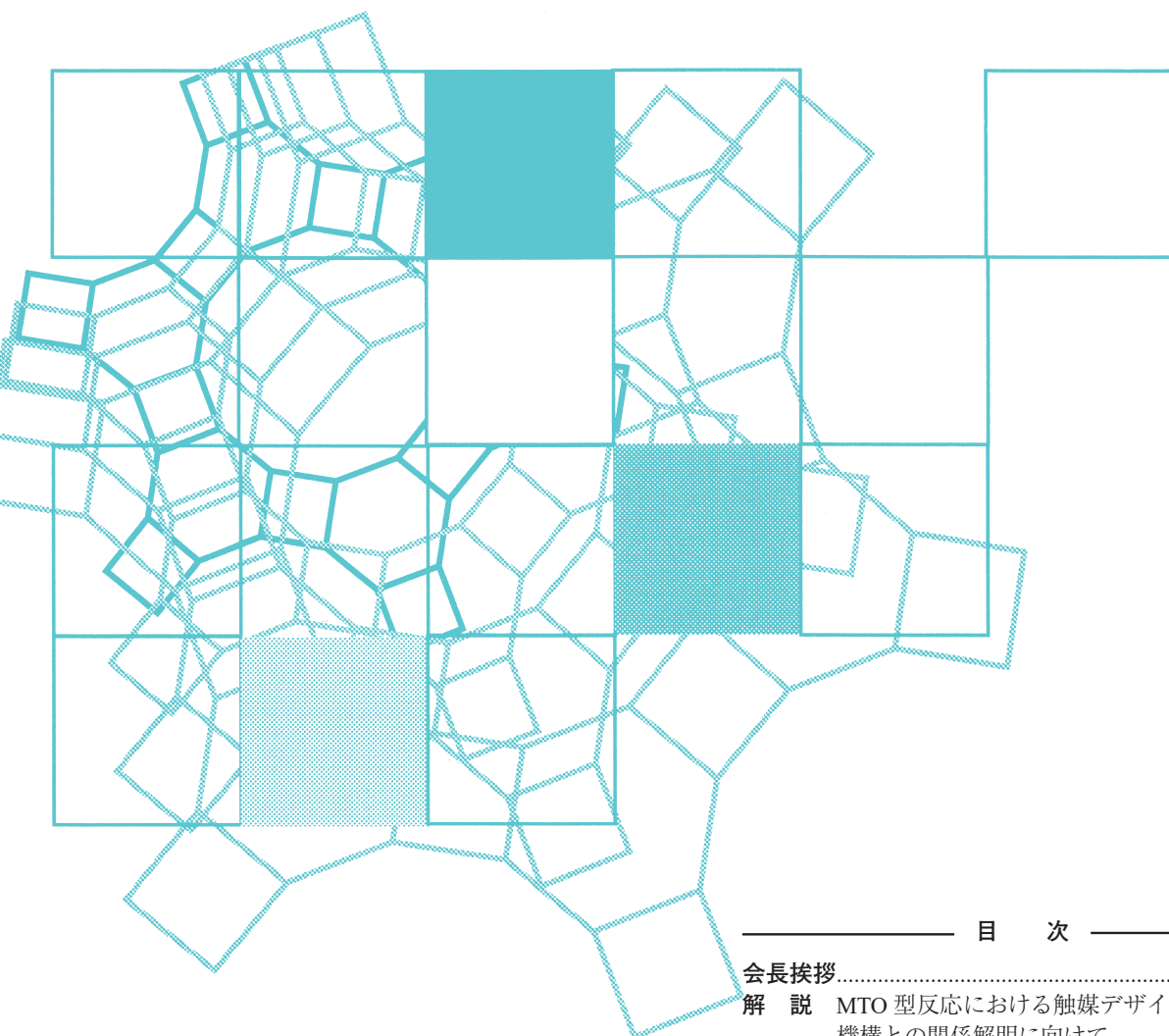


Vol.41
No.3
2024

ゼオライト



目次

会長挨拶.....	89
解 説 MTO 型反応における触媒デザインと反応機構との関係解明に向けて茂木堯彦・小倉 賢 ...	90
解 説 MOF を用いた高分子の構造認識および分離技術細野暢彦 ...	99
解 説 非晶質アルミノケイ酸塩ナノシートを前駆体とするゼオライトナノシート合成内田幸明・佐々木弘毅・ Jose A. Hernandez Gaitan・ 三宅浩史・西山憲和 ...	109

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 会長挨拶 》

ゼオライトはカーボンニュートラルの キーマテリアル

2024年6月より2年間の任期で日本ゼオライト学会の会長を務めさせていただくことになりました成蹊大学の里川と申します。前会長の三菱ケミカル株式会社の武協様が推進されてきました産学連携による魅力ある学会作りの路線をさらに進めながら、若手の育成と国際的な協力関係を推進していきたいと思ひます。この2年間は研究発表会での講演とゼオライト誌での特別企画でカーボンニュートラルに向けた取り組みを取り上げてまいりました。この取り組みはますます重要になってきています。産官学の総力戦でゼオライトの果たすべき役割を考えながら、それぞれの課題解決に取り組んでいける活動ができる場にしたいと思ひます。

昨年度は久しぶりに通常通りに学会運営のできた1年でした。主要な4事業であるフォーラム、夏の学校、研究発表会、セミナーと、どれも多くの参加者を会場にお迎えして開催できたことは学会運営に携わる一員として嬉しい限りです。改めて日常のありがたさを感じました。一方、コロナ禍の間に世界を取り巻く環境は大きく変わりました。地球温暖化は地球沸騰化とも言われるようになり、温室効果ガスの排出量削減目標も2050年に二酸化炭素排出量実質ゼロを目指すなど大変厳しいものとなりました。これを実現するには、これまで利用してきた社会資本を大きく作り変える必要があり、またエネルギーの輸入形態も大きく変わることが予想されます。政府も社会実装を見据えてGX推進法を成立させるなど、社会実装を促進する法整備も始めました。2050年はまだ四半世紀先のことですが、気候変動対策として導入する社会資本は、さらに先を見越して作る必要があります。つまりどのような技術でこの難局を乗り越えるかの問いに、どのように答えていくか、我々科学者・技術者は慎重かつ大胆な提案を期待されています。

このような課題解決の突破口になるのは、新しい材料、新しい反応、新しい化学プロセスの発明です。過去の技術史を振り返ると、世界の変革期には、これまで予想もつかなかった新技術が生まれてきました。日本のゼオライト科学の黎明期を支えられた故



日本ゼオライト学会会長
里川 重夫

高石哲男先生は、第二次世界大戦で英国が劣勢を覆せたのは、天然モルデナイトがガソリンのオクタン価向上に利用されたからではないかと述べられました。つまりゼオライトの有用性が見出されたのは第二次世界大戦中のようです。その後、1950年代に入りゼオライトが工業的に製造されるようになると、その用途は触媒、吸着材、イオン交換体と広範囲に拡がりました。特に重油の接触分解触媒は、世界中で使われるほとんどのガソリン製造に使用されていますし、ディーゼル車のNOx分解触媒も多くはゼオライトが使われています。現在、ゼオライトは工業化から70年以上が経過しておりますが、その材料や機能への興味はどんどん拡がりを見せています。そしてカーボンニュートラルに関連する技術となるDAC、水電解、合成燃料、メタノール変換などの多くの要素技術での活用が期待されています。

会員各位におかれては、ゼオライトをはじめ、様々な多孔質材料、層状材料の合成や利用に関する研究開発に取り組まれていることと思ひます。日本のゼオライト研究者による研究成果は国際的にも評価が高く、今年度開催されるZMPC2024をはじめ、プレシンポジウム、ポストスクールにも多くの海外からの研究者が参加されます。この機会に国際交流を活発に行い、研究情報の取り込みや発信を活発に行っていただきたいと願ひます。学会組織は大学と企業、国内と海外など多くの方の交流を促すプラットフォームです。皆様の活動がスムーズに進むような潤滑油として働ける2年間になればと思ひます。どうぞよろしくお願いしします。

《 解 説 》

MTO 型反応における触媒デザインと
反応機構との関係解明に向けて茂木堯彦^{*,**}・小倉 賢^{*}

低級オレフィン合成の代替法として注目されている Methanol-to-Olefins (MTO) 反応では、ゼオライトのナノ反応空間で形成・規定される大きな反応中間体種の存在が鍵であり、これが主たる反応経路とそれに伴う生成物選択性に影響を与えるとされている。しかしながら、真の中間体種の同定は一般に困難であり、本反応においても構造パラメータ（骨格内 Al 分布≡触媒活性点分布）と観察される触媒特性（形成される中間体の種類）との関連性を示すことは困難であった。本稿では、我々が行ってきた同位体標識による過渡応答解析法を紹介し、ZSM-5 の Al 分布と MTO 反応挙動（特にプロピレン形成挙動）との構造-性能相関を示す。異なる有機構造規定剤を用いて合成された二つの ZSM-5 サンプルは異なる Al 分布を示す。MTO 反応におけるオレフィン選択性は類似していたが、プロピレンへの標識炭素 (^{13}C) の取り込み挙動は大きく異なることを実験的に示し、確かに骨格内 Al 分布が反応メカニズムへ影響を与えていることを実験的に示すことに成功した。

キーワード：MTO 反応，Al 分布，カーボンプール，形状選択性，同位体標識

1. はじめに

ゼオライトは酸触媒としても触媒担体としても広く利用される材料であり、その分子サイズのナノ空間は、高い比表面積を稼ぐだけでなく、特異な触媒能の根源でもある。ゼオライト学会のウェブサイトでも紹介されているように、ゼオライト細孔（ナノ反応空間）と分子の幾何学的関係によって反応の速度や選択性が影響を受ける「形状選択性」は、他の触媒系には見られないゼオライトに特異な機能である。パラフィンにおけるノルマル体／イソ体の選択性や、キシレンにおけるパラ位選択性がよく知られた代表例である。さらに、ナノ反応空間の形状だけでなく親疎水性等を利用した新たな反応系の開発が進められており、生体触媒の模倣やそれを越えた特

異な機能の発現が期待されている。特異な触媒活性の裏には、ゼオライトならではのナノ反応空間に由来する機能が存在し、このナノ反応空間の中で進行する反応を理解することは、長くゼオライト科学における挑戦の一つである。

筆者らは、ナノ反応空間の存在によって進行する反応の一つであるメタノール転換反応に着目してきた。本稿では特に「MTO 型反応」と呼ばせていただく。ここで述べる「MTO 型反応」とは、ゼオライトおよび類縁物質を酸触媒として用いた、カーボンプールと呼ばれる炭化水素中間体を經由するメタノール転換および類似反応系であり、必ずしも原料および生成物を限定する意図はない。この反応では、ナノ反応空間にカーボンプール中間体を保持する（閉じ込める）ことが鍵であり、反応空間による形状選択性を受けたカーボンプール中間体が触媒性能に強く影響を与えていると考えられている。一方で、多種多様な中間体が形成され、複数の反応が並列で進行するため、主たる反応過程の同定とその追跡は困難である。本稿では筆者らの観点に基づいて既往の研究を紹介すると共に、近年取り組んできた定常状態同位体過渡応答法について紹介する。まずは前提となる MTO 型反応について、これまでの研究に

受理日：2024 年 4 月 3 日

^{*} 東京大学生産技術研究所

〒153-8505 東京都目黒区駒場 4 丁目 6-1

E-mail: moteki.takahiko@shizuoka.ac.jp

^{**} 静岡大学大学院工学領域化学バイオ工学系列

〒432-8561 静岡県浜松市中央区城北 3 丁目 5-1

E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

よって明らかになった反応機構等を紹介する。次に、同位体過渡応答法について紹介し、我々の取り組みにおける工夫について示す。最後に、実際に得られた実験結果について解釈する。

2. MTO型反応

2.1 ゼオライト酸触媒を用いたメタノール転換

ゼオライト酸触媒を用いたメタノール転換による炭化水素類合成の歴史は長く、時代の変遷と共に、求められる生成物が変わることによって反応系もその名称を変えてきた。最も広い呼称としてはMethanol-to-Hydrocarbons (MTH)と呼ばれている。起こりは1970年台、EXXONによってZSM-5ゼオライト触媒を用いたメタノール転換による高オクタン価ガソリン級成分の合成(Methanol-to-Gasoline (MTG))が検討された。これを受けて広く8-12員環細孔のゼオライトが様々に検討され、ゼオライトの結晶構造(および粒子形状、酸量、酸性質、等)に対して触媒性能(生成物分布、触媒寿命、失活挙動)を評価する研究が行われた¹⁾。1990年台から2000年台初頭にかけ、シェール革命を主とする資源転換とそれに伴うオレフィン類合成プロセスの再検討がなされるなかで、同プロセスを用いた低級オレフィン類の選択的合成が盛んになり、これはMethanol-to-Olefins (MTO)と呼ばれている。特に、プロピレン生成を目的とした場合には、Methanol-to-Propylene (MTP)とも呼ばれる。高いC2-C3オレフィン選択性を示すことから、触媒はSAPO-34に代表される小細孔ケージ型ゼオライト類へと変遷し、現在も盛んに研究が行われている²⁾。現在、新たな時代の要求としてCO₂の利用が求められ、CO₂水素化によるメタノール合成と組み合わせる等の複合触媒の開発が検討されている。

2.2 反応機構

目的生成物(および反応の呼称)が変わり、そのためのゼオライト触媒特性(骨格構造、骨格組成、酸量、等)が変更される一方で、基本となる反応メカニズムはそれほど大きくは変わらない。MTGプロセス開発の時代から、生成物であるオレフィンが再び反応サイクルに関与する自己触媒反応挙動の理解を目指し、その反応機構に関する議論が続けられてきた。MTO型反応の概要として、①表面活性種形成および最初のC-C結合形成が議論される反応

初期、②カーボンプール中間体が議論される定常反応期、③コーク形成などによる活性点被覆・細孔閉塞による失活期、④そして失活後の触媒の再生があり、これらを区別して議論することが多い。特にMTO型反応を特徴付けているのは、定常反応期におけるカーボンプール中間体の形成であり、これはナノ反応空間を有するゼオライト触媒ならではの挙動であると言える^{1,2)}。

現在広く受け入れられている炭化水素中間体を經由する機構(hydrocarbon pool (HCP) mechanism)はDahlとKolboeによって提唱された。ゼオライト細孔内に形成した(もしくは閉じ込められた)C6-C10程度の比較的大きな反応中間体(カーボンプール中間体)に原料(メタノール等)が取り込まれ反応中間体の一部(または側鎖)が脱離する形で生成物が得られる反応機構のことである(図1)。現在、カーボンプール中間体はアルケン型および芳香族型が広く知られており、これらを媒介してオレフィンが生成する反応系をそれぞれAlkene-cycleおよびAromatic-cycleと呼ぶ。実際の反応ではどちらも進行し、それぞれの寄与度や主たる反応中間体種の違いによって生成物分布が変化すると理解されている。一般には、チャネル型構造のゼオライトではAlkene-cycleを主として比較的長鎖のオレフィン生成物が得られ、ケージ型構造のゼオライトではAromatic-cycleを主としC2-C4オレフィンが得られることが多い。ただし、どちらが優勢に進行するかは、骨格細孔構造だけではなく他のパラメータにも影響されるた

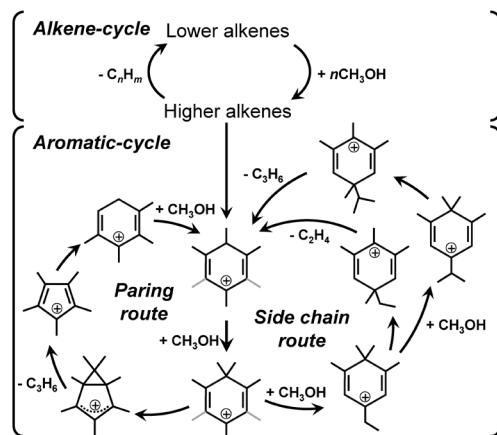


図1. MTO型反応において提唱されている炭化水素中間体を經由する機構(参考文献10より改変)。

め、個々の事例については詳細な検討が必要である。近年、中国の研究グループを中心としてSAPO-34の研究が進み、新たにシクロペンタジエンを中間体とするモデルも提案されている³⁾。

反応機構が非常に独特であるため、時に言葉が一人歩きしがちであるが、ゼオライト上でのメタノール転換は必ずしもMTO型反応(カーボンプールを形成する機構)である必要はないという点は注意が必要である。反応初期のような逐次的なメタノール付加およびクラッキングによるオレフィン生成が支配的なケースや、原料にアルケンが混在する場合には、アルケンへのメタノール逐次付加によるオレフィン生成が主となるケースが報告されている。その一方で、メタノール以外の原料を用いてもMTO型反応は進行する。ジメチルエーテルはメタノールの脱水反応により平衡状態($2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$)で反応系に存在するため、これを原料として用いても基本的な定常反応挙動は酷似しており、副生する水の影響や、反応初期における挙動の違いなどがより詳細に検討されている⁴⁾。また、アルケンを転換する場合においても、カーボンプール種が形成されるMTO型反応となることがある。例えばS. B. HongらはMSE型ゼオライト上でのエチレン転換反応がMTO型反応であることを実験的に示している^{5,6)}。その他、ハロゲン化メチルを原料として用いた場合でも、特定の反応条件下ではMTO型反応が進行することがOlsbyeらによって示唆されている⁷⁾。以上を踏まえ、我々はMTO型反応を「ナノ反応空間内に閉じ込められたカーボンプール中間体を媒介して炭素源をオレフィン類へと転換する反応」として広く捉えている。

2.3 MTO型反応とナノ反応空間

カーボンプール中間体およびそれに由来する生成物分布は、反応空間および反応条件によって指向されることがわかっている。同一骨格においても活性点(AI酸点)の骨格内分布が異なれば、活性点周りの反応空間形状に対応した異なる反応中間体が主となる可能性があり、これはゼオライト触媒の特徴である形状選択性が非常に強く発現しているモデルと言える。ケージ型構造においてはAromatic-cycleが優位とされているが、この際にもSide-chainとParingと呼ばれる異なる反応経路が提案されており(図1)、これを背景としたケージ選択⁸⁻¹⁰⁾・組成調

整^{11,12)}・空間デザイン¹³⁾が盛んに行われており、一定の成果を挙げている。

一方、広く用いられてきたZSM-5に代表される多次元チャンネル型のゼオライトは、細孔部と細孔交点部で異なる広さ・形状の空間を有するため、複数のカーボンプール中間体が存在するモデル(Dual-cycleモデル)が提案され、各反応サイクルの寄与度を制御する試みが行われてきた¹⁴⁻¹⁶⁾。細孔部と細孔交点部における反応をそれぞれ制御しようとする場合、比較的対称性の高いケージ型構造に対し、多次元チャンネル型構造では骨格内AIの分布制御および解析をより詳細に行う必要があり、これはゼオライト合成における一つの大きな挑戦である。近年MTO型反応におけるAI分布の影響評価に、Wangら¹⁷⁾および横井ら¹⁸⁾のグループが独自に取り組んだ。骨格内AI分布が異なるZSM-5ゼオライトに対しMTO型反応を行うことで、反応挙動¹⁷⁾や生成物分布¹⁸⁾が変化することを示している。いずれの研究においても、AI分布が異なることによってMTO型反応の挙動・生成物分布に大きな変化が表れたという実験結果を元に、より詳細な検討が推進されたと想像される。一方で、主たる反応経路やカーボンプール中間体が実際には異なっているが、観測された反応挙動や生成物分布の違いが小さいため、見過ごされてきたケースも多々あると思う。一般に、特定の構造物性のみを変化させた一連のゼオライトを合成することは難しく、最終的な触媒性能の変化がどのパラメータに起因したものかを実験的に判別すること(構造-性能相関を実験で直接的に示すこと)は基本的に困難である。反応機構の解明・同定には反応中間体・反応経路の解明が必要であり、これには*in-situ*分光分析や過渡応答解析が強力なツールとなりうる。次章から我々が取り組んできた同位体を用いた過渡応答解析について述べる。

3. 定常状態同位体過渡応答解析

過渡応答解析法は古くから触媒研究に広く使われてきた手法である。反応温度・反応物濃度(もしくは圧力)などのパラメータを切り替えた前後の触媒反応挙動や新たな平衡へ緩和する過程を観察することで、反応に関する情報を引き出すものであり、ジャンプ法とも呼ばれている。基本となる考え方は同じであるが、温度や圧力を変えることで平衡を動

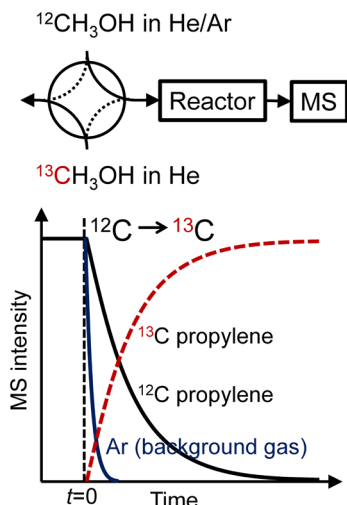


図2. 同位体標識されたメタノールを用いたSSITKA装置の概略図と得られるデータ。

かす過渡応答法とは異なり、定常状態を維持したまま同位体標識を導入する過渡応答法を定常状態同位体過渡応答解析 (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis: SSITKA) と呼ぶ¹⁹⁾。近年においても、FT合成やdeNOxといったホットな研究分野で用いられている^{20, 21)}。同位体の応答を観察するため、通常は質量分析器を検出器として用いる¹⁹⁾。図2に、プロピレンを対象としてSSITKAを行う際の装置の概略図と得られるデータを簡単に示す。定常反応を維持したまま、原料として供給する ^{12}C メタノールを ^{13}C メタノールへと高速で切り替える。切り替えのバックグラウンドとして、キャリアガスにAr等の不活性ガスを混合しておく。切り替えと同時に、生成物として得られていた ^{12}C からなるプロピレンが減少し始め、 ^{13}C が取り込まれたプロピレンが生成し、この挙動を質量分析器で検出する。

3.1 MTO型反応への同位体過渡応答解析の適用

MTO型反応の解析に同位体標識を用いる試みはBjorgen, Olsbye, Kolboeらの一連の研究によって広く周知されることとなった²²⁾。続くDual-cycleモデルに対するマイルストーンとなる研究では、時間分解能は粗いがSSITKAと類似の解析が行われている²³⁻²⁵⁾。同位体への切り替えからサンプルを0.5-1分おきに採取し、生成物に含まれる ^{13}C 量を測定することで、取り込み挙動が似た生成物を分類することに成功している²³⁻²⁵⁾。この分類の中で、エチレン

と芳香族種への同位体取り込み挙動が似ていることから、エチレンはaromatic-cycleから生成しておりalkene-cycleから生成しているより長鎖のアルケン類とは異なる起源であることを見出している。これ以降、同様の解析が幾つかのグループによっても行われてきた。先述したWangらによるAl分布の異なるZSM-5に対するMTO型反応検討においても同様の実験が行われており、パルス的に打ち込まれた ^{13}C メタノール由来の ^{13}C が生成物に取り込まれる挙動を観察している¹⁷⁾。

これに対し我々の試みは、より詳細な ^{13}C 取り込み過程の情報を引き出そうとするものであり、特定の生成物に着目し、 ^{13}C が挿入される挙動を追った²⁶⁾。まず過渡応答実験を行うにあたり、触媒反応系が反応速度解析を行うのに十分な微分反応系であること、反応律速であることを確認した。さらにSSITKAに特有の幾つかの因子 (gas-phase holdup 効果, 同位体効果, クロマトグラフィック効果, 等) について補正または無視できることを確認した。実際の測定に際し、まずはプロピレンをターゲット生成物とした。プロピレンはC3化合物であり、質量電荷比 (m/z) が36から43の領域にC-C=C骨格に由来するフラグメントが観察される (図3)。同位体炭素の挿入によってフラグメントの質量電荷比は一つずつ増加し、図3のように変化する。また、質量電荷比27に見られるフラグメントはメチルが脱離したC=C骨格に由来するものである。MTO型反応に対する質量分析法に特有の課題として、複数のオレフィン生成物から同じ質量電荷比を有するフラグメントが多く生成することが挙げられる。プロピレンのC3フラグメントを他の生成物 (例えばブテン, ペンテン) から生じた同質量電荷比のフラグメントと区別するため、出口ガスを質量分析器に導入する前に -120°C 程度のコールドトラップを設置し、プロピレンより重い成分を回収した。また、測定中にコールドトラップ温度が 10°C 程度変化するが、これを要因とする過渡応答曲線の変化がないことも確認した。これにより質量電荷比が39から42のフラグメントはプロピレンからのものであることを保証した。

最初に、質量電荷比39および27のフラグメントに着目して分析を行った。図4 (a) に実際の測定結果を示す。質量電荷比39のフラグメントの応答は、

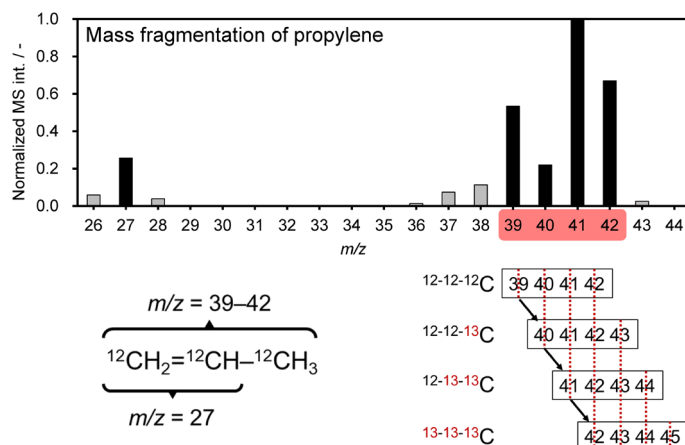


図3. プロピレンから得られるフラグメントの質量電荷比分布と ^{13}C の挿入による分布の変化.

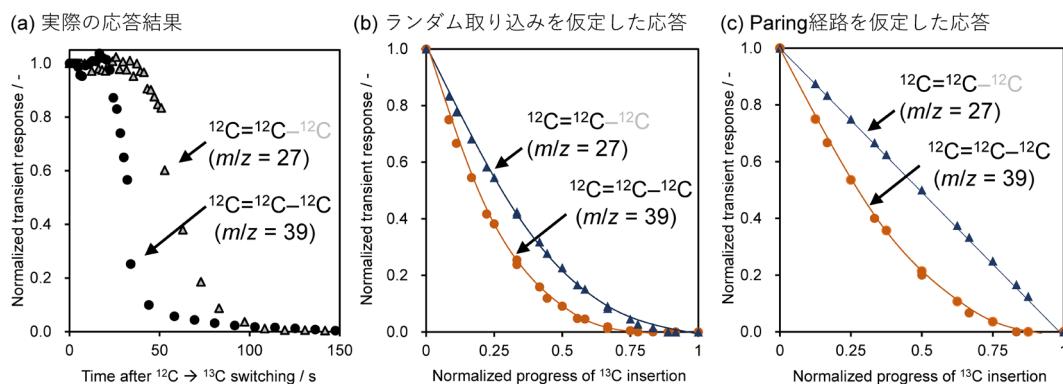


図4. (a) 実際に観測された質量電荷比39および27の過渡応答, (b) ランダム取り込みを仮定した過渡応答, および (c) Paring ルートを仮定した過渡応答.

^{13}C が生成物であるプロピレン骨格へ最初に取り込まれる挙動を示しており、質量電荷比27の応答はプロピレン中の二重結合部位($\text{C}=\text{C}$ 骨格)へ ^{13}C が最初に取り込まれる挙動を示している。図4(b)に示すのは、プロピレン骨格に対して ^{13}C が位置選択性を示さずランダムに取り込まれた場合を仮定した際の質量電荷比39(プロピレン骨格)および27($\text{C}=\text{C}$ 骨格)の応答挙動となる。実際の $\text{C}=\text{C}$ 骨格への ^{13}C 取り込みは、ランダム取り込みを仮定した場合に比べて遅れていることが比較からわかる。すなわちプロピレン骨格のメチル位($\text{C}-\text{C}=\text{C}$)が最初に ^{13}C に置換されている。特に取り込み初期において、質量電荷比39のフラグメントが減少し始めてから27のフラグメントが減少し始めるまでに25 sの遅延が見られる。これをどのように理解するかはまだ議論が

十分ではないが、現時点ではプロピレン生成がAlkene-cycle優位に進んでいると解釈される。表1に、各反応機構を仮定した場合に ^{13}C の取り込み初期における位置選択性をまとめて示す。また、その結果想定される質量電荷比39に対する27の減少率の値を示す。Alkene-cycleでは、ゼオライト酸点でメトキシ種となった ^{13}C が、長鎖アルケンの末端二重結合へのメチル化により取り込まれ、続くヒドリド移行反応と β 開裂によってプロピレンが生成する場合、 β 開裂が起こった側で二重結合が形成されるので、 ^{13}C はメチル位($^{13}\text{C}-\text{C}=\text{C}$)にのみ取り込まれる。したがって、二重結合側のフラグメントに ^{13}C が取り込まれるのは、 ^{13}C が中間体として滞留するようになった後である。これは観測された質量電荷比27のフラグメントの遅延を説明可能であると考え

表1. 各反応機構における同位体切り替え後のラベル位置パターン

反応機構	切り替え直後の生成物における同位体ラベル位置パターン	$m/z = 39$ に対する $m/z = 29$ の減少率
ランダム取り込み	3通り $\left[\begin{array}{c} \text{3}=\text{2}-\text{1}' \\ \text{3}=\text{2}'-\text{1} \\ \text{3}'=\text{2}-\text{1} \end{array} \right]$	2/3
Alkene-cycle	1通り $\left[\begin{array}{c} \text{3}=\text{2}-\text{1}' \end{array} \right]$	0
Aromatic-cycle Paringルート	2通り $\left[\begin{array}{c} \text{3}=\text{2}-\text{1}' \\ \text{3}'=\text{2}-\text{1} \end{array} \right]$	1/2
Aromatic-cycle Side-chainルート	1通り $\left[\begin{array}{c} \text{3}'=\text{2}-\text{1}' \end{array} \right]$	1

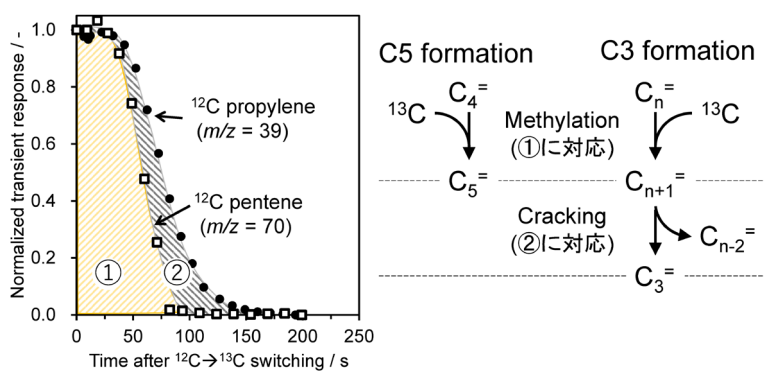


図5. 質量電荷比39および70のフラグメントの過渡応答挙動.

ている。一方で、芳香族を中間体とする場合はParingルートでのプロピレン生成挙動を考える必要がある(※Side-chainルートではプロピレン生成には中間体への2分子のメタノール付加が必要となり、プロピレンへの ^{13}C 取り込みと $\text{C}=\text{C}$ 骨格への ^{13}C 取り込み挙動は一致すると考えられる)。Paringルートではプロピレン骨格のいずれかの末端に新しい炭素が付加される。これを仮定した場合、図4(c)のような応答となる。ランダム取り込みよりも $\text{C}=\text{C}$ 骨格への ^{13}C 取り込みが遅れることがわかるが、減少挙動そのものが遅延するわけではない。これらを考え、今回のケースではプロピレン生成はAlkene-cycleを主として進行していると判断している。

続いて、コールドトラップの温度を変えることで、ペンテン(C5)由来のフラグメントとして質量電荷比が70であるものを測定した。これをプロピレン由来フラグメントと比較したものを図5に示す。興味深いことに、プロピレンよりもペンテンへの ^{13}C 取り込みが相対的に早いということが観測された。これはプロピレンの生成速度が相対的に早い

ということを示唆している。これまでも述べている通り、プロピレンは「大きな中間体への ^{13}C 付加→中間体からの生成物脱離」というプロセスを経由する。これに対し、ペンテンは C4 中間体への ^{13}C 付加によっても生成しうる。当然、より大きな中間体への付加→生成物脱離による過程でペンテンが生成する過程を否定することはできないが、 β 開裂を伴わない C4 中間体への ^{13}C 付加が主生成経路となり、見かけのペンテン生成速度が早いと理解することが自然であろうと思う。この場合、過渡応答の差分が β 開裂に対応することになる。すなわち図5において①で示される区画が付加反応、②の区画が β 開裂にそれぞれ対応する。図より、付加反応に比べて β 開裂の方が早い反応過程であることが示唆されており、この推察はこれまでの検討とも一致している^{27,28)}。今後この仮定を裏付けていく測定が必要であろう。

3.2 AI分布を変えたZSM-5触媒を用いた同位体過渡応答解析

前述したように、カーボンプール中間体はナノ反応空間の形状によって安定化された構造をとると考

えられている。したがって、究極的にはカーボンプール中間体は、ゼオライト結晶骨格ではなく、よりミクロな反応空間の形状を反映しているはずである。すなわち、反応が進行する空間の制御によってカーボンプール中間体を制御し、さらには間接的に生成物分布を制御できるということになる。SAPO-34に代表されるケージ型構造を有するゼオライトでは、反応空間は骨格を構成するケージ構造とほぼ同じであるとみなされる場合が多いが、ZSM-5のように細孔部と細孔交差部が存在するようなゼオライトでは、実際の反応空間(すなわちAlが存在する場所)が多岐にわたる。前述の通り、Wangらおよび横井らのグループがAlの分布を制御したZSM-5を調製し、MTO型反応の制御を試みている^{17,18)}。「ゼオライト結晶骨格内のAl分布制御」および「Al分布の正確な測定」はゼオライト科学における重要な課題であり、これらの結果は、ゼオライト構造物性とその性能・機能とを紐付けた一つのマイルストーンと言える。ただし、MTO型反応においては、Al分布と生成物分布が直接関連づいているわけではなく、両者を紐付ける鍵として反応中間体(カーボンプール中間体)の存在がある。我々は、鍵となるこの要素をより直接的に観測することで、他のゼオライト構造物性(結晶サイズ、結晶形状、欠陥量、親疎水性、等)の影響を排除した構造-性能相関を示すことを目的として同位体過渡応答解析を行った²⁶⁾。

横井らの報告に従って、テトラプロピルアンモニウム(TPA)およびトリメチロールエタン(TME)を用い、異なるAl分布を有する二つのZSM-5ゼオライト(TPA-ZSM-5およびTME-ZSM-5)を調製した。材料評価の詳細は引用文献26を参照していただきたいが、当然、異なる有機物を用いた合成であるので各物性の数値は完全に一致しているとは言えない。特に結晶サイズと結晶形状には大きな違いがあり、触媒作用に一切影響を与えないと言い切れない²⁶⁾。制御対象であったAl分布の違いは固体NMR測定によって確認したが、2サンプルの差はそれほど明確ではなかった。得られたNMRスペクトルはブロードなシグナルが多数オーバーラップしており、これを一つ一つの要素まで分解することは困難であった²⁶⁾。これだけではAl分布の違いを証明するには不十分であると考えられたため、モデル触媒反応によるAl分布の解析を行った²⁶⁾。ノルマルヘ

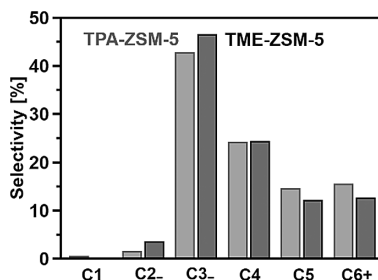


図6. 調製した2種のZSM-5ゼオライトによるMTO型反応の生成物選択率。

キサンと3-メチルペンタンのクラッキング速度を比較し、炭化水素の大きさと酸点(Al)が分布している空間の大きさを対応させる手法で、このクラッキング速度比はConstraint Index (CI値)と呼ばれている。我々が調製したZSM-5ゼオライトのCI値はTPA-ZSM-5で1.4、TME-ZSM-5で5.8であった²⁶⁾。これはTPA-ZSM-5ゼオライトが細孔交差部により多くのAlサイトを有することを示唆している。これとNMRとの結果を合わせてAl分布の異なるZSM-5が合成できたことを確認した^{18,26)}。これらのZSM-5ゼオライトを用いたMTO型反応における生成物分布を図6に示す。二つのZSM-5ゼオライトの生成物分布の違いは、ほぼ同等とも言えるほど小さく、違いは顕著ではなかった。繰り返しになるが、この違いが真にAl分布に起因するか、それとも制御しきれなかった他の構造物性パラメータに起因するものなのか判断するのは一般に非常に困難である。

我々は、この違いが真にAl分布に起因していると結論付けるため、SSITKAを行った。図3に示す質量電荷比39から45のフラグメントの応答を観測し、プロピレンへの¹³Cの取り込み挙動へと解析し直した結果を図7に示す。生成物分布とは異なり、¹³Cの挿入挙動は二つのZSM-5ゼオライト間で大きな違いを示し、これは異なる反応中間体の存在を強く示唆している。いずれのZSM-5ゼオライトにおいても同位体置換されていないプロピレン(¹²C-¹²C-¹²C)は¹³Cメタノールへの切り替え後から減少を始め、同位体置換されたプロピレン種(¹²C-¹²C-¹³C, ¹²C-¹³C-¹³C, および ¹³C-¹³C-¹³C)が増加し始めた。TPA-ZSM-5では同位体の取り込みが逐次的に進行している(¹²C-¹²C-¹²C ⇒ ¹²C-¹²C-¹³C ⇒ ¹²C-¹³C-¹³C ⇒ ¹³C-¹³C-¹³C)ことが見て取れるが

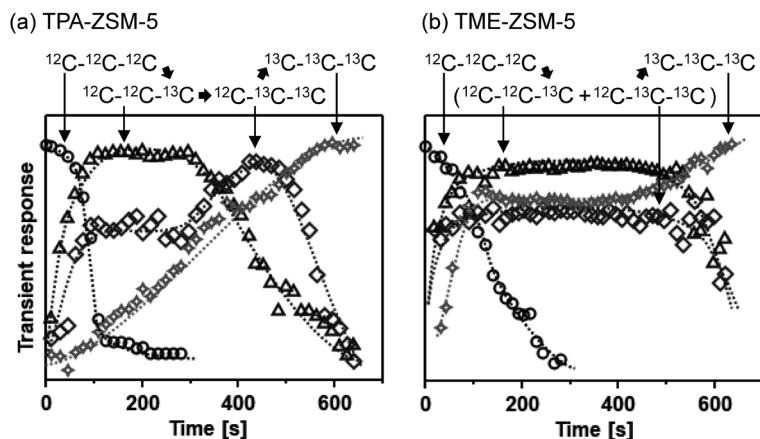


図7. TPAおよびTME-ZSM-5ゼオライト上でのMTO型反応によって生成するプロピレンに対する ^{13}C 炭素の挿入挙動。

(図7(a)), TME-ZSM-5では $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ および $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ のフラグメントがほぼ同じ挙動を示した(図7(b))。これは反応中間体が異なることによる反応機構・反応経路の違いを反映している。

ここまで示すように、MTO型反応の見かけの生成物分布がほぼ同じゼオライト触媒であっても(図6)、Al分布の違いは各生成物の生成挙動の違いとして現れることを実験的に示すことに成功した(図7)。特に、今回測定した同位体炭素の取り込み挙動は、反応中間体もしくは反応メカニズムの違いを直接反映した因子であり、粒子形状や粒子サイズといった構造物性パラメータの影響を受けないと考えられるため、これまでよりも直接的な構造-性能相関(骨格内Al分布と触媒特性との関係)を示すことに成功したと言える。次の課題は観測された挙動と具体的な反応中間体(もしくは反応経路)とを紐づけることであるが、これには反応中間体の*in-situ*での同定が必要であり、すなわち究極的な課題の解決となる。

4. おわりに

本稿ではMTO型反応について主に述べてきたが、より広くは、ゼオライト触媒のナノ反応空間に対する解析手法の一つとして同位体過渡応答法は強力なツールとなりうるということを示すことができた。一般に、触媒の構造パラメータと触媒性能の関連性を見出すことは、より高性能な触媒や新規触媒の開発に必須であるが、このためには触媒デザインの構想およびそれを実現する調製法が確立されている必

要がある。ゼオライトは酸触媒として広く用いられる材料であるが、その触媒としての反応ナノ空間デザインおよび構造パラメータの制御は未だに発展途上にある。本研究では、ゼオライト触媒における課題の一つである「ナノ空間内のAl分布制御による反応空間のデザイン」に対して、実際にデザインされた触媒が構造-性能相関を示すことを、MTO型反応をモデルとして実験的に示したと言える。ゼオライトは昔から今も非常に魅力的な材料・触媒であり、挑戦的な試みにより、そのナノ反応空間内で進行している特異な触媒作用の理解・解明がこれからも進むことを期待している。

参考文献

- 1) U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5810 (2012).
- 2) P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catal.*, **5**, 1922 (2015).
- 3) W. Zhang, Y. Zhi, J. Huang, X. Wu, S. Zeng, S. Xu, A. Zheng, Y. Wei, Z. Liu, *ACS Catal.*, **9**, 7373 (2019).
- 4) F. M. Kirchberger, Y. Liu, P. N. Plessow, M. Tonigold, F. Studt, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **119**, e2103840119 (2022).
- 5) K. Lee, S. B. Hong, *ACS Catal.*, **9**, 10640 (2019).
- 6) K. Lee, S. H. Cha, S. B. Hong, *ACS Catal.*, **6**, 3870 (2016).
- 7) U. Olsbye, O. V. Saure, N. B. Muddada, S. Bordiga, C. Lamberti, M. H. Nilsen, K. P. Lillerud, S. Svelle, *Catal. Today*, **171**, 211 (2011).
- 8) J. H. Kang, F. H. Alshafei, S. I. Zones, M. E. Davis, *ACS Catal.*, **9**, 6012 (2019).
- 9) Z. Shi, A. Bhan, *J. Catal.*, **395**, 266 (2021).
- 10) P. Ferri, C. Li, C. Paris, A. Rodríguez-Fernández, M. Moliner, M. Boronat, A. Corma, *ChemCatChem*, **13**, 1578 (2021).

- 11) P. Ferri, C. Li, R. Millán, J. Martínez-Triguero, M. Moliner, M. Boronat, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 19708 (2020).
- 12) M. A. Deimund, L. Harrison, J. D. Lunn, Y. Liu, A. Malek, R. Shayib, M. E. Davis, *ACS Catal.*, **6**, 542 (2016).
- 13) C. Li, C. Paris, J. Martínez-Triguero, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Nature Catal.*, **1**, 547 (2018).
- 14) M. Bjørgen, F. Joensen, K.-P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle, *Catal. Today*, **142**, 90 (2009).
- 15) S. Ilias, R. Khare, A. Malek, A. Bhan, *J. Catal.*, **303**, 135 (2013).
- 16) X. Sun, S. Mueller, H. Shi, G. L. Haller, M. S. Sanchez, A. C. van Veen, J. A. Lercher, *J. Catal.*, **314**, 21 (2014).
- 17) T. Liang, J. Chen, Z. Qin, J. Li, P. Wang, S. Wang, G. Wang, M. Dong, W. Fan, J. Wang, *ACS Catal.*, **6**, 7311 (2016).
- 18) T. Biliget, Y. Wang, T. Nishitoba, R. Otomo, S. Park, H. Mochizuki, J. N. Kondo, T. Tatsumi, T. Yokoi, *J. Catal.*, **353**, 1 (2017).
- 19) S. L. Shannon, J. G. Goodwin, *Chem. Rev.*, **95**, 677 (1995).
- 20) S. Hanspal, Z. D. Young, H. Shou, R. J. Davis, *ACS Catal.*, **5**, 1737 (2015).
- 21) M. Jabłońska, *ChemCatChem*, **13**, 818 (2021).
- 22) M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Kolboe, *J. Catal.*, **215**, 30 (2003).
- 23) S. Svelle, U. Olsbye, F. Joensen, M. Bjørgen, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17981 (2007).
- 24) M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *J. Catal.*, **249**, 195 (2007).
- 25) S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjørgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14770 (2006).
- 26) J. Ma, K. Hidaka, M. Ogura, T. Moteki, *Cryst. Growth Des.*, **23**, 8499 (2023).
- 27) S. Wang, Y. Chen, Z. Wei, Z. Qin, H. Ma, M. Dong, J. Li, W. Fan, J. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 28482 (2015).
- 28) J. Ke, W.-D. Hu, Y.-J. Du, Y.-D. Wang, C.-M. Wang, Z.-K. Xie, *ACS Catal.*, **13**, 8642 (2023).

Toward Understanding the Relationship between the Catalyst Design and the Reaction Mechanism in MTO-type Reactions

Takahiko Moteki^{*, **} and Masaru Ogura^{*}

^{*}Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

^{**}Division of Applied Chemistry and Biochemical Engineering,
College of Engineering, Academic Institute, Shizuoka University

The designed synthesis of zeolite catalysts, with focus on controlling framework structure and heteroatom distribution, enhances their catalytic efficacy. In Methanol-to-Olefins (MTO) reaction, the shape of intermediate species formed in the reaction nanospace influences the major reaction mechanisms and product selectivity. However, observing active intermediate species presents challenges, making it difficult to establish a clear link between catalytic site (i.e., Al atoms) distribution and catalytic properties. Through isotopic labeling experiments, we demonstrate a structure-catalytic performance relationship between Al distribution in ZSM-5 zeolite and methanol-to-olefins reaction behavior, especially in propylene formation. Two ZSM-5 samples synthesized with different organic structure-directing agents exhibit varying Al distributions based on solid-state NMR spectroscopy and constraint index measurements. Despite similar catalytic properties in terms of conversion and selectivity in MTO reaction, transient responses of ¹³C insertion into propylene fragments differ significantly. These results, obtained experimentally, elucidate the relationship between zeolite design and catalytic performance, providing valuable insights into catalyst optimization for desired reactions.

Key words: MTO reaction, Al distribution, carbon-pool, shape selectivity, isotopic labeling

《 解 説 》

MOFを用いた高分子の構造認識および分離技術

細野暢彦

分子の構造の違いを識別し分離する技術は、材料・エネルギー・医療を含むあらゆる面において我々の生活を支えている。しかし、従来の分離技術のほとんどは低分子化合物に特化しており、巨大な高分子化合物に存在する小さな構造の違いを識別して分離することは困難であった。我々は有機物と金属イオンからなる金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) を用い、高分子化合物の構造を精密に認識し分離する技術を開発した。MOFが有するナノサイズの細孔内へ高分子が浸入し吸着される現象を利用することで、末端官能基や鎖形状 (トポロジー)、モノマー配列、高次構造といった様々な高分子構造の違いが認識できる。さらに本認識原理を液体クロマトグラフィーへと応用することで、より簡便かつ正確に高分子を分離することも可能になった。本解説では、MOFによる高分子認識の原理と最近の成果、および将来展望について概説する。

キーワード：高分子、金属-有機構造体 (MOF)、多孔性配位高分子 (PCP)、分離、クロマトグラフィー

1. はじめに

現在の高分子化学は1920年のStaudingerによる鎖状分子説の発表に端を発すると言われている^{1,2)}。2020年には誕生から100年を迎え、その間に高分子合成法や構造制御法に数々の目覚ましい発見があり、大きく発展してきた。結果、高分子化合物は材料としてだけでなく、食品や医薬品等の原料としても我々の生活に欠かせない物質となっている。無論、合成の上では目的の構造をもった高分子を純度よく得ることが理想となるが、一般に高分子生成反応では構造が類似した副生成物が生じてしまうため、構造の整った高分子を高純度で得るためには合成後の分離精製が不可欠となる。しかしこの100年間、合成技術の発展に比べて高分子分離技術の進歩は極めて限定的であった。現在主流の高分子分離法は、分子サイズの違いや極性の違い、溶解度の違いといった高分子全体の性質の違いを利用したものに限られており、巨大な高分子化合物の構造を分子レベルで識別し分離することは原理的に困難であっ

た。結果的に多くの高分子化合物は、分子量だけでなく部分官能基、モノマー配列、分子形状 (トポロジー)、末端基構造や立体規則性等、その構造的特長の多くが完全に制御されない状態で、混合物として用いられるのが常識となっている。

一般に高分子化合物には低分子化合物の分離精製に用いられる蒸留、昇華、再結晶といった方法が適用できない。さらには、低分子化合物の分離では既に多くの成功を収めているホスト-ゲスト系による分子認識法も、高分子を前にしては有効な方法が見出されていなかった。これは高分子がもつ巨大な分子サイズと鎖状構造による絡み合いや分子形態 (コンフォメーション) の多様性に起因している。しかし一方で、生体系は実にエレガントな方法で本問題を解決している。例えばタンパク質の生合成では、リボソーム内のナノサイズのチャネルにmRNAが捕捉され、そこで塩基 (モノマー) 配列として刻まれた遺伝情報が精密に認識される。紐のように絡まり合う高分子鎖を解いて一本鎖としてナノチャネルに捕捉することで、単分子レベルの違いさえも検出する卓越した認識精度を実現させている。すなわち我々がここで学ぶことのできるエッセンスは、巨大な高分子鎖であっても一本鎖としてナノサイズの細孔へ捕捉すれば、精緻な構造認識、ひいては精密な分離も可能であるということである。筆者らはこの

受理日：2024年4月14日

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

E-mail: nhosono@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

命題に対して金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) または多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer: PCP) と呼ばれる人工の多孔性結晶を用いた研究を展開している^{3,4)}。

MOFは有機配位子と金属イオンの自己集合によって形成される多孔性の結晶性化合物であり、選択する金属や配位子の構造を調整することで細孔サイズやチャンネル構造、細孔内環境といった様々な特徴を設計できるという点でユニークな物質群である。その極めて自由な構造設計性から、既に10万種に近いMOFが合成・報告されており^{5,6)}、ガス分離や貯蔵剤、不均一系触媒、センサー、プロトン伝導体、DDSキャリアといった様々な応用研究が行われている。最近筆者らは、MOFのナノ細孔が高分子の認識場として極めて高いポテンシャルをもつことを発見した。本解説では、筆者らが進めているMOFを用いた新しい高分子構造認識および分離技術の開発について、その原理的背景と最近の成果を紹介し、将来の展望について述べる。

2. MOFへの高分子の導入

2.1 ナノ細孔への高分子の導入

高分子をナノサイズの細孔に導入するにはどのような方法があるだろうか。高分子は前述のとおり長い鎖状の構造をしており、常にもつれて絡まりあったコンフォメーションをとることで形態エントロピーを最大化させている。したがって高分子鎖が引き伸ばされ、一本鎖が入る程度の径しかないナノ細孔へ自ら浸入(浸透)することは難しいと考えられる。しかし、このような現象も条件さえ整えば実際に生じることが明らかとなっている。例えば、高分子の尿素結晶⁷⁾やシクロデキストリン(CD)^{8,9)}への包接はよく知られている。これらの例は分子性ホストがゲスト高分子を包接して結晶化するものであるため、狭義にはここで取り上げる多孔性結晶への浸入とは異なるものの、重要な先駆的研究である。2010年に植村らはMOFの一次元ナノ細孔内へポリエチレングリコール(PEG)が浸入することを報告している¹⁰⁾。溶融状態のPEGをMOFの結晶と接触させることで、PEG鎖はサブナノメートルサイズのMOF細孔へと末端から滑り込むように浸入し、包接される(図1)。この報告では無溶媒条件下でPEG融液を直接MOFへ浸透させている。後の検討から、

この現象には損失するエントロピーを補うだけのエンタルピーの利得が存在し、結果的に系は自発的な発熱過程をたどることが示されている⁴⁾。すなわち本過程を進行させるためにはエンタルピーをいかに獲得するかが重要であり、それはMOFと高分子の相互作用に起因する。なお、本系における具体的な相互作用は主にPEGとMOFの間のファン・デル・ワールス力と静電相互作用によるものと考えられている¹¹⁾。構造設計性に富んだMOFを利用すれば、狙った高分子に対して相互作用の種類を選択し調整することができるだけでなく、細孔のサイズや細孔内の官能基配列といった構造的特徴も利用できる。したがってMOFは高分子認識のための格好の場を与えられられる。

2.2 溶液からのナノ細孔への高分子吸着

溶液から固体表面への高分子吸着は古くから様々な吸着剤について研究が行われてきたが、その多くは金属の開放表面やメソ〜マクロポーラス材料が対象であった。一方で、1 nm以下のサブナノサイズの細孔へ高分子が吸着する現象については報告が極めて少なく、先駆的論文は1996年のButtersackらによるFAUおよびMFIゼオライトへのPEGの吸着である¹²⁾。興味深いことに、この論文の末尾では細孔による高分子の認識についても触れられており、先見の明を感じさせる。しかし、当時は観測された吸

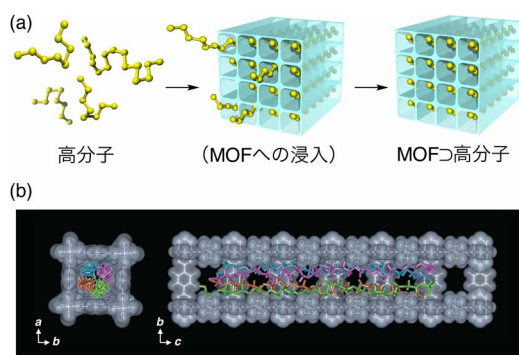


図1. MOFのナノ細孔への高分子導入。(a) MOFへの高分子浸入プロセスの模式図。高分子鎖は末端からMOFの細孔へ順次浸入する。(b) 分子動力学シミュレーションによって示されたMOF ($[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{ted})_n]$)内のPEGの構造。PEG鎖は引き伸ばされた状態でMOFの一次元状細孔内に導入される。Reproduced from ref. 10 with permission from Springer Nature.

着がゼオライト表面であるか細孔内であるかを正確に知ることができず、可能性の言及にとどまっていた。

筆者らは2021年にMOFのサプナノ細孔へ溶液中からPEGが浸入し吸着されることを発見した¹³⁾。Pillared-Layer型の一次元細孔を有する $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{ted})]_n$ (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, ted = triethylenediamine) (細孔径 0.75 nm) および $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ (ndc = 1,4-naphthalenedicarboxylate) (細孔径 0.54 nm) に対して分子量 2000 の PEG の吸着実験を行ったところ、エタノールを溶媒に用いた場合にそれぞれ約 0.5, 0.3 g/g もの顕著な吸着を示すことを見出した (図2)。固体二次元NMR測定等を用いた種々の解析から実際にPEGがMOF細孔内へ吸着されていることが明らかになっている。これらのPEG吸着量はそれぞれのMOFの最大吸着容量に匹敵しており、このことからPEG鎖はMOF細孔内にあらかじめ存在する溶媒分子を完全に押し出して浸入していることがわかる。これに関連して、吸着量は溶媒の種類に大きく依存することも明らかとなった。前述の溶解PEGの直接導入とは異なり、溶液からのMOFへの高分子吸着では高分子の溶媒和やMOF内の溶媒分子の存在を考慮に入れる必要がある。すなわち、

高分子-溶媒分子、高分子-MOF、MOF-溶媒分子の相互作用が同時に働き、現象はより複雑になる。 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ へのPEG吸着を例に取れば、アルコール系溶媒で吸着が強く、 N,N -ジメチルホルムアミド (DMF) やクロロホルム等の溶媒では吸着が弱くなる¹³⁾。これらのことから、直感的には高分子の溶解度が比較的高い溶媒を用いた場合や、溶媒分子とMOFの相互作用が強い場合に高分子吸着が生じにくいと理解することができる。ここで特筆すべきことは、これらの複数の相互作用のバランスが溶液中の吸着平衡を決定しているということである。すなわち、僅かな相互作用の違いが大きな平衡の違いへと増幅される可能性がある。これを利用したのが後述のMOFカラムクロマトグラフィーによる高分子の分離技術である。

MOF細孔への吸着平衡定数は高分子の分子量 (長さ) に比例して大きくなることわかっている¹³⁾。これは一分子あたりのMOF細孔壁との相互作用面積が増加するためであると理解できる。同じ理由により、細孔サイズが小さい $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ の方が一回り大きい細孔をもつ $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{ted})]_n$ よりも強い吸着を示す。MOFの化学構造や細孔サイズの他に、MOFへの高分子吸着を決めるもう一つ重

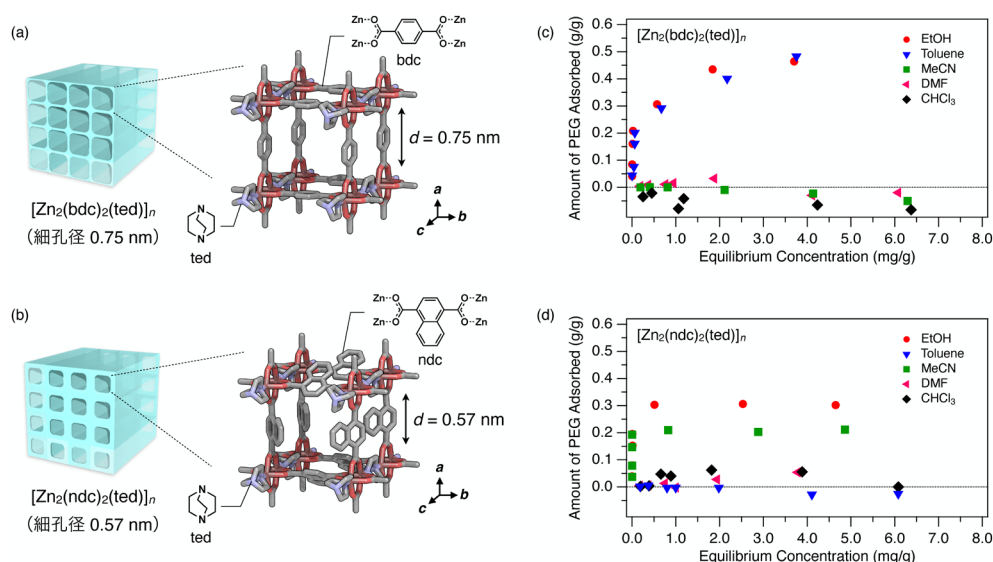


図2. 溶液からのMOFへのPEG吸着。(a) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{ted})]_n$ および(b) $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ の結晶構造。それぞれは同じ骨格構造を有するが細孔のサイズが異なる。(c) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{ted})]_n$ および(d) $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ に対するPEG (分子量 2000 g/mol) の吸着等温線 (40℃)。吸着挙動は顕著な溶媒依存性を示す。Reproduced from ref. 13 with permission from the Royal Society of Chemistry.

要な因子として吸着速度(細孔内拡散速度)がある。吸着速度は分子量が大きいものほど、あるいはMOFの細孔径が小さいほど遅くなる(図3)。結果として吸着は高分子の構造およびMOFの細孔構造に大きく依存し、ひいては高分子の精密な分離を可能にする重要な因子となる。

3. MOFカラムクロマトグラフィー

上述の溶液系におけるMOF細孔と高分子の間の吸着平衡の発見は、MOFを固定相としたカラムクロマトグラフィーによる高分子分離技術へと発展した。MOF ($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$) の粉末(粒径3~10 μm) を

ステンレスカラムへ充填し、高速液体クロマトグラフを用いて同カラムでPEGを分析したところ、有意な保持時間が観測された(図4)。MOFカラム上での保持の強さ(保持時間の長さ)はMOFへの吸着の強さに対応しており、PEGの分子量が大きくなるにつれ強くなることが示されている(図4)^{13, 14)}。カラムを流通する際、移動相のPEGはMOF固定相との界面で吸着/脱着を繰り返し、その吸着平衡の偏りによって保持時間が決定する。結果、MOF細孔へ入りやすいもの、および細孔壁と相互作用の強いものの保持時間が長くなる。もちろん、ここには前述の溶媒(溶離液)の種類や、温度の効果も大きく関与

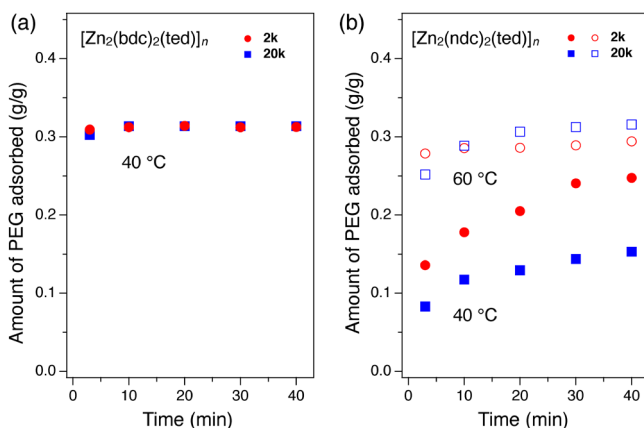


図3. MOFへのPEGの吸着速度. (a) $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{ted})]_n$ および (b) $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ へのPEG (分子量2000 g/mol および20000 g/mol) の吸着量の時間変化. より小さい細孔または分子量の大きいPEGに対して吸着速度が遅くなる. 高い温度では拡散が速くなり吸着速度も増加する. Reproduced from ref. 13 with permission from the Royal Society of Chemistry.

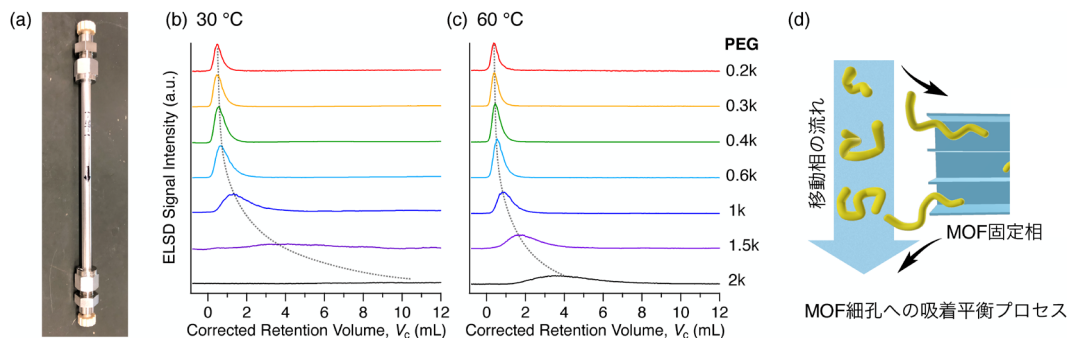


図4. MOFカラムクロマトグラフィーによるPEGの分析. (a) MOF ($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$) を充填したカラムの外観(内径4 mm, 長さ150 mm). (b) 30 °C, (c) 60 °CにおいてMOFカラムで分析したPEG (分子量200~2000 g/mol) のクロマトグラム. 温度を下げると保持が強くなる傾向を示す. (d) 移動相の高分子とMOF固定相との相互作用プロセスの模式図. カラム内を移動する間に高分子鎖はMOF固定相との間で吸脱着を繰り返し、相互作用の強いものの溶出時間が遅くなる. Reproduced from ref. 13 with permission from the Royal Society of Chemistry.

している。 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ を固定相としたPEGの分離では、吸着が比較的弱くなるDMFを溶離液として用いることで適度な保持の強さを実現できる。また、温度を上げると平衡は脱着側へ傾き、保持時間が短くなる傾向を示す¹³⁾。

MOFを固定相としたクロマトグラフィーはこれまでも多くの報告があるが、全て低分子化合物を対象としており、既存のクロマトグラフィー技術の範囲を超える成果は得られていなかった。僅かな相互作用の違いも大きな保持時間の差として取り出すことができるクロマトグラフィーのメリットと、MOF固定相の高い構造設計性の強みは、筆者らが見出した高分子吸着の原理で大きく活かすことができると考えている¹⁴⁾。結果、これまで困難とされてきたいくつかの高分子の分離が遥かに正確かつ容易に実現できるようになった。次に、実際にMOFおよびMOFカラムクロマトグラフィーを利用した高分子の構造認識と分離の例について紹介する。

4. 高分子の構造認識と分離

4.1 末端基構造の認識

末端に官能基を有する高分子は、エラストマーなどの機能性素材から医薬品原料に至る広い分野で重要な化合物である。しかし、末端官能基の修飾は一般に反応率が低く、合成過程で未修飾の原料が不純物として混入してしまうため、これを除去する必

要がある。高分子の末端は一本の高分子鎖に二個しか存在せず、鎖長が長くなるほどその化学的・物理的影響も小さくなるため、既存の技術では末端基に存在する僅かな構造の違いを見極めて分離することは原理的に困難となる。この問題に対し、2018年にLe Ouayらは前述の無溶媒条件におけるMOFへの直接導入法により高分子の末端官能基が識別できることを示した¹⁵⁾。嵩高いトリチル基を末端に有するPEGは細孔径0.57 nmの $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ へ浸入できないのに対し、水酸基末端のPEGは容易に浸入し吸着される。結果として、両PEGを分離することが可能になる。

2020年に筆者らは、このMOFへの高分子浸入速度が末端官能基の僅かな構造の差異にも大きく依存することを見出した(図5)¹⁶⁾。PEG鎖はMOFの表面から細孔内へ浸入する際、必ず末端から浸入する。したがって、その時の入りやすさが細孔内への拡散の律速となり、結果として大きな浸入速度の差に繋がると考えている。続いて筆者らはその効果をMOFカラムクロマトグラフィーによって大きく増幅させることに成功し、これがMOFカラムによる高分子分離技術の最初の例となった¹⁶⁾。 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ の粉末を固定相として充填したカラムを用いて種々の末端官能基を有するPEG(分子量2000)を分析したところ、末端官能基の種類に応じて異なる保持時間が観測され、それらがクロマトグラ

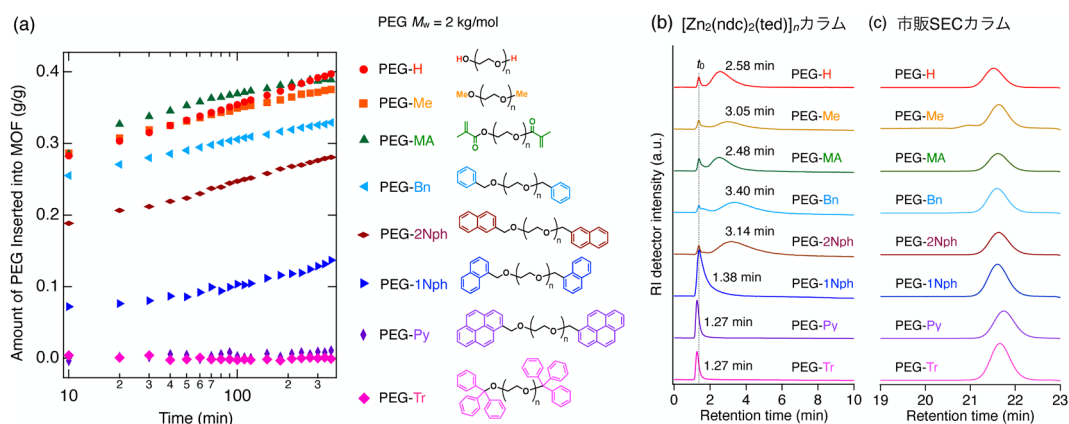


図5. MOFによる末端修飾PEGの識別と分離。(a) MOF ($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$)への種々の末端修飾PEGの浸入量の時間変化。細孔サイズよりも大きな末端基を有するPEG-TrやPEG-Pyは全く浸入しない。(b) MOFカラム ($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$)による末端修飾PEGの分析結果。細孔に浸入しにくいPEGの保持時間が短くなる。(c) サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 用カラムによる比較。SECではこれらの末端修飾PEGの違いを識別するのは難しい。Reproduced with permission from ref. 16. Copyright 2020 American Chemical Society.

フィーで識別・分離可能であることが示された(図5)。MOFの細孔径よりも大きなトリチル基(PEG-Tr)やピレン(PEG-Py)を末端にもつPEGは同カラムに保持を示さない一方で、水酸基(PEG-H)やメトキシ基(PEG-Me)のような細孔径よりも小さな末端をもつPEGは有意なカラム保持時間を示す。興味深いことに、末端官能基の置換位置のみが異なる二種のナフタレン置換PEG(PEG-1NphとPEG-2Nph)についても明確な保持の差が見られた。両者は全く同一の分子量(すなわち分子サイズ)を有するため、例えば分子を流体力学的サイズの差で分離するサイズ排除クロマトグラフィー用カラムでは分離することができない。しかし、MOF細孔への入りやすさという点で両者は厳密に区別され、結果としてMOFカラム上では保持時間に大きな差が現れる。なお、両者の混合物からの分離も同様に可能であることが示されている¹⁶⁾。

4.2 高分子トポロジー(鎖形状)の認識

高分子には典型的な線状以外にも様々な「形」をもつものがある。例えば環状高分子もその一つである。環状高分子には末端が存在しないため、それに起因したユニークな物性にかねてから興味を持たれていた。一般に環状高分子は線状高分子の末端を連結させ環化することで合成されているが、その反応が定量的に進行しないため生成物が常に線状と環状

の混合物となってしまうという問題がある。結果として、その分離精製が大きな課題となっていた。線状と環状の高分子の分離にはこれまで効率的な方法が無く、両者の僅かな流体力学的サイズ(環状の方が僅かに分子の広がり小さい)の違いや、僅かな溶解性の違いを利用して何とか分離していたのが現状であった。

2021年に筆者らはMOF細孔への浸入原理を利用することで線状と環状高分子の厳密な識別が可能であることを見出した¹⁷⁾。前述のとおり、線状PEGはMOF($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$)の細孔へ一本鎖状態で末端から浸入できるのに対し、環状高分子が浸入するには必ず構造を折り曲げ二本鎖状態で入らなければならない。すなわち、浸入に対するエネルギー障壁が大きくなる。結果として両者のMOF細孔への浸入速度に大きな差が生じる(図6)。両PEGの混合物をMOF粉末と混合し、加熱して浸入・拡散を促すことで線状PEGのみをMOF内へ取り込み、除去することが可能である。追ってMOF外に残された環状PEGは適切な溶媒を用いてMOF粒子を洗浄することで回収できる。

MOFカラムクロマトグラフィーを用いることで、上記のバッチ式吸着・洗浄プロセスも不要となり、スケーリングの幅も格段と広がる。分子量2000の線状PEGと環状PEGをそれぞれMOFカラムで分析

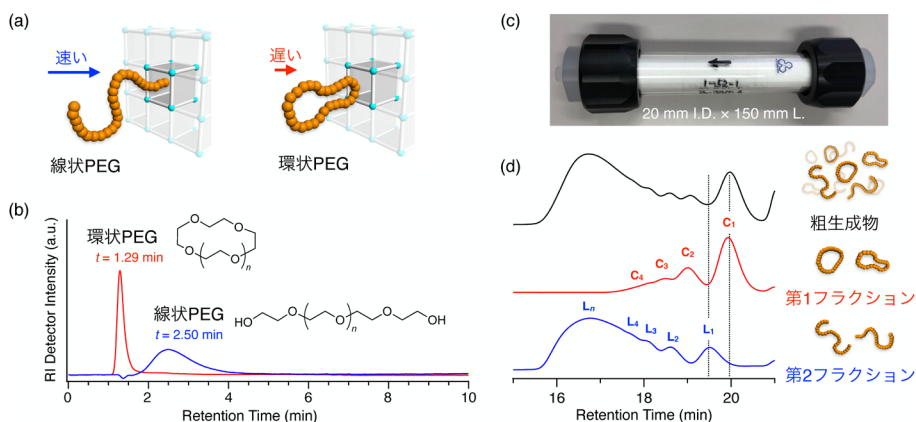


図6. MOFによる線状/環状高分子の識別と分離。(a) 線状高分子と環状高分子のMOF細孔への入り方の違い。環状体は変形する必要があるため入りにくくなる。(b) MOFカラム($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$)による線状/環状PEG(分子量2000 g/mol)の分析結果。(c) MOF($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$)を充填した分取用カラムの外観(内径20 mm, 長さ150 mm)。(d) 分取用カラムを用いたPEGの環化反応粗生成物(線状/環状混合物)の分離結果。先にカラムから溶出したフラクションは環状体のみ、後に溶出したフラクションは線状体のみを含む。Reproduced with permission from ref. 17. Copyright 2021 Wiley-VCH.

すると、両者には大きな保持時間の差が確認された(図6)¹⁷⁾。線状PEGは前述のとおり有意な保持を示す一方、環状PEGは細孔との相互作用が弱く、結果としてほとんど保持を示さない。MOFカラムを大きくすることで、両PEGの混合物からそれぞれをグラムスケールで分取することも可能である。内径20 mm、長さ150 mmのガラスカラムへMOF粉末を充填し、一般的な中圧フラッシュクロマトグラフへ接続しただけの簡易システムであるが、それを用いてPEGの環化反応粗生成物から環状体のみ、線状体のみをそれぞれ分離できることを実証した(図6)。分取クロマトグラフでは溶離液グラジエントが可能であるため、分離にかかる時間を大幅に短縮することができるのもメリットが大きい。前述のPEG吸着の溶媒依存性を活用し、DMF溶離液で吸着の弱い環状フラクションのみを溶出させた後、クロロホルム溶離液に切り替えて強く吸着した線状フラクションのみを洗い出すことができる。結果的に混合物から環状体のみを99%以上の純度で得ることに成功している。

4.3 高分子のモノマー配列の認識

RNAやDNA同様、合成高分子にもモノマーの配列は存在する。しかし、合成高分子のモノマー配列を一本鎖レベルで認識する技術はまだ確立していな

い。NMRや質量分析法を駆使することでモノマー配列を明らかにしようとする試み(モノマーシーケンシング)は以前から続けられているが、原理的に一本鎖の情報にアクセスすることはできない。もし合成高分子のモノマー配列を一本鎖レベルで認識できるようになれば、それは単なる分子構造ではなく、個々の高分子鎖がもつ情報として捉え直すことができるようになる。結果、全く新しい情報技術に繋がるかもしれない。例えばDNAが僅か4種類の塩基で全遺伝情報を記述しているのに対し、合成高分子で用いることのできるモノマーの種類は100種類を超える。このことから、どれだけ夢のある展開が見込めるかがおわかりいただけるだろう。最近筆者らは、MOFを利用することで合成高分子のモノマー配列が認識可能であることを示した(図7)¹⁸⁾。

前述のとおり、MOFはこれまで数々の応用研究が成されてきたが、実はそのほとんどがMOFを単なるナノサイズの入れ物として扱ったものである。MOFは結晶性化合物であるため、あらかじめ配位子や金属の厳密な周期的配列構造を有しているが、その配列が機能に利用された例は極めて少ない。これまで紹介したMOFによる高分子認識についても、専ら細孔サイズによる高分子の選別が主要な認識原理となっていた。筆者らは、MOF細孔内に周期的

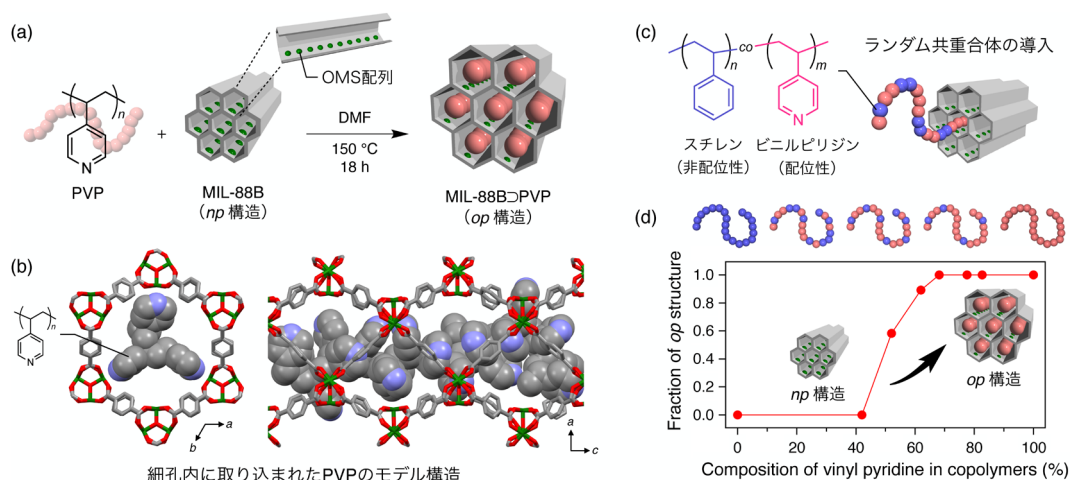


図7. MOFによるモノマー配列の識別。(a) MOF (MIL-88B)へのPVP導入プロセスの模式図。導入の際にMOFはnp構造からop構造へと変形する。(b) 配位相互作用を介して細孔内に取り込まれたPVPのモデル構造。連続したビニルピリジンの配列が細孔内のOMS配列へ対応する形で配位する。(c) スチレンとビニルピリジンからなるランダム共重合体の構造と導入の概念図。(d) 共重合体のモノマー組成とMOF構造変化率のプロット。ビニルピリジンモノマーの連続配列を認識し、組成が50%を超える共重合体を選択的に取り込む。

に配列した配位不飽和金属サイト (open metal site: OMS) を利用することで、合成高分子のモノマー配列を認識し、構造特異的な高分子の選別が可能であると考えた。

$[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3\text{Cl}]_n$ (通称 MIL-88B) は、約 1.8 nm の直径の一次元状細孔内に Fe の OMS 配列を有する MOF である (図7)。この OMS にはピリジン誘導体の窒素が配位することが知られており、そのような分子をゲストとして細孔内に包接する¹⁹⁾。その際、結晶構造が細孔 (narrow pore: *np*) 構造から大細孔 (open pore: *op*) 構造へと変化することも特筆すべき特徴である。筆者らは、ポリビニルピリジン (PVP) を DMF 中で MIL-88B とともに加熱し、細孔内へ導入することを試みた。結果、MIL-88B は *np* 構造から *op* 構造へと変化し、PVP は MIL-88B の細孔内へ導入されることを見出した。その導入量は 0.5 g/g であり、これは MIL-88B の一次元状細孔あたり一本の PVP が取り込まれた時の量に対応する。また種々の測定から、細孔内ではビニルピリジンモノマーが OMS に配位した状態で捕捉されていることも明らかとなった。すなわち本系では、高分子と MOF の間の配位相互作用も吸着の駆動力 (すなわちエントロピー損失を上回るだけのエンタルピーの起原) となっている。実際、PVP と類似した構造をもつポリスチレンの導入を試みたところ、MIL-88B は全く構造を変化させず、一切導入も起こらなかった。これはポリスチレンが OMS に配位可能な構造をもたないためであると理解できる。すなわち、本 MOF は配位相互作用を介して高分子のモノマーの種類を識別していることがわかった。

続いて配位性のビニルピリジンモノマーと非配位性のスチレンモノマーを共重合し、両モノマーが混在した高分子 (共重合体) を合成し、その導入試験を行った。両モノマーの組成を変えたいくつかの共重合体について検討したところ、興味深いことに同 MOF はビニルピリジンモノマーの組成が 50% 以下の共重合体を全く取り込まず、それ以上の組成のものを識別して構造を変化させ、細孔内へ優先的に取り込むことが明らかとなった (図7)¹⁸⁾。詳細な解析の結果、ビニルピリジンモノマーの連続配列が OMS の並びに対応した場合に MOF 細孔内への吸着が起こる可能性が示された。現在はまだ局所的なモノマー配列の認識にとどまった成果ではあるもの

の、MOF を利用したモノマー配列認識のメカニズムは冒頭で述べた mRNA の塩基配列認識にも類似しており、夢のモノマーシーケンシングに向けた高いポテンシャルを秘めていると考えている。

4.4 タンパク質の高次構造の認識

MOF による高分子の構造認識と分離原理は生体高分子にも適用できる。タンパク質を主成分とするバイオ医薬品は近年開発が急速に進み、ワクチンや難病治療薬のための重要な創薬モダリティとなっている。しかし、タンパク質は極めてデリケートであり、製造工程や保存条件の変化などで容易に本来のフォールディング構造を失い、変性してしまう。したがって、変性したタンパク質を除去する技術の開発が極めて重要となっている。最近筆者らは、MOF のナノ細孔を用いてタンパク質の折り畳み (フォールディング) 構造を識別し、変性したタンパク質のみを MOF へ選択的に吸着させ除去できることを見出した (図8)²⁰⁾。

$[\text{Cr}_3(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{OF}]_n$ (通称、MIL-101) はカゴ状の三次元細孔を有する MOF である²¹⁾。そのカゴ状細孔には約 1.5 nm の窓があり、その窓を介してカゴ同士が連結した構造をもつ (図8)。筆者らは、典型的な球状タンパク質であるリゾチームを用いて MIL-101 への導入実験を行った。フォールディングした天然構造のリゾチームの寸法は約 $3 \times 3 \times 4.5 \text{ nm}^3$ であり、MIL-101 への細孔内には入ることができない。一方で、一本のポリペプチド鎖へとアンフォールディングしたリゾチームは、約 1.5 nm の細孔窓を末端からくぐり抜け MOF 内部へと浸入し、強く吸着されることがわかった²⁰⁾。この原理を用いることで、天然状態と変性状態のリゾチームの混合物へ MOF を加えるだけで後者のみを除去できることを見出し、結果として天然体純度を 99% 以上にまで向上させることに成功した。MOF の細孔および細孔窓のサイズの選定が選択性を高めるポイントとなる。構造の識別原理は極めて単純であるが、様々なタンパク質へ普遍的に利用できるアプローチであると考えている。なお、ここで用いた MIL-101 を構成する Cr は三価であり、本 MOF の生体への毒性も低いことがわかっている²²⁾。

本技術は特別な手技が必要なく容易に達成できることから将来的に安価で高品質なバイオ医薬品の製造に貢献するものと期待している。筆者らのグ

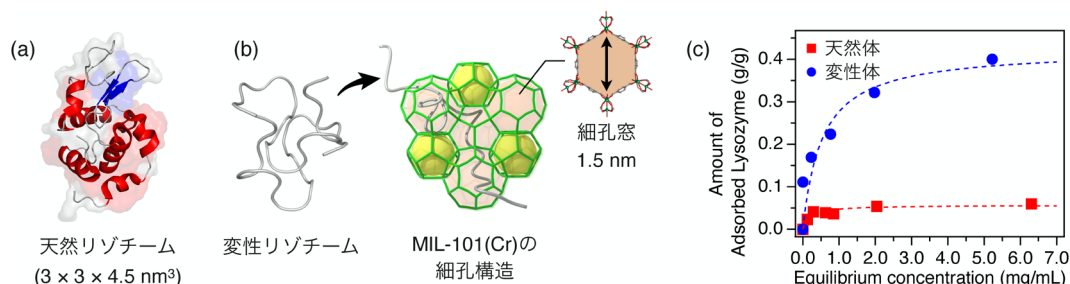


図8. MOFによるタンパク質の高次構造の識別. (a) 天然(フォールディング)状態および(b)変性(アンフォールディング)状態のリゾチーム. アンフォールディングしたリゾチームのみがMOF (MIL-101)の細孔へ末端から浸入し、選択的に取り込まれる. (c) 天然および変性リゾチームの吸着等温線(25°C).

ループでは現在も本技術のMOFカラムへの応用やMOFカラムを用いたオリゴペプチドの分離技術の開発にも取り組んでおり、追って別の機会にこれらの成果も紹介したいと考えている。

5. おわりに

本解説では多孔性結晶であるMOFを用いた高分子の構造認識および新しい分離技術の開発について、筆者らの最近の取り組みと成果について紹介した。無論、本目的の達成に必ずしもMOFのナノ細孔が必要というわけではなく、ここで紹介した高分子の識別機構は他の多孔性材料についても考えることができる。とはいえ、群を抜いて高いMOFの構造設計性は本目的において極めて強力な後ろ盾となるのは明らかである。

一方で、高分子のMOF細孔への吸着メカニズムはまだ完全に明らかになっておらず、その解明は今後の分離対象および選択性の幅を広げる上でも喫緊の課題である。実用性の面でも課題は多く残されている。例えばMOFカラムクロマトグラフィーでは溶出ピークのブロードニングやテーリングが目立ち、条件や固定相の最適化により分離能を上げることが当面の課題となる。また生体高分子への応用についてはMOFの緩衝液中における安定性や溶出金属イオンの懸念が開発のボトルネックになっている。こういった問題はMOFが配位化合物である限り避けるのは難しい。しかしMOF以外にも目を向ければ、例えば最近急速に研究が進んでいる共有結合性有機構造体(Covalent Organic Framework: COF)等に解決策を見出すことができそうである。

これまで識別できなかった僅かな高分子構造の違

いを識別できる本技術は、従来の高分子の在り方を一変させる。ここから生まれる新しい概念は分離精製という枠を超え、将来的には高分子と情報科学等の異分野を融合した新領域にも通じると期待される。これまで夾雑に甘んじてきた高分子化学は、次の100年で大きな転換を見せると信じている。

謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(B)、新学術領域研究「発動分子科学」、公益財団法人小笠原敏晶記念財団一般研究助成、東京大学克研究奨励金、UTEC-東京大学FSI Research Grant Programの支援を受けて行われたものである。また、ここで紹介した研究成果は東京大学植村卓史教授をはじめ、多くの共同研究者のご協力により得られたものであり、この場で関連の皆様に深く感謝を申し上げる。

参考文献

- 1) H. Staudinger, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, **53**, 1073 (1920).
- 2) H. Frey, T. Johann, *Polym. Chem.*, **11**, 8 (2020).
- 3) N. Hosono, T. Uemura, *Matter*, **3**, 652 (2020).
- 4) N. Hosono, T. Uemura, *Acc. Chem. Res.*, **54**, 3593 (2021).
- 5) S. Dai, A. Tissot, C. Serre, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2623 (2021).
- 6) P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggin, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward, *Chem. Mater.*, **29**, 2618 (2017).
- 7) K. D. M. Harris, P. Jonsen, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 593 (1989).
- 8) A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules*, **23**, 2821 (1990).
- 9) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992).
- 10) T. Uemura, N. Yanai, S. Watanabe, H. Tanaka, R. Numaguchi, M. T. Miyahara, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, *Nat. Commun.*, **1**, 83 (2010).
- 11) T. Uemura, G. Washino, S. Kitagawa, H. Takahashi, A.

- Yoshida, K. Takeyasu, M. Takayanagi, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 21504 (2015).
- 12) C. Buttersack, H. Rudolph, J. Mahrholz, K. Buchholz, *Langmuir*, **12**, 3101 (1996).
- 13) N. Oe, N. Hosono, T. Uemura, *Chem. Sci.*, **12**, 12576 (2021).
- 14) K. Kioka, N. Mizutani, N. Hosono, T. Uemura, *ACS Nano*, **16**, 6771 (2022).
- 15) B. Le Ouay, C. Watanabe, S. Mochizuki, M. Takayanagi, M. Nagaoka, T. Kitao, T. Uemura, *Nat. Commun.*, **9**, 3635 (2018).
- 16) N. Mizutani, N. Hosono, B. Le Ouay, T. Kitao, R. Matsuura, T. Kubo, T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 3701 (2020).
- 17) T. Sawayama, Y. Wang, T. Watanabe, M. Takayanagi, T. Yamamoto, N. Hosono, T. Uemura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 11830 (2021).
- 18) B. Manna, M. Asami, N. Hosono, T. Uemura, *Chem*, **9**, 2817 (2023).
- 19) Y.-S. Wei, M. Zhang, P.-Q. Liao, R.-B. Lin, T.-Y. Li, G. Shao, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Nat. Commun.*, **6**, 8348 (2015).
- 20) H. Taketomi, N. Hosono, T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 21) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040 (2005).
- 22) C.-H. Liu, H.-C. Chiu, H.-L. Sung, J.-Y. Yeh, K. C.-W. Wu, S.-H. Liu, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **107**, 104426 (2019).

MOFs for Polymer Recognition and Separation Technology

Nobuhiko Hosono

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

Molecular separation technologies support our daily lives in all aspects, including materials, energy, and medicine. However, most of the conventional separation technologies are specialized for low-molecular-weight compounds, making it challenging to discern and separate minute structural differences within large polymeric compounds. To address this limitation, we have developed a novel separation technique utilizing nanoporous coordination materials known as metal–organic frameworks (MOFs). This approach enables the precise identification and separation of polymers. By leveraging the adsorption process of polymers into the nano-sized pores of MOFs, we can distinguish various structural differences such as terminal groups, chain topologies, monomer sequences, and higher-order structures. Moreover, integrating this recognition principle into liquid chromatography facilitates easier and more accurate polymer separation. In this review, the principles, recent achievements, and future prospects of polymer recognition by MOFs will be presented.

Key words: polymer, Metal–Organic Framework (MOF), Porous Coordination Polymer (PCP), separation, chromatography

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

非晶質アルミノケイ酸塩ナノシートを前駆体とする
ゼオライトナノシート合成

内田幸明・佐々木弘毅・Jose A. Hernandez Gaitan・三宅浩史・西山憲和

通常、多孔体であるゼオライトは内部表面で反応の触媒として作用するため、外表面の形状や表面積については考慮されない場面が多い。しかし、高分子に代表される大きな分子はゼオライトの空孔に侵入できないため、反応は外表面のみで起こる。ゼオライトナノシートは、極めて薄い粒子であり、外表面積が大きい上に、厚みと比較して100倍以上の幅を持つため分離が容易で、触媒としての再利用性が高い。従来、ナノシートは層状化合物の剥離によって合成されてきたが、最近、非剥離性の材料のナノシート化の報告例が増えてきた。様々な界面や層状構造をテンプレートとすることで、ボトムアップ型のナノシート合成が可能になる。本稿では、最近筆者らが開発している、液晶をテンプレートとするナノシート合成法を紹介する。その一例として、非晶質アルミノケイ酸塩ナノシートの合成と、それを前駆体とするゼオライトナノシートの合成、さらに、その触媒性能について解説する。

キーワード：非晶質アルミノケイ酸塩、ラメラ相、ナノシート、ゼオライト、触媒

1. 緒言

通常、多孔体であるゼオライトは内部表面で反応の触媒として作用するため、外表面の形状や表面積については考慮されない場面が多い。しかし、高分子に代表される大きな分子はゼオライトの空孔に侵入できないため、反応は外表面のみで起こる。高分子を反応させるには、外部比表面積を増大させることが重要である。粒子の一方向の長さだけを極端に短くしたナノシート形状は、結晶構造の安定性を保ちつつ、外部比表面積を増大させられるため、種々の触媒の形状として有利であることが知られている。ゼオライトナノシートを合成するには、結晶構造と外形の両方を制御する必要があるため、それぞれの結晶構造に合わせた合成法が開発されてきた。

ゼオライトナノシートの最初の報告であるITQ-2は、層状のMWW型ゼオライトを剥離することによって合成された¹⁾。この手法は、非剥離性の構造のゼオライトには適用できない。次に現れた第二世

代の戦略は、結晶成長速度の異方性を利用するものである²⁾。一般に結晶面ごとに結晶成長の速度は異なるが、一つの面の成長だけを阻害すると、その面内での結晶成長のみが起こり、二次元的に結晶成長することでナノシート形状が得られる。結晶構造制御に用いられる構造規定剤と両親媒性の成長阻害剤を共有結合させた試薬を添加して水熱処理を行うと、ゼオライトナノシートが得られる。実際、顕著な結晶成長阻害の異方性が生じる結晶構造のゼオライトにはこの手法が向いている。

これらの手法で剥離性のゼオライトと異方成長を示すゼオライトのナノシート合成が可能になるが、等方的な成長を示す立方格子や擬立方格子を持つゼオライトのナノシート合成には別の方法が必要と言える。

ご存知のように、非晶質アルミノケイ酸塩(a-AS)は二酸化ケイ素と酸化アルミニウムからなる酸性的非晶質固体である。a-ASは固体触媒の担体³⁻⁶⁾などとして有用であるが、ゼオライトの前駆体⁷⁻⁹⁾としても用いられる。ケイ素原子が好む四面体配位とアルミニウム原子が好む八面体配位がフラストレートするため、非晶質で比較的安定に保たれる。非晶質は様々な特徴を持つが、筆者らは、「水は方円の器に随う」の如く、非晶質の外形が成長する場

受理日：2024年4月26日

大阪大学大学院基礎工学研究科

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3 C537

E-mail: y.uchida.es@osaka-u.ac.jp

Copyright © 2024 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

の形に添って決まることに着目した。

筆者らは、両親媒性分子の二分子膜が同じ方向を向いてまばらに浮遊した液晶相である超膨潤ラメラ (HL) 相を反応場として用いたナノシート合成法を開発してきた。ポリマー¹⁰⁾、金属有機構造体^{11, 12)}、金属¹³⁻¹⁵⁾など、様々な材料のナノシート合成に有用である。この二分子膜は「両親媒性分子溶液の液晶相における二次元反応器 (Two-dimensional Reactor in Amphiphilic Phases, 略してTRAP)」と呼び¹³⁾、合成法をTRAP法と呼んでいる。TRAP法を用いると、高い外部比表面積 (S_{ext}) を持つ薄いナノシートを得ることができる。

本稿では、TRAP法の鑄型である液晶と、各種のボトムアップ型ナノシート合成法について概説した後、筆者らが開発しているTRAP法を紹介する¹⁶⁾。そして、この手法を利用した、a-ASナノシート (a-ASns) の合成について解説する。このa-ASnsを原料として用いたゼオライトナノシートの合成と触媒性能についても紹介する⁷⁾。

2. 液晶

液晶と聞けば、ディスプレイを思い浮かべるほどに、イメージが定着しているが、実は、これはかなり偏った認識とも言える。元々、「液晶」は、物質の状態の一つを指す言葉として生まれた。人間が液晶の存在を初めて認識したのは19世紀のことである。それは、植物学者のライニツァーが、コレステロールの研究を行う過程でのことであった¹⁷⁾。にんじんジュースから精製したコレステロールから誘導した物質の融点を測定していた時に、固体を温めると二度融けることを見出した。固相と通常の液相の中間の状態が、液体のように流動性を持ち、結晶のように内部構造を持つ状態であることがわかり、「液晶相」と呼ばれるようになった。そして、液晶相を示す物質のことも単に液晶と呼ばれるため、液晶を用いたディスプレイということで液晶ディスプレイとなり、これが省略されて「液晶」がディスプレイを指す言葉となった、というわけである。

工業製品以外に、もっと身近なところにも液晶が存在している。それは細胞膜である¹⁸⁾。細胞膜が液晶でできていることで、生体内の物質や情報のやり取りが迅速かつ省エネで行われている。身の回りのもの、という観点で視野を広げると、粘土を水に分

散させても、石鹸を水に溶かしても、液晶相が発現する¹⁹⁾。細胞膜で合成される膜貫通タンパク質は、疎水性の部分を膜内に固定するために、膜内で合成される²⁰⁾。液晶相の一種であるHL相は細胞膜と同様に二分子膜で構成されている (Fig. 1)。筆者らは、これを鑄型に用いることで、ナノサイズの厚みを持つシート状の粒子 (ナノシート) を合成できることを見つけた¹⁰⁾。

3. 各種ボトムアップ型ナノシート合成法とTRAP法

非剥離性材料のナノシート合成には、様々な界面や層状物質をテンプレートとした異方的な成長によるボトムアップ法が適用されてきた (Fig. 2)¹⁶⁾。ボトムアップ法で用いられる界面は、液液界面 (Fig. 2(a))、気液界面 (Fig. 2(b))、固液界面 (Fig. 2(c))、固気界面 (Fig. 2(d)) である。一方、テンプレートとして用いられる層状物質は、固体の層状化合物の層間 (Fig. 2(e)) や、両親媒性溶液のリオトロピック液晶の一種であるラメラ相 (Fig. 2(f)) が用いられる。後者は前者よりもテンプレートが容易に除去できるという特徴を持つ。

リオトロピック液晶相とは、異方性を担う分子や粒子の溶液や分散液が示す液晶相で、溶質や分散質の濃度に依存して液晶相が変化する。中でも前述のラメラ相は、両親媒性分子の濃厚水溶液が示す液晶相としてよく知られ、二分子膜を積み上げ、交互に水相と油相の面が現れる構造を持っている。ラメラ相におけるナノシート合成は、単純にラメラ相を示す溶液中で固体材料を合成する。その際、材料が親水性であれば水相で、疎水性であれば油相で、それぞれ成長させると、ナノシートとなる。ラメラ相を

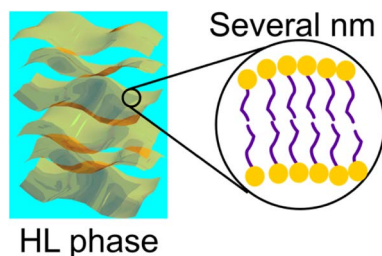


Fig. 1. The structure of the hyperswollen lamellar (HL) phase of an aqueous amphiphile solution. Bilayers with several nm thicknesses are periodically dispersed at several hundred nm.

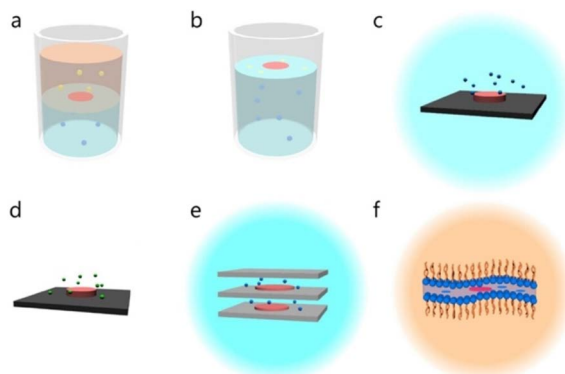


Fig. 2. Templates used for bottom-up nanosheet synthesis: (a) liquid-liquid interface, (b) gas-liquid interface, (c) solid-liquid interface, (d) solid-gas interface, (e) liquid phases confined between solid phases (layered materials), and (f) liquid phases confined between liquid phases. Ref. 16. Copyright 2023 Wiley. Used with permission from Wiley.

用いてナノシートを作製すると、ナノシート分散液の形で得られる。次のプロセスとしてこれを吸着すれば、ナノサイズのコーティングが可能になる²¹⁾。しかし、層間距離が小さく、成長過程のナノシートの凝集が起こりやすいことが課題である。つまり、水相か油相のどちらかが厚いラメラ相があれば、薄い方の相で材料を合成することでナノシート化が可能になると予想される。実際に、そのようなラメラ相が知られており、HL相と呼ばれているのである。また、酸化グラフェンや $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ナノシートなど、いくつかのナノシートは、適度な濃度で分散液を作製すると、ナノシート間の距離が数10～数100 nmの、HL相と類似した構造の液晶相を示す¹⁹⁾。

HL相はラメラ相の一種である。高濃度溶液でラメラ相を示す両親媒性分子のうちのごく一部の物質が希薄水溶液でもラメラ相を示す。これがHL相であり、膨潤により層間隔が数100 nmとなる。層間距離が光の波長と同程度であり、対応する波長域の光を反射するフォトニック構造となる。HL相に浮かぶ二分子膜の内部に原料を集積して固体材料を合成すれば、非常に薄いナノシートが得られる。これを我々はTRAP法と呼んでおり、実際に1 nm程度の厚みのナノシートが、希薄分散液として一段階の工程で合成できることを報告した。以下、具体的に実例を紹介する¹⁰⁾。

非イオン性両親媒性分子であるポリエチレングリコールモノアルキルエーテル (C_mE_n ; m はアルキル鎖の炭素数, n はエチレングリコール単位の個数) の希薄水溶液は、HL相を示す代表的な化合物であ

る。一般的に、両親媒性分子の親水部と疎水部の体積比であるパッキングパラメータによって、安定な相の対称性が決まる。 C_mE_n の場合、 m/n が2.4から4の時にHL相が安定化する。 C_{12}E_5 ($m/n=2.4$) 水溶液はHL相を示すのに対して C_{12}E_6 ($m/n=2.0$) 水溶液は示さず、 C_{10}E_4 ($m/n=2.5$) 水溶液は示すのに対して C_{10}E_5 ($m/n=2.0$) 水溶液は示さない。

さらに、添加剤がこの状況を一変させる。 C_{12}E_8 ($m/n=1.5$) 水溶液はHL相を示さないのに対して、疎水性の1-ヘキサノールを加えていくと、HL相を示すようになる²²⁾。これは、疎水部の割合が増えたことによるとされる。我々は、この疎水性の添加物を高分子の原料に替えることで、二分子膜内で高分子のナノシートを合成できると考えた。我々はスチレンを添加することで、HL相を示さない両親媒性分子の水溶液にHL相を誘起した。そして、重合を行い、ナノシートを得ることに成功した。実際の実験手順は以下の通りである。

まず、両親媒性分子として m/n 値が下限値の2.4に近い C_{12}E_6 ($m/n=2.0$) の水溶液に添加剤を加えて観察を行うことで、 C_{12}E_6 の分子集合構造に添加剤が取り込まれてHL相の二分子膜が安定化することを確かめた。具体的には、 C_{12}E_6 を0.09 g、トルエンを0.03 g、脱イオン水を4.38 g混合した溶液を加熱、攪拌して溶液のフォトニック構造に由来する反射色を観察した。対照実験として、トルエンを含まない C_{12}E_6 水溶液も調製して、同様に観察した。その結果、トルエンを含まない C_{12}E_6 水溶液は呈色せず、トルエンを含む C_{12}E_6 水溶液は呈色することを確認

した。このことは、両親媒性分子が作る二重膜内に疎水性分子であるトルエンが集積していることを示唆している。

さらに、スチレンを添加物として検討し、同様の結果を得た。そして、 $C_{12}E_6$ 0.09 g, スチレン溶液 0.03 g, 脱イオン水 4.38 g を混合した溶液を 24 時間加熱・攪拌して、ポリスチレンナノシートの合成に挑戦した。このスチレン溶液は、NaOH 水溶液と脱イオン水で洗浄することで重合禁止剤を取り除き、重合開始剤である 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) を少量添加したものである。重合後、シリコン基板上に反応液を数滴滴下し、窒素中で 5 時間焼成して (焼成温度 800℃, 昇温速度 1℃/min) カーボンナノシートを合成した。

このように、ポリマーやカーボンのナノシートの合成が可能である他、筆者らは金属 (金・銀・白金等) や金属酸化物、金属有機構造体などについてもナノシート合成が可能であることを報告してきた。

4. TRAP 法によるアルミノケイ酸塩ナノシートの合成

筆者らは TRAP 法がゼオライトナノシートの合成にも利用できるのではないかと考えた。a-AS のナノシートを合成して、それを前駆体にしてドライゲルコンバージョン (DGC) 法²³⁾ を適用することで、各種ゼオライトナノシートを合成できると予想したのである (Fig. 3)。DGC 法は非晶質のゲルを乾燥したものを原料にして、ゼオライトとして結晶化させる手法である。従来の水熱合成法では合成が困難な結晶構造や組成のゼオライトの合成も可能にする。以下、単一種の a-ASns から四種類のゼオライトナノシートを得る手順とその触媒性能について、順番に見ていく。

4.1 a-ASns 合成

ここではイオン性の両親媒性分子である *p*-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SOBS) を用いた。SOBS のデカン溶液が示す HL 相に浮かぶ親水性の TRAP を用いて合成を行った。テトラエチルオルソシリケート (TEOS) とアルミニウムイソプロポキシド ($Al(O-i-Pr)_3$), 水酸化ナトリウム (NaOH), 水を SOBS デカン溶液に溶解して、24 時間攪拌した (60℃)。反応終了時まで溶液が HL 相を示すことを確認した。生成した懸濁液には凝集体がほとんど含まれていないことを、動的光散乱 (DLS) 法を用いて確かめた。

反応混合物を遠心分離して、メタノールを用いて得られた白色粉末を洗浄して、乾燥した。走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX), X 線回折 (XRD), 透過型電子顕微鏡 (TEM), 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察を行い、厚さが 1.96 ± 0.67 nm, 横幅が 395 ± 137 nm の a-ASns (a-ASns) であると同定した。窒素吸着測定により、a-ASns の外部比表面積が、通常の結晶よりも大きいことも確かめた。また、SEM-EDX によって、SOBS の硫黄が生成物には残っていないことを確かめた。これは、親水性 TRAP 中での粒子成長は、化学的に異方的に阻害されているのではなく、物理的な閉じ込めによるものであることを示している。

この SOBS は次節における DGC 法において、ナノシート間の凝集阻害剤としても働くことを確かめており、単なる TRAP 以上の効果を持っていることがわかっている。一方で、筆者らは、より安価で非イオン性の両親媒性分子の混合物である Brij L4 を用いて、a-ASns を合成することも確かめた²⁴⁾。この場合、塩基触媒の濃度が a-ASns の組成を制御するための操作変数として機能する。

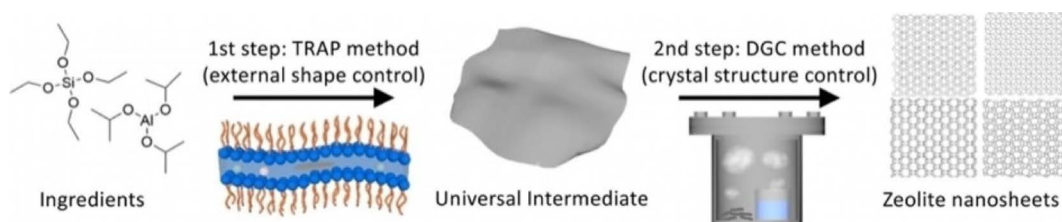


Fig. 3. New method for synthesis of zeolite nanosheets from a single species of a-ASns. The a-ASns was prepared by the TRAP method. Ref. 7. Copyright 2022 Wiley. Used with permission from Wiley.

4.2 ゼオライトナノシート合成

DGC法によるゼオライト合成は、a-ASの乾燥ゲルの調製から始まる。凝集防止剤として機能するSOBSとともにa-ASnsを沈殿させて、ゼオライトの構造規定剤の水溶液に浸漬した後、乾燥させて、ゲルを作製した。このゲルを水と別々に同じオートクレープに入れ、160℃の水蒸気を用いて結晶化させた。PHI型、CHA型、SOD型、MFI型の四種類の結晶構造のゼオライトナノシートを得るために、異なる構造規定剤を用いた。XRDを用いて、それぞれの結晶構造を同定した (Fig. 4(a))。さらに、TEMとAFMを用いて粒子サイズを測定した。PHI型ゼオライトナノシートの厚さは 2.20 ± 1.08 nm、横幅は 416 ± 241 nm、CHA型ゼオライトナノシートの厚

さは 2.13 ± 0.60 nm、横幅は 528 ± 106 nm、SOD型ゼオライトナノシートの厚さは 2.13 ± 0.18 nm、横幅は 219 ± 24 nm、MFI型ゼオライトナノシートの厚さは 1.49 ± 0.17 nm、横幅は 580 ± 150 nmであった (Fig. 4(b), (c))。生成した懸濁液には凝集体がほとんど含まれていないことを、動的光散乱 (DLS) 法を用いて確かめた (Fig. 4(d))。

触媒としてよく用いられるMFI型とCHA型のゼオライトナノシートが得られたことが本研究の重要な成果と言えるだろう。特に、第二世代のナノシート合成法でもMFI型ゼオライトナノシートは報告されているが、CHA型については初めての報告となった。

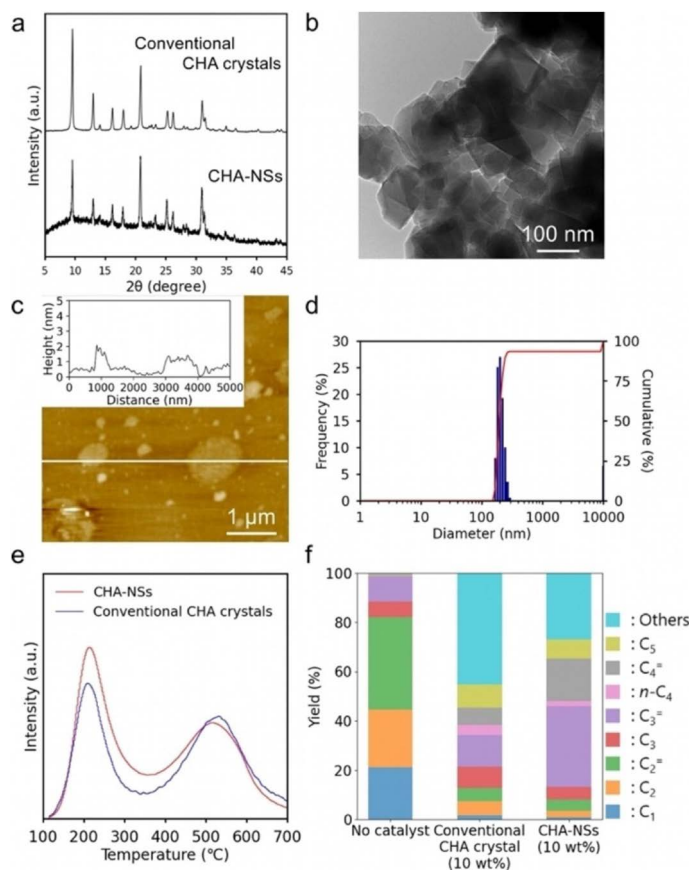


Fig. 4. Characterization of synthesized CHA type zeolite nanosheets. (a) XRD pattern. (b) TEM photograph. (c) AFM photograph and cross-section. (d) DLS analysis. (e) NH₃-TPD profiles of CHA type zeolite nanosheets and conventional CHA crystals. (f) Product distribution in the LDPE cracking reaction of uncatalyzed, conventional CHA crystals (10 wt%) and CHA type zeolite nanosheets (10 wt%). Ref. 7. Copyright 2022 Wiley. Used with permission from Wiley.

4.3 ゼオライトナノシートによるクラッキング試験

本研究で初めて得られたCHA型ゼオライトナノシートについて、ブレンステッド酸サイトの量を推定した。合成したCHA型ゼオライトナノシートと従来のCHA型ゼオライト結晶について、アンモニア昇温脱離測定(NH₃-TPD)を行った(Fig. 4(e))。CHA型ゼオライトナノシートについては、ブレンステッド酸サイトの量が0.230 mmol g⁻¹と推定された。これは、従来のCHA型ゼオライト結晶(0.257 mmol g⁻¹)と差がないと言える。つまり、CHA型ゼオライトナノシートは酸触媒として機能すると考えられる。

そこで、CHA型ゼオライトナノシートを用いて、低密度ポリエチレン(LDPE)のクラッキング試験を行った。CHA型ゼオライトナノシートと従来のCHA型ゼオライト結晶をそれぞれ10 wt%添加したLDPEを調製して、無添加のLDPEと比較した。ゼオライトを添加すると、低級オレフィンの選択性が向上した(Fig. 4(f))。特に、CHA型ゼオライトナノシートは従来のCHA型ゼオライト結晶と比較して、さらに低級オレフィンの比率が向上した。汎用プラスチックの代表であるポリエチレンから、もう一つの代表的な汎用プラスチックであるポリプロピレンの原料であるプロピレンが高選択的に得られたことは、特筆すべきである。外表面に剥き出しになったブレンステッド酸サイトがクラッキング性能に良い影響を与えたと考えられる。

5. まとめ

これまで、ナノシートのボトムアップ合成には、種々の界面や層状構造がテンプレートとして開発されてきた。ボトムアップ法でしか生み出せないナノシートは未知の魅力を秘めている。ウェハースケールのナノシート合成や、ナノシートの低温合成、ナノシートのヘテロエピタキシー合成等、合成法は日々発展している²⁵⁾。ただし、工業的生産には至っていないことも多い。それは、通常のボトムアップ合成法が大量生産に向いていないことによる。一方で、ソフトテンプレート法はすでにナノ粒子合成に利用されている。本稿で紹介した、両親媒性分子溶液の液晶相であるHL相を用いたソフトテンプレート合成であるTRAP法は、見方を変えれば通常の反応溶液に低濃度で界面活性剤を加えるだけである。つまり、原理的には、工業的生産に用いられる反応

器を転用できるはずである。

TRAP法によって合成したa-ASnsは、構造規定剤を用いたDGC法により4種類のゼオライトナノシートに転換することができた。SOBSを凝集防止剤として用いると、通常のDGC法と同じように、構造規定剤を用いてゼオライトナノシートに変換できた。この方法は他の多くのゼオライトをナノシート化にも利用できるだろう。膜厚が重要なファクターとなるゼオライト触媒膜反応器でも、透過速度が求められる反応器においてはナノシートが最適な形状と言えるだろう。また、合成したCHA型ゼオライトナノシートは、MTO反応やポリマー分解の触媒、分離膜など、様々な用途に展開できる可能性を秘めている²⁶⁾。

謝辞

本稿で紹介した研究は、文部科学省ナノテクノロジーブラットフォーム事業「先端計測ナノテクノロジーブラットフォーム」、大阪大学超高圧電子顕微鏡施設(ナノテクノロジー総合オープン施設)助成番号JPMXP09A20OS0024, JPMXP1222OS0034, および日本学術振興会科研費JP20H05161, JP22H04477, JP22J10688の援助を受けて行われました。関連する実験においてご協力いただいた大阪大学の平井教授、白石博士に感謝申し上げます。また、試薬をご寄付いただいたSachem, Inc.に感謝致します。

参考文献

- 1) A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998).
- 2) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **461**, 246 (2009).
- 3) M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne, C. Poleunis, D. P. Debecker, J. A. van Bokhoven, *Microporous Mesoporous Mater.*, **185**, 179 (2014).
- 4) J. E. Samad, J. Blanchard, C. Sayag, C. Louis, J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, **342**, 213 (2016).
- 5) K. Ogorzaly, G. Jajko, A. Korzeniowska, M. Mazur, A. Li, W. J. Roth, B. Gil, W. Makowski, *J. Porous. Mater.*, **30**, 1459 (2023).
- 6) F. Nadolny, F. Alscher, S. Peitz, E. Borovinskaya, R. Franke, W. Reschetilowski, *Catalysts*, **10**, 1487 (2020).
- 7) K. Sasaki, J. A. Hernandez Gaitan, T. Okue, S. Matoba, Y. Tokuda, K. Miyake, Y. Uchida, N. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202213773 (2022).
- 8) H. Guo, L. Zhao, C. Martineau-Corcoss, F. Fayon, J. Viger-Gravel, H. Awala, P. Boullay, J. Grand, A. Vicente, J. Gilson,

- S. Mintova, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2000634 (2021).
- 9) J. Grand, H. Awala, S. Mintova, *CrystEngComm*, **18**, 650 (2016).
- 10) Y. Uchida, T. Nishizawa, T. Omiya, Y. Hirota, N. Nishiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 1103 (2016).
- 11) K. Sasaki, T. Okue, Y. Shu, K. Miyake, Y. Uchida, N. Nishiyama, *Dalton Trans.*, **50**, 10394 (2021).
- 12) T. Omiya, K. Sasaki, Y. Uchida, N. Nishiyama, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 3779 (2018).
- 13) K. Sasaki, T. Okue, T. Nakai, Y. Uchida, N. Nishiyama, *Langmuir*, **37**, 5872 (2021).
- 14) K. Sasaki, J. A. Hernandez Gaitan, Y. Tokuda, K. Miyake, Y. Uchida, N. Nishiyama, *J. Mater. Chem. C*, **10**, 15816 (2022).
- 15) K. Sasaki, K. Miyake, Y. Uchida, N. Nishiyama, *ACS Appl. Nano Mater.*, **5**, 4998 (2022).
- 16) K. Sasaki, Y. Uchida, N. Nishiyama, *ChemPlusChem*, **88**, e202300255 (2023).
- 17) D. Dunmur, T. Sluckin, *Soap, Science, and Flat-Screen TVs: A History of Liquid Crystals*, Oxford Univ Press, Oxford (2011).
- 18) C. Binot, C.-H. Chouard, *Rev. Neurol.*, **174**, 540 (2018).
- 19) N. Miyamoto, T. Nakato, *Adv. Mater.*, **14**, 1267 (2002).
- 20) Z. A. Manzer, E. Selivanovitch, A. R. Ostwalt, S. Daniel, *Trends Biochem. Sci.*, **48**, 642 (2023).
- 21) Z. Sun, T. Liao, Y. Dou, S. M. Hwang, M.-S. Park, L. Jiang, J. H. Kim, S. X. Dou, *Nat. Commun.*, **5**, 3813 (2014).
- 22) M. Jonstroemer, R. Strey, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5993 (1992).
- 23) Y. Hirota, K. Murata, S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Mater. Chem. Phys.*, **123**, 507 (2010).
- 24) J. A. Hernandez Gaitan, K. Sasaki, K. Miyake, Y. Uchida, N. Nishiyama, *Chem. Lett.*, **53**, upad034 (2024).
- 25) L. Zhang, J. Dong, F. Ding, *Chem. Rev.*, **121**, 6321 (2021).
- 26) 内田幸明, 佐々木弘毅, Jose A. Hernandez Gaitan, 三宅浩史, 西山憲和, 液晶, **28**, 72 (2024).

Zeolite Nanosheet Synthesis Using Amorphous Aluminosilicate Nanosheets as a Precursor

Yoshiaki Uchida, Koki Sasaki, Jose A. Hernandez Gaitan,
Koji Miyake and Norikazu Nishiyama

Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Normally, zeolites, being porous, catalyze reactions on their internal surfaces, so the shape and surface area of the outer surface are not considered. However, large molecules, such as polymers, cannot penetrate the internal zeolite vacancies, so reactions occur only on the outer surface. Zeolite nanosheets are highly dispersible particles with extremely small thickness, large outer surface area, and more than 100 times wider than their thickness, making them easy to separate and suitable for reuse. Traditionally, nanosheets have been synthesized by exfoliation of layered compounds, but recently, more and more examples of nanosheets of non-exfoliable materials have been reported. By using various interfaces and layered structures as templates, bottom-up nanosheet synthesis becomes possible. In this paper, we introduce the nanosheet synthesis method using liquid crystals as templates that the authors have recently developed. As an example, the synthesis of amorphous aluminosilicate nanosheets and zeolite nanosheets using amorphous aluminosilicate as a precursor and their catalytic properties are also described.

Key words: amorphous aluminosilicate, lamellar phase, nanosheets, zeolite, catalysts

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2024年7月19日	第36回イオン交換セミナー	日本イオン交換学会	東京・千代田区
7月19～21日	Pre-symposium of ZMPC2024 & ISPM2024	ISPM2024実行委員会	神奈川・鎌倉市
7月21～25日	ZMPC2024		大阪・大阪市
7月25～27日	第31回ゼオライト夏の学校 (post ZMPC2024 Schoolとして開催)	日本ゼオライト学会	京都・京都市
9月4～6日	第67回粘土科学討論会	日本粘土学会	福岡・北九州市
10月31日～11月1日	連合年会2024(第37回日本イオン交換研究発表会・第43回溶媒抽出討論会)	日本イオン交換学会, 日本溶媒抽出学会	茨城・水戸市
12月2～4日	第40回ゼオライト研究発表会 (日本吸着学会と合同)	日本ゼオライト学会	東京・江戸川区

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。

吸着—ゼオライト合同研究発表会
(第37回日本吸着学会研究発表会, 第40回ゼオライト研究発表会)

主 催：日本吸着学会, 日本ゼオライト学会
協 賛：化学工学会, 環境科学会, 高分子学会, 資源・素材学会, 触媒学会, 炭素材料学会, 日本イオン交換学会, 日本化学会, 日本キチン・キトサン学会, 日本原子力学会, 日本生物工学会, 日本熱測定学会, 日本表面真空学会, 日本分析化学会, 日本膜学会, 日本水環境学会, 日本薬学会, 日本溶媒抽出学会, 廃棄物資源循環学会, 分離技術会, 日本粘土学会, 石油学会, 日本エネルギー学会, 有機合成化学協会, 日本地質学会, 日本セラミックス協会 (予定, 順不同)
日 時：2024年12月2日(月)～12月4日(水)
会 場：タワーホール船堀
(〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1, TEL: 03-5676-2211 (代))
URL: <http://www.towerhall.jp/>

合同研究発表会開催の趣旨と構成：

カーボンニュートラルで大きな役割を果たすと考えられる吸着, ゼオライト両分野の研究者・技術者の交流・連携を期して, 日本吸着学会研究発表会とゼオライト研究発表会を, 今回はそれぞれの伝統を保ちつつ, 合同で開催することとしました。

従来形式の日本吸着学会研究発表会, ゼオライト研究発表会をそれぞれ進行し, 日程の一部で合同シンポジウム「—カーボンニュートラル 吸着科学とゼオライト科学の交差点—」を開催します。参加登録をされた方は全てのセッションに参加できます。講演・発表を希望される方は合同シンポジウム, 日本吸着学会研究発表会, ゼオライト研究発表会のうち1つを選んでお申し込みください。

現在のところ, 12月2日と4日に両研究発表会を平行で従来の形式で開催し, 12月3日に合同シンポジウムと合同の懇親会を開催する予定です。

それぞれの部分のテーマと講演の種類：

・合同シンポジウム —カーボンニュートラル 吸着科学とゼオライト科学の交差点—

カーボンニュートラルで大きな役割を果たすと考えられる吸着, ゼオライト両分野の社会への技術貢献および両分野のさらなる発展, 両分野の研究者・技術者のあらたな交流・連携, 実用化を見据えた研究開発に資する, 素材から反応, さらにはカーボンニュートラルな社会に向けた取り組みにいたるまで, カーボンニュートラルに関連する様々な内容

- 1) 特別講演 (討論を含めて50分)
- 2) 依頼講演 (討論を含めて40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)

・日本吸着学会研究発表会：

吸着現象全般やイオン交換現象など, 物質表面・界面の働きに関する各種の科学技術について

- 1) 学会賞受賞講演 (30分)
- 2) 一般研究発表 (口頭発表) (討論を含め20分 (講演12分, 質疑7分, 交代1分))
- 3) 一般研究発表 (ポスター発表) (1時間30分)

・ゼオライト研究発表会：

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

- 1) 特別講演 (討論を含めて60分)
- 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)

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：一般研究発表およびゼオライト研究発表会の総合研究発表を募集いたします。一般研究発表および総合研究発表の登壇者は日本吸着学会または日本ゼオライト学会会員に限ります（発表申込時入会申請中でも可）。7月1日（月）より両学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

吸着学会研究発表会では、ポスター発表を受け付け、また優秀ポスター賞を設けます。審査を希望される方は講演申込フォームの審査希望欄にチェックしてください。

ゼオライト研究発表会では若手優秀講演賞（学生部門および一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下（2025年3月31日時点）の学生でない会員の発表を対象としますが、エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切：2024年9月6日（金）

予稿原稿締切：2024年10月25日（金）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

登録費（一次）：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員、および日本吸着学会維持会員または日本ゼオライト学会法人会員の法人に所属する人を含む）7,000円（不課税）、シニア会員3,000円（不課税）、学生3,000円（税込）、非会員12,000円（税込）（予稿集代を含む。）

※日本吸着学会維持会員または日本ゼオライト学会法人会員企業は1社あたり3名までを無料とします。（事前参加登録は必要です。）

懇親会：2024年12月3日（火）講演終了後、タワーホール船堀2階瑞雲

参加費（税込）会員8,000円、シニア会員・学生4,000円

問い合わせ先：遠藤 明（産業技術総合研究所）

TEL: 080-2184-0640, E-mail: endo-akira@aist.go.jp

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2024年7月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 17 千代田化工建設(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 18 東ソー(株) |
| 3 出光興産(株) | 19 (株)豊田中央研究所 |
| 4 エア・ウォーター(株) | 20 (株)中村超硬 |
| 5 エス・イー ケムキャット(株) | 21 日揮触媒化成(株) |
| 6 ENEOS(株)中央技術研究所 | 22 日揮ホールディングス(株) |
| 7 (株)キャタラー | 23 日揮ユニバーサル(株) |
| 8 クラリアント触媒(株) | 24 日本ガイシ(株) |
| 9 コスモ石油(株)中央研究所 | 25 日本ケッチェン(株) |
| 10 (株)シナネンゼオミック | 26 富士化学(株) |
| 11 (株)島津製作所 | 27 マイクロトラック・ベル(株) |
| 12 新東北化学工業(株) | 28 水澤化学工業(株) |
| 13 住友化学(株) | 29 三井化学(株) |
| 14 セイケムジャパン合同会社 | 30 三井金属鉱業(株) |
| 15 太陽化学(株) | 31 三菱ケミカル(株) |
| 16 大陽日酸(株) | 32 (株)レゾナックユニバーサル |

編集後記

私事となりますが、この度10年ほど務めた編集委員を交代することになりました。どのくらい本誌の発展にお役に立てたかはわかりませんが、編集委員の皆様のお力のおかげもあり、学会員皆様に有益な情報をお届けできたのではないかと思います。

ゼオライト、MOFなど多様な多孔体材料はCN（カーボンニュートラル）社会の実現をはじめとする様々な社会的課題の解決にとって重要な材料であり、今後さらに応用・活躍の場は広がっていくものと信じています。本誌はそれら多孔体材料について、基礎から最先端の研究、応用事例まで、様々な切口の記事が掲載されています。本誌が多孔体材料研究・応用の発展に役立ち、本学会が大いに盛り上がることを願っています。

最後となりますが、関係した皆様、お世話になった皆様に厚く御礼申し上げます。

(S. T.)

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

田中俊輔（関西大）

Managing Editor

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

磯部元洋（日揮触媒化成）

Motohiro Isobe (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

稲垣怜史（横浜国大）

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則（岐阜大）

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

小笠原正剛（秋田大）

Masataka Ogasawara (*Akita University, Akita*)

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（レゾナックユニバーサル）

Fumio Kurosaki (*Resonac Universal Corp., Yokkaichi*)

嶋 寿（三菱ケミカル）

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

野田憲一（日本ガイシ）

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

原田梢平（出光興産）

Shohei Harada (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

吉岡真人（東ソー）

Masato Yoshioka (*TOSOH Corp., Shunan*)

渡邊宣史（住友化学）

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

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 41, No. 3 令和 6 年 7 月 15 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@as.bunken.co.jp

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

印 刷 株式会社 国際文献社

新世代BELSORPのフラグシップモデルに 新たなラインナップ

BET比表面積・細孔分布からガス・蒸気分離性能評価まで！

BELSORP MAX Xは、各種機能性材料の比表面積・細孔分布評価・各種ガス・蒸気の吸着量・吸着速度まで評価が可能です。
このたび、高温蒸気吸着量測定・高圧ガス吸着量測定仕様が新たにラインナップされました。

高温蒸気吸着量測定仕様

BELSORP MAX X-HT

NEW

●BELSORP MAX Xの機能に、吸着温度80℃（吸着質による）までのガス・蒸気（水蒸気・VOC）吸着評価が可能
アプリケーション：セメント・コンクリート・建材・デシカント空調・低温排熱利用・電池など

高圧ガス吸着量測定仕様

BELSORP MAX X-HP

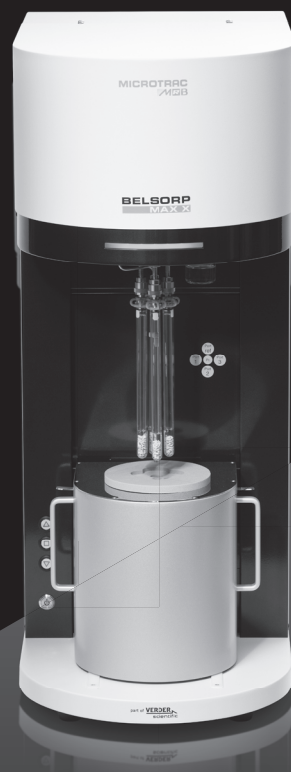
NEW

●BELSORP MAX Xの機能に、低温（LN₂）から高温までの高圧ガス（最大約900kPaまで）吸着量評価が可能
アプリケーション：CO₂削減（CCS/CCUS）・エネルギー貯蔵（CH₄/MCH/H₂）・空気分離など

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX X

- 測定範囲：比表面積：0.01m²/g～（N₂/Ar）、0.0005m²/g～（Kr）
細孔分布：直径0.35～500nm
- 極低圧領域から高相対圧まで最大4検体（高精度測定時：3検体）同時測定
- 測定時間を大幅短縮（バルブアクティブ制御・GDO）
- 低サンプル量での高精度測定が可能なフリースペース連続測定法（AFSM™）を採用
- Heガスフリーな高精度測定を実現（AFSM™2）
- BELSORPシリーズ共通制御ソフトウェアBELControlを採用
- 解析ソフトウェアBELMaster Ver. 7により、BET比表面積・細孔分布だけでなく、吸着速度評価が可能



NEW		NEW		
		BELSORP MAX X-HT	BELSORP MAX X-HP	BELSORP MAX X
圧力計	1MPa	—	1台	—
	133kPa	6台	5台	6台
	1.33kPa	4台	3台	最大4台
	13.3Pa	—	2台	最大3台
空気恒温槽		80℃	50℃	50℃
測定範囲	N ₂ @77K	P/P ₀ =10 ⁻⁶ ～0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ～0.997	P/P ₀ =10 ⁻⁸ ～0.997
	高圧吸着	—	～900kPa	—
	H ₂ O	P/P ₀ =～0.95@70℃	P/P ₀ =～0.95@40℃	P/P ₀ =～0.95@40℃



BELSORP MAX X・
MAX X-HT・MAX X-HPの
詳細な製品情報はこちら

マイクロトラック・ベル
粉粒体評価一覧

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、水銀ポロシメトリ

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



