

ゼオライト空間を利用した新奇電子状態の創出とその起源

(岡山大院自然) 黒田 泰重

緒言： 現在をさかのぼること 250 年以上の 1750 頃，天然ゼオライトが見いだされている。しかし，ゼオライトに関する画期的な進展は 1948 年，R. M. Barrer による水熱合成法による人工ゼオライトの合成である。それ以来，230 を超えるタイプのゼオライトが合成され，同時に応用へと展開され，化学工業分野での応用（物質合成のための触媒，イオン・気体分離材や吸着材等）を中心として，必要不可欠な物質となっている。そして，構造・交換イオン・Al 量などがそれぞれの過程で重要な役割を演じていることはよく知られており，既にわかりきった物質のように思われている節があるかもしれない。しかし，基礎化学的視点からすると，各過程での詳細なゼオライトの役割はほとんどわかっていないと考える。それらの点が明らかになれば，ゼオライトの有用性は更に広範な分野に及ぶものと期待される。我々は，“ゼオライト空間が交換イオンに対して創り出す新奇な電子状態”という観点から研究を進めてきた。このようにして創出された新奇な電子状態が吸着現象や触媒作用における活性中心として機能しているのである。ここでは我々がこれまでの研究過程で見いだした現象を紹介しながら，それらの現象の起源となる交換金属イオンの状態やゼオライト場の役割および今後の研究展開などについても言及したい。

1. 銅イオン交換 MFI 型ゼオライト (CuMFI: Si/Al=11.9, イオン交換率 ca. 115%)

銅イオン交換ゼオライトに関する研究は，岩本先生達による高い NO_x 分解現象の報告により，格段に進展した。^[1] 我々の研究も彼らの研究を契機としてスタートした。^[2] CuMFI 試料の場合，イオン交換率が 100%を超える系では，イオン交換の際に用いた二価の銅イオンは真空排気により 90～95%程度が一価銅イオンに還元され，その系は N₂, Xe, H₂ 等を室温で強く吸着する。例えば，N₂ 吸着の際の X

線吸収スペクトルの変化を示す (Fig. 1)。873 K 処理後，8.983 keV 付近に 1s-4p 遷移による鋭いバンドが観測され，そのバンドの強度は室温での N₂ 吸着により著しく減少する。これより，MFI 中に形成された一価の銅イオンが N₂ の吸着サイトとして機能していることは明らかである。

Cu(I) と N₂ との化合物形成の例はほとんどない。^[3] また，この過程の吸着熱は約 90 kJ/mol と求まった (Fig. 2)。更に，CuMFI 系に室温で Xe を導入すると，吸着熱が 50 kJ/mol 程度の相互作用で，吸着が生じることも明らかになった。この過程の構造変化を EXAFS スペクトルで調べた結果，Cu⁺ と Xe との相互作用の存在が確認され，結合距離が 2.45 Å と求まった (Fig. 3)。一価の銅イオンのイオン半径を 0.7 Å，Xe の半径を 2.16 Å と

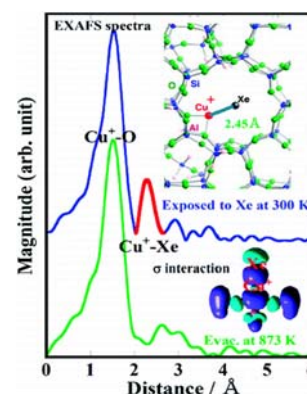
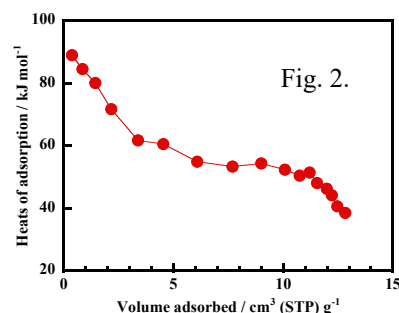
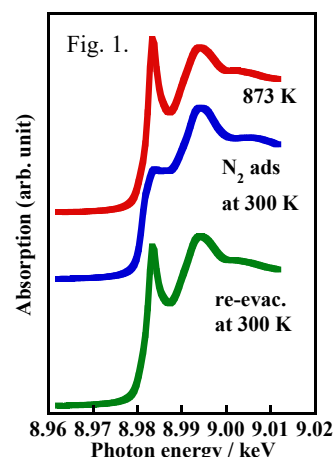


Fig. 3.

すると、得られた結合距離はそれらを合計した値より 0.41 Å も短く、化学結合の存在を示す結果である。^[4] ゼオライト場は、特異な Cu⁺ 種に起因する、N₂, Xe や H₂ 吸着に対する活性点を創り出す。このような相互作用は、気体状態の銅イオンと H₂ や貴ガス系でも見いだされおり、それらの系や生体の金属イオン系とゼオライト系との類似性として興味深い。

2. 亜鉛イオン交換 MFI 型ゼオライト (ZnMFI:

Si/Al=11.9, イオン交換率 ca. 95%)

室温付近でさえ、交換 Zn²⁺ と H₂ 分子との間に強い相互作用が生じ、結果として、H₂ の不均一結合開裂による -ZnH, -OH 種が形成される。更に、高温での H₂ 雰囲気処理により原子状 Zn⁰ 種が形成される。即ち、Zn²⁺-O-Zn²⁺-O-Zn²⁺ + H₂ → Zn²⁺-O-ZnH⁺ + H⁺-O-Zn²⁺ → Zn²⁺-O-H⁺...Zn⁰...H⁺-O-Zn²⁺ なる反応が生じる。^[5,6] これらの反応における交換カチオン周りの構造やその反応点としての役割はゼオライト中の Al 原子の量やその位置に依存するものと考えられる。前述した CuMFI と ZnMFI 系の実験では同一ロットの MFI 型ゼオライトを用いていることや亜鉛種は Zn²⁺ の状態でイオン交換されていること、更に、Zn イオン交換試料の調製法として、金属亜鉛を用い、それを真空中で熱処理により行った系では二量体からなる [Zn-Zn]²⁺ 種の存在も確認できた。^[7] これらの銅イオン交換試料の特性や亜鉛イオン交換試料の特徴を考慮すると、骨格中には比較的近接した位置に Al 原子が存在することが示唆される。

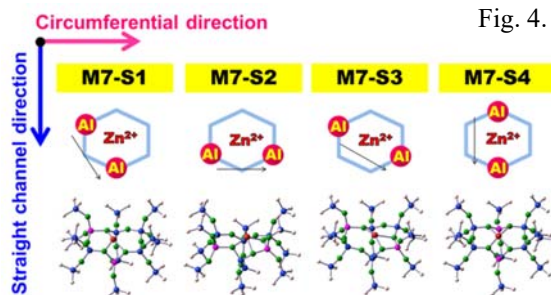


Fig. 4.

上述したように、室温でさえ、水素（やメタン）の不均一結合開裂反応が進行することを明らかにした系について、^[5,8] 活性な Zn²⁺ の状態を再現するためには特異な Al-Al サイト（MFI ストレートチャネル壁に存在する M7 サイト内に二つの Al 原子が特定の位置に占有されることによって創り出される M7-S2

サイト: Fig. 4) 上で H₂ 不均一結合開裂反応を DFT 計算によって再現できた。そこで、ZnMFI 系の H₂ の解離プロセスを提案する上で、Al 配列が重要な役割を演じていると考え、異なる Al 配置を有する各サイトのモデルを用いて、H₂ 解離反応の過程に対して計算を行い、反応の難易を調べた。その結果、M7-S2 モデルについては、他の配列をもつモデルとは異なり、活性化エネルギーなしに反応が進行することわかった (Figs. 4, 5)。^[9]

活性点の状態と Al 配列との相関を明らかにすることは、既存のゼオライト触媒の性能を高めるために、また新触媒を設計する指針を得る上で不可欠な研究であると考えられる。

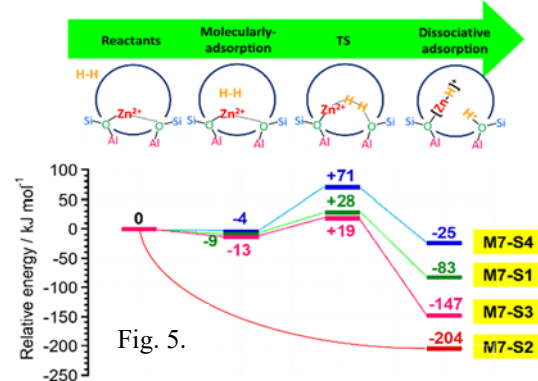


Fig. 5.

Al 配置（異なる Al 配列）、骨格と交換イオンの相互作用、ゼオライトのタイプ、酸性度、交換イオンのダイナミクスなどに関する知見は、ゼオライトの特性を最大限に引き出すための基本情報であり、近年、これらの分野での研究が精力的になされている。^[10-12] これらの研究を介して、ゼオライトの化学研究がより進展することを期待する。

References: [1] M. Iwamoto et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1272; [2] Y. Kuroda et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 18; [3] S. Zhang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 9927 (2016); [4] H. Torigoe, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2642 (2010); [5] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7719 (2012); [6] A. Oda et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18481 (2013); [7] A. Oda et al., *Dalton Trans.* **44**, 10038, (2015); [8] A. Oda et al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 19525 (2013); [9] A. Oda et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25105 (2017); [10] J. R. D. Iorio and R. Gouder, *Chem. Mater.* **28**, 2236 (2016); [11] C. Paolucci et al., *Science* **357**, 898 (2017); [12] F. Blanc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 11694 (2017).

黒田泰重 E-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp, TEL & FAX: 086-251-7844, くろだ やすしげ

鈴鹿の酒造り

(清水清三郎商店) ○清水慎一郎*

2016 年の 5 月に G7 伊勢志摩サミットが、三重県志摩市賢島の志摩観光ホテルを会場として 2 日間の日程で開催された。その前日、各国の報道関係者が世界に向けて情報発信の拠点として設置されたメディアセンターに於いて、弊社の「Concentration ZAKU 凝縮-H」が、初めて披露された。この「Concentration ZAKU 凝縮-H」は、三菱化学株式会社（当時。現三菱ケミカル株式会社）のゼオライト膜技術を使って造られた新しいタイプのお酒である。弊社の日本酒「作 穂乃智 純米（ざく ほのとも じゅんまい）」を原料に用いて、水分子のみを濾し取る操作によって、約 2 倍に凝縮したものだ。アルコール度数も、もとのお酒の 2 倍の 30 度という濃いお酒ができた。参加者からは、とても高い評価を得た。その後、首脳会議の会場でも提供された。

この首脳会議の最初のワーキングランチにおいて、弊社の「作 智 純米大吟醸 滴取り（ざく さとり じゅんまいだいぎんじょう しずくどり）」が乾杯用のお酒として提供された。また、カクテルタイムの時間には、「作 穂乃智 純米」が、提供された。その他今回のサミットにおいては、三重県内の酒蔵の日本酒を始めとして全国の日本酒が、ワーキングランチ、ワーキングディナーなどの乾杯酒、食中酒として数多く提供された。また、ワインもすべて日本産のワインであり、今までにない沢山の日本産酒類が、各国首脳たちにふるまわれた。食事に使われた食材も、三重県の誇る松阪牛、伊勢海老、アワビはもちろんのこと海の幸、山の幸を豊富に用いたお料理がふるまわれ、「美し国三重」を大いにアピールした。最初のワーキングランチは、和食だった。考えてみれば、日本において、今まで海外からの賓客をもてなすために、日本酒、和食を提供することがあまり一般的におこなわれていなかったのではないかと思う。もしかして、明治の鹿鳴館の時代から、フランスワイン、フランス料理を出すことが正式であると考えてきたのではなかっただろうか。それが、このように、日本酒と和食でもてなしたというのは、ある意味画期的な出来事であったといえるのかもしれない。

弊社は、1869 年に伊勢の国、若松村において、清水清三郎商店として創業した。1952 年に、法人登記を行い、清水醸造株式会社と会社組織に改組した。その 60 年後、2012 年に、会社として還暦を迎えた年に、清水清三郎商店株式会社と社名を変更した。

鈴鹿は、かつては、うまい酒の産地として有名であったという。味酒鈴鹿国（うまさけすずかのくに）という言葉が、倭姫命世紀（やまとひめみことのりのせいき）という物語に、記述がある。古語辞典などには、美味しい酒を意味する味酒（うまさけ）が、鈴鹿に係る枕詞として説明されている。初期の大和朝廷の時代に、御食つ国（みけつくに）といわれた国があった。御食つ国とは、日本古代から平安時代まで、贅（にえ）の貢進国、すなわち皇室・朝廷に海水産物を中心とした御食料（穀類以外の副食物）を貢いだと推定される国を指す言葉。律令制のもと租・庸・調の税が各国に課せられたが、これとは別に贅の納付が定められていたと考えられる。『万葉集』にある郷土礼讃の歌に散見され、『延喜式』の贅の貢進国の記述、平城京跡から出土した木簡の記述などから、若狭国・志摩国・淡路国などへの該当が推定されている。淡路の鯛、志摩のあわび、若狭の魚などが、天皇家の食卓にのぼったものと思われる。このことは、奈良盆地から始まった大和朝廷が、これらを含む広い領土となったことを誇る気持ちの表れと考えられないだろうか。そうした時代に、鈴鹿は、伊勢という大国の中心地として栄えていた。鈴鹿には、行政上の中心地である伊勢の国の国府（こくふ）と国分寺があった。最初の酒造りは、奈良において始まったものと思われるが、すぐに鈴鹿でも行われるようになり、酒の産地としての鈴鹿が都で有名になったものと考えられる。

近年、日本酒の海外への輸出が増加している。輸出金額を見てみると、平成 17（2005）年度は、53 億円だったものが、平成 28（2016）年には、155 億円と約 3 倍に増加している。（出典：財務省貿易統計）この背景には、世界的な和食ブームがあると思われる。平成 25（2013）年 12 月に、「和食；日本人の伝統的な食文化」がユネスコ無形文化遺産に登録されたことも記憶に新しい。フランス料理の有名な三ツ星シェフたちが、和食の鰹節、昆布などを使った出汁（だし）に注目し、UMAMI（旨味）の研究に余念がないなどという報道記事もあった。かつて米国に日本の牛丼店が進出したということがニュースになった時代を経て、今や高級な寿司や懐石料理を提供するお店が世界各国にオープンしている。そうしたお店で、初めて日本酒を口にする外国の人達も増えてきたものと思われる。従来の日本酒の輸出は、普通酒といわれる安価な酒が主であったが、最近では、純米吟醸酒や、純米大吟醸などの特定名称酒の割合が増加している。

一方、日本へのワイン輸入金額は、1700 億円であり、そのうちフランスからの輸入が約 1000 億円となっている。そのフランスのワイン輸出額は、約 1 兆円である。まだまだ可能性があると思うか、道は遠いと思うかは、今後の取り組みへの考え方の違いによると思う。その海外における日本酒の普及を考えると、参考にすべきは、ワイン業界だと考える。ただ、拙速に、ボルドーの AOC 葡萄原産地呼称統制のような取り組みを取り入れようとする、原料米の原産地呼称の統制や、日本酒におけるテロワールとはといった逐語訳の如き議論に陥り、前に進まない状況が生じる恐れがある。まず目的は何かを明確にしておく必要があると考える。

SOPEXA（ソペクサ：フランス農業振興会）の設立経緯を見てみると、1950 年代から活発化していた欧州統合の動きを受けてフランスの農畜産物の輸出増加が期待されていたが、国内には小規模な業者が多く、単独では EU 圏内への輸出すらままならない状況を受けて、1961 年にフランス産の食品・酒類の存在価値を高め、輸出促進をはかることを目的に設立されたとある。設立趣旨には、「フランスの農畜産物の広報を通じて、最終的にフランスというブランドを高める仕事をする。」と明確に目的が示されている。また、ボルドーワインの流通には、独特の価格決定の仕組みがある。英国領であった時代から続くネゴシアンやクルティエによる仕組み。シャトーのオーナーが価格を決めるのではなく、仲買人たちがヴィンテージや評判、客の好みなどを元に、一種の競りのような形でワインを買い付け、付加価値を高める役割を行っている。長期に渡り生産者の利益を保証しつつ、貿易を通じ、より多くの外貨獲得を行うという目的がそこにはある。

さらに、お客を満足させるために重要な役割を演じているのがソムリエの存在である。客の好みとワインの味わい及び料理との相性の全てを理解した上で、説明をすることで、客に満足感を与える役割だ。ここにも、付加価値を高めるという明確な目的がある。

日本酒を海外に広めるためには、「日本酒及び和食を広めることを通じて、日本というブランドを高める」ことを大きな目的とすることだと思う。そして、より多くの付加価値をつける仕組みを作ることにより、より多くの外貨を獲得することも重要な目的だと考える。

最後に、「日本酒におけるテロワールとは」という議論をあえて行いたいと考える。その際、新たな視点として「マイクロ・アグリカルチャー」を提案したい。

まず、ワインの製造過程におけるぶどう栽培の占める割合は、その作業量だけではなく、味わいの本質を語るためにも、ほとんどといってよいほど重要

であり、そのためワインの味わいを説明する際には、原料となるぶどうの品種、土壌、気候などの解説が中心となっている。つまり、ワインのテロワールとは、ブドウが育つための環境である「場所」、「気候」、「土壌」など、ブドウを取り巻く全ての自然環境のそれぞれの特徴のことと考えられている。

一方、日本酒の製造における原料米は、重要な原材料であることは当然だが、米の栽培について語るだけでは、日本酒の味わいの違いを説明するには不十分であると言わざるを得ない。全く同じ原料米、例えば兵庫の山田錦を使った日本酒は同じ味わいになるだろうか？それよりも、酒蔵による違いの方が、大きいと言えるのではないだろうか？

日本酒の製造工程は、米を洗う、蒸す、冷却するなどの原料処理から始まり、製麹（せいきく：麹をつくること）、酒母（しゅぼ：目的の酵母を培養すること）、醗酵と多くの工程を経て製造される。

この工程の中に、米の栽培とは別のもうひとつの小さな農業が隠されていることを指摘したい。約 2 日間をかけてコウジカビを蒸した米に栽培する工程である。これを小さな農業、「マイクロ・アグリカルチャー」と呼ぶこととする。

ぶどうの栽培において、水を求めて地中深く根をはるのと同様に、麹菌は、自らを繁殖させるために、米の中心深くに、菌糸を伸ばしていく。この菌糸が伸びていく様子を、酒造りにおいては「破精（はぜ）」と呼ぶが、吟醸用の良い麹とは、「突き破精」といい、米の全体ではなく、一部についた破精が米の奥深くまで食い込んでいる状態をいう。酵素の働きのうち、グルコアミラーゼ活性が高く、雑味の成分を作るプロテアーゼ活性が低いという特性もある。しかも、長期低温醗の後半まで酵素が働くといった特徴がある。

こうした「突き破精麹」を作るためには、麹菌が繁殖する米の水分の状態を整えることが重要となる。外硬内軟（がいこうないなん）といって、米粒の外側はある程度乾いて硬く、内側が柔らかく水分が多めである状態が良いとされている。そうすることで表面についたコウジカビの胞子が発芽し、水分を求めて内部に菌糸を伸ばしていくものと考えられている。これらは、麹の繁殖における土壌環境であると言えるのではないだろうか。

「実は、もうひとつの農業が日本酒造りには存在する。」というマイクロ・アグリカルチャーという問題提起をすることで、日本酒には、二重のテロワール論議を行う必要がある、といった新しい発想を呼び起こすのではないかと期待するところである。

*清水慎一郎

Fax: 059-385-0511, E-mail: shimizu@daikokuya.co.jp
しみず しんいちろう