

《解説》

結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブの合成と構造

吉川 正人

東レ株式会社ケミカル研究所

結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブに関する最近の研究をまとめた。超大孔径細孔が2次元以上に交差したような骨格密度の低い結晶性モレキュラーシーブは、未だ得られていないが、3員環を有する構造がこれを可能にすると予想されている。VPI-7, RUB-17, VPI-9と数年の間に新しい3員環を有する結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブが合成され、結晶性ジンコシリケートが3員環を含む構造を作りやすいことが証明された。更に、ハイシリカ結晶性ジンコシリケート VPI-8の結晶化において、ZnがLiやtetraethylammonium ionのような有機カチオンとうまく相互作用してVPI-8に特有のpinwheel unitを形成するのに直接役立っていることが証明された。これらの結果は、結晶性ジンコシリケートの研究は、3員環やpinwheel unitを有する仮説の結晶性超大孔径物質の合成へと繋がる可能性があることを示している。

1. はじめに

結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブとは、通常の結晶性アルミノシリケートのAlの代わりにZnが入ったものである(図1)。ZnはAlよりイオン半径が大きく、価数も2価であり、Alとはかなり性質が違うので、結晶性ジンコシリケートの合成を検討することによって、通常の結晶性アルミノシリケートでは得られないような構造の結晶性モレキュラーシーブが得られる可能性がある。本稿では、結晶性ジンコシリケート特有の構造を持つ例として、①3員環を有する結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブと②新規なpinwheel unitを有する結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブ VPI-8についての近年の研究について筆者らの研究を中心に解説する。

2. 3員環を有する結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブ

2.1 3員環を持つ構造の魅力

図2に、骨格を形成する最小T原子環のサイズ(MINR: 横軸)と骨格密度(FD: 1000 \AA^3 中のT原子の数: 縦軸)の関係を示した¹⁾。MINR=4とはすべてのT原子が4員環の構成T原子になっている構造を、4+とは、4員環を含むものの一部のT原子が4員環の構成T原子になっていない構造を意味し

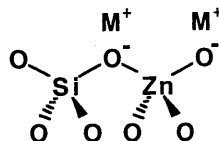


図1 ジンコシリケートのネットワーク

ている。既存のゼオライトや密な構造のFDとMINRをプロットすると図2のようになる。この関係が正しいとすると、3員環を有する構造のゼオライトの合成を追及することによって、今までに得られたことのないような低いFDを有するゼオライトが得られる可能性がある。超大孔径(14員環以上)が交差したようなゼオライトは合成されたことはないが、もし合成されればFDは低いはずであり、その構造は3員環を含むことが予想される²⁾。

2.2 どのように3員環を形成するか

Lovdariteは3員環を有する結晶性ベロシリケートである³⁾。従って、ベロシリケートは3員環を含む構造を形成できると考えられる。しかしベリリウムは毒性があり、原料として好ましくない。Annen, Davisらは、天然のベロシリケートと類似構造を持つ天然のジンコシリケートが存在することに着目し、ジンコシリケートで3員環をもつ構造を作ることを試みた。その結果、2つの3員環が一つのT原子を共有して結合したspiro-5構造(図3⁴⁾)

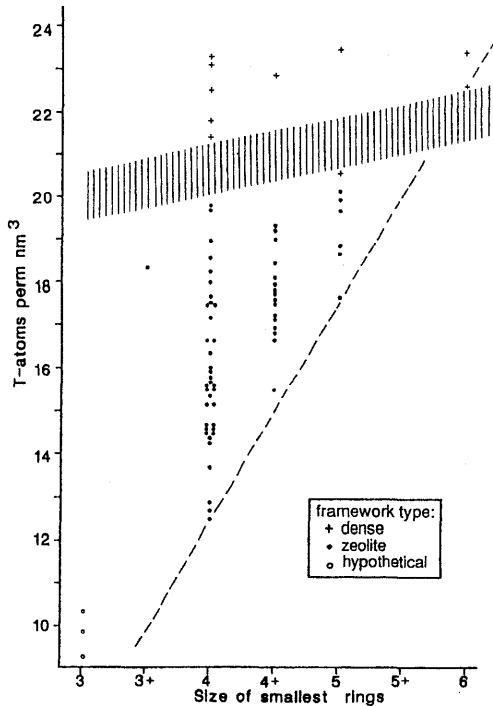


図2 MINRとFDの関係¹⁾

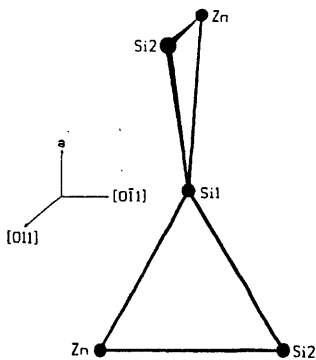


図3 VPI-7に見られた spiro-5 unit⁴⁾

をもつ9員環細孔を有するVPI-7の合成に成功した⁵⁾。これが初めての3員環を有する結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブである。その後、RUB-17⁶⁾、VPI-9⁷⁾等次々と新しい3員環を有する結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブの合成法と構造が発表された。このことは、ジンコシリケートが3員環を形成しやすいことを証明している。

2.3 構造上の特徴と性質

表1に、今までに既に構造が決定している3員環を有する結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブをまとめた。これらの構造上の特徴と性質をまと

表1 既に構造が決定されている3員環を含む結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブ

物質名	構造	カチオン種	細孔径	Si/Zn	FD
VPI-7	VSV	Na	9 MR	3.5	17.1
RUB-17	RSN	Na,K	9 MR	3.5	16.8
VPI-9	VNI	Rb,K	8 MR	4.0	16.7

めると以下のようなになる。

- 3員環には必ずZnが1つ存在する。
- Zn一つ当たり、2つのイオン交換点がありイオン交換が可能である。
- 細孔内にはイオン交換点に入った無機カチオンと水が存在し、小さい無機カチオン(Na, Li, NH₄)がイオン交換点に入っているとき、脱水すると構造は壊れる。

従って、表1にあげた結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブは、現状では窒素ガス吸着能を測定できていない。大きい無機カチオン(K, Rb)がイオン交換点に入っている場合は、脱水後も構造は保たれ、水の可逆的吸着が可能となる。

2.4 今後の課題と展望

結晶性ジンコシリケートが3員環を有するモレキュラーシーブを形成しやすいことは証明された。しかし、水の吸脱着ができる物質は確認されているが、窒素ガスを吸着できるような真の意味でのモレキュラーシーブは未だ得られていない。Znを含んだ3員環構造が、大きな無機カチオンの支えなしに、熱的に安定に存在しうるかどうかは未だ証明されていない。

最初にめざした低FDの結晶性ジンコシリケートもまだできていない。これを達成するには、大きな有機カチオンが、構造決定剤(structure directing agent)として使われる必要があるだろう。又、MINR=3の物質を作るとなると、3員環に1つZnが存在するのでSi/Zn=2となる。Znは2つのカチオンとバランスする。即ち、Si/Al=1のゼオライトと同じカチオン交換点がある。これらのことを考えると、多くの4級アンモニウム部位を持った大きな有機カチオンと小さい無機カチオンの組み合わせによって、低FD材料が達成できるのではないかと筆者は考えている。

spiro-5だけで構成された構造ができたでしょう。この材料のSi/Zn比は、1.5となる。これのイオン交換点の数は、Si/Al=1のゼオライトを超える。このように結晶性ジンコシリケートには、低FD材

料の夢だけでなく、高イオン交換容量材料の夢もある。

3. 新規な pinwheel unit を有する結晶性ジンコシリケートモレキュラーシーブVPI-8

3.1 VPI-8の合成と性質

VPI-8も、Annenによって初めて合成された⁸⁾。VPI-8は、0.2LiOH:0.4TEAOH:0.1Zn acetate:SiO₂:30H₂O (TEAOH: tetraethylammonium hydroxide) のようなゲル組成から水熱条件下で簡単に合成される⁹⁾。VPI-8は、N, N, N-trimethyladamantammoniumのような大きな有機カチオンを構造決定剤として用いても合成できる^{9,10)} ことや、2,2-dimethylpropaneの吸着も見られる¹¹⁾ ことから、大孔径(12員環)のモレキュラーシーブであることが予想された。元素分析の結果から、ハイシリカのモレキュラーシーブであることがわかった^{9,11)}。熱や酸にも安定で、合成が容易であり、工業化に適したモレキュラーシーブである⁹⁾。

3.2 VPI-8の構造説明¹¹⁾

VPI-8の構造説明は、プラスチック製の分子モデルを組み立て、それからシミュレートしたX線パターンと実験的X線パターンを比較することによって達成された。モデルを組み立てるために必要となったデータは次の3点である。

- HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)の測定より得られた細孔構造のイメージ(図4)。

- X線回折より求めたユニットセルパラメーターの一つの軸が、非常に短く(5.1 Å)、窒素のガス吸着量が0.11~0.12 ml/gであることから、1次元の細孔システムであることを予測した。短い軸はその長さから、T原子がジグザグ配列した簡単な繰り返しである(図5)。

- 実験的に求めた骨格密度から、ユニットセル当たり約16個のT原子がある(実際には17個だった)。最終的には、Rietveld Refinementされ、図6の様な構造が決定された。

3.3 新規な pinwheel unit とそれを使った仮説の超大孔径モレキュラーシーブ構造¹¹⁾

図6の灰色部分が、pinwheel unit と呼ばれる構造である。子供の玩具の“かざぐるま(pinwheel)”に似ていることからこのように名付けられた。このような構造が見られたのは、VPI-8が初めてである。VPI-8構造のpinwheel unit 間に4員環を付

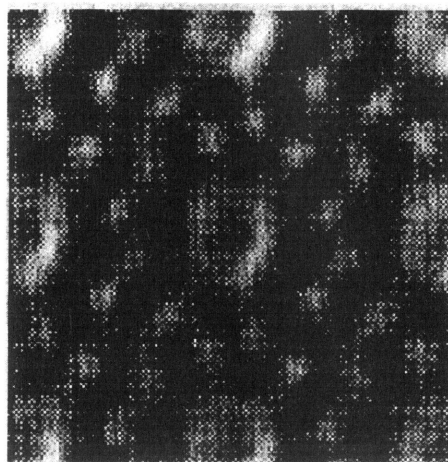


図4 HRTEMにより得られたVPI-8の細孔イメージ

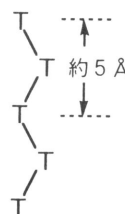


図5 ユニットセルパラメーターの最も短い軸の繰り返し

け足していくことにより、筆者らは図7に示したような、超大孔径を有するモレキュラーシーブ構造ができることを提案し、ジンコシリケートの化学を追及していくことによってこのような仮説の構造にたどりつける可能性を示した。

3.4 VPI-8の結晶化メカニズム

3.3で記述した新規な pinwheel unit は、どのように形成されるのか、この疑問に答えるために、筆者らは、VPI-8の合成における各成分の役割¹⁰⁾と結晶化のメカニズム¹²⁾について調べた。

VPI-8の結晶化に有効な成分は、Zn, Li, 比較的親水性でVPI-8の細孔に入りうる大きさの有機アンモニウムイオン(例: TEA (tetraethylammonium ion))であった。

それではZnは、pinwheel unitの形成にどのように働いているのだろうか? 3.1で示した組成のゲルを135℃または150℃で加熱し、合成時間を種々変えたサンプルを調製し、それぞれの物性を調べることによって結晶化メカニズムを解明しようとし

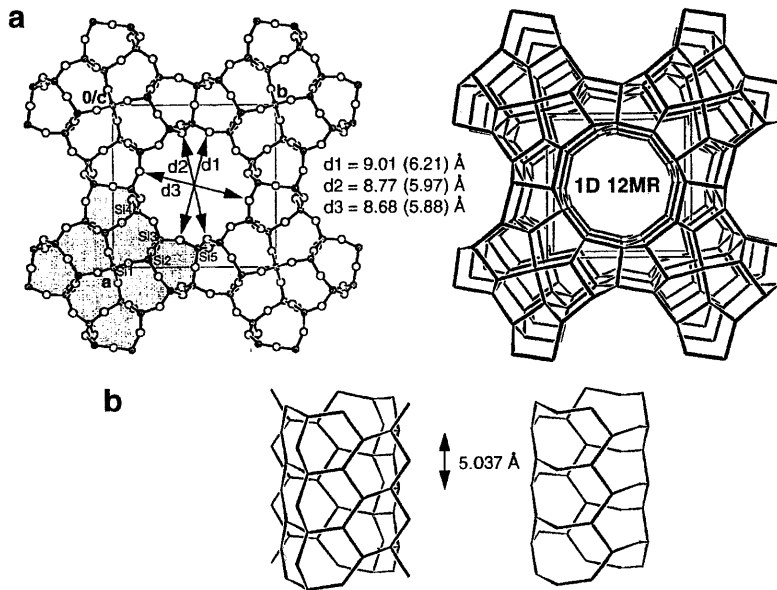


図6 VPI-8の構造¹¹⁾
 (a) VPI-8の構造 (b) 12員環細孔部分の構造

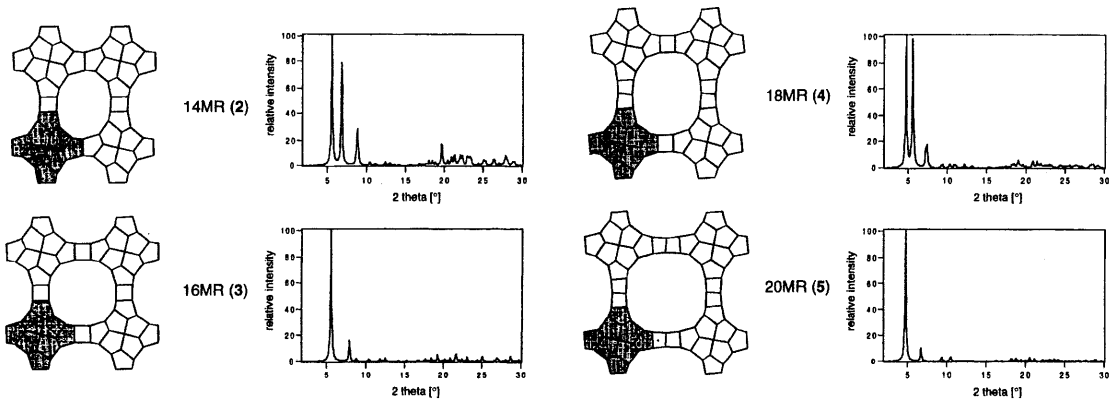


図7 pinwheel unit を含む仮説の超大孔径モレキュラーシーブの構造とX線回折図¹¹⁾

た。その結果、結晶化の初期段階のサンプルを得ることができた(150℃, 52.5時間)。このサンプルの¹H MAS NMRのスペクトルには10ppmのピークがなく、シリケート骨格中に、有機カチオンとバランスしている欠陥サイトがないことを示した¹⁸⁾。このサンプルの²⁹Si MAS NMRのスペクトルを分割すると図8の様になり、ピークの割り当ての結果は、表2である。-66.40 ppm, -95.47 ppmのピークはそれぞれの粒子表面に結晶化過程で生成するSi/Zn=1, Si/Zn=3の不純物(phase B, phase Aと呼ぶ)のSiのピークであり、その他のピークがVPI-8

によるピークである。Znのほとんど入っていないVPI-8の²⁹Si MAS NMRのスペクトルのT原子への割り当ての結果¹¹⁾を参考に、ピークの割り当てを行うと、-101.48 ppmのピークがSi3, Si4, Si5サイトのSi(1Zn)であることが予想され、この段階でのVPI-8骨格中のSi/Znは約27である。元素分析の結果と、TGAによるTEAOHの減量から、結晶化初期のVPI-8中にはZn, Li, TEA がほぼ当モルずつ含まれ、骨格中のZnの所に存在する2つのマイナスチャージはTEA⁺とLi⁺でバランスしていると推定される。逆にいうと、この状況が整わないと

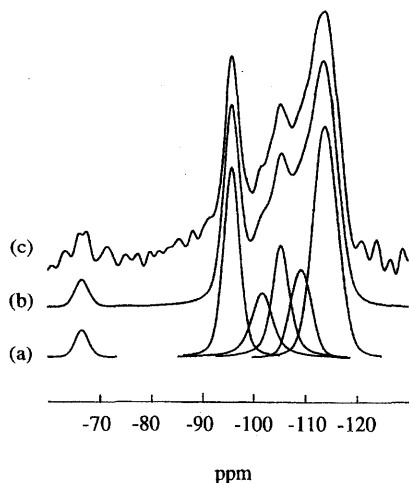


図8 結晶化初期のVPI-8の ^{29}Si MAS NMR¹²⁾

- (a) 分割されたピーク
 (b) シミュレートされたスペクトル
 (c) 実験で得られたスペクトル

結晶化しない。3.1に示したゲル組成からは、最初 Si/Zn =約8のアモルファス相が生成する。この状態では、 Si 、 Zn が均一に存在している。しかし、その後 Zn が表面に移動し、粒子内部に Si/Zn が約27の部分が生成した時点で結晶化が始まる。表面に移動した Zn は不純物相(phase A, phase B)を形成する。この表面相は、液中から Si を取り込みながら VPI-8になっていく。このメカニズムをスキーム1に図式化した。このメカニズムでは、最初の Zn の移動が結晶化の律速段階である。 Si/Zn =100のゲルから合成を行うと、初期に Si/Zn =31のアモルファス相が生成する。これは既に Si/Zn =27に近いので Zn の移動は余り必要ない。そのためこのゲルからの結晶化は、 Si/Zn =8のアモルファス相ができる Si/Zn =10のゲルからのものより速い⁹⁾。

このように VPI-8の結晶化に、 Zn が大きく関わっており、骨格中に Zn が入って結晶化することがわかった。図9に示したような有機カチオンでも VPI-8は結晶化されるが、その結晶性は悪い。それは、これらの有機カチオンは疎水性が強い為

表2 図8で分割されたピークの割り当て¹²⁾

Chemical shift (ppm)	Peak area (%)	Assignment
-66.40	2.5	Si(4Zn) of phase B
-95.47	22.5	Si(1Zn) of phase A
-101.48	11.4	Si(1Zn) of Si3, Si4 and Si5 sites in VPI-8
-105.05	14.9	Si(0Zn) of Si2 site in VPI-8
-109.10	12.0	Si(0Zn) of Si3, Si4 and Si5 sites in VPI-8
-113.72	36.5	

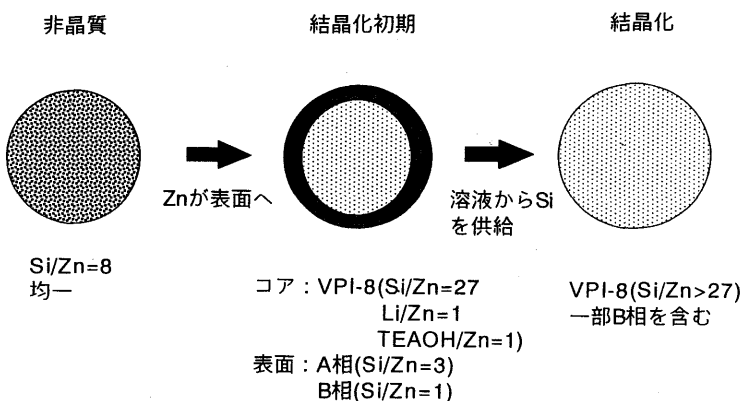
Zn が骨格に入りにくいのだと考えている。

3.5 pinwheel unit 構造をもつ仮説超大孔径モレキュラーシーブを合成するための戦略

VPI-8の結晶化メカニズムに関する知見から、筆者は次のような戦略で、pinwheel unit 構造をもつ仮説超大孔径モレキュラーシーブを合成できると考えている。

- 比較的親水性(TEA^+ 程度の親水性)で VPI-8の細孔より大きな有機カチオンを使う。
- 出発ゲル中の Si/Zn は 30~100 とする。
- 無機カチオンとして Li を使う。

中でも、有機カチオンの設計が、最も重要である。大きなカチオンになればなるほど疎水性になるため、どのような有機カチオンが設計できるかが、キーとなるであろう。



スキーム1 VPI-8の結晶化メカニズム

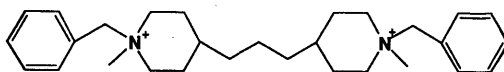


図9 疎水性の有機カチオンの例

4. おわりに

近年、ゼオライト触媒のファインケミカル合成への応用が盛んになりつつある。これらの反応は、大きな基質や生成物を扱ったり、反応条件が低温液相である場合が多い。このような観点から、超大孔径モレキュラーシーブの重要性が増してきている。UTD-1¹⁴⁾に続き、筆者らの合成したCIT-5¹⁵⁾等、最近、熱に安定な超大孔径のシリケート系モレキュラーシーブが出現し始めた。この2つのモレキュラーシーブはジンコシリケートではないが、本稿では結晶性ジンコシリケート合成の研究も、新しい超大孔径モレキュラーシーブの合成へ繋がる可能性を示してきた。今後の結晶性ジンコシリケートの研究の発展を期待したい。

謝 辞

本稿で紹介した内容のほとんどは、California Institute of TechnologyのMark E. Davis研究室で著者が行った研究成果であり、指導していただいたDavis教授、有益な助言を頂いたChevronのZones博士、VPI-8の構造を解明したFreyhardt博士を始めとするDavis研究室の方々、2年間の海外留学を許可して頂いた東レ(株)に感謝致します。

参 考 文 献

1) G. O. Brunner and W. M. Meier, *Nature*, **337**, 146 (1987).

2) M. E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(8), 1675 (1991).
 3) S. Merlino, *Eur. J. Mineral.*, **2**(6), 809 (1990).
 4) C. Rohrig, H. Gies, B. Marler, *Zeolites*, **14**, 498 (1994).
 5) M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1175 (1991).
 6) C. Rohrig, H. Gies, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 63 (1995).
 7) L. B. McCusker, R. W. Grosse-Kunstleve, C. Baerlocher, M. Yoshikawa, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **6**, 295 (1996).
 8) M. J. Annen, Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University (1991).
 9) M. A. Cambor, M. Yoshikawa, S. I. Zones, M. E. Davis, in: *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, Nanocomposites*, Marcel Dekker, New York, 243 (1996).
 10) M. Yoshikawa, S. I. Zones, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **11**, 127 (1997).
 11) C. C. Freyhardt, R. F. Lobo, S. Khodabandeh, J. E. Lewis Jr., M. Tsapatsis, M. Yoshikawa, M. A. Cambor, M. Pan, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7299 (1996).
 12) M. Yoshikawa, S. I. Zones, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **11**, 137 (1997).
 13) H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12588 (1995).
 14) C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature*, **381**, 295 (1996).
 15) a) M. Yoshikawa, M. E. Davis, U.S. Patent filed, 1997; b) P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Tsapatsis, M. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2179 (1997).

Synthesis and Structure of Crystalline Zincosilicate Molecular Sieves

Masahito YOSHIKAWA

Chemicals Research Laboratories, Toray Industries Inc.

The recent researches on crystalline zincosilicate molecular sieves were reviewed. It is speculated that the research on molecular sieves with 3 membered rings (3MR) leads to synthesize molecular sieves that have low framework densities and multidimensional extra-large pores. The new zincosilicates with 3MRs such as VPI-7, RUB-17, and VPI-9 have been synthesized for a several years. It proves that crystalline zincosilicates tend to contain 3MRs in their framework structures. In the crystallization of VPI-8 that is a high silica zincosilicate, Zn plays an important role with a Li ion and a tetraethylammonium ion to build the novel pinwheel units peculiar to VPI-8. On the other hand, hypothetical structures with extra-large pores based on the novel pinwheel units were presented 2 years ago. It will be interesting to see if zincosilicate chemistry can be extended to synthesize extra-large pore materials.

Key words: Zincosilicate, VPI-7, VPI-8, VPI-9, RUB-17, Extra-large pore, Pinwheel unit.