

## 《 解 説 》

層状ケイ酸塩の層間縮合による  
多孔体形成に向けた層間修飾

朝倉裕介\*・黒田一幸\*\*

\*早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻

\*\*早稲田大学各務記念材料技術研究所

層状ケイ酸塩をビルディングブロックとしたゼオライト・ゼオライト類縁体の合成は、水熱法では得られない組成・構造・形態を設計・合成することができるため、近年注目されている。本稿では、非共有結合性層間修飾を利用し、層状ケイ酸塩のトポタクティクな層間縮合に成功した最近の筆者らの研究成果についてまとめた。層状ケイ酸塩への多段階の処理やアミド化合物の積層制御への利用が、トポタクティクな層間縮合に対して有用であることが分かった。また、還流条件下で層間縮合のみを生じさせ、その後有機物を燃焼させることで得られるゼオライトは、従来の層間縮合と有機物の燃焼が同時に起きることによって得られるゼオライトよりも未縮合部位が少なく、構造が均一であることが示された。層状ケイ酸塩のシリル化によって得られる生成物を新たな層状ケイ酸塩として見做し、積層制御・層間縮合による多孔体化も見出した。

キーワード：層状ケイ酸塩，層間縮合，マイクロポーラス物質，トポタクティク転換

## 1. はじめに

ゼオライトの性質は、その組成・構造・形態により大きく異なり、それらを自在に制御することによる所望の性質の取り出しが期待される<sup>1)</sup>。複雑な有機規定剤やフッ化物イオンの使用<sup>2)</sup>、Geなど他元素による同形置換<sup>2)</sup>、charge density mismatchの利用<sup>3)</sup>、ionothermal条件での合成<sup>4)</sup>などが組成・構造・形態が制御されたゼオライトの合成に向けて試みられてきた。しかし、ゼオライトの合成メカニズムは完全には理解できていないため、未だ設計性が高いとは言えない。

近年、層状ケイ酸塩をビルディングブロックとして用い、シリカ系ナノ構造体を設計・合成する試みが盛んになっている。層状ケイ酸塩は、層骨格がSiO<sub>4</sub>のみからなる負に帯電した結晶性の二次元シートであり、層間に交換可能なカチオンが存在す

る（本稿で層状ケイ酸塩と称する場合には、層状粘土鉱物ではなく、この種のケイ酸塩の意で用いる）。層状ケイ酸塩は、層間イオンのイオン交換による非共有性の層間修飾のみならず、層表面にシラノレート（Si-O<sup>-</sup>）基とシラノール（Si-OH）基が存在するため、層間/層内縮合・シリル化やエステル化などの共有結合性の層間修飾が可能である<sup>5)</sup>。層構造・層間イオンの違いや層間水の有無など異なる多数の層状ケイ酸塩が存在しており、所望の材料を設計する上で適切な層状ケイ酸塩を選択することが可能である。層構造は反応後に得られる物質の構造の決定へ、層間イオンや層間水の有無はインターカレーション能やシリル化剤との反応性に影響する。

層状ケイ酸塩層表面に反応性官能基が存在することは注目すべき特徴で、トポタクティクな層間縮合やシリル化反応による層間架橋による多孔体合成・有機無機ハイブリッド体の合成など様々な材料合成研究が展開されてきた（図1）<sup>5)</sup>。層状ケイ酸塩の層間縮合やシリル化反応による層間架橋によるゼオライトおよびゼオライト類縁体の物質設計では、水熱法では得ることのできないユニークな組成・構

受理日：2014年7月5日

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

E-mail: kuroda@waseda.jp

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

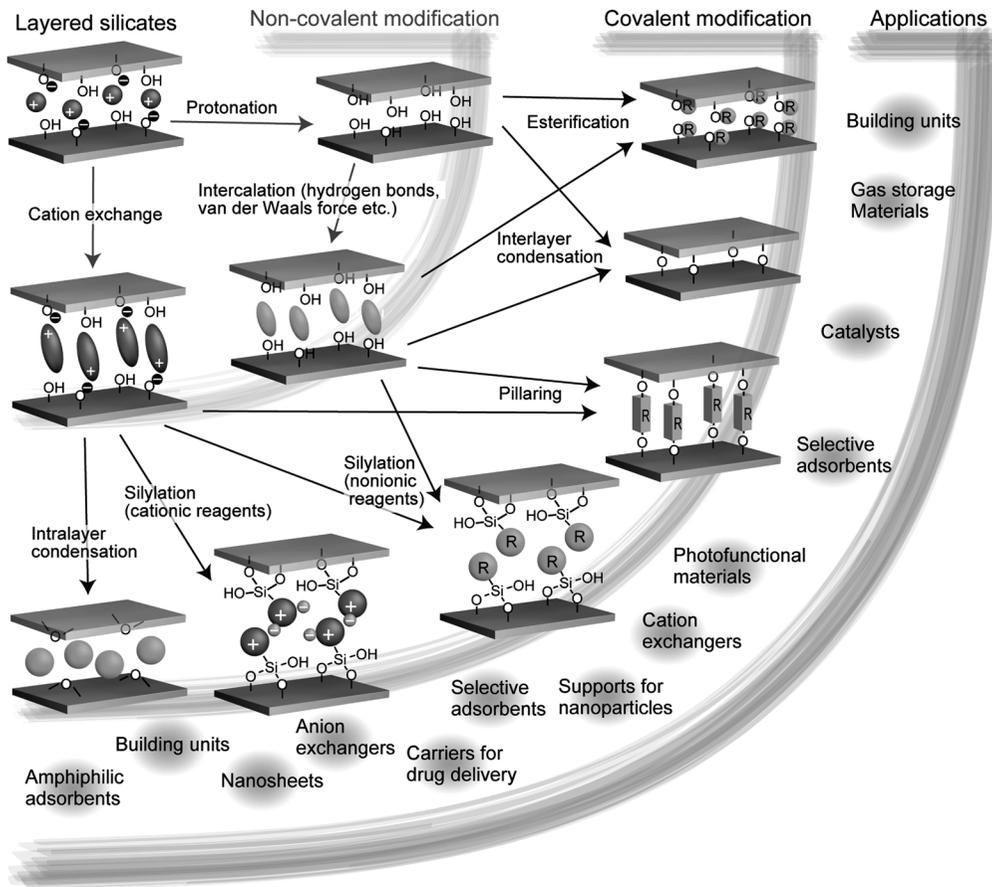


図1 層状ケイ酸塩の層表面の共有結合を用いた物質設計 (Reproduced from Ref. 5 with permission from The Royal Society of Chemistry.)

造・形態を有するゼオライト・ゼオライト類縁体の合成が試みられてきており<sup>6)</sup>、ゼオライト・ゼオライト類縁体の多様化および合理的な設計を獲得できる可能性がある。一方で、オルガノシランとの反応による有機無機複合体の分離剤<sup>7)</sup>やアニオン交換体<sup>8)</sup>・触媒<sup>9)</sup>など多岐にわたる応用可能性が示されてきている。

筆者らは、特に層状ケイ酸塩のトポタクティックな層間縮合に注目して研究を展開してきた。近年トポタクティックな層間縮合に対して、非共有結合性の層間修飾が有用であることが示されてきているが、その例は非常に少ない。本稿では、現状の層状ケイ酸塩のトポタクティックな層間縮合について触れた後に、筆者らの展開してきた層間縮合の設計概念を述べる。その後、積層を緻密に制御し、層間縮合・多孔体化に有用であることを示した筆者らの最

近の研究について紹介する。

## 2. 層状ケイ酸塩のトポタクティックな層間縮合

層状ケイ酸塩の層間縮合を経たトポタクティックなゼオライトへの転換は、様々なゼオライトの合成を導いてきた<sup>10)</sup>。層状ケイ酸塩を前駆体として用いなければ合成不可能なゼオライトも多く存在しており、新たなゼオライトの合成に対して大きな期待が寄せられている。層状ケイ酸塩の層間縮合により合成されるゼオライトは、現在のところ全部でMWW型<sup>11)</sup>、FER型<sup>12)</sup>、CDO型<sup>13)</sup>、NSI型<sup>14)</sup>、RWR型<sup>15)</sup>、RRO型<sup>16)</sup>、CAS型<sup>17)</sup>、SOD型<sup>18)</sup>、PCR型<sup>19)</sup>、MTF型<sup>20)</sup>の10種類である。これらの層状ケイ酸塩のゼオライト化は、手法の違いから2種類に分けることが出来る。(1) 合成した層状ケイ酸塩を直接焼成することでゼオライト化する手法と (2)

(1) 直接焼成によるゼオライト化



(2) 層間環境制御を経たゼオライト化

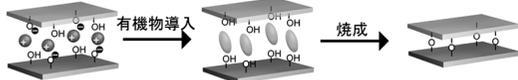


図2 層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライト化の手法

非共有結合性の層間修飾を経て中間体を形成し、焼成することでゼオライト化する手法である(図2)。MWW型<sup>11)</sup>、FER型<sup>12)</sup>、CDO型<sup>13)</sup>、NIS型<sup>14)</sup>、RRO型<sup>16)</sup>、CAS型<sup>17)</sup>、MTF型<sup>20)</sup>は(1)に分類され、RWR型<sup>15)</sup>、SOD型<sup>18)</sup>、PCR型<sup>19)</sup>は(2)に分類される。(2)に分類されるものに関しては、直接焼成するとアモルファス化するため、中間体を経ることで層間縮合を可能にしている。トポタクティックな層間縮合未達成の層状ケイ酸塩が未だに多数存在することを考えると、後者の(2)の手法の発展が新たなゼオライトの合成に対して貢献しようと考えられる。現在までに、(2)が適用された例は非常に少なく、層間修飾としては、アミンと塩酸の混合水溶液<sup>15)</sup>、カルボン酸水溶液<sup>18,21)</sup>、アミン<sup>19)</sup>処理が主な手法となっており、他の分子による処理はほとんど行われてこなかった。

まず、(2)の手法で合成されたSOD型ゼオライトとRWR型ゼオライトの合成を例に、如何なる場合に層間修飾が必要であるかを説明したい。SOD型ゼオライトは、RUB-15をカルボン酸水溶液によって処理し、その後焼成することで層間縮合しゼオライトへ転換することが知られている。カルボン酸水溶液による処理により、酢酸分子がインターカレーションし隣り合う層のSi-OH基同士を向かい合わせることがトポタクティックな層間縮合を可能にすることが示唆されている<sup>18,21d)</sup>。また、RWR型ゼオライトは、層状オクトシリケート(RUB-18; ilerite)の層間縮合により合成される。層状オクトシリケート自体は、隣り合う層でSi-O<sup>-</sup>/Si-OH基が向かい合って存在しているものの、層間にNaイオンが存在するため焼成により構造が崩壊する。そのため酢酸水溶液処理することで、Naイオンを除去し、隣り合う層でのSi-OH基同士を向かい合わせ、

焼成によりゼオライトが形成される<sup>21a,b)</sup>。したがって、層間修飾は、層間でSi-O<sup>-</sup>/Si-OH基が向かい合って存在していない場合あるいは層間に金属イオンが存在する場合に、必須であると言える。つまり、カルボン酸水溶液処理は少なくとも2つの役割を有する。①カルボン酸水溶液は、酸としての性質を有するため、層表面のSi-O<sup>-</sup>基をプロトン化によりSi-OH基へと転換する(この時層間の陽イオンが脱離する)。②カルボン酸分子が、層表面Si-OH基との水素結合を駆動力として層間にインターカレーションし、積層を制御する。しかし、このような2つの役割を同時に有する分子は限られている。

この2つの役割をインターカレーション化学に基づいた個別の処理により段階的に行うことが、トポタクティックな層間縮合に対して有用ではないかと筆者らは考えた。酸処理により層間イオンを除去しプロトン型の層状ケイ酸塩を形成した後に、積層制御するための有機分子を層間へ導入することで、様々な有機分子を積層制御に利用することが可能となる。プロトン化した層状ケイ酸塩に対する極性分子のインターカレーションは古くから研究されている。Lagalyらは層状ケイ酸塩の一つであるMagadiiteの塩酸処理により層間イオンを脱離させた物質に対して、ジメチルスルホキシド、アミド化合物、アルキルアミン、ヘテロ元素として窒素を有する複素環式化合物が導入可能であることを報告している<sup>22)</sup>。筆者らは、これらの分子を積層制御に対して用いることでトポタクティックに層間縮合することを着想した。また、層状ケイ酸塩のシリル化生成物を新たなプロトン型層状ケイ酸塩(層状ケイ酸)と見做し、そのトポタクティックな層間縮合も試みた。

### 3. $\beta$ -Helix-layered-silicateのアミド化合物による層間修飾を通じた板状AST型ゼオライトの合成<sup>23)</sup>

層状ケイ酸塩のトポタクティックな層間縮合では、層状物質の形態を層間縮合後のゼオライトの形態に保持させることができるため、水熱法で同じゼオライトが合成可能であったとしても、得られる形態が異なる場合がある。実際にRUB-15からの層間縮合によるSOD型ゼオライトの合成では、水熱法では得られない板状形態のSOD型ゼオライトが得られている<sup>18,21d)</sup>。筆者らは、層状ケイ酸塩の一種である $\beta$ -helix-layered-silicate (HLS)がAST型のゼ

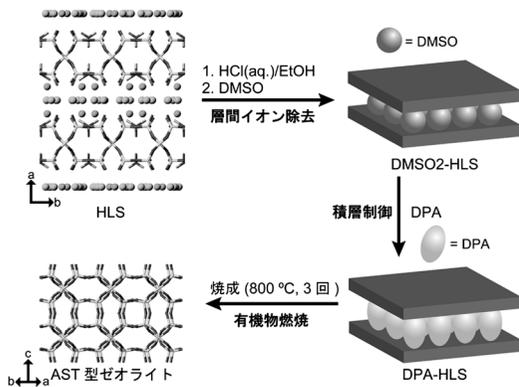


図3  $\beta$ -Helix-Layered-silicateの層間縮合によるAST型ゼオライトの合成

オライトの半分の層骨格を有することに注目し、板状の形態を持つAST型ゼオライトの獲得を目指した。しかし、HLSを直接焼成すると、アモルファス化してしまいAST型ゼオライトを得ることができなかった。そこで、プロトン型HLSを形成、その後アミド化合物によるインターカレーションによる層間修飾を経て、焼成することでAST型ゼオライトへの転換を達成した(図3)。

HLSは、層間にNaイオンとテトラメチルアンモニウム(TMA)イオンの2種類の陽イオンが存在する。当初、HLSに対して塩酸処理することで、層間イオンを除去できると考えていたが、塩酸処理ではHLSの層骨格が崩壊してしまった。そこで、HLSを塩酸エタノール処理、続いてジメチルスルホキシド(DMSO)処理をすると、層間のTMAイオンの量が大きく減少した。この処理をもう一度繰り返すことで、層骨格を保持したまま層間のTMAイオンをほぼ完全に除去することができる。HLSの層はプロトン化され、層間にDMSOが導入された層間化合物(DMSO<sub>2</sub>-HLS)が形成された。単純に塩酸エタノール処理のみだと、TMAイオンがTMAClとして層間に残存することが示唆されており、DMSO処理中にTMAClがDMSOへ溶解し、TMAClとDMSOが交換することで、NaイオンだけでなくTMAイオンをも効果的に除去することが可能となった。この層間化合物を焼成してみると、やはりアモルファス化した。もし、HLSの層間縮合によりAST型ゼオライトが形成する場合、HLSの窪みがとなり合う層で向かい合い[4<sup>6</sup>6<sup>12</sup>]ケージを形成するが、このケージ

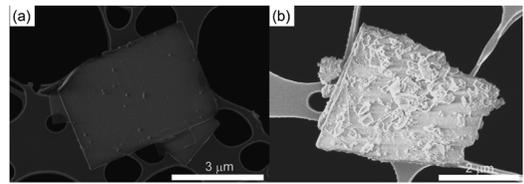


図4 (a) HLSと (b) HLSの層間縮合により得られたAST型ゼオライトのSEM像

の大きさに対して、DMSO分子の大きさが小さいために、積層を制御することが出来ず、アモルファス化したと考えられる。

DMSOが積層制御に対して小さいために層間縮合・ゼオライト化ができなかったと考え、層間に存在するDMSOを他の有機分子に交換し、積層制御を試みた。[4<sup>6</sup>6<sup>12</sup>]ケージの大きさと同程度の大きさを持つN,N-ジメチルプロピオンアミド(DPA)を用いた。DPAによりDMSO導入体を処理すると、ほとんどの層間DMSOが除去され層間にDPAが存在する新たな層間化合物が形成した(DPA-HLS)。DPA-HLSを800°Cで焼成することで、AST型のゼオライトを得ることができた。その形態は、出発物質であるHLS(図4a)と同様に薄いプレート状の形態(図4b)を有しており、水熱法により合成されるAST型のゼオライトの八面体型とは異なる形態を有していた。HLSから合成されたAST型ゼオライトのXRDパターンは直接水熱合成で得られるAST型ゼオライトのXRDパターンよりもブロードであり、<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルでもQ<sup>3</sup>環境のシグナルが残存していた。このような不完全な縮合に起因する構造秩序の乱れは、層状ケイ酸塩の層間縮合から得られるゼオライトにおいて観察されることがあり、層状ケイ酸塩の層間縮合における課題の一つと言えよう。

層間縮合のメカニズムを調査するために、層間縮合初期過程の試料の炭素量を評価した。その結果、[4<sup>6</sup>6<sup>12</sup>]ケージ1つ当たりDPA分子1つ分に相当していた。このことは、DPAが焼成時に層表面の半分のケージを向かい合わせる働きをしたことを示唆している。さらに、DPAのどのような特徴が、HLSの層間縮合に対して重要であるのかを調査する目的で、他のアミド化合物を用いて同様に層間縮合を試みた。N-メチルプロピオンアミド(MPA)、N,N-ジメチルアセトアミド(DAA)、N,N-ジメチルホルム

アミド (DMF) を選択し、DPAと同様の条件でHLS層間に導入した。アミド化合物は、 $\text{:N-C=O} \rightleftharpoons \text{N}^+ = \text{C-O}^-$  の共鳴構造を有するため、C-N結合が二重結合性を有し回転できないこと、C=O基に直接結合するアルキル鎖 (DMFの場合にはアルキル鎖ではなくH) が自由に回転できることの両者を考え合わせると、これらの分子の占有体積はDPA>MPA>DAA>DMFの順番になり、DPAとMPAの長径は $[4^6 6^{12}]$  ケージとほぼ同じ大きさである。各アミド化合物を層間に導入したHLSを800°Cで焼成すると、DPA以外の分子を導入した試料は全てアモルファス化した。これは、DPAが他のアミド化合物に比して独特な性質を有することを示している。一方で、500°C程度の低温での焼成では、DAAを導入したHLSでも僅かながらではあるが構造周期性を有することを示し、DPAを除いた3分子の中では最もトポクティックな層間縮合に対して適していることが示唆された。より体積の大きいMPAよりもDAAの方が効果的に働いたことは、トポクティックな層間縮合にはアミド化合物の体積だけではなく、ジメチルアミド部位の存在が有利に働いている可能性を示している。DMFではジメチルアミド基を有しているが、分子体積が小さすぎるために有効に働かなかったと思われる。したがって、積層制御に対する分子は、その分子体積だけでなく、層と導入有機分子の相互作用も重要な要素となることが分かった。

本研究は、アミド化合物を用いて層間環境を制御しゼオライトを獲得した初めての例であり、積層の制御に対してアミド化合物が有効であることを初めて示すことができた。また、多段階の処理が層間縮合・ゼオライト化に有用であることも示しており、アミド化合物の利用とともに、トポクティックな層間縮合が達成できていない層状ケイ酸塩に対する層間修飾手法として期待できる。

#### 4. 酸処理型層状オクトシリケートのN-methylformamide中での還流による層間縮合<sup>24)</sup>

上記3のHLSの層間縮合でも見られたが、層状ケイ酸塩の層間縮合により得られたゼオライトには、不完全な縮合や層内縮合、積層不整などの欠陥ができやすいことが知られている<sup>10)</sup>。このような欠陥はゼオライトの性質に大きく影響する。筆者らは、

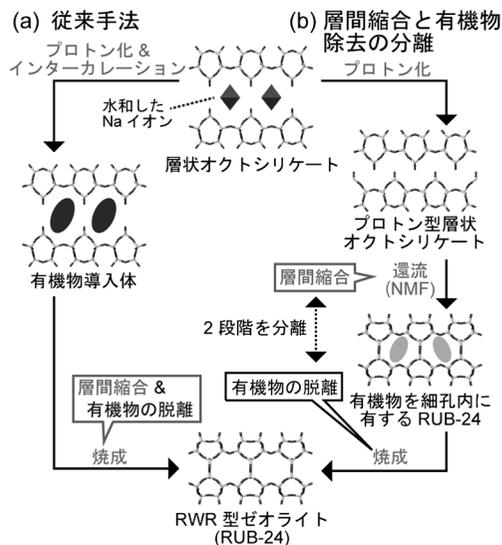


図5 RUB-24の (a) 従来合成手法と (b) 層間縮合と有機物除去の段階を分離した新規合成手法

このような欠陥の原因が、焼成中に層間を規定している有機物が脱離してしまうことにより、層間環境が変化しながら縮合が起っていくことによると考えた。そこで、層間環境が変化しない状態で層間縮合を可能とする手法を提案している。

層状オクトシリケートは、前述の通り層間修飾後に焼成する方法でRWR型のゼオライト (RUB-24) に転換されている (図5a) が、合成されたRUB-24は、Si環境が不均一であることや層間縮合が不完全であることが示されている<sup>15, 21a, b)</sup>。層間の積層制御に有用な分子溶液中で層間縮合することができれば、層間環境の変化なく層間縮合のみが起きると筆者らは考え、液体分子中での還流による層間縮合を試みた (図5b)。出発物質としては、比較的自由に層間修飾を担う有機分子を選択することが可能となることから、酸処理したプロトン型の層状オクトシリケート (H-Oct) を用いた。前述3のHLSの層間縮合において、層表面のSi-OH基とアミド化合物の相互作用からアミド化合物が積層制御に対して有効であること、また層間縮合する温度である180-200°C程度でも液体で存在することから、N-メチルホルムアルデヒド (NMF) を媒体として選択し、H-Octを180°Cで還流処理した。

還流生成物 (Reflux-NMF-Oct) は、XRD測定よりRUB-24と同様の骨格を有することが示された。

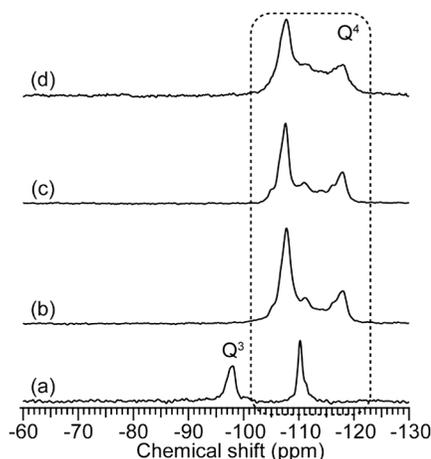


図6 (a) H-Oct, (b) Reflux-NMF-Oct, (c) Cal-Reflux-NMF-Oct, (d) Cal-NMF-Octの $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトル

しかし、元素分析の結果より細孔内には有機物質が残存していることが示された。これは、従来の層間縮合において有機物質の燃焼と同時に層間縮合が生じることと大きく異なる点である。また、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルでは、 $\text{Q}^3$  シグナルのほぼ完全な消失から、層間縮合がほぼ完全に進行していることが分かった (図6)。Reflux-NMF-Octの $500^\circ\text{C}$ での焼成後の試料 (Cal-Reflux-NMF-Oct) のXRDパターンはRUB-24のパターンを示し、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルからも変化はなかった (図6c)。元素分析の結果より有機物の残存はなく、シリカ骨格の崩壊は起こらずに有機物質の除去のみが起きていることが示された。したがって、層間縮合と有機物の除去のステップを分けることができたと言える。得られた物質は、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR測定より $\text{Q}^3$ 環境に帰属できるシグナルがほとんど存在しないことから、従来得られたRUB-24よりも層間の縮合度が高く、シグナルのシャープさからSi環境が均一であることが示された。

還流を経て得られた均一なゼオライト骨格がその熱安定性に与える影響を調査するために、NMFを室温で層間に導入し焼成した (層間縮合と有機物除去を同時に生じさせた) RUB-24 (Cal-NMF-Oct) を比較として合成した。Cal-NMF-Octの $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトル (図6d) のシグナルは、従来報告されているRUB-24のシグナルよりもシャープであり、

NMFを用いた場合には従来層状オクトシリケートの層間縮合に用いられたトリエチレントラミンや酢酸よりも層間縮合の縮合率が高く、Si環境も均一になったことが示された。しかし、Cal-NMF-OctよりもCal-Reflux-NMF-Octの方がシグナルはシャープであったことから、還流操作による縮合がより均一な構造を導いたと考えられる。両者の熱安定性を比較するとCal-Reflux-NMF-Octのほうが、Cal-NMF-Octよりも熱安定性が高いことが示された。したがって、層状ケイ酸塩の層間縮合によりゼオライトへ転換する際、層間縮合と有機物除去の過程を分けることがゼオライトの構造および安定性に影響を与えることがわかった。

本手法の他の層状ケイ酸塩への適用可能性を調査するため、層状ケイ酸塩の一種であるmagadiiteの塩酸処理により得たプロトン型のmagadiiteに対して本手法を適用した。magadiiteの結晶構造は解析されていないが、層間環境を制御することにより層間縮合が達成されていることから、適用可能性の調査に適した物質である<sup>21c)</sup>。しかし、NMF中での還流によって層間縮合は起こらず、層状オクトシリケートの時と異なり層間縮合と有機物除去を分けることはできなかった。しかし、層状オクトシリケート同様にmagadiiteをNMF中で還流し、層間へ導入後焼成すると既報や常温でNMFを導入し焼成した物質よりも比較的良質の結晶性シリカを得ることが出来た。NMFを還流しながら層間へ導入することの本質的な理解には至っていないが、合成ルートの違いが生成物の結晶性の違いに影響を与えることの一例と言える。また、層状オクトシリケートとmagadiiteの挙動の違いは、層構造の違いに由来すると考えられるが、詳細は分かっておらず、今後の検討が必要である。

## 5. 層状ケイ酸塩RUB-51のbidentateなシリル化反応を通じた層間縮合による新規結晶性多孔体形成<sup>25)</sup>

層状ケイ酸塩の層間縮合は、積層のスライドが異なると違うゼオライトが形成する (FER型とCDO型、CAS型とNSI型) 一部<sup>26)</sup> の場合を除き、層構造によりほぼ一義的にゼオライトの構造が決定してしまう。近年、層状ケイ酸塩を用いた多孔体の設計に多様性を持たせるため、層間をシリル化することで架

橋化し、より大きな細孔を有するゼオライト類縁体を合成しようという試みが盛んになり、直接層間縮合するよりも細孔が拡大された Interlayer expanded zeolite (IEZ 物質) が報告されている<sup>27)</sup>。IEZ 物質では、向かい合う層を1つのシリル化剤で架橋するため、層間がSi原子1つ分拡大される。本手法は、様々な層状ケイ酸塩に適用であることが示唆されており、拡大された細孔構造により物質拡散の上昇から、触媒能が向上することが報告されてきた。

以前筆者らは、層表面に向かい合った2つのSi-O<sup>-</sup>/Si-OH基が存在する層状オクトシリケートに対して、1つのシリル化剤が向かい合った2つの官能基に反応すること (dipodalな反応<sup>28)</sup>) を利用して、シリル化・加水分解を経て新規結晶性三次元構造体の合成に成功した<sup>29)</sup> (この研究に関しては以前のゼオライト誌の解説をご覧ください<sup>30)</sup>)。しかし、加水分解時に用いた有機分子が細孔内に残存するため、細孔として利用することはできていなかった。また、同手法を層状ケイ酸塩の1つである magadiite に適用したところマイクロ細孔を有する多孔体を形成したが、magadiite 自体の結晶構造が決定されていないために得られた結晶構造は不明瞭であった<sup>31)</sup>。本手法は、1つのSi種で直接架橋するIEZ物質とは異なり、層間を2つのSi種で架橋することが出来るため、新規の結晶性多孔体の合成に対して期待できる手法であると期待し、その発展を目指した。

筆者らは、dipodalな反応が可能な層状ケイ酸塩の探索として、層表面に向かい合った2つのSi-O<sup>-</sup>/Si-OH基を有する層状ケイ酸塩としてRUB-51に注目した。RUB-51の層構造は、sodalite ケージの半分が連なった層骨格を有しており、層間縮合するとsodaliteを形成できる構造である。Sodaliteは6員環と比較的小さな細孔を有することから、層間をシリル基によって架橋し8員環や10員環を形成できれば、様々なガス分離媒体として利用できる構造体が獲得できる。シリル化剤としてジメチルジクロロシランおよびトリメチルクロロシランを用い、シリル化反応挙動を調査すると、層状オクトシリケート同様にdipodalな反応が可能であることが分かった<sup>32)</sup>。トリクロロシランの場合にはシリル化反応後、加水分解することで未反応のSi-Cl基がSi-OH基へ転換、熱処理によりSi-OH基が層間縮合し、多孔体を形成すると予想した。固定化されたシリル基同士が

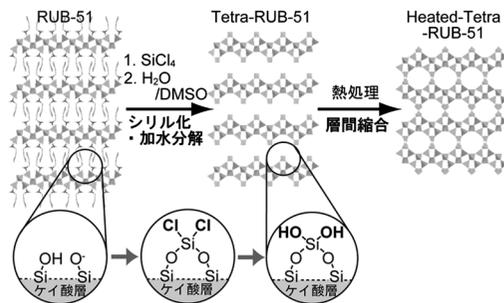


図7 RUB-51のシリル化反応・加水分解・層間縮合を経た新規結晶性多孔体の合成

隣り合う層で向かい合って縮合すれば多孔体となるが、向かい合わず指組状になってしまい多孔体として得ることはできなかった。指組状の構造の形成を防ぐ積層制御が必要であると考えたが、層間へ有機分子を導入した物質の熱処理では層間縮合よりも先に有機分子が脱離し、多孔体を得るには至らなかったと考えられる。これは、有機分子と層間表面の相互作用が弱いためと考え、より有機分子と相互作用が強くなるように、テトラクロロシラン (SiCl<sub>4</sub>) でシリル化反応を行い加水分解し、層間表面により多くのSi-OH基の存在させたプロトン型層状ケイ酸塩同様の物質を獲得した。このシリル化・加水分解生成物の層間環境を制御することによって多孔体が得られると考えた (図7)。

RUB-51をSiCl<sub>4</sub>でシリル化反応し、水とDMSOの混合溶媒により加水分解した物質 (Tetra-RUB-51) は、シリル化率は8割ほどであるものの、ジクロロジメチルシランやトリクロロメチルシラン同様にdipodalな状態でシリル基が修飾され、Si-Cl基がSi-OH基へと転換していることが分かった。加水分解と同時にSi-OH基とDMSOの相互作用によりDMSOが層間に残存した。その後、熱処理することでジメチルスルホキシドを脱離し層間縮合した。熱処理生成物では、<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルから層表面に存在したSi-OH基が縮合したことを示すシグナルが得られた。また、XRDパターンでは、シリル化されたRUB-51の積層がa軸方向に単位格子の半分だけスライドしたXRDのシミュレーションパターンとおおよそ一致し、電子線回折からもそれに対応する空間群を示した。したがって、熱処理生成物は、RUB-51の積層がa軸方向に単位格子の半分だけスライドした構造を有していると考えられる

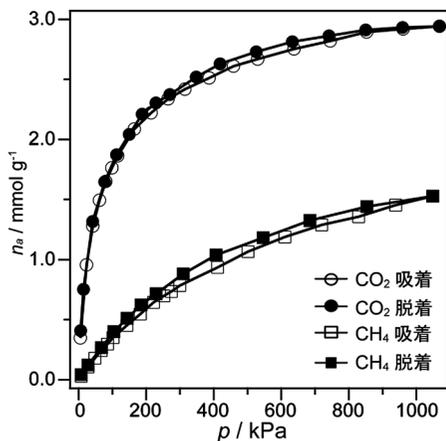


図8 Heated-Tetra-RUB-51のCO<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>吸着等温線

(Heated-Tetra-RUB-51)。

Tetra-RUB-51のTG-MS測定より、層間に存在したDMSOの一部が層間縮合時にも残存しており、層間に残存したDMSOが積層を制御していることが示唆されている。また、Heated-Tetra-RUB-51のCO<sub>2</sub>吸着測定より、ウルトラマイクロ孔が存在することが分かった。出発物質であるRUB-51では吸着がほとんど見られないことから、シリル化反応・加水分解・熱処理を経て、多孔体化したと言える。さらに、Heated-Tetra-RUB-51のCO<sub>2</sub>吸着とCH<sub>4</sub>吸着をそれぞれ行くと、CO<sub>2</sub>の方が多く吸着し(図8)、分離媒体として利用できる可能性が示唆された。

Dipodalな反応を用いた本手法は2つのSi種で層間を架橋するため、IEZ物質に比して層間拡大の程度をより大きく設計可能である。この本手法においてIEZ物質のように、1つのSi種が層間を直接架橋してしまわない理由は、RUB-51層間にベンジルトリメチルアンモニウムという大きな規定剤が存在するためである。以前報告した内容だが、層状オクトシリケートの場合にも、シリル化反応前にあらかじめ層間のNaイオンをアルキルトリメチルアンモニウムでイオン交換し層間を拡大しているため、1つのSi種で架橋されることはなかった。加えて、架橋せずにシリル化反応が行われる場合、1点でのみ修飾されるとシリル基に自由度が与えられ、シリル化反応後の層間縮合に対して不利に働くと予想されるが、dipodalな反応により自由度を抑え固定化されたシリル基にも周期性が付与されたと理解できる。一方、IEZ物質へ転換されている層状ケイ酸塩

は、比較的層間隔が狭いものに限られており、この層間隔の狭さが1ステップの層間架橋を可能にしていると予想される。層間を1つのSi種で架橋するため、2点でシリル基が固定化され、シリル基の自由度は抑えられ結晶性が付与できる。この際に使用されるケイ酸塩は層表面のSi-O<sup>-</sup>/Si-OH基が比較的1つずつ孤立して存在する。もし、イオン交換を用いて層間を拡大した状態でシリル化できれば、架橋せずにそれぞれの層にシリル基が固定化でき、その後の層間縮合でより大きな細孔を形成できると考えられる。しかし、層間縮合前のシリル基は1点でのみ固定化され自由度が高いため、シリル基への結晶性の付与およびその後の層間縮合によって高い結晶性を有する多孔体を創出することは難しいと考えられる。本稿で示してきたような層間修飾法の選択により、積層を適切に制御できれば、このような自由度の高いシリル基が固定化された層の層間縮合によって新規多孔体を得ることができるとも考えられる。

## 6. 終わりに

インターカレーション反応に基づいた層間修飾が層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライトあるいはゼオライト類似体の合成に対して重要な役割を担う研究の一例を示した。また、層間縮合前の層間修飾方法の違いにより得られる層間縮合体の結晶性や安定性が異なることが示された。筆者らは、このような層間修飾が未だにトポクティブに層間縮合できていない層状ケイ酸塩から新たなゼオライトを合成する手段となることを期待している。古くより鉱物として知られている魚眼石やTsapatsisらにより報告されたAMH-3<sup>33)</sup>、山本らにより報告されているAESシリーズ<sup>34)</sup>も、新規ゼオライトの層状前駆体としての利用が期待されている。しかし、これらの層状ケイ酸塩は層間金属イオンを層構造のダメージなく除去することが難しく、ゼオライト化には至っていない。工夫したイオン交換によって層間イオンを除去することができれば、本稿で示したインターカレーション反応に基づく積層制御がゼオライト化の手段となるだろう。また、層状ケイ酸塩を用いた多孔体合成は、層間縮合およびシリル化反応を経たゼオライト化にとどまらず、有機基で架橋された有機無機ハイブリッド多孔体の合成への展開も報告されている<sup>35)</sup>。これらの研究は、層間縮合による多

孔体化とともに、構造と細孔表面の特性を同時に制御できる可能性を示している。今後も水熱合成では得ることができない構造体がいくつも合成されると期待でき、より発展しうる分野と考えている。

## 謝 辞

本稿で扱った研究成果の共同研究者・研究協力者の皆様に感謝します。本研究は、文部科学省委託業務元素戦略プロジェクトの補助を受けて行われた。筆者の一人 (Y. A.) は、独立行政法人日本学術振興会科研費特別研究員 (DC2) の援助を頂いた。ここに深謝する。

## 参考文献

- 1) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 2) J. X. Jiang, J. H. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3120 (2010).
- 3) C. S. Blackwell, R. W. Broach, M. G. Gatter, J. S. Holmgren, D. Y. Jan, G. J. Lewis, B. J. Mezza, T. M. Mezza, M. A. Miller, J. G. Moscoso, R. L. Patton, L. M. Rohde, M. W. Schoonover, W. Sinkler, B. A. Wilson, S. T. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1737 (2003).
- 4) E. R. Parnham, R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1005 (2007).
- 5) N. Takahashi, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011).
- 6) a) S. Vortmann, J. Rius, B. Marler, H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **11**, 125 (1999); b) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, J. Čejka, *Chem. Rev.*, **114**, 4807. (2014); c) U. Diaz, A. Corma, *Dalton Trans.*, **43**, 10292 (2014).
- 7) a) Y. Ide, S. Iwasaki, M. Ogawa, *Langmuir*, **27**, 2522 (2011); b) Y. Ide, M. Torii, N. Tsumoji, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Commun.*, **48**, 7073 (2012).
- 8) N. Takahashi, H. Hata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **22**, 3340 (2010).
- 9) a) Y. Ide, N. Kagawa, M. Itakura, I. Imae, M. Sadakane, T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2186 (2012); b) N. Tsumoji, Y. Ide, Y. Yagenji, M. Sadakane, T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4616 (2014).
- 10) B. Marler, H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **24**, 405 (2012).
- 11) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 12) L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. L. Guth, B. Marler, *Microporous Mater.*, **6**, 259 (1996).
- 13) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
- 14) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, M. Brunelli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4933 (2004).
- 15) B. Marler, N. Stroter, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, **83**, 201 (2005).
- 16) Y. X. Wang, H. Gies, B. Marler, U. Muller, *Chem. Mater.*, **17**, 43 (2005).
- 17) B. Marler, M. A. Cambor, H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, **90**, 87 (2006).
- 18) T. Moteki, W. Chaikittisilp, A. Shimojima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15780 (2008).
- 19) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukal, O. Shvets, J. Čejka, *Nat. Chem.*, **5**, 628 (2013).
- 20) A. Rojas, M. A. Cambor, *Chem. Mater.*, **26**, 1161 (2014).
- 21) a) Y. Oumi, T. Takeoka, T. Ikeda, T. Yokoyama, T. Sano, *New J. Chem.*, **31**, 593 (2007); b) T. Ikeda, Y. Oumi, T. Takeoka, T. Yokoyama, T. Sano, T. Hanaoka, *Microporous Mesoporous Mater.*, **110**, 488 (2008); c) Y. Oumi, K. Takagi, T. Ikeda, H. Sasaki, T. Yokoyama, T. Sano, *J. Porous Mater.*, **16**, 641 (2009); d) T. Moteki, W. Chaikittisilp, Y. Sakamoto, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **23**, 3564 (2011).
- 22) G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss, *Am. Mineral.*, **60**, 650 (1975).
- 23) Y. Asakura, R. Takayama, T. Shibue, K. Kuroda, *Chem.-Eur. J.*, **20**, 1893 (2014).
- 24) Y. Asakura, S. Osada, N. Hosaka, T. Terasawa, K. Kuroda, *Dalton Trans.*, **43**, 10392 (2014).
- 25) Y. Asakura, Y. Sakamoto, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **26**, 3796 (2014).
- 26) a) W. J. Roth, D. L. Dorset, *Struct. Chem.*, **21**, 385 (2010); b) Z. C. Zhao, W. P. Zhang, P. J. Ren, X. W. Han, U. Muller, B. Yilmaz, M. Feyen, H. Gies, F. S. Xiao, D. De Vos, T. Tatsumi, X. H. Bao, *Chem. Mater.*, **25**, 840 (2013).
- 27) a) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 5188 (2007); b) P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008); c) S. Inagaki, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 2583 (2009); d) J. F. Ruan, P. Wu, B. Slater, Z. L. Zhao, L. L. Wu, O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **21**, 2904 (2009); e) H. Gies, U. Muller, B. Yilmaz, T. Tatsumi, B. Xie, F. S. Xiao, X. H. Bao, W. P. Zhang, D. De Vos, *Chem. Mater.*, **23**, 2545 (2011); f) S. Inagaki, H. Imai, S. Tsujiuchi, H. Yakushiji, T. Yokoi, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **142**, 354 (2011); g) B. Tijsebaert, M. Henry, H. Gies, F.-S. Xiao, W. Zhang, X. Bao, H. Imai, T. Tatsumi, U. Müller, B. Yilmaz, P. Jacobs, D. D. Vos, *J. Catal.*, **282**, 47 (2011); h) F.-S. Xiao, B. Xie, H. Zhang, L. Wang, X. Meng, W. Zhang, X. Bao, B. Yilmaz, U. Müller, H. Gies, H. Imai, T. Tatsumi, D. De Vos, *ChemCatChem*, **3**, 1442 (2011); i) H. Gies, U. Muller, B. Yilmaz, M. Feyen, T. Tatsumi, H. Imai, H. Y. Zhang, B. Xie, F. S. Xiao, X. H. Bao, W. P. Zhang, T. De Baerdemaeker, D. De Vos, *Chem. Mater.*, **24**, 1536 (2012); j) B. Yilmaz, U. Muller, M. Feyen, H. Zhang, F.-S. Xiao, T. De Baerdemaeker, B. Tijsebaert, P. Jacobs, D. De Vos, W. Zhang, X. Bao, H. Imai, T. Tatsumi, H. Gies, *Chem. Commun.*, **48**, 11549 (2012); k) J. G. Jiang, L. L. Jia, B. T. Yang, H. Xu, P. Wu, *Chem. Mater.*, **25**, 4710 (2013); l) H. Xu, B. Yang, J.-g. Jiang, L. Jia, M. He, P. Wu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **169**, 88 (2013).

- 28) D. Mochizuki, A. Shimojima, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12082 (2002).
- 29) D. Mochizuki, A. Shimojima, T. Imagawa, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183 (2005).
- 30) 望月 大, 木村辰雄, 黒田一幸, ゼオライト, **24**, 110 (2007).
- 31) D. Mochizuki, K. Kuroda, *New J. Chem.*, **30**, 277 (2006).
- 32) Y. Asakura, Y. Matsuo, N. Takahashi, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 968 (2011).
- 33) H. K. Jeong, S. Nair, T. Vogt, L. C. Dickinson, M. Tsapatsis, *Nat. Mater.*, **2**, 53 (2003).
- 34) 山本勝俊, 池田卓史, ゼオライト, **30**, 14 (2013).
- 35) a) R. Ishii, Y. Shinohara, *J. Mater. Chem.*, **15**, 551 (2005);  
b) D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **18**, 5223 (2006); c) A. Corma, U. Díaz, T. García, G. Sastre, A. Velty, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15011 (2010).

---

## Interlayer modification of layered silicates toward creation of micropores by the interlayer condensation

Yusuke Asakura\* and Kazuyuki Kuroda\*,\*\*

\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Waseda University

\*\*Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University

Utilization of layered silicates as a building block has expanded synthetic chemistry of microporous materials, because obtained zeolites and zeolite-related materials have unique compositions, structures, or morphologies. This review focuses on recent developments of topotactic conversion of layered silicates by using non-covalent interlayer modifications. Multistep interlayer modification and the use of amide molecules as an agent for the controlled stacking sequence are useful for successful topotactic conversion. In addition, the separation of two stages of interlayer condensation under refluxing and elimination of the interlayer organic compounds provides a zeolite with much fewer uncondensed points than that reported previously. Silylation of layered silicate and the subsequent topotactic conversion lead to the formation of new crystalline microporous materials.

Key words: Layered silicates, Interlayer condensation, microporous materials, topotactic conversion

Copyright © 2014 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.