

## 《 解 説 》

## チャバサイト型骨格構造を持つ Al-P-O 系物質の 合成と結晶構造

高島淳矢\*, 杉山和正\*, 田賀井篤平\*\*

\* 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, \*\* 東京大学総合研究博物館

本研究グループは、ゼオライトの機能制御を最終目標に、ゼオライト細孔と内包有機分子の相互作用を原子レベルで解明する研究プロジェクトを推進中している。本稿では、天然 chabazite と類似の細孔構造を示しかつ細孔構造の化学的修飾が比較的容易で多様な有機分子を内包できる  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  (CHA) シリーズに関する最近の合成実験および構造解析結果に関して概説した。複数の有機アミンを用いた系統的な合成によって、F を含まぬ  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  および対称心を持たない  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  などが合成可能であることを実証した。

### 1. はじめに

ゼオライト細孔に保持される陽イオンおよび水分子は、ホストの結晶構造を破壊することなく交換可能である。このようなゼオライト細孔の特性に起因する、触媒、吸着およびイオン交換などの機能を材料素材として応用するための基礎研究が盛んに実施されている。しかし、細孔内の活性位置および各種分子への適応性など原子レベルの構造情報に基づいた物理化学的議論が不十分な現状にあり、目的とする材料特性の制御には困難が多い。

本研究グループは、ゼオライトの物理化学的特性を担う細孔構造の形状制御を最終目標に、ゼオライト細孔と内包有機分子の相互作用を原子レベルで解明する研究プロジェクトを推進している。研究対象となるゼオライトは数多くあるが、特に最近、天然ゼオライトの細孔構造を倣った Al-P-O 系ゼオライトに着目している。本稿では、天然 chabazite と類似の細孔構造を示しかつ化学的修飾が比較的容易で多様な有機分子を内包できる  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  (CHA) に関する最新の構造的知見を概説する。

### 2. chabazite と $\text{AlPO}_4\text{-34}$

chabazite は、堆積岩や火成岩の中に広く生成するテクト珪酸塩ゼオライト鉱物である。白色や淡褐色の菱面体形を示す沸石なので和名では菱沸石と呼ばれている。一般に、chabazite の化学組成は、 $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$  と記載されるが、その幅広い産状に対応し  $\text{SiO}_2$  成分の変化幅は天然沸石中で最大である。chabazite の結晶構造は、化学組成の多様性ゆえ半世紀以上にわたって興味の対象となっている<sup>1-8)</sup>。基本的な骨格構造に関しては 1958 年の Dent および Smith<sup>1)</sup> によって結論が得られたが、その後の詳細な解析によって Al-Si-O 骨格構造の  $\text{AlO}_4$  や  $\text{SiO}_4$  四面体および細孔内の水や陽イオンの分布は化学組成によって多様な変化を示すことが判明している。また初期の解析では、骨格構造中に  $\text{AlO}_4$  および  $\text{SiO}_4$  四面体の秩序配列がない空間群  $R\bar{3}m$  の構造モデルが汎用されていたが、最近では  $\text{AlO}_4$  および  $\text{SiO}_4$  四面体が秩序配列し、調和的に細孔の陽イオンも秩序配列する空間群  $P\bar{1}$  の構造モデルが採用されている<sup>4,7,8)</sup>。

1984 年 Wilson らにより、有機アミンを用いた水熱合成による Al-P-O 系物質の合成法が確立されて以降<sup>9)</sup>、多種多様なリン酸塩ゼオライト関連物質の合成が試みられている。得られた物質を  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  ( $n$  は英数字) と記号で示す慣例があり、chabazite 型骨格構造を持つ Al-P-O 系物質を  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  と呼ぶ。さ

表1 A summary of syntheses for a variety of materials with the CHA-framework.

name	temprate	solution	chemical ageants	reference
SAPO-34	TEAOH	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	Lok <i>et al.</i> (1984)
[Al <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>16</sub> ][H <sub>3</sub> O] · nH <sub>2</sub> O	MOR	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub>	Ito <i>et al.</i> (1985)
[Al <sub>6</sub> Si <sub>1.4</sub> P <sub>4.6</sub> O <sub>24</sub> ][C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>1.4</sub> · 2.5H <sub>2</sub> O	MBA	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	Pluth & Smith (1989)
SAPO-34	PIP	H <sub>2</sub> O	Al(OH) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	Dumitriu <i>et al.</i> (1997)
[Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F][C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO]	MOR	H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , HF	Harding & Kariuki (1994)
[Al <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub> F][C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH] <sub>0.15</sub> H <sub>2</sub> O	PYR	TEG	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF	Oliver <i>et al.</i> (1997)
AIPO <sub>4</sub> -34	PIP	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF	Rajic <i>et al.</i> (1997)
CoAPO-34	TEAOH	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ZnAC	Tusar <i>et al.</i> (1995)
(Co,Mn)APO-34	TEAOH	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (Co,Mn)AC	Tuel <i>et al.</i> (1996)
CoAPO-34	PIP	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoAC	Rajic <i>et al.</i> (1997)
CAP-CHA3	X1	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA4	R14	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA5	C2	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA6	R9	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA7	C3	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
CAP-CHA8	X2	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ACP-CHA6	R51	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ACP-CHA7	R61	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ACP-CHA8	C1	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ACP-CHA9	C4	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CoCO <sub>3</sub> + xH <sub>2</sub> O	Feng <i>et al.</i> (1998)
ZAP-CHA1	R13	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ZnO	Feng <i>et al.</i> (1998)
(Mn,Ni)APO-34	PIP	H <sub>2</sub> O	Al(iPro) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (Mn,Ni)AC	Rajic <i>et al.</i> (1997)
[Zn <sub>7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ][N <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> ] <sub>2</sub>	AEP	H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ZnAC	Kongshaug <i>et al.</i> (2000)

MOR: morpholine, MBA: methylbutylamine, PIP: piperidine, PYR: pyridine, TEOH: tetraethylammonium hydroxide,

X1: *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine, R14: *n*-amylamine, C2: cyclohexylamine, R9: *1,9*-diaminononane,

C3: *4*-(3-aminopropyl)morpholine, X2: 2-(aminopropyl)-*1,6*-diaminohexane, R51: 2-methyl-*1,5*-diaminopentane,

R61: *N,N'*-dimethyl-*1,6*-diaminohexane, C1: 2-(2-aminoethyl)-*1*-methyl-pyrrolidine, C4: *4*-(aminomethyl)piperidine, R13: di-*n*-butylamine,

AEP: *1*-(2-aminoethyl)piperazine, TEG: tetraethyleneglycole, Al(iPro)<sub>3</sub>: Aluminum isopropoxide, OAC: acetate hydrate

らに化学成分の変化に応じて、SiO<sub>2</sub>を含むAl-P-O系物質をSAPO-*n*と、遷移金属Meを含むAl-P-O系物質をMeAPO-*n*と呼応するが、付随する英数字と骨格構造は必ずしも対応しない。chabazite型の骨格構造を持つ物質は、当初SAPO系で合成され<sup>9-13)</sup>、その後Fを添加することにより、morpholine、piperidineおよびpyridineなどの有機アミンを内包するAIPO<sub>4</sub>-34が次々と合成された<sup>14-16)</sup>。1995年以降は、新奇な触媒作用が発現するゼオライトの開発を目指して、chabazite構造を持つMeAPOも盛んに合成されている<sup>16-21)</sup>。しかしMeAPOに関しては、単結晶構造解析はほとんど行われておらず、その構造の詳細は不明である。表1に、これまで合成されたchabazite型骨格構造を持つ物質をまとめる。

図1に、天然のchabaziteとAIPO<sub>4</sub>-34の結晶構造を示す。chabaziteの結晶構造は、(Al,Si)O<sub>4</sub>四面体

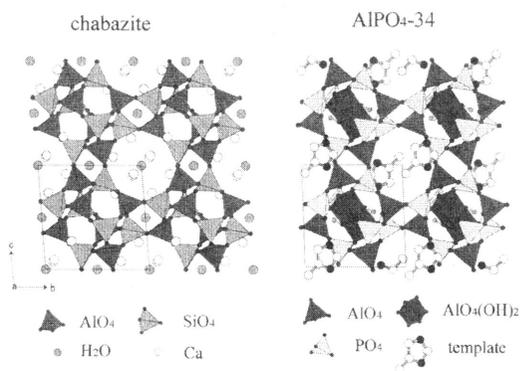


図1 chabaziteと4IM/OH型AIPO<sub>4</sub>-34の結晶構造

が、四員環、六員環および八員環と連結しながら3次元ネットワーク構造を形成している。構造を破壊することなく交換可能なCaおよびNa陽イオンまた

## Synthesis Procedure

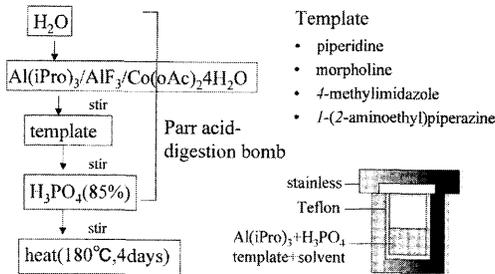


図2 水熱合成の手順

水分子は、八員環トンネル構造が3次元的に交差する大きな隙間に分布している。また、この天然 chabazite は、ゼオライト構造によく見られる D6R (Double 6-membered Ring) 構造ユニットの単独格子 (P 格子) 型連結、すなわち、同方向に配列した D6R ユニットが四員環によって結合し3次元ネットワーク構造を形成していると解釈できる。この視点で  $\text{AlO}_4$  および  $\text{PO}_4$  配位多面体が chabazite 型3次元ネットワーク構造を形成する  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  の構造を比較すると、D6R を形成する四員環の1/3に特殊な配位多面体  $\text{AlO}_4\text{F}_2$  が存在する点に構造の特異性を示すことができる。また  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  の結晶構造では、 $\text{AlO}_4$  および  $\text{PO}_4$  配位多面体が完全に秩序配置しているため、空間群は最も高い場合でも  $R\bar{3}$  となる。さらに空隙に Ca および Na のような球で近似できる陽イオンと異なる対称性が低い有機アミン分子が詰まっている構造的な特徴がより低対称の空間群を要請する。この事実は、骨格構造を化学的に修飾したり内包される有機分子を選択することによって結晶構造の対称性を変化させ、焦電性、圧電性、旋光性などの物理化学的な特性を制御できる可能性を強く示唆している。

## 3. 実験方法

Al-P-O 系ゼオライトの合成には、正リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 mass%) および反応性のよい Aluminium tri-isopropoxide ( $\text{Al}(\text{iPrO})_3$ ) を使用した。図2に示す合成手順に従い、純水に  $\text{Al}(\text{iPrO})_3$  およびアミン系有機分子を加えて攪拌し、定量の磷酸を攪拌しつつ少量ずつ加え出発ゲル状物質を調整する。この出発ゲル状物質をテフロン容器に入れ、さらにステンレス製の反応容器に封入し、反応温度  $180^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  で

表2 A summary of syntheses for a variety of  $\text{AlPO}_4\text{-34s}$ .

product	template	$\text{Al}(\text{iPrO})_3$	additive	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (85 %)	solvent
—	(PIP)2.01 g	1.0 g	—	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
PIP-F	(PIP)2.01 g	1.0 g	( $\text{AlF}_3$ )0.137 g	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
—	(PIP)2.01 g	1.0 g	(CoAC)1.22 g	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
—	(MOR)2.14 g	1.0 g	—	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
MOR-F	(MOR)2.14 g	1.0 g	( $\text{AlF}_3$ )0.137 g	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
—	(MOR)2.14 g	1.0 g	(CoAC)1.22 g	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
4IM-OH	(4IM)2.02 g	1.0 g	—	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
4IM-F	(4IM)2.02 g	1.0 g	( $\text{AlF}_3$ )0.137 g	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
—	(4IM)2.02 g	1.0 g	(CoAC)0.98 g	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
—	(AEP)1.59 g	1.0 g	—	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
AEP-F	(AEP)1.59 g	1.0 g	( $\text{AlF}_3$ )0.137 g	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml
AEP-Co	(AEP)3.17 g	1.0 g	(CoAC)1.22 g	1.36 ml	( $\text{H}_2\text{O}$ )8 ml

PIP: piperidine, MOR: morpholine, 4IM: 4-methylimidazole, CoAC:  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , AEP: 1-(2-aminoethyl)piperazine

96時間保持した。ゼオライト細孔が内包する有機分子に関しては、従来の研究を参考に、piperidine ( $\text{C}_5\text{NH}_{11}$ ; PIP), morpholine ( $\text{C}_4\text{ONH}_9$ ; MOR), 4-methylimidazole ( $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6$ ; 4IM) および 1-(2-aminoethyl)piperazine ( $\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{15}$ ; AEP) を選択した。また、今回の研究では、F原子および遷移元素Coによる  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  骨格構造の化学的修飾と含有する有機分子との関連性に特に着眼した。F成分を添加する場合は Aluminium fluoride ( $\text{AlF}_3$ ) を、Co成分を添加する場合は cobalt acetate hydrous ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) を用いた。表2に、本研究で選択した調合組成および得られた chabazite 型ゼオライトをまとめる。得られた結晶は、純水およびエタノールで繰り返し洗浄し、走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5400) による形態観察および熱分析装置による反応性の解析を行う。最後に、単結晶構造解析装置 (RAXIS-RAPID) を用いて結晶構造を決定する。

## 4. 結果

## 4.1 合成実験

図3に、表2の chabazite 骨格構造を有する結晶の SEM 写真を示す。PIP/F-, MOR/F-, 4IM/OH-, 4IM/F- および AEP/F-  $\text{AlPO}_4$  の結晶外形は3回対称軸の存在を示さず、これまでの報告と同様にすべて三斜晶系の  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  が生成したと判断できる。また、

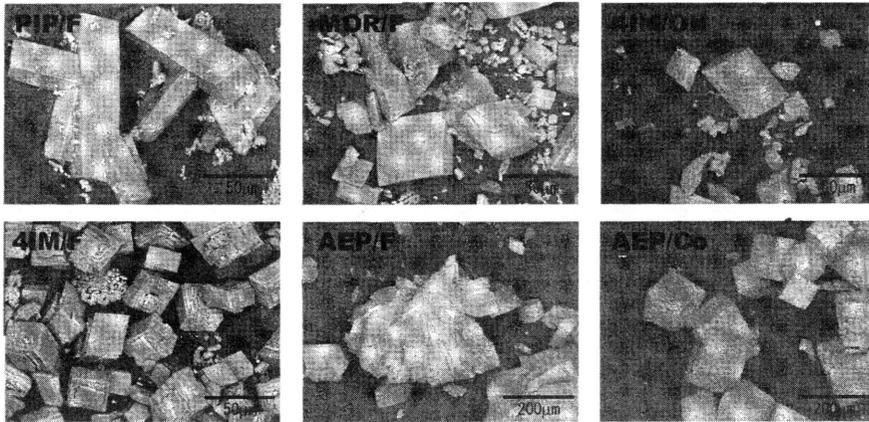


図3 MOR/F, PIP/F, 4IM/OH, 4IM/F, AEP/FおよびAEP/Co型 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ のSEM写真

表3 Structural analysis of a variety of  $\text{AlPO}_4\text{-34s}$ .

	PIP/F	MOR/F	AEP/F	4IM/OH	AEP/Co
化学組成	$[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}][\text{C}_5\text{NH}_{12}]$	$[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}][\text{C}_4\text{NOH}_{10}]$	$[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}][\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{17}]_{1/2}$ [ $\text{H}_2\text{O}$ ] $_{1/2}$	$[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{13}\text{H}][\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_7]$	$[(\text{Al}_3\text{Co})_3\text{P}_3\text{O}_{12}][\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{17}]_x$ [ $\text{H}_3\text{O}$ or $\text{NH}_4$ ] $_y$
格子定数	$a = 9.228(1)\text{Å}$ $b = 9.186(1)\text{Å}$ $c = 9.402(1)\text{Å}$ $\alpha = 93.17(1)^\circ$ $\beta = 100.65(1)^\circ$ $\gamma = 87.43(1)^\circ$	$a = 9.144(1)\text{Å}$ $b = 9.164(1)\text{Å}$ $c = 9.326(1)\text{Å}$ $\alpha = 93.63(1)^\circ$ $\beta = 102.47(1)^\circ$ $\gamma = 88.37(1)^\circ$	$a = 9.151(1)\text{Å}$ $b = 9.226(1)\text{Å}$ $c = 9.227(1)\text{Å}$ $\alpha = 93.89(1)^\circ$ $\beta = 101.91(1)^\circ$ $\gamma = 89.24(1)^\circ$	$a = 9.248(1)\text{Å}$ $b = 9.077(1)\text{Å}$ $c = 9.413(1)\text{Å}$ $\alpha = 92.51(1)^\circ$ $\beta = 102.91(1)^\circ$ $\gamma = 88.89(1)^\circ$	$a = 9.471(1)\text{Å}$ $\alpha = 94.26(1)^\circ$
空間群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P1$	$P\bar{1}$	$R\bar{3}$
R因子	0.0801	0.0649	0.0637	0.0474	0.0875
wR2因子	0.1671	0.1427	0.1756	0.1231	0.2490

AEP/Co- $\text{AlPO}_4$ に関しては、菱面体の外形を示し遷移元素を含まぬ物質との相違点が明瞭である。表2および図3に示される合成実験の結果のみからでは、詳細な結晶構造および内包される有機分子と細孔構造との相互作用は論ずることはできないが、主として化学組成に関する以下の三つの結論が得られた。

- ① F原子が出発ゲル状物質に含まれる場合、PIP, MOR, 4IM およびAEPと今回選択したすべての有機鋳型物質を用いた系で、 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ が生成する。
- ② 出発ゲル状物質がF原子を含まない場合、4IM有機分子を用いた系でのみ、 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ が生成する。
- ③ 2価の陽イオンとして機能するAEP有機分子を用いた系でのみ $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の骨格構造にCoを導入でき、他のPIP, MORおよび4IM有機

分子とchbazite型 $\text{CoAPO}$ との適応性は悪い。これらの結論は、単結晶構造解析の詳細に基づき構造的に議論することができる。

#### 4.2 単結晶結晶構造解析

図3のSEM写真に示されるように、本研究で得られた $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 試料の結晶サイズは極めて小さいため、良質な単結晶試料の選択および単結晶構造解析の実施には、イメージングプレートを用いた写真法(Rigaku RAXIS-RAPID;  $\text{MoK}\alpha$ 線)の利用が不可欠であった。測定した積分強度に基づき、骨格構造および内包有機分子の分布を最小自乗法および差Fourier法を駆使して決定した。表3に、PIP/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ , MOR/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ , AEP/F- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ および4IM/OH- $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の構造解析結果の概要を示す。以下、それぞれの結晶構造について解説する。



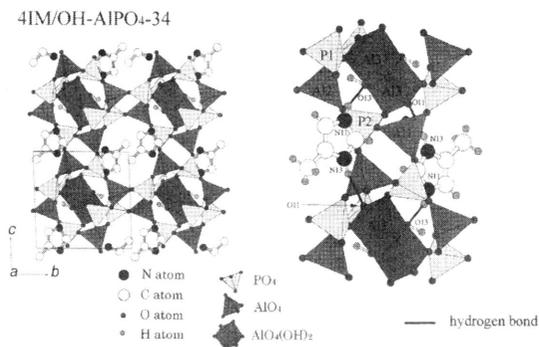


図6 4IM/OH型AIPO<sub>4</sub>-34の結晶構造

細孔には配位多面体  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  のOH 部位と水素結合している陽イオン化した4IMが分布する。前述のF型と異なり、細孔にHが飛び出すOH基は、細孔構造に幾何学的な制限を与える。このような細孔サイズの変化が、占有可能な有機分子の大きさおよび形状に強い制限を与え、結果として4IMの場合のみに特殊なOH型  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  の構造が実現できたと考えられる。また、有機分子4IMを構成するCおよびN原子の温度因子は、F型  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  のそれに比べて一桁小さく、本骨格構造と有機分子4IMの強靱な相互作用を示唆している。なお、4IM/OH- $\text{AlPO}_4\text{-34}$  結晶にF原子がふくまれないことは、走査電子顕微鏡 (JEOL JSM-5400) による定性分析でも確認している。

#### 4.2.3 Coを含むAIPO4-34

新奇な触媒作用が発現するAl-P-O系ゼオライトの開発を目指して、主として  $\text{AlO}_4$  および  $\text{PO}_4$  四面体の連結によって構成される骨格構造にCoおよびZnなどの遷移金属元素を導入する試みが盛んに行われている<sup>16-21)</sup>。特にCoAPOは、合成時  $\text{Co}^{2+}$  として導入した遷移金属イオンを  $\text{Co}^{3+}$  に酸化させることによって、骨格構造を壊すことなく細孔内の有機分子を取り除くことができる興味深い化合物である。単結晶構造解析の結果、骨格構造の  $\text{AlO}_4$  四面体の50%が  $\text{CoO}_4$  四面体に置換され、骨格構造の化学組成は  $[\text{Al}_3\text{Co}_3\text{P}_6\text{O}_{24}]^{3-}$  と変化することが判明した。図7に示すように結晶構造には  $\text{AlO}_4\text{F}_4$  配位多面体は存在せず、 $(\text{Al},\text{Co})\text{O}_4$  四面体と  $\text{PO}_4$  四面体のみで天然のチャバサイトと同じ骨格構造を形成している。細孔に位置するAEP分子は、3回回転軸や点対称などの対称要素は持たないため、秩序配列すれば空間

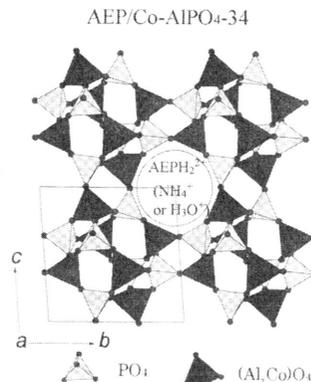


図7 AEP/Co型AIPO<sub>4</sub>-34の結晶構造

群は  $P\bar{1}$  となり、統計的に配列すればその自由度に従って空間群は  $P\bar{1}$ ,  $R\bar{3}$  や  $R\bar{3}$  となることが予想される。しかし、今回の解析からは結晶構造の対称性に関して空間群  $R\bar{3}$  からの積極的な逸脱が観察されず、結果として、骨格構造の負電荷をバランスする陽イオン化したAEPおよび  $\text{H}_3\text{O}^+$  などが細孔に統計的に分布していると推論できるのみで、有機分子と骨格構造の相互作用点を決定することができなかった。chabazite型  $[\text{Al}_3\text{Co}_3\text{P}_6\text{O}_{24}]^{3-}$  の細孔スペースが、2価の陽イオンとして機能できるAEPと  $\text{H}_3\text{O}^+$  などの組み合わせ以外の、MOR, PIP, 4IM有機分子では埋め合わせることができないという事実は、主としてCoの導入によってchabazite細孔が通常の  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  より小さくなったことやMORなどの有機分子が通常ペアで機能することと関連しているとも考えることができるが、詳細は今後の課題である。

#### 5. おわりに

今回の合成実験および単結晶構造解析によって、F型  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  およびOH型  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  細孔と含有する有機分子の相互作用は、それぞれFおよびOH部位にあることが判明した。さらに、OH型  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  の細孔は、主としてOH基の異方的な形状のため内包できる有機分子に強い空間的な制約を与えることも明らかとなり、各種  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  の構造的特徴を有機分子との相互作用の観点から整理することができた。一方、Coを導入した  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  に関しては、依然として骨格構造と有機分子の相互作用は不明瞭であり、今後とも骨格構造の化学組成、有機分子サイズおよび対称性をキーポイントに系統的な合成実験

が不可欠である。通常の陽イオンとは異なる有機分子の利用は、ゼオライト細孔構造の評価にこれまでになかった大きなものさしの利用を可能とし、新しい視点でゼオライト細孔内の特性が解析できる。また、細孔内有機分子の配列対称性を制御することによって、物理化学的特性を新たに発現させることができることも確実である。本研究グループは、このような研究を合成ゼオライトのみならず天然ゼオライトに展開することによって、ゼオライト材料素材の特性制御をオーダーメイドで実現する今後の発展が期待できると考えている。本稿が、天然ゼオライトや合成ゼオライトの結晶構造およびそれらの合成に関する分野に関心を持っておられる方々に少しでもお役に立てば幸いである。

## 文 献

- 1) L. S. Dent and J. V. Smith, *Nature.*, **181**, 1794 (1958).
- 2) J. V. Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 835 (1962).
- 3) J. V. Smith, F. Rinaldi, and L. D. Glasser, *Acta Cryst.*, **16**, 45 (1963).
- 4) J. V. Smith, C. R. Knowlers, and F. Rinaldi, *Acta Cryst.*, **17**, 374 (1964).
- 5) M. Calligaris, G. Nardin, and L. Randaccio, *Acta Cryst.*, **B38**, 602 (1982).
- 6) A. Alberti, E. Galli, G. Vezzalini, E. Passaglia, and P. F. Zanazzi, *Zeolite*, **2**, 303 (1982).
- 7) F. Mazzi and E. Galli, *N. Jb. Miner. Mh.*, 461 (1983).
- 8) E. Tillmanns, R. X. Fischer, and W. H. Baur, *N. Jb. Miner. Mh.*, 547 (1984).
- 9) S. T. Wilson, B. M. Lok, S. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
- 10) B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984).
- 11) M. Ito, Y. Shimoyama, Y. Saito, Y. Tsuruta, and M. Otake, *Acta Cryst.*, **C41**, 1698 (1985).
- 12) J. J. Pluth and J. V. Smith, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6516 (1989).
- 13) E. Dumitriu, A. Azzouz, V. Hulea, D. Lutic, and H. Kessler, *Microporous Materials*, **10**, 1 (1997).
- 14) M. M. Harding and B. M. Kariuki, *Acta Cryst.*, **C50**, 852 (1994).
- 15) S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **7**(5), 807 (1997).
- 16) N. Rajic, R. Gabrovsek, A. Ristic, and V. Kaucic, *Thermochimica Acta.*, **306**, 31 (1997).
- 17) N. N. Tusar, V. Kaucic, S. Geremia, and G. Vlaic, *Zeolites*, **15**, 708 (1995).
- 18) A. Tuel, I. Arcon, N. N. Tusar, A. Meden, and V. Kaucic, *Microporous Materials*, **7**, 271 (1996).
- 19) N. Rajic, A. Ristic, A. Tuel, and V. Kaucic, *Zeolites*, **18**, 115 (1997).
- 20) P. Feng, X. Bu, T. E. Gier, and G. D. Stucky, *Microporous and Mesoporous Materials*, **33**, 221 (1998).
- 21) K. O. Kongshaug, H. Fjellvag, and K. P. Lillerud, *Microporous and Mesoporous Materials*, **39**, 341 (2000).

---

## Synthesis and Structural Analysis of the Al-P-O Materials with the Chabazite Type Framework

Junya Takashima\*, Kazumasa Sugiyama\*, and Tokuhei Tagai\*\*

\*Dept. of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

\*\*Tokyo University Digital Museum

The interaction between the alumino-phosphate framework of  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  and the occluded organic molecule has been discussed through the structural analysis of a variety of  $\text{AlPO}_4\text{-34s}$ . The F-typed  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  is favored when the organic molecule of piperidine, morpholine, 4-methylimidazole or 1-(2-aminoethyl)piperazine is used as a templating agent. However, the novel OH-type  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  is produced only when 4-methylimidazole is employed. The space group symmetry of the obtained  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  is enhanced by the point symmetry of the organic molecule located in the zeolitic cavity.

Keywords: crystal,  $\text{AlPO}_4\text{-34}$ , chabazite, zeolite