

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007-2008

課題番号：19550190

研究課題名（和文）オルガノシリル骨格置換アルミノホスフェートの合成

研究課題名（英文）Preparation of organosilyl-substituted aluminophosphates

研究代表者

前田 和之（MAEDA KAZUYUKI）

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・准教授

研究者番号：60343159

研究成果の概要：

オルガノシリル基を骨格置換したアルミノホスフェート（ALPO）モレキュラーシーブの合成を目指し、種々の ALPO 系及びオルガノトリアルコキシシラン添加について検討した。AFI 及び AEL 系においては、オルガノシリル基を含有する生成物が得られ、細孔の閉塞に伴い吸着容量の減少が見られたのに対し、小細孔の CHA 系では ALPO 構造が得られなかった。さらに、オルガノシリル基の導入機構について考察を行った。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノ材料、多孔性材料、無機有機ハイブリッド材料、アルミノホスフェート

1. 研究開始当初の背景

固体触媒、分離・吸着剤等として重要な構造規則性ナノ多孔性材料の分野における新たな方向性として、無機有機ハイブリッド化の方法論が盛んに検討されている。構造規則性酸化物多孔体を基にして有機基を細孔表面や骨格内に導入することにより、従来にない新たな細孔構造、表面物性、吸着・触媒特性などを創製することができると期待される。特にシリカ系など酸化物系材料では、2~50 nm の細孔径を有するメソ多孔体において、酸化物単独では見られない特異な吸着特性、イオ

ン捕捉能、触媒活性等、新しい機能発現が数多く報告されている。しかしながら、2 nm 以下の細孔を有する結晶性マイクロポラス物質においては、有機基を導入した上で分子吸着可能なサイズの細孔を残すことは容易ではなく、無機有機ハイブリッド多孔性材料への試みは多くなかった。

本研究代表者らは、既存のゼオライト類とは異なる新規フレームワーク構築という観点から主に金属オルガノホスホネートに着目し、特にゼオライト類似の規則性フレームワーク構造を有するマイクロポラスアル

ミノメチルホスホネートを 1994 年に報告した。この後国外でもオルガノホスホネートを基礎とする類似のオープンフレームワーク材料の合成に関する研究報告が続いた。しかしながら、オルガノホスホネート系では安定な多孔性構造の報告例が少なく、材料系としての多様な展開に限界がある。一方、既存のゼオライト合成方法を基にして、オルガノシリル基を介して骨格に有機部位を結合する試みも検討され、Davis らは BEA 型ゼオライトの骨格中に直接フェネチルシリル基を導入したが (K. Tsuji et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 29, 1999, 339.)、テンプレートを容易に抽出除去できる BEA 系以外への応用は困難と考えられる。また、辰巳らによって既存ゼオライト骨格中に有機基を導入するアプローチが試みられ、一連の無機有機ハイブリッドゼオライト (Zeolite with Organic group as Lattice, ZOL) が得られたが、強塩基性の反応条件、及び焼成操作による有機アミンテンプレートの除去が必要であるため、オルガノシリル基の C-Si 結合が切断されてしまうという問題があった (K. Yamamoto et al., *Science* 300, 2003, 470.)。したがって無機骨格への有機基の導入に関して、無機骨格構造、導入有機基の性質に応じた多様なアプローチが求められる。

2. 研究の目的

無機有機ハイブリッドマイクロ細孔の精密設計による吸着・分離特性、触媒活性等の制御に関する新展開が期待されており、多様な無機有機ハイブリッドナノポーラス材料系の開拓が求められている。アルミノホスフェート (ALPO) モレキュラーシーブはアルミノシリケートであるゼオライトと並んで代表的な構造規則性マイクロポーラス材料であり、多種多様な骨格構造、細孔径の物質が知られている。一般にゼオライトに比べ大細孔径の物質が容易に合成でき、ケイ素をはじめとする種々のヘテロ元素を骨格に組み込むことにより固体酸性や触媒活性等を発現させることが可能である。また、シリケート系のゼオライトが一般的に強塩基性条件下で得られるのに対し、ALPO 系では弱酸性～弱塩基性の溶液から結晶化し、より温和な条件での合成が可能である。したがって本研究代表者らは、ALPO の合成条件を基にオルガノシリルトリアルコキシシランを原料ゲル中に添加して水熱合成を行うことにより、アルミノホスフェートモレキュラーシーブの骨格を保持し、オルガノシリル基を含有するモレキュラーシーブが得られることを報告した (K. Maeda et al., *Chem. Comm.*, 2007, 283.)。オルガノシリル基の導入により骨格構造を本質的に変化させることなく、細孔表面の物性を制御させることが可能になると期待さ

れる。本研究では、より詳細な合成条件の検討を通して、有機基の導入メカニズムについて知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) オルガノシリル骨格置換アルミノホスフェートの合成条件検討とキャラクタリゼーション

オルガノシリル基による ALPO 骨格置換が可能であるか検討するために、骨格置換可能なアルミノホスフェートの種類について検討するとともに、オルガノシリルトリアルコキシシランおよびその導入量を変化させて詳細な合成検討を行った。具体的には、代表的な ALPO モレキュラーシーブである $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (AFI 相)、 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (AEL 相) について、既報による合成条件を基にして、 $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{EtSi}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、及び $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ (以下それぞれ MTES、ETES、BTESM、BTES、及び PTES) をアルミノホスフェート原料ゲルに添加し水熱合成法を行った。Si で骨格置換した AFI 及び AEL 相では、P サイトが Si に置換される SM Ia 機構のほか、Al サイトと隣接する P サイトがペアで Si に置換されアイランド上のシリカドメインを形成する SM II 機構が知られている。一方、小細孔シリコアルミノホスフェートとして得られる SAPO-34 (CHA 相) では AFI や AEL 相とは異なり、SM Ia 機構が支配的である。そこで、シリカ源の代わりに MTES 及び PTES を用いてオルガノシリル基導入の検討を行った。得られた生成物について、オルガノシリル基の導入状態について詳細な知見を得ることを目的として元素分析、MAS-NMR、窒素吸着などを用いたキャラクタリゼーションを行った。

(2) アルミノホスフェート骨格へのオルガノホスホネート基導入

オルガノシリルトリアルコキシシランを原料に用いた場合、もし ALPO 相が生成しオルガノシリル基が生成物中に含まれていたとしても、オルガノシリル基を含むアモルファス成分が混入している可能性もあり、骨格中に置換されているかどうかの判断は容易ではない。そこで、アモルファス固体が析出しない $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 、及び $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H}_2$ (以下それぞれ MPA、MBP、及び BPBP) を用いて AFI 相及び CHA 相の合成を行い、オルガノホスホネート基が導入されるか検討を行った。

4. 研究成果

(1) オルガノシリル骨格置換アルミノホスフェートの合成条件検討とキャラクタリゼーション

AFI 及び AEL については水を溶媒として数

種のオルガノシランを含む原料ゲルから合成することができたが、添加量が増加するにつれオルガノシランに由来するとみられるアモルファス粒子凝集体が副生した。特に、PTES を原料に含む場合には明白なアモルファス粒子凝集体を分離することができた。この生成物は MAS-NMR や CHN 元素分析よりアルミニウムやリンをほとんど含まず $\text{PhSiO}_{1.5}$ の組成を与え、PTES がフェニルシリル基を維持したまま縮重合した非多孔性オルガノシリカであることがわかった。骨格へのオルガノシリル基導入のためには、溶媒にエチレングリコール/水混合溶媒を用いることにより、明らかなアモルファス粒子の生成を抑制させることができ、少なくとも添加量が少ない場合 ($\text{PTES}/\text{AlO}_{1.5} < 0.6$) には SEM ではアモルファス粒子凝集体が観察されなくなった。

図1にオルガノシリル基導入AFIの窒素吸着等温線を示す。BTESMやBTESE等の架橋型オルガノシランの導入では、無置換の $\text{AlPO}_4\text{-5}$ と比べ吸着量の低下は顕著ではなかったが、MTESやETES等の末端型オルガノシランでは導入量の増加に伴い吸着量が顕著に減少し細孔の閉塞が示された。この吸着容量減少の挙動は、アモルファスオルガノシリカ粒子の混入や単なる細孔内へのオルガノシラン誘導体の吸着によるものではなく、骨格内に直接導入されていることを支持する。一方で、大量の架橋型オルガノシランやPTESを添加して得られたALPOでは、明らかにアモルファス粒子を含む試料でも $\text{AlPO}_4\text{-5}$ に近い吸着容量を示した。これはオルガノシリル基がALPO外表面やアモルファス粒子として導入されており、細孔の閉塞がないためであると考えられる。最近、Zhouらは1,4-ビストリエトキシシリルベンゼンを含む原料ゲルから、ベンゼン

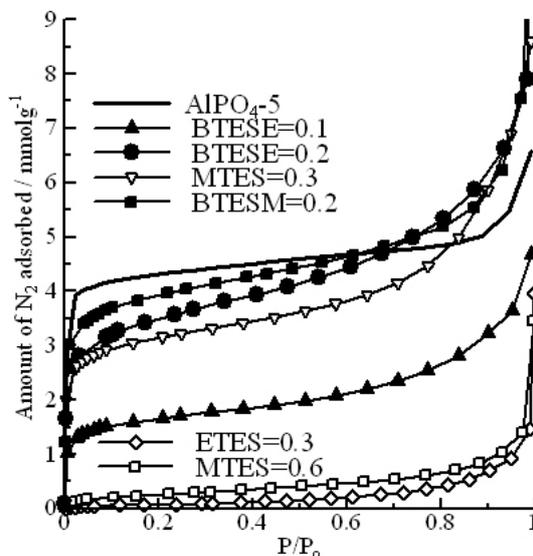


図1 種々のオルガノトリエトキシシランを添加して合成したAFIの N_2 吸着等温線

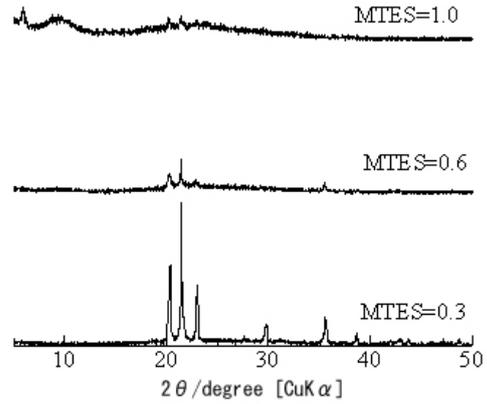


図2 SAPO-34の合成条件においてMTESを添加して得られた生成物のXRDパターン

環が骨格に結合したAFI及びAELが得られることを報告し、骨格への導入モデルを提案した(D. Zhou et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 121, 2009, 194.)。Zhouらはアモルファス粒子の副生に関しては言及していないが、骨格への結合を直接支持する明確な証拠も示していない。もし骨格置換すると仮定しても、ベンゼン環のサイズを考えると骨格の歪みが極端に大きくなることは明らかであり、芳香環の骨格置換については疑わしいと言わざるを得ない。

またSAPO-34 (CHA相)について、ケイ酸源としてMTES及びPTESを用いてオルガノシリル基導入の検討を行った。それぞれの生成物のXRDパターンを図2及び図3に示す。少量のPTESを用いた場合を除きCHA相は得られなかった。PTESはMTESに比べ塩基触媒存在下でC-Si結合が切断されやすいため、PTESから生成したケイ酸種が骨格に導入されて、

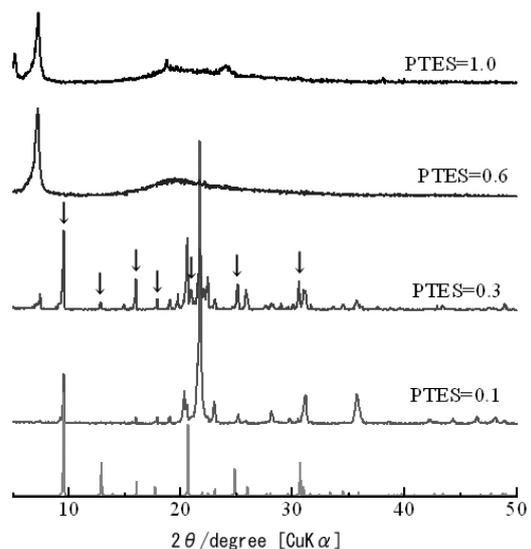


図3 SAPO-34の合成条件においてPTESを添加して得られた生成物のXRDパターン

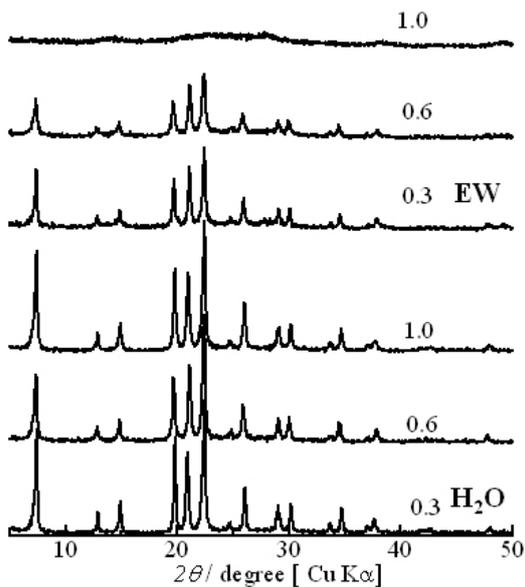


図4 AF1の合成条件においてMPAを添加して得られた生成物のXRDパターン

SAPO-34が生成したものと考えられる。また、PTES量が多い場合にはアモルファスオルガノシリカ粒子が生成し、反応初期に反応系から分離されたためSAPOの結晶化が起こらないものと考えられる。SAPO-34はSM 1a機構での骨格置換が知られており、オルガノシリル基はSM 1a機構では骨格導入されにくいことを支持する結果が得られた。

(2) アルミノホスフェート骨格へのオルガノホスホネート基導入

AF1系の合成においては、図4に示すように水系でMPAを添加して合成したところ、添加量によらずAF1相が得られた。溶媒がエチレングリコール/水(EW)の場合には結晶性が低下したものの、添加量が多くない限りはAF1相が得られた。AF1へのMPA導入により無置換 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ に比べ窒素吸着容量の低下が見られた。

ALPO-34の合成を試みたところ、シリカ源を添加しない場合にはCHA相を生成せず、ホスホン酸量を増やすと固体も生成しなくなった。シリカ源を添加した場合にはホスホン酸源によらずCHA相が生成した。元素分析やTG-DTA等によりリンやホスホン酸由来の有機部位が生成物中に取り込まれていることが確認された。ホスホン酸とAlが骨格を形成した場合には ^{31}P MAS-NMRにおいて0~15 ppm付近にピークが観測されるものと予想されたが、導入を検討したホスホン酸の種類によらず80 ppm付近にピークが観察され、骨格へのホスホン酸基導入を支持する結果は得られなかった。

SAPO-34に有機ホスホン酸を気相で導入した場合も同様の位置にピークが得られた。SAPO-34は4以下の小細孔しか持たず、オルガノホスホン酸を細孔内に吸着できないはずであり、ホスホン酸由来の化学種は外表面上の酸点近傍にカチオン種のような形で吸着していることが考えられる。

(3) まとめ

以上より、AFI及びAEL系においてオルガノシリル基が導入されたALPOが得られた。骨格内に直接導入された確証は得られていないものの、窒素吸着挙動などから判断する限り、一方で、CHA骨格にはオルガノシリル基が導入されたALPO生成物は得られず、ホスホネート基についても骨格への直接導入は見られなかった。これまでAFI系及びVFI(VPI-5)系においてSM II機構と同様のメカニズムでオルガノシリル基が導入され、オルガノシリルドメインを形成していることが示唆されていたが、SM 1a機構が支配的とされるSAPO-34(CHA系)でオルガノシリル基導入が見られなかったことは、オルガノシリル基導入生成物が単なるアモルファス粒子の混入や表面修飾ではなく、SM II機構で骨格中に結合していることを支持する。ホスホン酸導入の結果もこれと矛盾するものではない。この成果は結晶性マイクロポラス物質に有機基を結合する方法論の可能性と限界を示すもので、無機有機ハイブリッド多孔体分野に新たな展開をもたらすことが期待される。

本補助金の助成期間内には本成果を論文等の形で公表するには至らなかったが、平成21年度中の学会発表及び論文投稿を予定している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 和之 (MAEDA KAZUYUKI)
東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・准教授
研究者番号：60343159

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし