

特別講演1

Seeded synthesis of zeolites vs precursor initiated synthesis of zeolites: Two successful synthesis concepts with different expectations.

H. Gies

Tokyo Institute of technology, Tokyo, Japan, and RU Bochum, Germany

Introduction

The synthesis of silicate zeolites is a very important section of research in the field of microporous materials. For technical applications, the conditioning of the zeolite composition, the crystallinity, crystallite size and morphology and the crystallization kinetics play a crucial role for commercialization. In order to explore the multidimensional parameter space for optimum conditions, factorial synthesis concepts have been developed, high throughput synthesis tool were invented, and also human intuition played a key role to become successful.

A different goal is pursued if new crystalline phases are searched. Also, the above mentioned routines are applied, however, changes in the starting composition, additives and structure directors, have to be applied to cross borders of stability fields and find new phases. Also temperature and pressure, concentration and solvent, reaction vessel and stirring, heating and cooling rate, all these parameters might take influence on the synthesis product formed.

In the past decade, the use of seed crystals has been studied extensively in particular in Japan (Prof. Okubo's group) and China (Prof. Xiao's group). They have shown that not only synthesis time can be shortened considerably but also have worked out mechanistic models on the influence of the seed and the process of product formation. They also showed that a particular seed might lead to different crystalline products with similar basic structural subunits. However, so far no new crystalline zeolite framework type has been discovered. On the other hand, crystalline materials have been employed as solid precursors and transformed through condensation or expansion into crystalline microporous materials which could not be obtained by direct synthesis. Here, the groups in Japan (Prof. Tatsumi, Prof. Sano), China (Prof. Peng Wu), and Germany (Prof. Gies and Marler) have shown that this approach leads to new porous framework silicates with interesting new properties. As

example, the interlayer expanded materials might contain functional groups as part of the framework which can act as active centres for catalytic reactions. Despite the success of the synthesis route and its obvious relations between precursor and final product, there are still unsolved questions about the reaction path and the reason why these materials can not be obtained by direct synthesis.

In this presentation, I would like to introduce the new family of precursor/product materials RUB-6 and RUB-5, which crystallize at the border line of precursor and expanded product by direct synthesis and might shed light onto the mechanism of formation of the products on the direct synthesis route.

Results and discussion

There are old reports on a variety of silica, silica-X. As will be shown, silica-X is a family of materials and RUB-5 and RUB-6 are two members of it. From NMR experiments it could be shown, that RUB-6 is a hydrous layer silicate whereas RUB-5 is a microporous framework silicate made of the same basic layerlike building block (Fig.) revealed after structure solution and Rietveld refinement (Marler et al.).

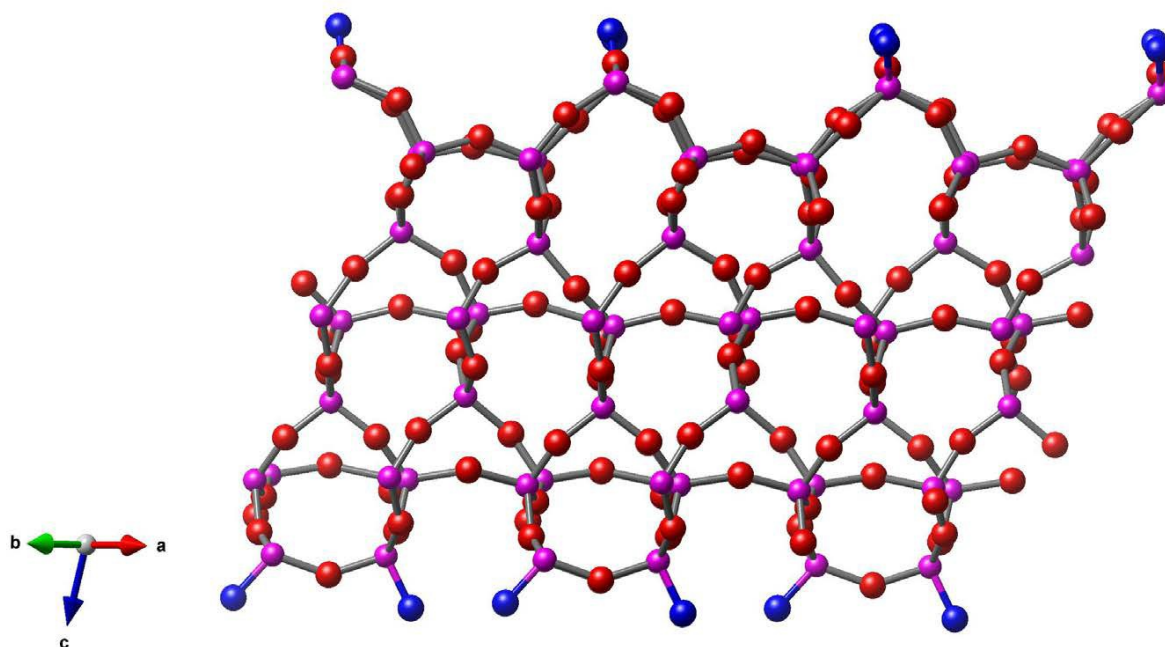


Fig. 1: The new layerlike building bloc of RUB-6 and RUB-5.

Literature: Marler et al., submitted 2019

特別講演2

「当たり前」から見つかる『有り難い』発見： ゼオライトが発現する銀イオンの特異性とメタン転化反応

東京工業大学 馬場俊秀

1. はじめに

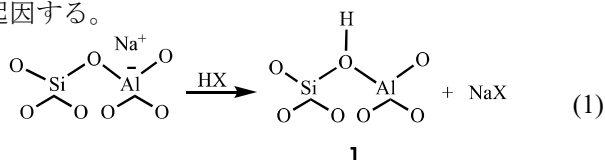
「当たり前」という言葉は、色々な状況で用いられる。例えば、技術によって石油や電気を使うことを私達は「当たり前」に捉えている。ところが、災害が起こるとこの「当たり前」の状況は一変する。それまで「当たり前」であったことは、{有り難い} ことになってしまう。逆に、このような状況では、技術力は {有り難い} ことを「当たり前」なものへと変える力であると認識できる。

一方で、科学は「当たり前」から『有り難い』ことを発見する営みであると私は考えて研究を行ってきた。『有り難い』とは文字通り“有ること”が“難し”であるが、転じて“ありがとう”(有り難し)という感謝を表す言葉としても使われる。私が最後の講演を行うことができるのも、ゼオライト学会の会員皆様のお陰である。そこで本講演のタイトルに含めた『有り難い』の言葉には、ゼオライトに関する研究を行うことができ、ここで講演する機会を頂戴したことへの感謝の意も込めた。

ここで本講演での「当たり前」は、“広く受け入れられて説明されている”とか“従来の考え方から予測(期)される”という意味で用いる。そしてその反意語となる“有り難し”は、「当たり前」として説明できない、予測(期)できないという意味で用いることとする。

2. 固体酸触媒としてのゼオライトの「当たり前」

H⁺ 交換ゼオライトは、石油化学が関与する多くの反応に固体酸触媒として用いられる。このとき触媒のブレンステッド酸性は **1** で示される“酸点”に起因する。



ここで酸性プロトン (H⁺) は架橋された酸素イオンに結合し、酸性 O-H 基として存在する。この酸性 O-H 基に起因する触媒作用に関する膨大な研究が行われ、酸触媒反応の研究結果の多くは、以下の1)~3)に述べる「当たり前」で説明がなされている。

- 1) 酸触媒作用を示すプロトンは、**1** で示す“酸点”に酸性 O-H 基として存在する。金属イオン交換ゼオライトでも同様の“酸点”が発現する。
- 2) 酸性 O-H 基に起因する酸強度は、固体酸触媒活性に影響を与える。
- 3) ゼオライト細孔径の大きさは、反応生成物の選択性に影響を与える。

ゼオライトに関する『有り難い』発見 その 1

ゼオライトの研究を始めたころ、H-Y ゼオライトにはスーパーケージとソーダライトケージがあり、それぞれに“酸性 O-H 基”が存在することを知った。このとき、ソーダライトケージにはピペリジン分子が拡散できないにも関わらず、そこに存在する H⁺は

ピペリジンと反応を起こす (Hughes et al. *J. Phys. Chem.* **71**, 2192 (1967))。更に、二つのケージに存在する酸性 O-H 基に由来する IR スペクトルの強度が、高温になると減少することが報告されている (Ward, *J. Catal.* **9**, 396 (1969), **16**, 386 (1970))。“何故だろう”とずっと思ってきた。これに対して温度可変 ¹H MASNMR 測定により、ゼオライトが固体酸として作用する高温では、プロトンが酸素イオン上を動き回ることを見出した。これは「H⁺は、“酸点”という特定の場所に存在する」という「当たり前」のことから考えれば『有り難い』現象であった。この発見をきっかけに、H⁺は酸素イオン上に存在する(酸素イオンに結合している)のであるから、ゼオライト骨格中の Al³⁺ に関する研究だけでなく、いずれの酸素イオン上の H⁺ の性質であるかという視点からの研究が必要だと考えるようになった。

(1) 式で示される酸性発現は、シリカ-アルミナでも **1** と同じ化学種として説明される。ところが色々なゼオライトとシリカ-アルミナの酸触媒活性を、ヘキサン分解反応で比較した論文では (Wang et al. *J. Catal.* **60**, 140 (1970))。H-ZSM-5 や H-Mordenite の H⁺ 1 個あたりの活性が、シリカ-アルミナのそれに比べて 10³ から 10⁵ 倍も高いと報告されている。酸触媒活性の違いは、酸強度の違いによってしばしば説明される。しかし、この大きな活性の差異を酸強度の違いのみで説明するのは、無理があると考えた。そもそも講演者は、酸強度が物理量だと勝手に思い込んでいた。ところが活性の違いを説明するのに、よく用いられる酸強度に「単位」がないことにふと気づいた。このときから、酸強度は講演者にとって“化け物”のような存在へと変化した。

ゼオライトに関する『有り難い』発見 その 2

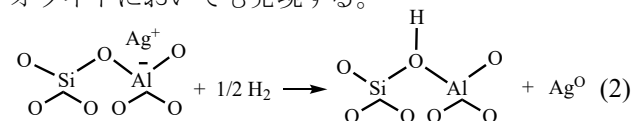
ゼオライト細孔径の違いによって、反応生成物の選択性が劇的に影響を受ける。この形状選択性の発現は、ゼオライトに特有な機能である。ところがエチレンからプロピレン生成反応を行うと、プロピレン分子径と殆ど同じ細孔径を有する 8 員環ゼオライトを用いても、プロピレンが高い選択率で必ずしも生成しない。プロピレンを生成するカルベニウムイオン中間体の大きさがゼオライト細孔空洞の体積とほぼ一致すると、高いプロピレン選択性を示した。ここで 10 員環、12 員環ゼオライトに変えても同じ結果であった。従って、ゼオライトが形状選択性で生成物の選択性を制御するだけでなく、反応中間体(カルベニウムイオン)の生成と特定のカルベニウムイオンの β 切断引き起こす『有り難い』機能を備えていることを示している。同様の結果はパラフィン分解反応においても観測された。

反応中間体制御作用と分子ふるい作用とを組み合わせることで、ゼオライトの触媒機能は大きく向上する。ゼオライトが示す様々な特異機能を単に足し算する「機能の統合ではなく」、優れたそれらの機能を組み合わせることによってゼオライトの『超越機能』を引き出すことで、従来のゼオライトの機能を

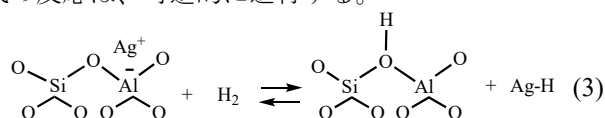
超えた『有り難い』ゼオライト触媒、更にはゼオライトに似て非なる触媒が出現する可能性は大きい。

ゼオライトに関する『有り難い』発見 その 3

ゼオライトの酸性プロトンは、金属イオン交換ゼオライトにおいても発現する。



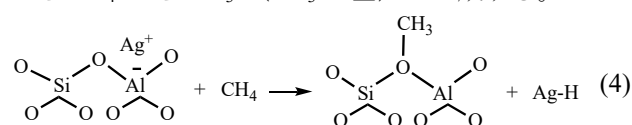
例えば Ag^+ 交換ゼオライトでは、(2) 式で形式的に示すように Ag^+ が水素によって還元され、 Ag^0 に変化することで H^+ が発現する。固体酸触媒としてゼオライト表面上の H^+ を利用するのは「当たり前」なことである。この H^+ を利用するために、わざわざ Ag^+ を交換したゼオライトを固体酸触媒で使う意義はなにか。ここで ^1H MAS NMR 測定を行い明らかになった『有り難い』発見は、(3) 式に示すように銀イオンが水素分子を不均等解離することである。ここで銀イオンは還元も酸化もしない。しかも (3) 式の反応は、可逆的に進行する。



言い換えると銀イオンと気相水素から酸性プロトンが生成し、しかも酸性プロトンの生成が可逆的に起こる。それは酸触媒活性が水素分圧に依存し、水素圧力の変化によって触媒活性が可逆的に変化することを意味している。『有り難い』ことに水素が共存する時だけ、 Ag-Y ゼオライトに生成したプロトン 1 個あたりの活性が、 H^+ 交換ゼオライト活性よりも～500 倍高い。こうした高い活性は、先に述べた酸強度の違いでは説明がつかない。

ゼオライトに関する『有り難い』発見 その 4

水素分子を CH_4 にすると、その C-H 結合の不均等解離反応が Ag^+ 交換ゼオライトで進行する。すなわち CH_4 から CH_3^+ ($\text{CH}_3\text{O-}$ 基) が生成する。



ゼオライトに生成する $\text{CH}_3\text{O-}$ 基は、電子豊富な化合物、例えばエチレンと求核反応を引き起こし、プロピレンを生成することは知られていた。 Ag^+ 交換ゼオライトでは (4) 式が進行し、メタンとエチレンからプロピレンと水素の生成反応が触媒的に進行する。

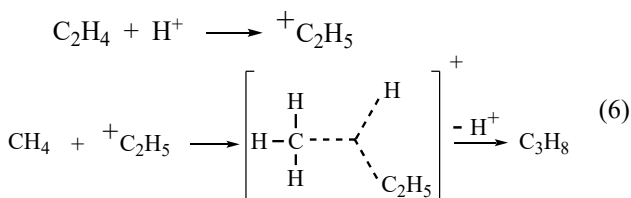


ここで (5) 式の反応が触媒的に進行するのは、生成した Ag-H が H^+ と反応して水素を生成すると同時に Ag^+ を再生できるからである。この反応は『有り難い』ことに (3) 式の逆反応である。

一方、 H^+ 交換ゼオライトを用いてもメタンを活性化できない。即ち、 H^+ 交換ゼオライトでは CH_4 の C-H 結合を不均等解離することができない。更に、 H^+ 交換ゼオライトでは、エチレンから表面 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-}$ 基を生成させても、これと CH_4 とは反応しない。以

上の結果は、メタンをエチレンに反応させるには、メタンを活性化して $\text{CH}_3\text{O-}$ 基を生成させ、これにエチレンを反応させることが必須である。

超強酸はメタンを活性化して CH_3^+ を経由して CH_3^+ を生成する。ここでメタンとエチレンとの反応を行うと、プロパンが生成する。ところが、プロピレンは生成しない。これは (6) 式で示すように超強酸はエチレンを活性化して生成した C_2H_5^+ がメタンと反応してプロパンを生成するためである。

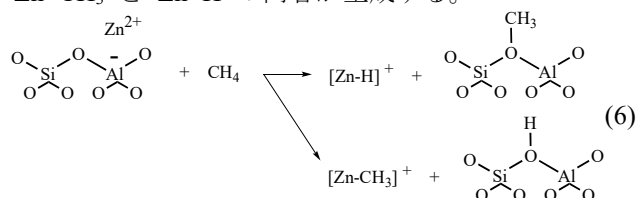


この反応機構は、先に述べた CH_3^+ が生成する Ag^+ 交換ゼオライトのそれとは異なっている。

Ag^+ 交換ゼオライトを触媒とするとメタンとベンゼンからトルエンと水素が生成することからも、 Ag^+ 交換ゼオライトにより CH_3^+ が生成することは「当たり前」と捉えることができる。このことは Ag-ZSM-5 にメタンを接触させると $\text{CH}_3\text{O-}$ 基が生成することが、最近報告されたことから支持される (Gabrienk, et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 7690 (2013))。

一方、超強酸を触媒としてメタン単独で反応を行うと、メタンが活性化され CH_3^+ を生成する。しかし、エチレンが共存するときには、メタンではなく、プロトン化反応が起きやすいエチレンを活性化する。従って超強酸を用いてメタンとベンゼンとの反応を行っても、ベンゼン環へのメチル化生成物、例えばトルエンが生成したという報告はない。

Ag^+ 交換ゼオライトでは、先に示した (4) 式の反応が選択的に起こる。ところが (6) 式に示すように Zn^{2+} 交換ゼオライトのメタンを接触させると、 Zn-CH_3 と Zn-H の両者が生成する。



このことは NMR 測定や量子化学計算結果からの支持されている。こうした性質の違いは、 Ag^+ 交換ゼオライトと Zn^{2+} 交換ゼオライトによる低級アルカン分解反応におけるアルカン活性化機構の違いから説明できる。

3. おわりに

講演者がゼオライトから見出した『有り難い』発見は、先人による“有り難い”発見と、真摯な研究成果の蓄積により築き上げてきた「当たり前」があり、そしてそれを真摯に学び受け入れた上で多くの疑問を抱き続けてきたからこそのものであったと強く感じている。新規性や独創性が強く求められる昨今の科学研究において、冒頭で述べた『有り難い』という言葉がもつ二つの意味を備えた研究成果を積み重ねていくことを「当たり前」としていくことこそが、次世代の『有り難い』発見へと持続的に結びつけるために研究者ができることではないだろうか。

ばばとしひで (tbaba@chemenv.titech.ac.jp)