限定されるため、無配向の薄膜全体では MOF の構造的特徴を損失しており、配向により増幅される機能を最大限に引き出すことはできない。デバイスの作製に十分な大きさの単結晶 MOF 粒子の形成を試みる研究も行われているが、そのサイズはせいぜい数 mm が限界であり、合成に数ヶ月が必要な場合があるなど実用性に欠ける⁹⁾。これらの背

景から、実用スケールの基板上で MOF 結晶が配向した MOF 配向薄膜の実現が望まれている(図4右)。MOF 配向薄膜は、MOF 結晶が実用スケールの基板上の全面で配向していることから規則的なマイクロ細孔および骨格構造も周期性を保ち、方位を揃えたまま実用スケールで連結している。そのため、分子スケールで設計した MOF 由来の機能を実用スケールにおいても最大限に発揮したデバイスを実現することができる。このような観点で、MOF 配向薄膜の合成と応用に関する研究が行われてきた。

2.1 MOF 配向薄膜の形成に対する先行研究

Fischer や Wöll, Bein などのドイツの研究グループは、ゼオライト薄膜の配向成長で実績のあった¹⁰⁾自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) を足場として用いた MOF 配向薄膜を報告している¹¹⁻¹³⁾。MOF を構成する金属イオンと配位結合を形成する官能基を末端に有する有機分子で基板(金など)表面を修飾して、その官能基を足場として MOF を組み上げることで MOF 薄膜を得る方法である。基板表面の官能基と金属イオンとの化学結合(多くの場合カルボン酸と金属イオンによる配位結合)の向きが面外方向に対して一義的に決まることで MOF が配向して成長する。官能基の種類により面外方向(基板表面に垂直方向)の結晶方位の配向制御が可能となる。しかし、SAM 分子の面内方

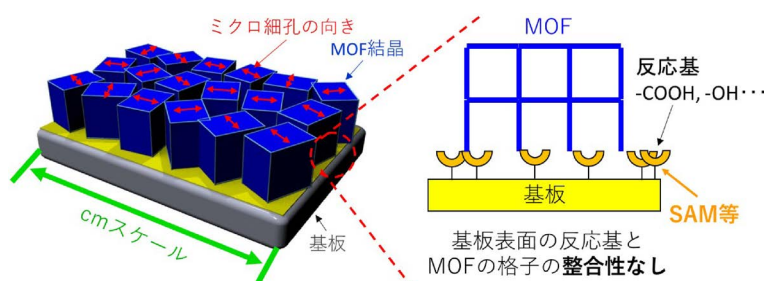


図5. SAMを足場としたMOF配向薄膜形成手法と得られるMOF配向薄膜の模式図

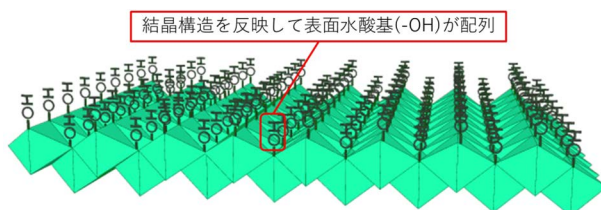


図6. 金属水酸化物表面で規則的に配列する水酸基の模式図

向(基板表面に平行方向)の配列の乱れによってMOF結晶の配向が乱れることなどの理由で、マクロスケールで面内配向したMOF配向膜を得ることは困難である(図5)。Langmuir-Blodgett法(LB法)により気-液界面にMOF薄膜一層を形成し、一層ずつ積み重ねる事により配向薄膜の形成なども試みられている¹⁴⁾。いずれの方法においても基板に対して垂直方向(面外方向)の配向性の制御は達成されてきたが、基板表面に平行方向(面内方向)では、実用サイズ(センチメートル以上)でMOF結晶を配向して成長することは困難であった。論文や学会で指摘されていたように、MOFを用いたデバイスの実用化に向けた障壁の一つが実用的なスケールでMOF結晶の向きが面外方向、面内方向で揃ったMOF配向薄膜の形成技術の確立であった¹⁵⁻¹⁷⁾。

2.2 金属水酸化物を足場としたMOFのエピタキシャル成長によるMOF配向薄膜の形成

筆者らは既存の方法と一線を画したアプローチで取り組むことで、MOF結晶がマクロスケールで面外・面内方向に配向したMOF配向薄膜の合成プロセスを開拓してきた^{18, 19)}。このプロセスの重要な鍵となるのが、金属水酸化物である。金属水酸化物は酸化物と比べて格子エンタルピーが低く、また、その表面にはMOFを構築する有機配位子(カルボン酸系)と化学結合するヒドロキシ基(正確には「表面のCu-(OH)-Cu」ユニット)を有する。このヒドロキシ基を足場として、金属水酸化物表面でのMOFの形成が可能である²⁰⁻²²⁾。金属水酸化物表面のヒドロキシ基の特筆すべき点として、金属水酸化物の結晶構造を反映して、サブナノメートルの間隔で規則的

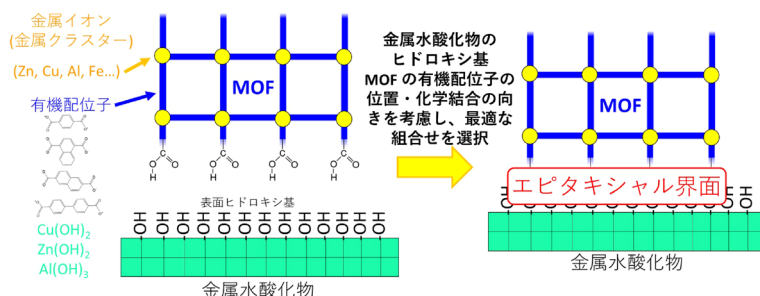


図7. 金属水酸化物を足場としたMOFのエピタキシャル成長手法のコンセプト

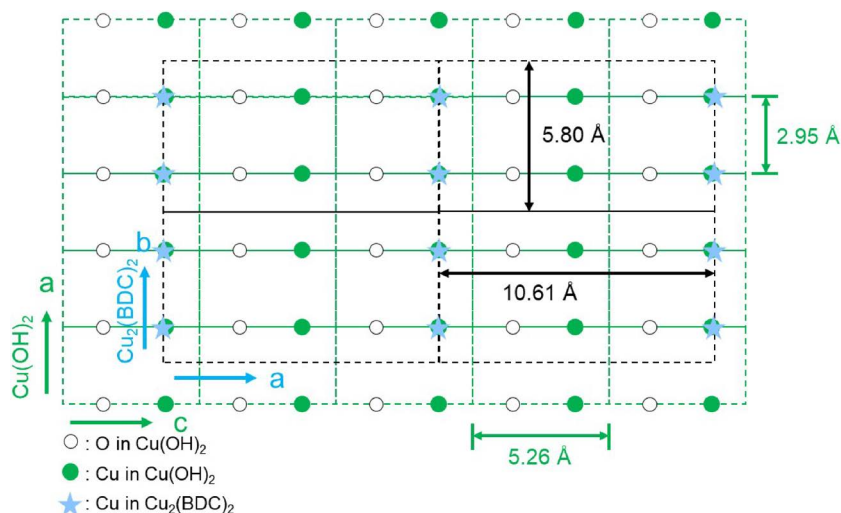


図8. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のa-c面での $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の格子と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の格子の関係. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のCu位置(緑丸)と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 構造内に含まれるCu-carboxylateのCu位置(青星)の位置が整合しており、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 上での $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ のエピタキシャル成長を示唆

に配列していることがあげられる(図6)。金属水酸化物表面のヒドロキシ基(正確にはCu位置)とMOF骨格中の有機配位子の位置・化学結合の向きを考慮し、最適な組み合わせを選択することで、金属水酸化物上でMOFの配向成長(エピタキシャル成長)を達成できると着想した(図7)。上記の条件を満たす最適な金属水酸化物-MOFの組み合わせを結晶情報データベースより探索することで、金属水酸化物として水酸化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、MOFとして $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ (BDC=1,4-benzenedicarboxylate)の組み合わせにおいて、格子ミスマッチ率が約0.9%と低く、水酸化銅のa-c面内のヒドロキシ基の位置と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の有機配位子

(BDC)の位置および化学結合の向きに高い整合性があることがわかった。水酸化銅最表面のCu位置と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 構造内に含まれるCu-carboxylateのCu位置が一致することから、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ のカルボン酸の向きが一義的に水酸化銅のa軸方向に限定されることで、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ のb軸が水酸化銅のa軸に平行となるように配向成長する(図8)。水酸化銅ナノベルトが配向した擬単結晶薄膜上で $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ を成長することで、マクロスケールでMOF結晶が同じ方向を向いたMOF配向薄膜の形成を達成している(図9)。既存の方法であるSAMを足場した場合(図9c)と比較して、水酸化銅上でエピタキシャル成長した場合にはMOF結晶自体の形状(板状)は変わらないが、基板全体で $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の結晶がすべて配列している様子が確認できる。水酸化銅ナノベルトが配向した擬単結晶薄膜の作製には、気-液界面で分散したナノベルトを容器の端に一方から堆積させることで配向させる独自のLB法を用いている(図10)¹⁸⁾。MOF薄膜の結晶学的な配向性はX線回折(XRD)装置で評価することができる。面外方向にはOut-of-plane(OOP)測定を行い、面内方向にはIn-plane(IP)測定により評価する。面内方向では水酸化銅ナノベルトの長軸(a軸)に対して成長する $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOFの結晶面が異なるため、水酸化銅ナノベルトの長軸に対してX線の入射角度を変化させて測定することで面内方向の配向性評価が可能となる。配向度の評価には、IP測定の光学系において、回折条件を満たす位置でX線源とディテクターを固定し、サンプルを面内

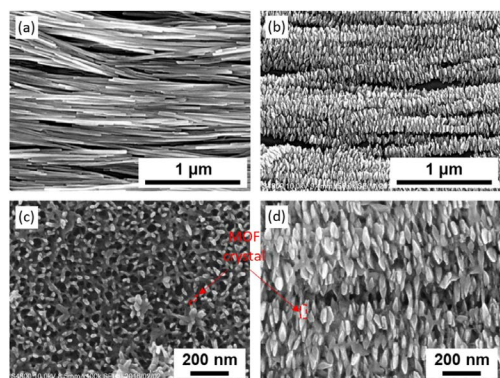


図9. 走査型電子顕微鏡(SEM)画像：(a)水酸化銅の擬単結晶薄膜，(b)，(d)水酸化銅の擬単結晶薄膜上へエピタキシャル成長した $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF配向薄膜，(c) SAM上に形成した $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF薄膜

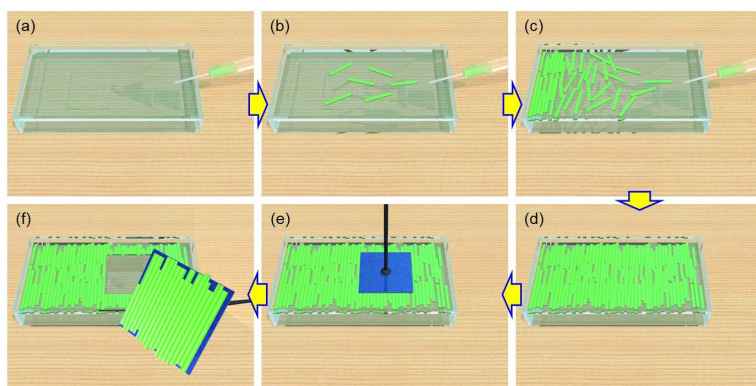


図10. 水酸化銅ナノベルトが配向した擬単結晶薄膜作製方法の模式図。(a)エタノール分散 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ナノベルトの懸濁液を含むシリンジと水槽。(b)容器の一方の側(図では右側)から水面にナノベルトを供給し続ける。(c)ナノベルトが容器の端(図では左側)から堆積する。この過程でナノベルトが配向する。(d)水酸化銅ナノベルトが配向した擬単結晶薄膜が気-液界面に形成。(e, f)水酸化銅の擬単結晶薄膜を所望の基板に転写する

方向で回転させて測定する Azimuthal angle of the incident radiation 測定 (ϕ スキャン測定とも呼ばれる)を行う必要がある。より詳細な解析手法は参考文献を参照していただきたい^{18, 22)}。XRD 測定結果から、金属水酸化物を足場として得られる MOF 薄膜は面外・面内方向で MOF 結晶が配向していることがわかる。最近では、汎用のフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) に 3D プリンターで自作した測定ホルダーを装着し、偏光赤外光を照射することで、MOF 骨格の分子や化学結合の向きや量を高感度で検出する手法により、XRD を用いなくても簡便に MOF 薄膜の配向性の評価を行うことが可能となっている²³⁾。

金属水酸化物を足場とした MOF のエピタキシャル成長手法において重要な要素となる金属水酸化物-MOF の最適な組み合わせは、金属水酸化物、



図 11. SiC 基板、プラスチック (セロファンテープ) 上に形成した $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF 配向薄膜

MOF の結晶構造のデータベースから計算科学的に絞り込むことができる²⁴⁾。例えば、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ と同じ正方晶の空間群の $\text{Cu}_2(2,6\text{-NDC})_2$ (2,6-NDC: 2,6-naphthalenedicarboxylate) や $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2$ (BPDC: biphenyl-4,4'-dicarboxylate) などの MOF においても、水酸化銅との界面での Cu 位置が整合 (格子ミスマッチ率が 2% 以下と小さい) することで、水酸化銅上でこれら MOF がエピタキシャル成長することがわかっている。一方、格子ミスマッチ率が 5.7% である $\text{Cu}_2(\text{TPDC})_2$ (TPDC: *p*-terphenyl-4,4''-dicarboxylate) は水酸化銅上でエピタキシャル成長せずに面内無配向の MOF 薄膜として得られることがわかっている。 $\text{Cu}_2(2,6\text{-NDC})_2$ および $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2$ は、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の有機配位子である BDC よりもカルボン酸間の距離が長い 2,6-NDC および BPDC から構成されるため、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ より細孔サイズの大きな MOF の配向薄膜を得ることが可能となる。また、対称性が高くより複雑な結晶構造であり、等方的な結晶形状を有することから配向成長が困難であった $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC: 1,3,5-benzenetricarboxylate) においても MOF 構造内のカルボン酸の位置・向きと水酸化銅の水酸基の位置・向きが整合する方向に配向成長することを見出している²⁵⁾。多様な格子・骨格構

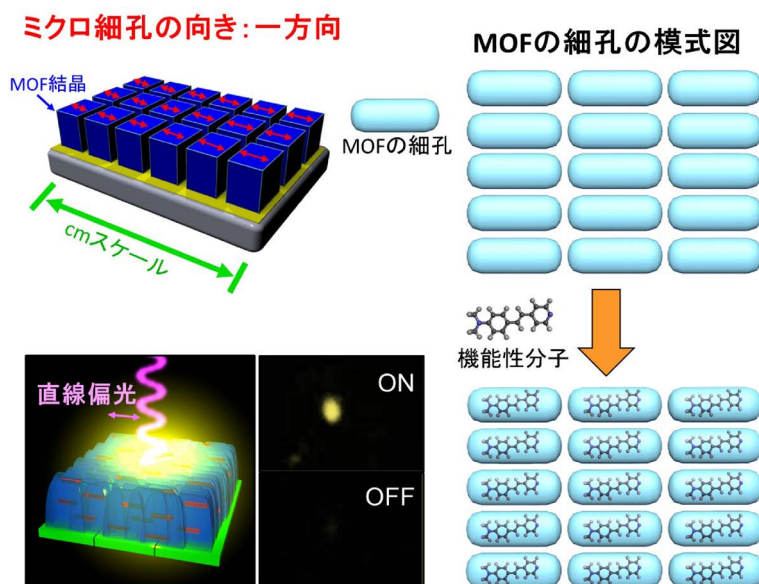


図 12. MOF 配向薄膜中でのゲスト分子の配列. 右: 薄膜全領域で分子が配列しており、外部刺激に対する応答性が薄膜面内で同一であり、高い機能性の発現が期待される。左下: 蛍光分子を入れることで蛍光スイッチングが可能な光学デバイス

造を有するMOFの配向薄膜の形成や、MOF配向薄膜の多層化が可能であり²⁶⁾、高機能・多機能薄膜の作製が期待される。

この金属水酸化物を足場としてMOF配向薄膜を合成するプロセスでは、足場である金属水酸化物ナノ構造体からなる薄膜の作製に、気-液界面に形成した膜を所望の基板に転写するという方法を用いている(図10)^{18, 27)}。大きな水槽を用いて金属水酸化物ナノ構造体の配向薄膜を製膜することで10 cm角のガラス基板の上へのMOF配向膜や、金属水酸化物の転写回数により膜厚の制御が可能となる(約100 nm～数 μ m)。また、支持体である基板の選択性が高い(必ずしもフラットである必要もない)だけでなく、ナノ材料由来の薄膜のため曲げ、割れなどにも柔軟に対応できるため、半導体業界でよく使われるSi基板だけでなく、SiC基板やプラスチック基板(図11)などの上にも、MOFの配向の向きを自在に制御して形成でき、今後のフレキシブルデバイスなどへの実用化を考えると大きなメリットである。

3. MOF配向薄膜の応用展開

金属水酸化物を足場としたMOFのエピタキシャル成長手法で得られるMOF配向薄膜の特徴をまとめると、「(1) 実用的な大きさの基板の上でマイクロ細孔および有機部位、無機部位からなる骨格が配向している」、「(2) 合成原料を変えることでMOFの細孔のサイズ、骨格の特性を自在に設計できる」、「(3) 高い基板選択性がある」ことにある。このMOF配向薄膜はMOFと金属水酸化物とのコンポジットであることから、MOFのみからなる薄膜と比較して比表面積が劣るため(比表面積の低い金属水酸化物を含むため)、高い吸着量を要求する吸着体などの利用には優れないと考えられるが、MOFの構造規則性を利用した機能の創出が可能となる。例えば、MOF細孔内で分子を配列することで、電子・光・磁気的機能の増幅やこれまで実現できなかった新規応用が可能となる。光学的応用で考えると、MOFの規則正しいマイクロ細孔に蛍光分子を導入することで、多光子励起蛍光を示すなど関心を集めているが²⁸⁾、あくまで顕微鏡を必要とする大きさの一粒子でのみの測定である。一方、MOF配向薄膜にお

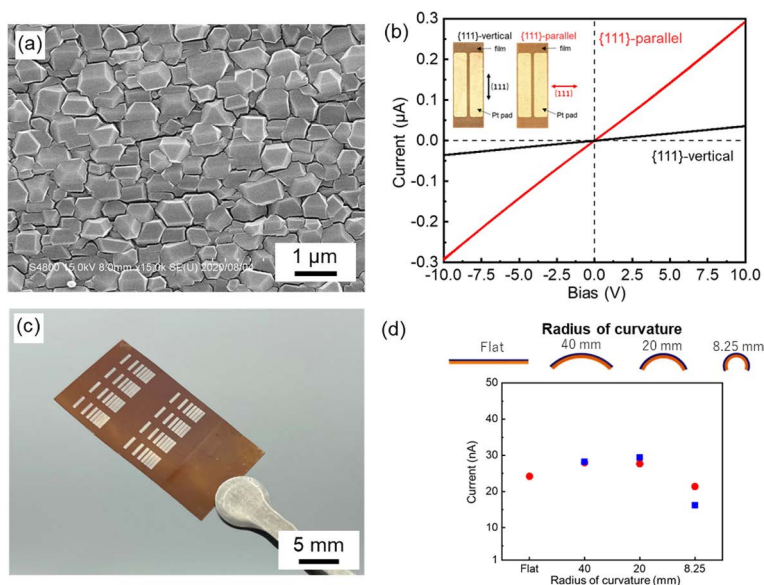


図13. (a) $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 配向薄膜のSEM画像。画像中の横方向に $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の{111}面が平行になるように配向成長している。(b) TCNQ (7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane)を導入した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 配向薄膜のI-V曲線。 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の{111}面が導電パスとなっており、導電パスに平行な方向の導電性は垂直な方向に対して約10倍高い。(c) ポリイミドフィルム上に作製した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 配向薄膜の写真と(d) 曲げに対する導電性の変化(赤丸：水酸化銅ナノベルトの短軸方向に対して垂直に曲げたときの導電性の変化。青四角：水酸化銅ナノベルトの長軸方向に対して垂直に曲げたときの導電性の変化)。基板を曲げても導電性が変化しない

いては、MOF 配向薄膜内で蛍光分子の方位を描えて導入することで、試料に入射する偏光角度を変えることで蛍光を ON・OFF スwitching 可能な薄膜を報告している (図12)^{18, 29)}。他にも、MOF 配向薄膜内で球形の銀ナノ粒子を閉じ込めた薄膜を作製することで、銀ナノ粒子のプラズモン吸収波長およびプラズモン共鳴強度が偏波と MOF の細孔方向がなす角により変化する薄膜を報告している³⁰⁾。MOF の配向制御により MOF 骨格と細孔内に導入した有機半導体分子の相互作用 (TCNQ@Cu₃(BTC)₂) による導電パスを薄膜全体で設計、制御することが可能となり、特定の方向に高い導電性を示す薄膜も実現している (図13)²⁵⁾。大面積で空間的に自在に電気特性を設計できる初めての MOF 薄膜となる。さらに、この手法では微結晶が配向した薄膜を得ることができるため、単結晶薄膜と比較して変形に対して格段に高い柔軟性を示す (図13)。そのため、フレキシブル半導体デバイスへの利用も期待される。また、足場として用いる金属水酸化物と MOF 結晶は原子／分子レベルで整合していることから、金属水酸化物 (あるいは脱水反応で変換した酸化物) の機能と MOF の機能の融合による新しい機能の創出が期待される。

4. まとめ

金属水酸化物表面の規則的に配列するヒドロキシ基を足場として MOF をエピタキシャル成長することで MOF 配向薄膜を合成する手法を示すとともに、その特徴および応用について紹介した。金属水酸化物のヒドロキシ基および MOF の有機配位子の位置・化学結合の向きを整合することにより、金属水酸化物上で MOF をエピタキシャル成長することができる。この MOF 配向薄膜は、MOF 構造内の規則的なマイクロ細孔および骨格構造もマクロスケールで配向していることから、MOF の分子スケールの構造を利用した機能をマクロスコピックな材料として最大限発揮することができる。蛍光分子を任意の方向に配向した MOF 配向薄膜は偏光により蛍光を ON・OFF スwitching 可能な光学異方性を示す。有機半導体分子と MOF 骨格の相互作用による生じる導電パスの方向を大面積で空間的に自在に設計した導電性 MOF 薄膜の作製も可能となる。高機能、多機能の MOF の合成が進んでおり、それら MOF の

配向薄膜による次世代デバイスが期待される。

参考文献

- 1) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **341**, 1230444 (2013).
- 2) Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 126 (2017).
- 3) J. Yu, Y. Cui, C. Wu, Y. Yang, Z. Wang, M. O'Keeffe, B. Chen, G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10542 (2012).
- 4) J. Yu, Y. Cui, H. Xu, Y. Yang, Z. Wang, B. Chen, G. Qian, *Nature Commun.*, **4**, 2719 (2013).
- 5) S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nature Mater.*, **8**, 831 (2009).
- 6) H.-J. Son, S. Jin, S. Patwardhan, S. J. Wezenberg, N. C. Jeong, M. So, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, G. C. Schatz, R. Q. Snurr, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 862 (2013).
- 7) D. Chen, H. Xing, Z. Su, C. Wang, *Chem. Commun.*, **52**, 2019 (2016).
- 8) F. Meinardi, M. Ballabio, N. Yanai, N. Kimizuka, A. Bianchi, M. Mauri, R. Simonutti, A. Ronchi, M. Campione, A. Monguzzi, *Nano Lett.*, **19**, 2169 (2019).
- 9) N. Kim, J. H. Park, J. Paczesny, B. A. Grzybowski, *CrystEngComm*, **21**, 1867 (2019).
- 10) S. Feng, T. Bein, *Nature*, **368**, 834 (1994).
- 11) D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1418 (2009).
- 12) H. K. Arslan, O. Shekhah, D. C. F. Wieland, M. Paulus, C. Sternemann, M. A. Schroer, S. Tiemeyer, M. Tolan, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8158 (2011).
- 13) M. C. So, S. Jin, H.-J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15698 (2013).
- 14) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nature Mater.*, **9**, 565 (2010).
- 15) M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chem. Eur. J.*, **17**, 11372 (2011).
- 16) P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty, K. Liang, A. J. Hill, M. J. Styles, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5513 (2014).
- 17) I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3185 (2017).
- 18) P. Falcaro, K. Okada, T. Hara, K. Ikigaki, Y. Tokudome, A. Thornton, A. J. Hill, T. Williams, C. Doonan, M. Takahashi, *Nature Mater.*, **16**, 342 (2017).
- 19) M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2602 (2021).
- 20) K. Okada, R. Ricco, Y. Tokudome, M. J. Styles, A. J. Hill, M. Takahashi, P. Falcaro, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 1969 (2014).
- 21) K. Okada, S. Sawai, K. Ikigaki, Y. Tokudome, P. Falcaro, M. Takahashi, *CrystEngComm*, **19**, 4194-4200 (2017).
- 22) K. Ikigaki, K. Okada, Y. Tokudome, M. Takahashi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **89**, 128 (2019).
- 23) B. Baumgartner, K. Ikigaki, K. Okada, M. Takahashi, *Chem. Sci.*, **12**, 9298 (2021).
- 24) A. Tarzia, M. Takahashi, P. Falcaro, A. W. Thornton, C. J. Doonan, D. M. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 40938 (2018).

- 25) K. Okada, K. Mori, A. Fukatsu, M. Takahashi, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 19613 (2021).
- 26) K. Ikigaki, K. Okada, M. Takahashi, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 3467 (2021).
- 27) M. Moreau, L. A. Brandner, T. Kamencek, S. Klokic, F. Carra-ro, K. Okada, M. Takahashi, E. Zojer, C. J. Doonan, P. Falca-ro, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2101039 (2021).
- 28) H. He, E. Ma, Y. Cui, J. Yu, Y. Yang, T. Song, C. D. Wu, X. Chen, B. Chen, G. Qian, *Nature Commun.*, **7**, 11087 (2016).
- 29) K. Okada, M. Nakanishi, K. Ikigaki, Y. Tokudome, P. Falcaro, C. J. Doonan, *Chem. Sci.*, **11**, 8005 (2020).
- 30) K. Ikigaki, K. Okada, Y. Tokudome, T. Toyao, P. Falcaro, C. J. Doonan, M. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 6886 (2019).

Oriented Growth of Metal Organic Frameworks on Inorganic Surfaces Toward Functional Devices

Kenji Okada^{*, **} and Masahide Takahashi^{*}

^{*}Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

^{**}JST, PRESTO

Metal-organic frameworks (MOFs), also called porous coordination polymers (PCPs), are crystalline micro-porous materials assembled from metal-based nodes and organic linkers via coordination bonds. Because the size and shape of the micropores and the chemical and physical properties are designable, research interest has been focused on the creation of novel electronic, optical, and magnetic properties toward next-generation devices. In order to realize MOF-based devices, the fabrication of MOF thin films with out-of-plane and in-plane orientation over a large centimeter-scale area remains a challenge. In this review, our recent progress on the fabrication method of oriented MOF thin films using metal hydroxide as a scaffold, and their unique optical and electronic properties are reviewed.

Key words: metal organic frameworks, epitaxial growth, metal hydroxide, oriented film

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 レポート 》

第28回ゼオライト夏の学校参加報告

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 近藤 吉史

第28回ゼオライト夏の学校が2021年9月8日にZoomを用いたオンラインにて開催されました。6名の講師の先生方を含む70名以上の方々に参加し、多孔体の合成、構造解析などの基礎から最先端の研究事例や実証例まで幅広い内容の講演が行われました。

1時間目は東京大学的小倉賢先生より「ゼオライト触媒の科学と応用」という題目でご講演いただきました。ゼオライトの定義や代表的な名前と構造といった基礎から、ゼオライトの酸点形成のメカニズムやゼオライトの触媒としての応用例まで分かりやすくご説明いただきました。蛍光体原料のフルオレセインの合成実験とホワイトボードを使った講義形式での講演は、オンラインにも関わらず、実際に対面で聴講しているかのような感覚で学ぶことができました。

2時間目は東京農工大学の前田和之先生より「MOF・ゼオライト類縁物質の粉末X線結晶構造解析」についてご講演いただきました。X線回折のデータを扱う上での不適切な取り扱いや誤った解釈の具体例の紹介に始まり、X線回折の原理から解析手法まで非常に分かりやすくご説明いただきました。粉末と単結晶のX線構造解析の違いや解析で用いられる精密化手法に関する話など実践的なお話もいただきました。特に、多孔体へのガス導入時の結晶構造変化を観察するためにin-situ PXRDを用いたご研究は、私にとって非常に興味深い内容でした。

3時間目は産業技術総合研究所の遠藤明先生より「ガス吸着を用いたナノ多孔体の細孔構造評価」というテーマでご講演いただきました。多孔質材料の特性評価で広く利用されている窒素や水蒸気などを用いたガス吸着等温線の測定の原理や解析手法まで幅広くご説明いただきました。前処理条件による等温線の違いなどの実例を踏まえながら、「吸着等温線をいかに低圧から正確に測定するか」ということの重要性を再認識させられました。測定時の注意だけでなく、t-plot法やNLDFT法など様々な解析手法

の原理や注意点についてもご説明いただきました。ミクロ多孔体の際のBET理論の取り扱いなど、今後の自身の研究に活かすことのできる知見を多く学びました。

4時間目は、東ソー株式会社の吉田智先生より「ゼオライトの工業利用」についてご講演いただきました。東ソー製のゼオライトの特性評価に関するご研究だけではなく、ゼオライトの製造・用途、開発事例などのお話をしていただき、実際に工業的にはどのように製造されて利用されているのかを知ることができました。さらに、企業と大学での研究のスケールに対する考え方や、研究に対する取り組み方の違いに関してもお話していただき、産学で重視されている点の違いを学ぶことができました。

5時間目は関西大学の田中俊輔先生より「規則性ナノ多孔体の合成と構造・形態制御」というタイトルでご講演いただきました。多孔体の1つであるMetal-Organic Framework (MOF)の基本的な構造や特性、ゼオライトの相違点についてご説明いただきました。グリーンケミストリーを志向した常温常圧下での水溶液プロセスでの合成条件の開拓や、支持体への表面改質によるMOF多結晶膜の制御など様々なご研究をご紹介いただきました。私自身がMOFの研究に従事しており、MOF粒子の露出面による触媒活性の違いも報告されてきていることから、ZIF-8の形態を制御したご研究は非常に興味深いものでした。

6時間目は東京大学の脇原徹先生より「ゼオライト合成の基礎」に関してご講演いただきました。主なゼオライト構造の導入から、有機構造規定剤や種結晶の添加などによるゼオライト合成手法の基礎について分かりやすくご説明いただきました。合成条件のわずかな違いによって、構造や組成が変わることを知り、ゼオライト合成の奥深さを感じました。それだけでなく、3次元規則性配列多孔体(3DOM)構造のカーボンを鋳型とした3DOMゼオライトの

合成など最新の研究についても多くご紹介いただき、今後のゼオライト研究の無限の可能性を感じました。

夏の学校の最後は、日本ゼオライト学会会長の横浜国立大学の窪田好浩先生よりご挨拶をいただきました。2020年より続くコロナ禍により、今回は2年ぶりのオンラインでの開催となりましたが、非常に興味深いご講演を多く拝聴することができ、多岐に

わたる多孔質材料の基礎から応用展開を学ぶ、とても貴重な機会となりました。夏の学校で得られた多孔質材料の合成技術や評価手法を自分の研究へ活かして、MOFの材料研究を深めていきたいと思います。

最後となりましたが、ご講演いただいた講師の先生方、奥村先生を始めとする企画から運営に携わっていただいた先生方、日本ゼオライト学会の皆様がこの場を借りて、心より感謝申し上げます。

《 レポート 》

第5回ゼオライトセミナー参加報告

岐阜大学自然科学技術研究科 落合 寛樹

2022年1月7日に岐阜大学サテライトキャンパスにおいて第5回ゼオライトセミナーが開催されました。筆者はゼオライト膜の合成について研究しており、新たな知見を広げて自身の研究内容をより充実させたものにできればと考え、このセミナーに参加させて頂きました。今回のセミナーでは筑波大学の山岸洋先生、成蹊大学の里川重夫先生、株式会社豊田中央研究所の溝下倫大様、物質・材料研究機構の早瀬元様、名古屋大学の長谷川丈二先生の5人のご講演がありました。

最初に、「分子性多孔質結晶の合成と応用」と題して、山岸洋先生が嵩高い分子のファンデルワールス結合によって多孔化した結晶についてのご講演がありました。今回は1,3,5-tri(3,5-bipyridylphenyl)-2,4,6-trimethylbenzeneを用いた標準状態で安定した空間を含む分子結晶を紹介されました。どのような分子が多孔質化した結晶となり得るのか分からないというお話を伺って、さまざまな分子の新たな多孔質材料化の可能性を感じました。

次に、「ゼオライトの酸性質を利用した有機硫黄化合物の直接分解」と題して、里川先生によるゼオライトを用いた脱硫プロセスにおける *tert*-ブタンチオールとジメチルスルフィドの分解についてのご講演がありました。さまざまな種類の金属イオンを交換したH⁺-BEA型ゼオライトを使用することで反応率を向上させたことを紹介されました。修士課程の身としては、研究室ベースではなく、企業からの視点で研究を進めていらっしゃる先生の姿が印象的で、工業化を目指す上での視点を養うことができました。

3講演目に、「ナノポーラス構造を有する有機シリカの合成と機能化」と題して、溝下様によるナノポーラス材料の実用的な利用についてのご講演がありました。樹脂用反射コーティングやレーザー脱離/イオン化質量分析用の基板への応用を紹介されまし

た。構造制御やナノレベルでの材料設計が材料としての機能および性能の向上につながることを確信しました。

4講演目に、「ペーマイトナノファイバーを用いた三次元構造体作成」と題して、早瀬様によるペーマイトナノファイバー(BNF)を用いた多孔体材料についてのご講演がありました。BNFを被覆・接着させることで三次元構造化したシルセスキオキサン複合体やBNFを骨格内部に取り込むことで構造を強化したレゾルシノール-ホルムアルデヒド多孔体を紹介されました。BNFの特性やBNF複合化多孔体の可能性にとっても魅力を感じました。

最後に、「還元型セラミック多孔体の作成法と細孔構造制御」と題して、長谷川先生がシリコンカーバイドの細孔制御についてのご講演がありました。架橋ポリシルセスキオキサン多孔体の細孔制御と熱分解挙動やTiを組み込んだ場合の特性についても紹介されました。また、ハードな特性を持ちながらも柔らかい構造を有する材料も紹介され、多孔体材料の新たな展望を見ました。

今回、第5回ゼオライトセミナーに参加してみて、ゼオライト以外の多孔体にも興味深い特性があり、新たな材料の可能性を広げることを強く確信しました。ここ2年、新型コロナウイルス感染症に伴い、オンラインでの議論が多かった中で今回はオンサイトとオンラインの併用したハイブリッドのセミナーとなりました。私はオンサイトで参加しましたが、講演後の闊達で白熱した議論やセミナー後に先生方や学生方が新たに議論し、交流する姿を見て、オンサイトでの開催に大きな意義を感じました。第6回ゼオライトセミナーの時には、新型コロナウイルス感染症が収束した状況になり、今回以上のオンサイトでの活発な交流と懇親ができることを祈っております。



オンサイトでの様子



窪田会長によるご挨拶



ご講演された先生方と窪田会長

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2022年2月13～16日	5 th Euro-Asia Zeolite Conference	Euro-Asia Zeolite Conference Committee	韓国・釜山
3月8日	第15回日本化学連合シンポジウム	日本化学連合	オンライン開催
7月3～8日	20th International Zeolite Conference		スペイン・バレンシア

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。

第37回ゼオライト研究発表会

プログラム

第一日目 12月2日(木)

午前		午後の部	
A会場		B会場	
(9:10～)		(9:10～)	
A1	有機構造定期の使用量を低減したCHAゼオライトの合成 (広島大) ^A ○大坪克将・津野地直・淺拓生・定金正洋	B1	脱AlしたYNU-5の固体酸触媒としての応用 (横国大理工) ^A ・横国大院工 ^B ○杉本遼太 ^A ・稲垣怜史 ^B ・窪田好浩 ^B
A2	Alペアサイトを有するCHA型ゼオライトの合成とイオン交換特性評価 (東北大) ^A ・東工大 ^B ・JUST-CREST ^C ○今西佳保 ^A ・肖婷 ^A ・大須賀遼太 ^A ・戴下瑞卿 ^A ・ 真木祥千子 ^A ・蟹江遼志 ^A ・横井俊之 ^B ・村松淳司 ^A ・C	B2	8員環ゼオライトのスクリーミングによる脱Al挙動 (横国大理工) ^A ○奥田多絵・杉本遼太・林雅斗・稲垣怜史・窪田好浩
A3	Broadening synthetic scope of SSZ-39 zeolite: a fast and direct route from amorphous starting materials (UTokyo) ○ Peidong Hu・Kenta Iyoki・Toru Wakihara	B3	骨格Al分布がMTO反応におけるプロピレン生成経路に与える影響の実験的観測 (東大生研) ^A ○茂木健彦・MaJing・日高海・小倉賢
A4	もみ殻由来シリカを原料にしたゼオライトの合成と物性評価 (東工大) ^A ○陸 遥・中村研吾・澤田真人・野村淳子・横井俊之	B4	FOC触媒のUSYゼオライトに対するAlカチオン種の影響 (日揮触媒化成) ^A ○高宮優介・水野隆喜・田中千鈴・長谷川博紀
休憩(10分)		休憩(10分)	
(10:40～)		(10:40～)	
A5	FAU-AEIゼオライト水熱転換過程における特異的内部構造を有するハイシリカFAUの再結晶化 (東大院工) ^A ・東ソー ^B ○佐田佑樹 ^A ・Anand Chokkalingam ^A ・劉振東 ^A ・吉岡真人 ^B ・石川智也 ^B ・ 榎木祐介 ^B ・佐野庸治 ^A ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B5	低密度ポリエチレン分解に向けた構造欠陥導入・BEA型ゼオライト触媒の開発 (阪大院基礎工) ^A ・AC Biode ^B ○國領伸哉 ^A ・三宅浩史 ^A ・内田幸明 ^A ・水沢厚志 ^B ・久保直嗣 ^B ・ 西山憲和 ^A
A6	種結晶存在下でのゼオライト水熱転換法によるMFIゼオライトナノ結晶の低コスト合成 (広島大先進理工) ^A ○北川翼・津野地直・淺拓生・定金正洋	B6	12.8-ringを持つMORとYFIゼオライトのイオン交換サイトの特徴 (鳥取大GSC) 榎井朝麗・森脇隆・松尾素那実・菅沼孝史・辻悦司・○片田直伸
A7	脱Al処理を施した非晶質アルミシリケートを原料に用いた種結晶添加法によるハイシリカFAUの 高速合成 (東大院工) ^A ・東ソー ^B ○佐田佑樹 ^A ・宮城尚子 ^A ・吉岡真人 ^B ・石川智也 ^B ・榎木祐介 ^B ・佐野庸治 ^A ・大 久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B7	正浸透法による水処理に対するSMM-5型ゼオライト膜の可能性 (早大先進理工) ^A ・早大ナノライフ ^B ・早大理工総研 ^C ○野村裕太 ^A ・酒井求 ^B ・松方正彦 ^{A,B,C}
A8	ゼオライト転換法によるTUN型ゼオライトの新規合成法の開発 (東工大) ^A ○陸 遥・Qin Feiyu・Wang Yong・野村 淳子・横井 俊之	B8	多孔質基材によるゼオライトコンタクターの酸点制御 (芝浦工大工) ^A ○野村幹弘・谷詰周成・前原爽太・西山凌太・石井克典

午後の部		B会場	
A会場		(13:00～)	
(13:00～)	(広島大) 津野地直	(芝浦工大工) 野村幹弘	
A9総	データ駆動による設計のゼオライト合成 (東大工) 村岡恒輝・Watcharop Chaikittisilp・大久保達也	B9総	Pore-filling agentを添加したアルカリ処理によるゼオライト膜の欠陥修復 (早大ナライフ ^A ・早大先進理工 ^B ・早大理工総研 ^C) 〇酒井求 ^A ・堀隼太 ^B ・松方正彦 ^{A,B,C}
A10	小細孔ゼオライトの脱アルミニウム過程におけるサブナノスケール構造の変化 (東大工 ^A ・三菱ケミカル ^B) 〇吉岡達史 ^A ・伊與木健太 ^A ・堀田悠介 ^B ・劉振東 ^A ・大西良治 ^B ・武脇隆彦 ^B ・佐野庸治 ^A ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B10	水蒸気処理法によるpure-silica *BEA膜の合成 (岐阜大院工 ^A ・朝日大機 ^B ・産総研 ^C ・住友電工 ^D ・岐阜大工 ^E ・岐阜大高等研 ^F) 〇落合寛樹 ^A ・上野恭平 ^B ・横岸秀之 ^C ・奥野拓也 ^D ・横山博臣 ^E ・石川真二 ^D ・宮本孝 ^E ・上宮成之 ^F ・近江靖則 ^F
A11	SAPO-18の水熱合成における圧力の影響 (東大院工) 〇竹村正守・Raquel Simancas・米澤泰夫・Anand Chokkalingam・大久保達也・脇原徹	B11	界面活性剤添加効果によるAEI型ゼオライトの粒子形態および触媒特性制御 (東工大科技創研 ^A ・東北大多元研 ^B) 〇竹内隆志 ^A ・上館和史 ^A ・澤田真人 ^A ・松本剛 ^A ・大須賀達太 ^B ・保田修平 ^A ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^A
休憩(10分)		休憩(10分)	
(14:20～)	(東ソー) 榎木祐介	(鳥取大) 菅沼学史	
A12	CONゼオライトへの粉砕-多段階再結晶処理 (東大 ^A ・三菱ケミカル ^B ・東工大 ^C) 〇竹本晶紀 ^A ・伊與木健太 ^A ・大塚結貴 ^A ・小野塚博暁 ^B ・横井俊之 ^C ・Anand Chokkalingam ^A ・堤内出 ^B ・武脇隆彦 ^B ・脇原徹 ^A ・大久保達也 ^A	B12	パラジウムの薄膜化をめざした多孔質SUS支持体へのゼオライト系微粒子の導入 (徳島大) 寺崎勝薫・香西朋哉・〇加藤雅裕
A13	SAPO-37 — SAPO-20水熱転換に及ぼす有機構造指定剤の影響 (東大院工 ^A ・広島大院工 ^B) 〇藤川優希 ^A ・伊與木健太 ^A ・津野地直 ^B ・佐野庸治 ^A ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B13	固相転換法による金属微粒子内包BEAゼオライト触媒の開発 (東工大物質理工) 〇遠藤海咲・叶家楠・藤境大裕・多湖輝興
A14	Ⅲ価金属種の導入による層状ALPOのAFY型MeAPOへの転換条件の検討 (東農工大院工) 〇多田宗平・森田将司・前田和之	B14	二元機能を有する金属微粒子内包ゼオライト触媒によるナフササ低温接触分解 (東工大物質理工) 〇中谷理佳子・山地真愛・中谷のどか・藤境大裕・多湖輝興
A15	GaPO ₄ -LTAの結晶化と水中での非晶質化過程の評価 (産総研 ^A ・防衛大化 ^B) 〇小平哲也 ^A ・池田拓史 ^A ・阪東恭子 ^A ・関口ちか子 ^A ・西宏二 ^B	B15	Al酸化物クラスターを有する金属有機構造体光触媒を用いた過酸化水素生成 (大阪大院工 ^A ・京大触媒電池 ^B ・JSTきがけ ^C) 〇日野創太 ^A ・近藤吉史 ^A ・森原森隆 ^{A,B,C} ・森浩亮 ^{A,B} ・山下弘巳 ^{A,B}
休憩(10分)		休憩(10分)	
(15:50～)	(防衛大化) 西宏二	休憩(10分)	
特別講演1	ケミカルリサイクルの技術開発と社会実装 (住友化学) 川端智則	休憩(10分)	
(17:00～)	(横国大院工) 窪田好浩	休憩(10分)	
特別講演2	パワフルな触媒反応場であるゼオライト (富山大) 樺 範立	休憩(10分)	
(18:30～)	懇親会	休憩(10分)	

第二日目 12月3日(金)

午前		午後	
A会場		B会場	
(9:10~)		(9:10~)	
A16	多孔質酸化コバルトを鋳型としたメソポーラスゼオライトの合成 (早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B) ○高岡晃平 ^A ・村本奈穂 ^A ・松野敬成 ^{A,B} ・小池正和 ^A ・ 和田宏明 ^A ・下嶋敦 ^A ・黒田一幸 ^{A,B}	B16	銅イオン交換Al-rich Betaゼオライト触媒のカーボン燃焼特性 (東大生研 ^A ・京大触媒電池 ^B) ○大島悠輔 ^{A,B} ・小倉賢 ^{A,B}
A17	テンプレートフリーメソポーラスLTA型ゼオライトのシリカ/アルミナ比と多孔体特性変化に ついて (産総研) ○長瀬多加子・宮川正人・西岡将輝・池田拓史	B17	Cuゼオライト細孔内でNH ₃ -SCR反応中に生じる活性点・基質ダイナミクスの分光学的 イメージング解析 (名大 ^A ・京大触媒電池 ^B) ○小川敬太郎 ^A ・織田晃 ^{A,B} ・沢邊恭一 ^{A,B} ・薩摩篤 ^{A,B}
A18	ピフェニル基を骨格内に含む非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の合成 (産総研) ○木村辰雄	B18	Cu-SUZ-4IによるNH ₃ -SCRに対するKのイオン交換の影響 (早大先進理工 ^A ・早大ナノライプ ^B ・早大理工総研 ^C) ○関口由衣 ^A ・松方正彦 ^{A,B,C}
A19	スプレードライの製法によるメソポーラスアルミナの結晶化促進 (産総研) ○若林隆太郎	B19	Pd-ZSM-5の低温NO _x 吸脱着挙動に対する高温水蒸気前処理の影響 (早大先進理工 ^A ・早大ナノライプ ^B ・早大理工総研 ^C) ○久米敏平 ^A ・松方正彦 ^{A,B,C}
(10:40~)		(10:40~)	
休憩(10分)		休憩(10分)	
A20	EDLCの高容量化に向けた細孔構造の異なる含窒素規則性メソポーラスカーボン電極の調製 (横国大理工 ^A ・横国大院工 ^B) ○須山可南子 ^A ・窪田好浩 ^B ・稲垣伶史 ^B	B20	MSE型ゼオライトの合成条件検討と固体酸性質の評価 (東工大科技創研 ^A ・東北大多元研 ^B) ○豊田大翔 ^A ・大須賀遼太 ^B ・王勇 ^A ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^A
A21	ビレン骨格を有する多孔性金属ホスホネートMOFの構造と性質 (東農工大理工 ^A ・吉林大 ^B ・上海科技大 ^C) ○鳥居真那 ^A ・佐藤岳 ^A ・Junyan Li ^{B,C} ・森田将司 ^A ・ 近藤篤 ^A ・Jihong Yu ^B ・寺崎浩 ^C ・前田和之 ^A	B21	H ⁺ /sitnakite型シリコチタネートの調製と固体酸触媒特性 (横国大理工 ^A ・横国大院工 ^B) ○宮谷拓斗 ^A ・窪田好浩 ^B ・稲垣伶史 ^B
A22	アダマンタン骨格を有するテトラホスホン酸を用いた新規HOFの合成と特性 (東農工大理工 ^A) ○淵田克田・森田将司・前田和之	B22	Selective oxidation over FAU-type titanosilicate prepared by vapor phase TiCl ₄ treatment (気相TiCl ₄ 処理により調製したFAU型チタノシリケートを触媒とする選択酸化反応) (横国大理工 ^A) ○張聖翔・小田川翔大・稲垣伶史・窪田好浩
A23	TEAカチオンでイオン交換したFAU型ゼオライトを用いたコアシェル型ゼオライトの合成 (群馬大理工 ^A ・ユニコア日本触媒 ^B) ○久保田貴志 ^A ・杉山歩哉 ^A ・岩本伸司 ^A ・辻優太郎 ^B ・ 武田桑之 ^B	B23	液相Ti導入したTi-MCM-68の活性点構造解明へ向けた紫外・可視分光法によるアブローチ (横国大院工 ^A) ○小田川翔大・石塚遼・稲垣伶史・窪田好浩

(東大生研) 大島悠輔

(産総研) 若林隆太郎

(産総研) 若林隆太郎

(産総研) 若林隆太郎

(産総研) 若林隆太郎

(産総研) 若林隆太郎

(産総研) 若林隆太郎

(産総研) 若林隆太郎

(産総研) 若林隆太郎

午後の部		B会場	
A会場		(13:00～)	
A24	アントラキノンを用いる電気化学的CO ₂ 吸着システムへの規則性メソポーラスカーボン電極の応用 (横国大理工)○大内一也・窪田好浩・稲垣伶史	B24	様々な分子に対するシリカ担持H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ の有効Bronsted酸量の半定量的な見積り (東工大)○宮下昂大・野村淳子
A25	廃鉄鋼スラグを原料としたCaO-Fe ₂ O ₃ -多孔質シリカ複合体の合成とCO ₂ 吸着への応用 (大阪大工 ^A ・京大触媒電池 ^B ・JSTさきがけ ^C)○花木愛子 ^A ・桑原素隆 ^{A,B,C} ・山下弘巳 ^{A,B}	B25	種々の多孔性シリカに担持した金属触媒を用いるメチルシクロペンタンの水素化分解 (横国大理工)○大槻有基・前川裕城・稲垣伶史・窪田好浩
A26	過酷な条件下での高結晶性BEAゼオライトの合成とhydrocarbon trapへの応用 (広島大)○上村真己・津野地直・定金正洋・淺拓生	B26	二酸化炭素水素化のためのタンデム触媒におけるゼオライトの構造・組成の影響 (茨大院理工 ^A ・東大院工 ^B)木下泰嘉 ^A ・落合和 ^A ・Chokkalingam Anand ^B ・Hu Peidong ^B ・山内紀子 ^A ・小林芳男 ^A ・多田昌平 ^A ・伊與木健太 ^B
A27	リン修飾ベータ型ゼオライトの熱安定性とトルエン吸着特性 (秋大院理工 ^A ・三井金属鉱業 ^B)○小笠原正剛 ^A ・三浦康太 ^A ・後藤秀和 ^B ・齊藤寛治 ^A ・加藤純雄 ^A	B27	ナノ多孔質セラミックスを用いたドライリフオアミング反応 (鹿児島大院理工 ^A ・元産総研 ^B)○飯島宗一郎 ^A ・下之園太郎 ^A ・安宅亮 ^A ・里山颯崇 ^A ・芝崎靖雄 ^B
休憩(10分)		休憩(10分)	
A28	室温、低圧下でXe固定を可能とする原子状Ag ⁺ イオン：実験と理論によるAgMFIのサイト動態とXe吸着能との相関解明 (名大院工 ^A ・京大触媒電池 ^B ・三菱ケミカル ^C ・岡大学術院 ^D)○織田晃 ^{A,B} ・香西裕恵 ^C ・沢邊恭一 ^{A,B} ・薩摩篤 ^{A,B} ・大久保貴広 ^D ・黒田桑重 ^D	B28	貨幣金属含有ZSM-5内部でのメタン活性およびメタン-エチレン変換に関する理論計算 (京都工繊大院工)○大石圭梧・湯村尚史
A29	CHA型ゼオライトの水素同位体吸脱着挙動 (富山大水素研セ)○田口 明・中森拓実	B29	デカヒドロナフタレンを水素供与体とする多環芳香族からベンゼン誘導体の合成 (鳥取大GSC)○稲田凌介・菅沼亨史・辻悦司・片田直伸
A30	One-pot synthesis of Co(III) initiated core-shell Carbon Nano-Particle with high NO adsorption capacity (東大生研 ^A ・京大触媒電池 ^B)○葛家盛 ^A ・大島悠輔 ^{A,B} ・大西武士 ^A ・小倉賢 ^{A,B}	B30	ハイスリカなCHA型ゼオライトのフッ素フリー合成とMTO反応活性評価 (東北大 ^A ・東工大 ^B ・JST-CREST ^C)○大須賀達太 ^A ・戴下瑞帆 ^A ・松本剛 ^B ・磐江澄志 ^A ・横井俊之 ^B ・村松淳司 ^{A,C}
休憩(10分)		休憩(10分)	

(15:40～)	(富山大水素研セ) 田口 明	(15:40～)	(東北大) 大須賀遼太
A31	チタニリケートを用いたランタノイドイオンの除去 (兵庫県立大院 ^A ・三菱重工業 ^B) ○松岡雄大 ^A ・西岡洋 ^A ・塚本泰介 ^B ・柿本浩一 ^B	B31	PL/SiO ₂ とゼオライト触媒を用いたH ₂ 共存下でのパラフィンのクラッキング (韓国大理工) ○志村泰允・相理怡史・窪田好浩
A32 講演中止	セシウム及びストロンチウムに対するETS-4の吸着機構と特性評価 (兵庫県立大工) ○米光理沙・西岡洋	B32	FERゼオライトナノシートの生成メカニズムの調査 (広島大院工) ○森壮平・津野地直・定金正洋・浅祐生
A33	Ammonium cation uptake from aqueous solutions by natural and synthetic mordenites (UTokyo) ○Raquel Simancas・Masamori Takemura・Kenta Iyoki・Toru Wakihara	B33	ゼオライトおよびケイ酸塩類の蛍光特性評価 (山梨大院医工農総合 ^A ・山梨大院総合 ^B) ○久保田恒喜 ^A ・宮嶋尚哉 ^B ・阪根英人 ^B

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2022年1月現在, 五十音順)

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

表紙裏写真の説明

東京都小笠原村父島宮之浜のボニナイト晶洞中の灰十字沸石 (phillipsite)

九州大学大学院地球惑星科学専攻 井上裕貴

早稲田大学理工学術院 安井万奈

早稲田大学理工学術院 山崎淳司

九州大学大学院地球惑星科学専攻 赤木 右

東京都小笠原村父島に分布するボニナイト(無人岩, boninite)中に点在する晶洞中には様々な比較的高シリカのゼオライト鉱物を産するが, 中でも灰十字沸石(phillipsite)は特徴的な十字型の透入双晶(penetration twin)の晶癖を示すことが知られている。しかし, ほぼ200 μm の当粒状の十字型双晶が密に集合した産状は, あまり報告例がないようである。

— 編集後記 —

2022年 Vol. 39, No. 1をお届けいたします。本誌の主に天然ゼオライト担当の編集委員を拝命して比較的長い期間が過ぎました。この間、さまざまな出来事がありましたが、この2年間強のコロナ禍は特に大きな影響を及ぼしていることを実感しています。ですが、研究発表会やセミナー等のイベント、また編集委員会がオンラインで開催されていることで良くなったことは、オンライン環境が充実し、我々もその対応に慣れてきたこともあり、遠方や時間の都合さらには重複しての参加が可能となり、また質疑・議論も音声とチャット等の併用で密度が上がったように思います。また数々の制約の下でも着実に研究成果が挙げられており本誌でご報告できることは素晴らしいことに思います。それでも、今年こそはこの状況が収束して、現地・現場で観察・探索し、対面で思う存分に議論できる時が来ることを、切に願います。

(A. Y.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興 (東工大)

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

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*)

黒崎文雄 (ユニオン昭和)

Fumio Kurosaki (*UNION SHOWA K. K., Yokkaichi*)

嶋 寿 (三菱ケミカル)

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

田中俊輔 (関西大)

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

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

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

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*)

渡邊宣史 (住友化学)

Nobufumi Watanabe (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 39, No. 1 令和4年1月31日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

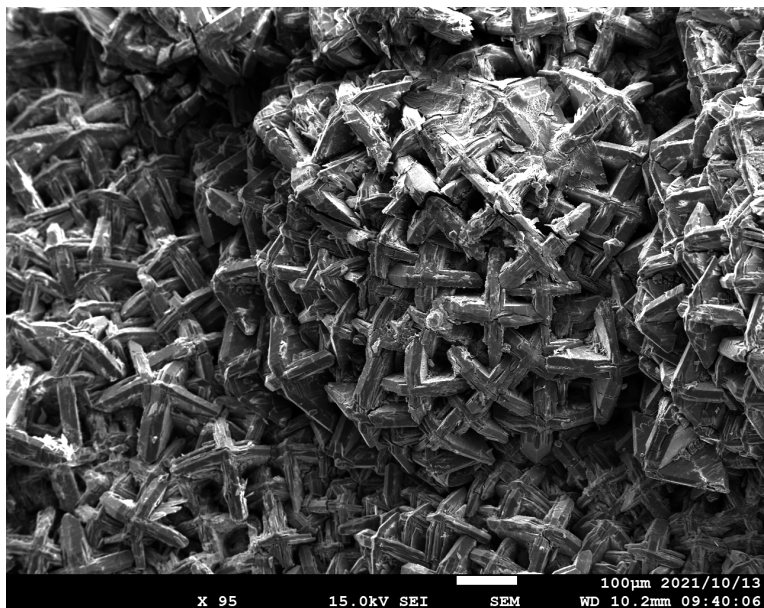
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: jza-post@bunken.co.jp

URL <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社



東京都小笠原村父島宮之浜のボニナイト晶洞中の灰十字沸石 (phillipsite)
(写真提供：九州大学大学院地球惑星科学専攻 井上裕貴・早稲田大学理工学
術院 安井万奈・早稲田大学理工学術院 山崎淳司・九州大学大学院地球惑星
科学専攻 赤木 右)

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 高温蒸気吸着: MAXII-HV、高圧ガス吸着: MAXII-HPリリース

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX II

- 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
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- 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; $0.01\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{N}_2)$ 、 $0.0005\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{Kr})$ 細孔分布; $0.35 \sim 500\text{nm}$ (直径)



固体触媒のキャラクタリゼーションに！

触媒分析装置

BELCAT II

- 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 CO_2 単成分・多成分破過曲線評価 (CCU/CCSU)、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 $\sim 1100^\circ\text{C}$ (オプション $\sim 120 \sim 1100^\circ\text{C}$)
- 使用可能ガス: H_2 、 O_2 、 N_2 、 NO 、 NH_3 等



◎Think Sync

“粒子径分布・形状”測定装置

SYNC

- 測定範囲: $0.02 \sim 2000\mu\text{m}$
- 高精度な粒子径分布と画像解析による形状評価を、1台の装置で実現
- 様々な業界でスタンダード評価装置となっている3本レーザシステムの粒子径分布測定
- 円相当径、楕円相当径 (短径・長径)、フェレー径 (短径・長径)、円形度、アスペクト比、凹凸度など30以上の形状評価が可能
- 凝集体の確認、評価など粒子径分布測定結果を裏付ける画像解析による形状評価



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・測定装置

NANOTRAC WAVE II シリーズ

- 測定範囲: $0.8 \sim 6500\text{nm}/\pm 200\text{mV}$
- 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



評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積 / 細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、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、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析、水銀ガロシメトリ

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: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所
TEL: 052-228-0792

<https://www.microtrac.com/jp>
E-mail: info@microtrac-bel.com

