

## 《 解 説 》

## 有機官能基を有するモレキュラーシープ

辻 勝行

昭和電工株式会社 総合研究所

ゼオライト等の結晶性モレキュラーシープの細孔内に有機官能基を導入し、官能基のもつ化学的機能とゼオライトの有する形状選択的機能を組み合わせることはマイクロポーラス材料のポテンシャルを大きく拡張する技術として注目される。近年著者が在籍したグループで有機官能基を Si-C 共有結合を介してその細孔内に保有する結晶性モレキュラーシープ (Organic-functionalized Molecular Sieve (略して OFMS)) の合成法が開発された。本稿では \*BEA 型構造の OFMS を中心にその合成方法とキャラクターゼーション結果について概説し、合成上のポイントやその汎用性について紹介する。適切な方法で調製・修飾された \*BEA 型 OFMS は有機官能基にはほぼ完全な形状選択性を付与することができる。しかし、細孔内に有機基が存在するために拡散速度が低下するという問題も抱えている。

## 1. はじめに

有機と無機の複合化は様々な分野で機能材料を開発するための一つの重要なアプローチとして検討されている。シリカ系のポーラス材料においてもその表面を有機官能基で修飾して新たな機能を付与しようとする試みは古くからあり、クロマトグラフィーで常用される有機修飾型シリカゲル等で実用化されている。

近年開発された MCM-41 に代表されるピリオディックメソポーラス材料に様々な有機官能基を導入した例も多く既に優れた総説もある<sup>1)</sup>。これらは有機基の導入方法によって二つに大別できる。一つはメソポーラス材料に有機基をもつシラン化合物をグラフトする方法<sup>2,3)</sup>であり、もう一つは有機基をもつシラン化合物の存在下でメソポーラス材料を合成し、その後鑄型として用いた界面活性剤を除去するという方法である<sup>4,5)</sup>。さらに、最近では有機部位をメソポーラス材料の骨格の一部として導入した材料も開発され<sup>6,7)</sup>、今後の展開が期待される。

有機官能基をゼオライト等のマイクロポーラス材料に導入する試みは 1991 年に Corma らによって

報告されている<sup>8)</sup>。USY のメソポアに有機シラン化合物をグラフトしているが、マイクロポアへの導入には成功していない。Cauvel らは同じく Y 型ゼオライトへの有機シラン化合物のグラフトを検討し、有機基が外表面に選択的に導入されることを見出している<sup>9)</sup>。これらの結果を見ると通常のグラフトの方法で有機基をマイクロポアに導入することは困難であるようだ。

1997 年に我々是有機官能基を Si-C 共有結合を介してマイクロポア中に保有するモレキュラーシープ (Organic-functionalized Molecular Sieve (OFMS)) の合成に初めて成功し、翌 1998 年に公表した<sup>10,11)</sup>。これは有機基を有するアルコキシシラン (一般式:  $R-Si(OR')_3$ ) の存在下でモレキュラーシープを合成した後、結晶化に用いた Structure-directing Agent (SDA) を除去するという方法によるものである。以後、同グループで OFMS の研究が進められ、これまでの間に順次成果が報告されている<sup>12-16)</sup>。本稿では最も良好な結果が得られた \*BEA 型構造を有する OFMS を中心にその合成とキャラクターゼーション結果について概説する。最後に OFMS の合成上のポイントやその汎用性についても若干議論してみたい。

## 2. \*BEA 型 OFMS の合成とキャラクターゼーション

## 2.1 合成スキーム

図 1 に我々が開発した \*BEA 型構造を有する

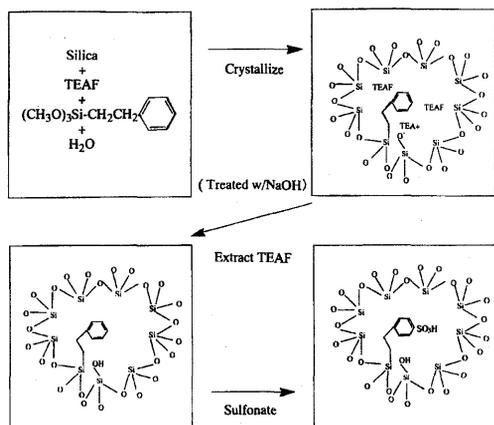


図1 スルホフェネチル基を有する\*BEA型OFMSの合成スキーム<sup>11)</sup>

OFMSの合成スキームをスルホフェネチル基を導入した例で概念的に示す。これはCambolorらが見出したフルオリド法による\*BEA型ピュアシリカモレキュラーシーブの合成方法<sup>17)</sup>を改良し、OFMS合成に適用したものである。Cambolorらはテトラエチルアンモニウムヒドロキッド (TEAOH) 水溶液を用いてシリカ源であるテトラエチルオルソシリケート (TEOS) を加水分解した後、フッ化水素酸 (HF) で中和して水熱合成に供するゲルを調製している。我々はこれに代わってテトラエチルアンモニウムフルオリド (TEAF) 水溶液を最初から用い、TEOSの加水分解をTEAF存在下で行った。こうすることで、サイズの揃った結晶 (1~5 μm) を得ることができた。また、中性付近でアルコキシドの加水分解を行うためR-Si(OR)<sub>3</sub>とTEOSの加水分解速度が同じオーダーになって有機官能基(をもつSi)が均一に分散するという効果も期待できる。

このようにして得られたSDAを含有する状態の結晶 (as-made) からSDA (TEAF) を除去し、その細孔内にSi-C共有結合を介して有機官能基を保有する\*BEA型モレキュラーシーブを得る。導入した有機基を有機合成的手法を用いて他の官能基に変換することもでき、図1の例ではフェネチル基をSO<sub>3</sub>と接触させることによってスルホフェネチル基に変換している。

以下、合成の各ステップについてキャラクターゼーションの結果を交えて説明する。

表1 様々なR-Si(OMe)<sub>3</sub>存在下での\*BEA型モレキュラーシーブの合成結果<sup>13)</sup>

R-Si(OMe) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	Time (days)
None (pure-silica)	5
2-Cyanoethyltrimethoxysilane	15
3-Iodopropyltrimethoxysilane	15
Allyltrimethoxysilane	17
3-Bromopropyltrimethoxysilane	17
3-Aminopropyltrimethoxysilane	18
N,N-Dimethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane	21
Phenethyltrimethoxysilane	27
2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane	28
3-Mercaptopropyltrimethoxysilane	47

a R-Si(OMe)<sub>3</sub>/TEOS = 0.02, Temp. = 140 °C

表2 フェネチル基を有する\*BEA型モレキュラーシーブの合成結果<sup>14)</sup>

Silica Source <sup>a</sup>	Heteroatom <sup>b</sup>	Seed	Temp.(°C)	Crystallization time (Days)
TEOS	None	No	140	19
TEOS	None	Yes	140	9
TEOS	Al	No	140	31
TEOS	Al	Yes	140	10
TEOS	B	No	140	31(amorphous)
TEOS	B	Yes	140	10
TEOS	None	No	160	6
TEOS	None	Yes	160	4
TEOS	Al	Yes	160	6
TEOS	B	Yes	160	6
TEOS	None	No	170	4(BEA + MFI)
TEOS	None	Yes	170	3
TEOS	Al	Yes	170	4
TEOS	B	Yes	170	4
Cab-O-Sil M5	None	No	140	38
Cab-O-Sil M5	None	Yes	140	34
Ludox HS-30	None	No	140	38
Ludox HS-30	None	Yes	140	34

a R-Si(OMe)<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0.02

b When added, heteroatom/Si = 0.02

## 2.2 As-made OFMSの合成

表1に様々な有機官能基を持つトリメトキシシランR-Si(OMe)<sub>3</sub>の存在下で\*BEA型モレキュラーシーブの合成を行った例を示す。市販されている大概のR-Si(OMe)<sub>3</sub>をTEOSに加えて合成を行っても\*BEA型構造のXRDパターンを与える固体が得られる。

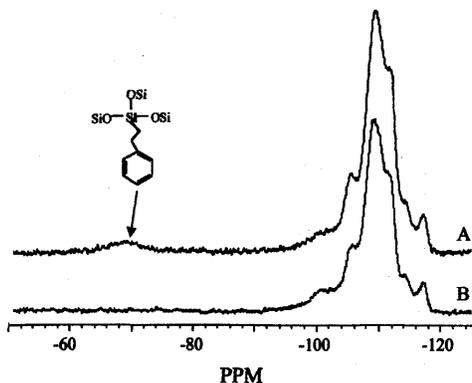


図2 As-made サンプルの $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR スペクトル<sup>11)</sup>  
 A: フェネチル基を入れた場合 (OFMS), B: フェネチル基のない場合 (ピュアシリカ)

結晶化に要する時間は有機基のサイズが大きくなる程長くなる傾向が認められ、有機官能基の存在が結晶化を阻害しているものと推測される。結晶化時間は水熱合成温度を上げたり (上限  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、種晶を添加することで短縮することができ、フェネチル基を導入する場合で3日にまで縮めることができる (表2)。さらに、有機官能基と共にAlやB等のヘテロ原子を導入することや、TEOS以外のシリカ源を用いることも可能である。

得られたas-madeのOFMS中に有機官能基がSi-C共有結合を介して存在することは $^{29}\text{Si}$  MAS NMRで確認できる。図2Aはフェネチル基を導入したOFMSの $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMRスペクトルの例でピュアシリカベータ (B) で見られるピークに加えてさらに $-69\text{ ppm}$ 付近にSi-C結合を有するSi種による共鳴ピークが認められる。一方、導入した (つもの) 有機官能基が分解することなくマイクロポアの内部に存在しているか否かを見極めることは簡単ではなく、そこまで詳細な検討が行われているのは未だに後述するフェネチル基、アミノプロピル基、メルカプトプロピル基等の数例に限られている。

導入可能な官能基の量に関する検討はフェネチル基のケースでXRDやSEMを用いて行われている<sup>14)</sup>。添加するR-Si(OMe)<sub>3</sub>の量が対TEOSモル比で0.1以上になると結晶相に加えてアモルファス相がSEMで観測されるようになり、XRDでは $2\theta = 5^{\circ}$ 付近にブロードなピークが現れる。SDAを除去したサンプルの吸着容量の測定結果等もこれに一致する傾向

表3 As-made ピュアシリカベータからのTEAF抽出効率<sup>13)</sup>

Solvent <sup>a</sup>	Temp.( $^{\circ}\text{C}$ )	Time(h)	Efficiency <sup>b</sup> (%)
H <sub>2</sub> O	120	24	36
CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O(1:1)	120	24	34
CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O(1:1)	120	24	42
CH <sub>3</sub> COOH/H <sub>2</sub> O(1:1)	120	24	90
Pyridine/H <sub>2</sub> O(1:1)	120	24	43
Pyridine/1N-HCl(aq)(1:1)	120	24	72

a 0.05 g of sample were treated in 3 ml of solvent.

b Percentage of TEAF removed.

を示している。有機基をもつSiがモレキュラーシーブ骨格内に収まり得る上限は5%程度で、その値を越えるとそれ自体で縮合してアモルファス相を形成するようだ。他の有機官能基においても導入可能な量の上限は同程度と考えられる。

\*BEA型OFMSはTakewakiらが見出したメソポーラスシリカを原料とする合成方法<sup>18)</sup>にならって有機基をもつピリオディックメソポーラスシリカにTEAF水溶液を加えて結晶化させることも可能である。しかし、この方法で合成されたサンプルからはTEAFが除去し難く、除去操作を繰り返しても最後まで残留するTEAFの量が多いとの報告もある<sup>14)</sup>。

### 2.3 TEAFの除去

次のキーステップはSDAとして用いたTEAFを除去する工程である。細孔内に導入した有機官能基が外部の物質と相互作用できるようにするためには有機官能基自体が分解したり、Si-C結合が切れたりしない条件下でTEAFを除去してモレキュラーシーブ固有の細孔を形成する必要がある。検討した種々の方法の中で溶媒抽出が最も効果的であった<sup>13)</sup>。表3にas-madeピュアシリカベータを用いて各種溶媒の抽出効率を検討した結果を示す。酢酸水溶液 (AcOH(aq))を用いた場合に最も効率が高く、ピリジンと1N塩酸水溶液の混合物 (Py/1N-HCl)でもかなり効果的にTEAFを除去することができた。抽出過程でHFが副生することから、結晶の破壊を防止するために塩基性の溶媒を用いるか、もしくはHFが存在しても結晶および有機基を安定に保てる温度で抽出を行うことが重要である。

図3にPy/1N-HClを抽剤として $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ でTEAFを抽

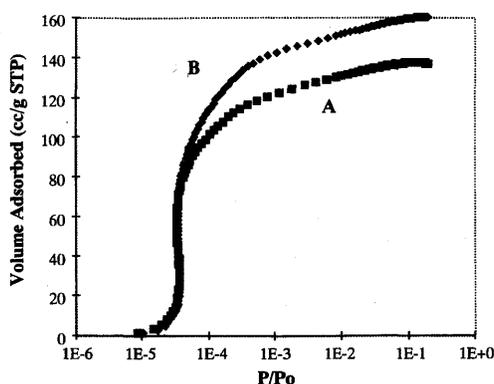


図3 アミノプロピル基を有するOFMSの $N_2$ 吸着等温線 (77 K)<sup>13)</sup> A: TEAF抽出後, B: Aを600℃焼成したもの

出したアミノプロピル基を有するOFMSとそれをさらに600℃で焼成してアミノプロピル基を除去したサンプルの $N_2$ 吸着等温線を比較して示す。この抽出操作によってTEAFがほぼ完全に除去されてゼオライトベータ固有の細孔が形成されていることがわかる。さらに、抽出後と焼成後のサンプルの細孔容積の差は導入したアミノプロピル基の占める容積にほぼ一致することから、すべてのアミノプロピル基が細孔内に存在するものと推測される。TGAの結果も上記の解釈を矛盾なく支持している。

抽出後のサンプルについてさらに詳細なキャラクターゼーションを行った結果、用いる溶媒によって抽出されたサンプルの物性が微妙に異なることがわかってきた<sup>14)</sup>。その様子を図4に示す。これはPy/1N-HClおよびAcOHaqを用いて80℃で抽出を行ったフェネチル基を有するOFMSの $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Bloch decay スペクトルである。AcOHaqで抽出したサンプルの方が明らかに-100~-106 ppmの領域に現れるピークの面積が小さく、 $Q^3$ サイトが少ないことがわかる。AcOHaq処理を行うと $Q^3$ サイトが修復されて $Q^4$ サイトに転化するようだ。この違いはOFMSの疎水的性質にも反映され、AcOHaqで抽出したサンプルはPy/1N-HClで抽出を行ったサンプルよりも $H_2O$ の吸着量が小さい(0.015 vs 0.035 cc/g)。

#### 2.4 導入した有機官能基の修飾

OFMS中に存在する有機官能基は有機合成の手法を用いて比較的容易に他の官能基に変換することが

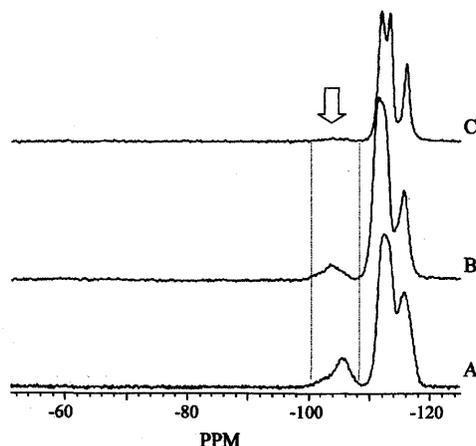


図4 抽出後のOFMSの $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Bloch decay スペクトル<sup>14)</sup> A: Py/1N-HCl抽出ピュアシリカベータ, B: Py/1N-HCl抽出フェネチル基含有OFMS, C: AcOHaq抽出フェネチル基含有OFMS

できる。フェネチル基のスルホン化については既に2.1で述べたので、ここでは有機官能基がマイクロポア中に存在することを示す目的で行ったアミノプロピル基のイミンへの変換について触れる。

一級アミンとアルデヒドからイミン(シッフ塩基)ができる反応は微量のアルデヒドを検出するシッフ試験としてよく知られた反応である。また、4-(dimethylamino)benzaldehyde (BA)等の芳香族アルデヒドが一級アミンと反応して有色のシッフ塩基を生成する反応は微量のアミン検出に有効である<sup>19)</sup>。OFMS中に導入できる有機官能基の量は5モル%程度に限られているため、IRやラマン、NMR等の分光学的方法を用いても検出し難い場合が多い。従って、導入したはずの有機官能基が分解することなく細孔内に存在していることを実証することは簡単でない。アミノプロピル基を導入したOFMSにおいてもアミノ基を直接検出することは上記の方法では困難で図5Aに示すようにラマンではアミノ基に由来するピークはほとんど認められない(3310  $\text{cm}^{-1}$ のピークは $\nu_{\text{N-H}}$ によるものと考えられるがノイズレベルである)。

そこで、アミノ基をより検出し易い官能基に変換する目的でイミンへの転化を検討した<sup>13)</sup>。メタノール溶媒中で脱水剤の存在下、アミノプロピル基を有するOFMSとBAを接触させて得られたサンプルのラマンスペクトルが図5Cである。1640  $\text{cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{C=N}}$ に帰属されるピークが明瞭に認められる。ところが、

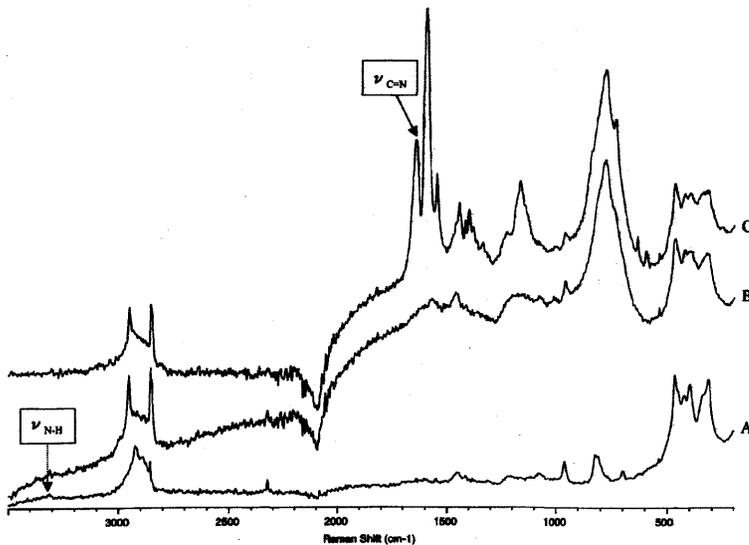


図5 アミノプロピル基を有するOFMSのラマンスペクトル<sup>13)</sup> A: TEAF抽出後, B: NAと接触後, C: BAと接触後のサンプル

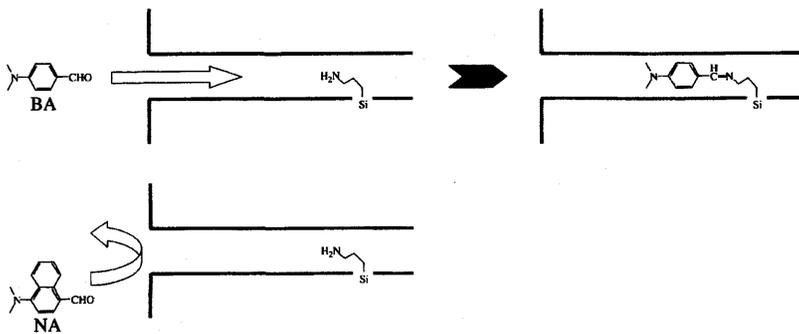


図6 アミノプロピル基を有するOFMSとアルデヒド類との反応<sup>13)</sup>

ナフタレン環を有する4-dimethylamino-1-naphthaldehyde (NA)と接触させた場合にはこのイミン由来のピークはほとんど認められない (B)。この結果の解釈をイラスト化したのが図6である。  
\*BEA型モレキュラーシーブの細孔内に拡散し得るベンズアルデヒド (BA) は細孔内にあるアミノ基と反応してイミンを形成できるが、ナフタレン環をもつアルデヒド (NA) は細孔内に入れないためにイミンを与えることができない。つまり、この結果からOFMS中に存在するアミノ基のほぼ全部がモレキュラーシーブのマイクロポア内に存在すると結論できる。

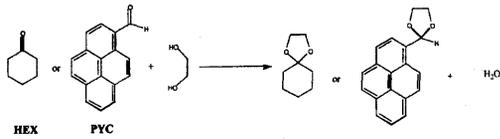
その他にも過酸化水素を用いた酸化やハロゲン化等は既に検討されており、結晶自体やSi-C結合を損なうことなく遂行されている。高濃度の酸やアルカリが共存しないと進まない反応、高温 (200 °C以

上) を要する反応および細孔内に拡散し得ない基質を用いる反応等を除けばほとんどの有機合成反応がOFMS中の有機基を修飾するための手法として応用できるものと考えられる。

### 3. 形状選択的触媒作用

前述したスルホン酸基を有するOFMSについてはモデル触媒反応によって形状選択性が検討されている<sup>11)</sup>。図1に示したようにフェネチル基を有するas-madeサンプルを~8M-NaOHaqで処理した後、AcOHaqでSDAを抽出除去し、さらにSO<sub>3</sub>でスルホン化してスルホフェネチル基を有するOFMSを調製した。これを触媒として反応スキーム1に示した環状アセタール合成反応を検討した。

結果の一例を図7に示す。基質としてシクロヘキ



反応スキーム1 モデル反応として用いた環状アセタール合成反応

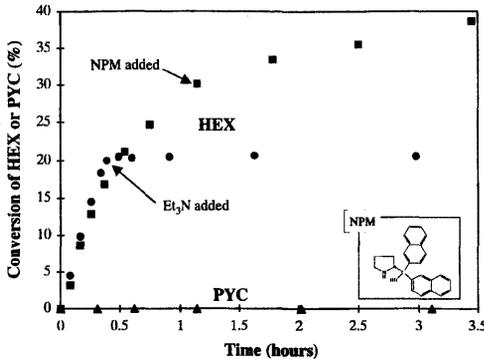


図7 スルホン酸基を有するOFMSによる環状アセタール合成反応の経時変化<sup>14)</sup> 反応基質: ▲-PYC, ●&■-HEX, 被毒物質の添加: ●-0.5 hの時点でEt<sub>3</sub>Nを添加, ■-1.15 hの時点でNPMを添加

サノン (HEX) を用いるとケタールが生成する。この反応中に嵩高いアミン (NPM) を添加しても被毒作用を受けることなく反応は進行する。しかし、細孔内に拡散し得るトリエチルアミンを添加するとその時点で反応が止まる。一方、反応基質として嵩高くて細孔内に拡散できないピレンカルバルデヒド (PYC) を基質として用いると反応はほとんど進行しない。反応基質やアミンの大小によって反応性や被毒効果が大きく異なることからこのOFMSが形状選択性を有していることが示され、スルホン酸基のすべてもしくは大部分が細孔内に存在しているものと結論された。

しかし、最近の検討で上記の理解が必ずしも正しくないことが明らかになってきた<sup>15)</sup>。すなわち、SDAを徹底的に除去したサンプルではかなりの量のPYCが反応する傾向が認められ、その原因を追求した結果、以下のような結論が導かれている。すなわち、SO<sub>3</sub>処理中に結晶の外表面に強く吸着した硫酸根は処理後に洗浄を行っても完全に除去できず、この外表面酸点上でPYCの反応が進行する。しかし、NaOHで処理した場合には残留Na<sup>+</sup>が、SDAの抽出

が不完全なサンプルではTEA<sup>+</sup>が残留硫酸根を被毒するためPYCの反応がほとんど起こらない。

そこで、SO<sub>3</sub>を使用しない方法、つまり、メルカプトプロピル基を有するOFMSを過酸化水素で酸化することでスルホン酸基を有するOFMSが調製された。尚、このサンプルの調製ではas-made状態でのNaOH処理も行われていない。この手法で得られたOFMSの場合には非常によい形状選択性が再現性良く得られている。従って、as-madeの段階で外表面に露出した有機基はほとんど存在せず、適切な方法で処理を行えばほぼ完全な形状選択性を有機官能基に付与できることがわかる。ただし、反応速度は小さく、活性サイト当たりの速度と比較しても市販のβ型ゼオライト (Si/Al=12) の1/10以下である。拡散律速で見かけの反応速度が小さくなっているものと考えられる。粒径 (1~5 μm) が大きいことも拡散律速を引き起こす一因と思われるが、細孔内に存在する有機基による拡散阻害はそれ以上に大きい可能性が高い。よって、液相での触媒反応等、比較的大きな拡散速度が求められる場合には大きな障害となりそうである。

#### 4. 他の構造を有するOFMS

その他の構造を有するモレキュラーシーブについても同様な方法で有機官能基を導入することが原理的には可能と思われる。既にFAU, MFI型構造のモレキュラーシーブについては一部成果が報告されているので簡単に紹介する。

##### 4.1 FAU型構造

FAU型構造を有するNaY等のゼオライトはSDAなしで合成できる。従って、何らかの方法で有機官能基を細孔内に導入できれば、SDAを除去する工程は必要ない。前述したようにグラフト的手法はうまく機能しないため、様々なR-Si(OMe)<sub>3</sub>をNaY調製ゲルに添加して水熱合成を行い、有機官能基をもつY型ゼオライトができるか否か検討された。シクロヘキセニルエチル基等一部の有機官能基については細孔内に入る可能性が示された<sup>12)</sup>が、それを立証するデータはその後報告されていない。結論として、R-Si(OMe)<sub>3</sub>といったアルコキシシランを標準的なNaY調製ゲル中に混合するという方法では有機基を細孔内に有するFAU型モレキュラーシーブは得られないようである<sup>20)</sup>。さらに調製方法に工夫が必要で

今後の研究が期待される。

#### 4.2 MFI型構造

MFI型構造のゼオライトも条件を選べば除去が困難な4級アンモニウム塩を用いることなくアルコール等の存在下で合成することが可能である。しかし、このレシピを応用したOFMS合成には成功していない<sup>20)</sup>。一方、ヘキサメチレンジアミン (HMDA) をSDAとして合成したピュアシリカMFIからはAcOHaq等の溶媒抽出でSDAを除去できることが示されている<sup>16)</sup>。さらに、アミノプロピル基を添加した原料ゲルからMFIが結晶化することも確認されており<sup>21)</sup>、原理的には\*BEA型の場合と同様な手法でOFMSを合成することが可能と思われる。ところが、この場合には有機基を有するas-madeからのSDA抽出過程が問題であり、抽出を繰り返しても100%近くまでSDAを除去することができなかつた<sup>21)</sup>。これはおそらく細孔内に存在するアミノプロピル基(もしくはその分解物)がHMDAの拡散を阻害する結果と考えられる。この問題は有機基の濃度を下げることで回避できるかも知れないが、濃度を下げると官能基の検出が一層困難になるため、それ以上の検討は行われていないようである。

#### 5. おわりに

ここで紹介した有機官能基をモレキュラーシープの細孔内に導入する技術のポイントは、OFMS合成に適するモレキュラーシープの合成方法を見出すことにある。つまり、結晶化後に抽出等の低温プロセスで除去可能なSDAを使用したモレキュラーシープの合成方法か、もしくはSDAなしでモレキュラーシープが得られる方法をOFMS合成用のレシピとして選択することが第1に重要である。後者では未だ成功例がないが、今後の調製技術の進歩次第では重要なOFMS合成ルートとなる可能性もあろう。一方、前者の場合には如何にしてSDAの除去し易さを評価するかが問題となるが、最近、SDAの(分解)脱離温度が1つの簡便な指標になり得ると報告されている<sup>16)</sup>。SDAの脱離温度はSDAの分子径とモレキュラーシープの細孔径との比やモレキュラーシープ骨格とSDAとの間の電氣的相互作用の強さなどで決まる。従って、OFMS合成に適する系として、嵩が小さく電荷の小さなSDAを用いて、細孔径の大きな

ハイシリカ、理想的にはピュアシリカのモレキュラーシープが得られる調製方法を挙げるができる。\*BEA型ピュアシリカモレキュラーシープはそういった観点からするとOFMS合成に適用するのに理想的な系であり、OFMSの合成を模索している最中にCambiorらの方法<sup>17)</sup>が公表されたことは幸運であった。上記のような条件を満たすSDAとモレキュラーシープの組み合わせであれば、我々の開発したOFMSの合成方法を適用することができるものと信じている。

最近、超臨界CO<sub>2</sub>を媒体として市販のβ型ゼオライトにトリメトキシメルカプトプロピルシランをグラフトし、過酸化水素で処理してスルホン酸基に変換した触媒が形状選択性を示すとの報告もあり<sup>22)</sup>、OFMS調製方法のバリエーションを増やすものとして注目される。これらの新しく開発された手法を用いて、今後さらに他の構造を有するモレキュラーシープにも有機官能基を導入することが可能になることを期待したい。

一方、応用面では、未だモデル触媒反応が行われたのみで工業的に有意義な用途に関する報告はこれまでのところなさそうである。有機官能基が細孔内に存在するが故に拡散速度が小さくなるというジレンマを抱えており、不斉合成等の特殊な例を除くと触媒としての利用はあまり期待できないかもしれない。その他の機能材料として工業的に価値のある用途が見出されることを心から期待している。

#### 謝 辞

ここで紹介した研究成果は筆者がCaltechのDavis教授の下に在籍した期間に端を発し、その後Jones博士(現在Georgia Tech助教授)らが発展させたものです。留学の機会と本稿の投稿を許可して下さった昭和電工(株)に感謝致します。また、多くの最新の情報を提供いただいたDavis教授とJones博士に改めて謝意を表します。

#### 文 献

- 1) K. Moller and T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998).
- 2) J. S. Beck, J. C. Varfuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. O. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).

- 3) D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, and F. Di Renzo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 173 (1995).
- 4) S. L. Burkett, D. D. Sims, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1367 (1996).
- 5) C. E. Fowler, S. L. Burkett, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1769 (1997).
- 6) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Osuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- 7) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
- 8) A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino, and F. Sanchez, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1253 (1991).
- 9) A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, P. Moreau, and F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 286 (1995).
- 10) PCT Patent WO 99/10277.
- 11) C. W. Jones, K. Tsuji, and M. E. Davis, *Nature*, **393**, 52 (1998).
- 12) C. W. Jones, K. Tsuji, and M. E. Davis, in *Proceedings of the International Zeolite Conference, Materials Research Society*, 1479 (1999).
- 13) K. Tsuji, C. W. Jones, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 339 (1999).
- 14) C. W. Jones, K. Tsuji, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **33**, 223 (1999).
- 15) C. W. Jones, M. Tsapatsis, T. Okubo, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, in press.
- 16) C. W. Jones, K. Tsuji, T. Takewaki, L. W. Beck, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, in press.
- 17) M. A. Cambor, A. Corma, and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 2365 (1996).
- 18) T. Takewaki, S. J. Hwang, H. Yamashita, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **32**, 265 (1999).
- 19) C. Menzic, *Anal. Chem.*, **28**, 1321 (1956).
- 20) C. W. Jones, Ph.D. thesis, California Institute of Technology (1999).
- 21) K. Tsuji and M. E. Davis, unpublished results.
- 22) Y. Shin, T. S. Zemanian, G. E. Fryxell, L-Q. Wang, and J. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 49 (2000).

---

## Studies in Organic-functionalized Molecular Sieves (OFMSs)

Katsuyuki Tsuji

Central Research Laboratory, Showa Denko K.K.

The method for introducing organic functional groups into the micropores of crystalline molecular sieves had been desired since it will enable us to combine the chemical functions of organic functional groups and the shape-selective performances of zeolites. Recently, the synthetic method was developed to provide organic-functionalized molecular sieves (OFMSs) that are the crystalline molecular sieves holding organic functional groups within their micropores by means of Si-C covalent bonds. In this article, our results obtained in synthesis and characterization studies of OFMSs with the \*BEA type structure are summarized. Good shape selectivity can be achieved if the material is synthesized and treated with proper manner.

Keywords: Organic functional group, Molecular sieve, Zeolite  $\beta$ , Shape-selectivity, Catalysis