

## 《 解 説 》

## ゼオライト合成に用いる

## 有機Structure-directing Agentに関する研究

窪田好浩, 杉 義弘

岐阜大学 工学部 応用精密化学科

嵩高い分子の疎水的反応場として適している大孔径高シリカゼオライトの合成には、有機structure-directing agent (SDA) が多用される。SDAの構造と有効性の相関には未だ不明点が多く、これを明らかにすることがゼオライト合成化学の発展のために重要である。本稿では、SDAを用いたゼオライト合成の現状を紹介するとともに、SDAとして機能するために求められる有機物の物性（分子の親/疎水性、サイズ、形、電荷分布、化学的安定性等）について概説する。特に、従来注意が払われてこなかったSDAの化学的挙動についての知見は、新しいSDAの設計指針を与える重要なファクターである。

## 1. はじめに

ゼオライトの特徴は結晶性（主としてシリケート）であることとマイクロ孔（直径0.3-2.0nmの細孔）を持つことである<sup>1,2)</sup>。これは、ゼオライトが厳密かつ均一に制御されたサイズ・規則性をもつナノメートル領域の微空間を有することを意味する。後述するように、ゼオライトのもつ空間は構造制御された有機のstructure-directing agent (SDA; 構造指向剤, 構造規制剤<sup>3)</sup>, 構造調節剤<sup>4)</sup>, 構造誘導剤<sup>5)</sup>, 構造決定剤<sup>6)</sup>, 結晶化促進剤等様々な訳語が当てられている)を用いることによって効果的に構築される<sup>1)</sup>。実際には包接された有機SDAの除去によって始めて空孔が得られる。

最初の非天然型ゼオライトの合成(1948年)<sup>7)</sup>および有機物を用いるゼオライト合成(1961年)<sup>8)</sup>以来、ゼオライトの合成化学は発展し続けている。現在、有機SDAは生成ゼオライト相の決定要因の一つと考えられており、近年では有機SDAの複雑な分子設計が新しいゼオライトの創製につながる例も増えている。したがって有機SDAの性質や化学的挙動を理解することの重要性はますます増大してい

る。有機物と生成ゼオライトの相関については優れた総説<sup>1,9-12)</sup>が出ている。本稿ではそれらの内容もふまえて、比較的嵩高い有機物を用いた大孔径高シリカゼオライトの合成に焦点を絞り、特に従来あまり注目されてこなかった有機SDAの化学的性質や挙動についての知見を紹介したい。なお、高シリカゼオライト合成に用いられるSDAとしては有機カチオンである四級アンモニウム化合物が最も例が多く、合成時のpHによってはアミン類も用いられる。特殊な例としてはUTD-1<sup>13)</sup>の合成に用いられる有機金属錯体がある。カチオン性有機化合物の場合は、無機カチオンの有機版と考えるとその働きが理解しやすい。本稿では、一部の例外を除いて四級アンモニウム系のSDAのみを扱うことにする。

## 2. 高シリカゼオライト合成における有機カチオンの役割

四級アンモニウム化合物に代表される有機カチオンが重要な働きをするのは、特に疎水性である高シリカゼオライトの水熱合成においてである。有機カチオンは高シリカゼオライトの無機骨格と非共有結合的な弱い相互作用をし、結果的にゼオライトの生成過程に非常に大きな影響を及ぼす<sup>14)</sup>。一方、無機成分の働きが重要なのはいうまでもなく、無機・有機両成分の効果で生成結晶の相が決まる。有機カチ

オンが何らかの役割を演じてゼオライトが生成したとき、その有機カチオンは生成物の細孔中に包接され、これは生成物の化学分析や熱分析、NMR等で確かめられる。有機カチオンを包接したゼオライト(ホスト-ゲスト複合体)はホスト、ゲスト単独の場合より熱力学的に安定であることが知られている<sup>15)</sup>。有機カチオンが構造中に含まれると通常高シリカゼオライトになるが、これは有機カチオンが無機カチオンに比べて大きい空孔を広く占有するからである。有機分子が空孔内を占有すると無機カチオンの入りうる余地が減少し、その減少した無機カチオンの数に相当するAlサイトの数も減少して高シリカ組成となる<sup>16)</sup>。

このような有機カチオンはテンプレートと呼ばれてきた。しかしながら、厳密な意味でのテンプレート効果は事実上まだ知られていない。あるものは単にゼオライトの細孔構造を安定化するだけと考えられ、この場合、同一の有機物を用いても出発ゲル組成の選び方によって何種類ものゼオライトが生成する。このような有機物は“pore-filler”の性質を持つと考えられる<sup>10)</sup>。また、例えばZSM-5やZSM-48の合成には十数種以上の異なる有機物が用いられ、このケースにおいても有機物がpore-fillerとして働いているという見方もある<sup>1)</sup>。出発ゲル組成よりも主に有機物が特定の生成ゼオライト相への方向づけを行う場合、これを“structure-direction”と言うことができる。structure-directionの典型例は、① 18-crown-6を用いるhexagonal faujasite (EMT)の合成<sup>17-20)</sup>、② trimethylmyrtanylammmoniumを用いるCIT-1(CON)の合成<sup>21)</sup>等である。このように生成ゼオライトの構造を(ポリタイプも含め)厳密にコントロールできる有機物が理想的なSDAである。しかし、pore-fillerとSDAの厳密な境界線はなく、合成に有効な有機物を一般にSDAと呼ぶことが多い。

真のテンプレートに近い例として、ZSM-18(MEI)の合成における4環性のトリスアンモニウムカチオン1が挙げられる<sup>1,22)</sup>。ゼオライトの系では通常、有機分子の「回転体積」に対応するホスト骨格が形成され、包接された有機分子(ゲスト)はその中で「回転」していると考えられている。ところが1は限定されたジオメトリーでのみMEIの細孔中に包接され、回転も完全に制限されていることがエネルギー計算や分子モデリングより推察される(図1)<sup>1)</sup>。

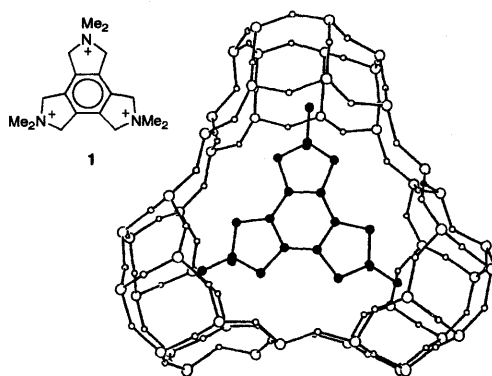


図1 ZSM-18細孔内におけるSDA1の推定位置<sup>1)</sup>

このように、ゲストが自由回転できないほどホスト-ゲスト相互作用が強い系ではゲスト分子自身の(回転体積でない)ジオメトリーが認識され、真のテンプレート効果が生じるとLoboらは考えている<sup>1)</sup>。つまりstructure-directionのうちホスト-ゲスト相互作用が非常に強いものが「テンプレート効果」であると言える。しかし両者の間に厳密な境界線を引くことは難しい。

### 3. SDAとして機能するための有機物の物性

ゼオライトの生成に重要な働きをする有機カチオンを以後すべてSDAと呼ぶことにする。大孔径高シリカゼオライト合成のSDAとして機能するために重要な有機物の物性として①疎水性、②分子のサイズ、③分子の形、④分子内の電荷分布、⑤水熱合成条件下での化学的安定性等の因子が考えられる。以下、それぞれの因子について説明する。

#### 3.1 疎水性

水中に存在する有機カチオンは自分自身のまわりに水分子を配列させ、構造水を作る。一方水中のシリケート種のまわりにも構造水が作られる。有機カチオン種とシリケート種はそれぞれ「疎水的な水和」を受けている。両疎水成分の近接とともに表面の構造水が一部自由となり、自由エネルギー的に安定化する。結果としてシリケート種が有機カチオン種を取り囲む形となり、複合体を形成する。言い換えると、有機カチオン種とシリケート種は水中で疎水的相互作用をすると考えられる。この複合体が核形成や結晶成長の鍵となると考えられている

(図2) 23-26)。

有機カチオンの親水性が強すぎると、水素結合を介して強く水和されてしまい、シリカとの相互作用が生じない。逆に疎水性が強すぎると有機カチオン同士が疎水結合によって無秩序に凝集してしまい、規則的な無機構造の生成が困難となる。したがって

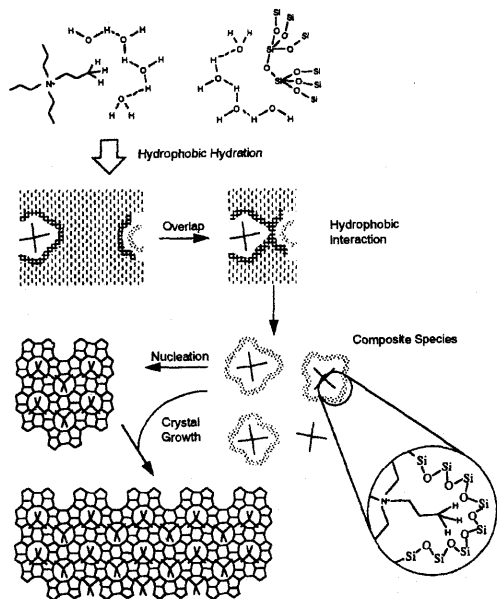


図2 SDA (ここではTPA+) とシリケートの水中での相互作用<sup>25)</sup>

有機カチオンが SDA として機能するには適度な疎水性を持たなければならない。

以上のことから有機物としては強い水素結合能を持つ官能基を含む有機物はSDAとして不適切と考えられる。四級アンモニウム部分以外は炭化水素のみの分子が最も適している。このとき分子のC/N+値が疎水性/親水性の指標となり、 $8 < C/N^+ < 17$  が SDA として望ましいことが報告されている。

図3は各種のquaternary ammonium iodideが水層と有機層にどのように分配するかを示したものである。横軸はアンモニウム塩のC/N+比、縦軸は水層から有機層への移動度Tr (有機層への分配率) である。TMAI, TEAI, TPAI, TBAI, TPenAI等の単純なテトラアルキルアンモニウム塩であっても、2, 3, 4, 6, 9, 10等に代表される合成アンモニウム塩であってもプロットは同様のシグモイド型カーブを与えることを筆者らは報告している<sup>14)</sup>。したがって、官能基を含まないアンモニウム塩の疎水性はC/N+比で普遍的に見積もることができると考えられる。図3のカーブの立ち上がりはC/N+=12付近で始まっており、ここを中心とする領域 (I) に相当するSDAは種々の新規高シリカゼオライトを生み出してきた<sup>10,12)</sup>。やや疎水性よりの領域 (II) に相当するSDAも場合によっては有効で、実際これらを用いて有望な高シリカゼオライトが合成されている<sup>27,28)</sup>。ただし合成は比較的高い温度で行われており、これ

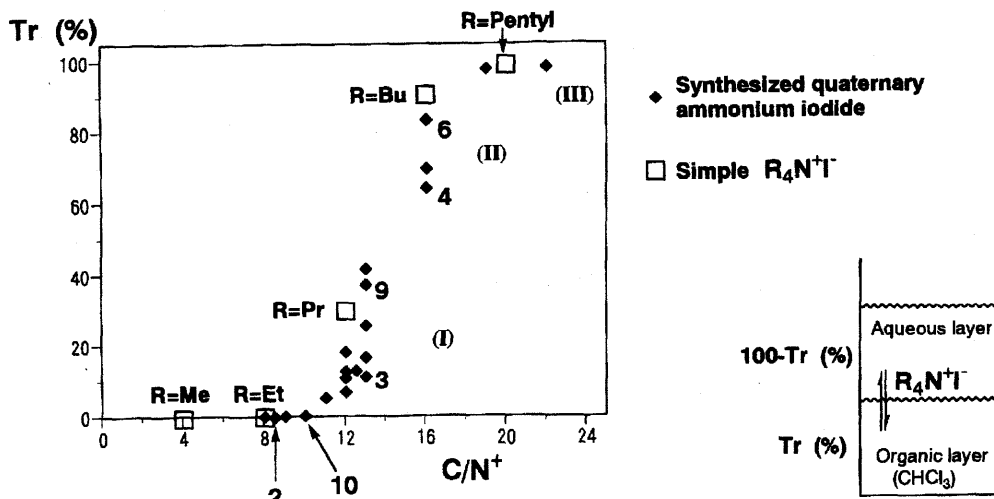


図3 各種四級アンモニウムアイオダイドのC/N+比と水層から有機層への相関移動度 (Tr) の関係

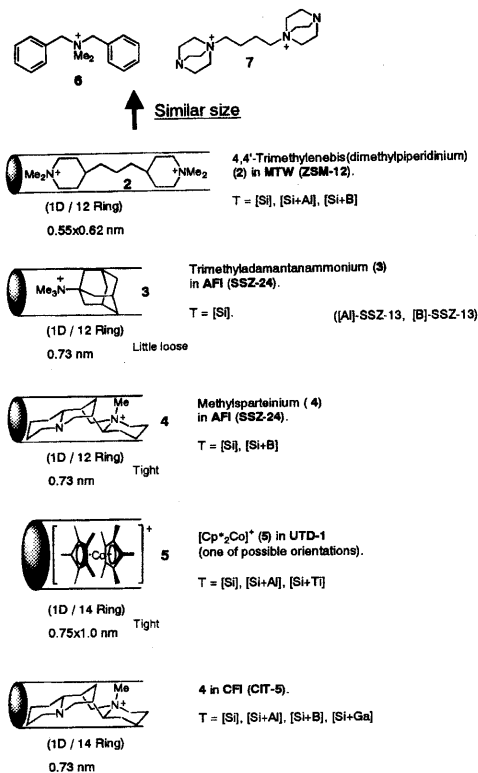


図4 高高いSDAの一次元細孔へのfitting

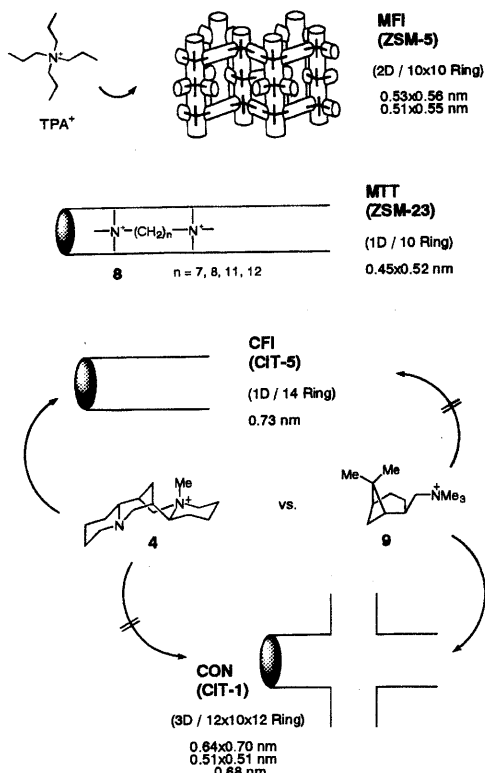


図5 SDA分子の形と生成する細孔構造

は高温でSDA同士の凝集が抑えられるためとも考えられる。領域(III)に相当する有機カチオンはもはや結晶性生成物を与えない。疎水性が高すぎるためと考えられる。

### 3.2 分子のサイズ

図4にいくつかの1次元細孔を有する高シリカゼオライトと、合成に用いられるシリンダー型のSDAを示す。SDAのサイズに対応した細孔が形成されている。fittingがややゆるい場合、pore-filler的な性質が現れて合成条件に依存して異なるゼオライトが生成する傾向が強まる。

### 3.3 分子の形

大まかに分類すると、直鎖状またはシリンダー状の分子は一次元の細孔を作りやすく、枝分かれした分子または屈曲した分子は多次元の細孔を作る傾向がある(図5)<sup>11,14,29)</sup>。直鎖状分子8を用いると、10員環のストレートチャンネルをもつZSM-23(MTT)

が生成する。直鎖アルキル基と10員環のサイズが対応していると考えられる。一方、枝分かれ構造を有するTPA+は多次元の細孔を持つMFIの合成における強力なSDAである。直線型および屈曲型conformationのいずれをもとりうる分子6,7を用いると、全シリカの条件では12員環のストレートチャンネルをもつZSM-12(MTW)が生成するが、出発ゲル中にAlやB等のヘテロ(non-silicon)元素を共存させておくと、それらの元素がT原子として骨格中に組み込まれるとともに多次元の細孔をもつBeta(BEA)が生成する。この傾向はT原子の種類によりT-O-T角が異なることにも起因すると考えられている<sup>11)</sup>。

### 3.4 分子内の電荷分布

大孔径のゼオライトを合成するには高高いSDAを用いるのが最も有望なアプローチであるが、炭素数の増加とともにC/N+比の極端な増大を防ぐためにN+を導入する必要がある。図6の二価カチオン

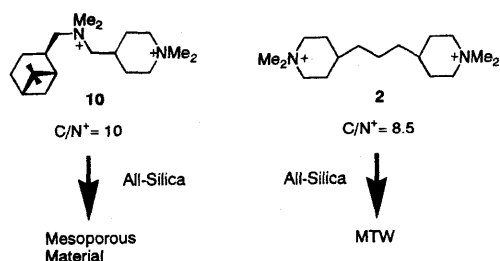


図6 SDAの分子内電荷分布と生成するモレキュラー・シーブの相関

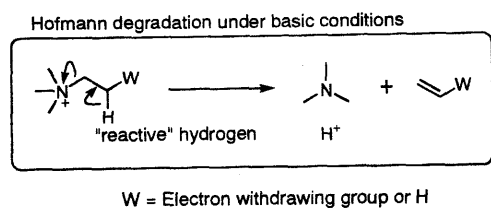


図7 塩基性条件下における四級アンモニウム化合物のHofmann分解の機構

10はN<sup>+</sup>が2ヶ所あるためにC/N<sup>+</sup>=10であり、ゼオライトのSDAとして適度な疎水性が期待される。しかし実際には、10はメソポーラス物質を与える。これは極端な電荷の偏りにより界面活性剤として働くためと考えられる<sup>30)</sup>。一方、電荷が対称的に分布している二価カチオン2を用いる合成ではMTWが生成する。

### 3.5 水熱合成条件下での化学的安定性

水熱合成条件は通常pH ≥ 10で100～200℃なので、四級アンモニウム系のSDAはHofmann分解反応(β脱離の一種)をおこしやすい。特にアンモニウムのβ位に酸性度の高い水素がある場合、容易にHofmann分解が起こる(図7)。したがってエチレンジアミン誘導体はSDAとして適さない。また、エチルアンモニウム類もHofmann分解してエチレンを放出しやすい。この場合、水熱合成容器の内圧が上がるので注意が必要である。しかし、SDAが一部分解してもゼオライトの結晶化が非常に速ければ問題ない。事実、テトラエチルアンモニウム(TEA<sup>+</sup>)に代表されるトリエチルアミン誘導体は、比較的分解しやすい分子であるにもかかわらずSDAとして広く

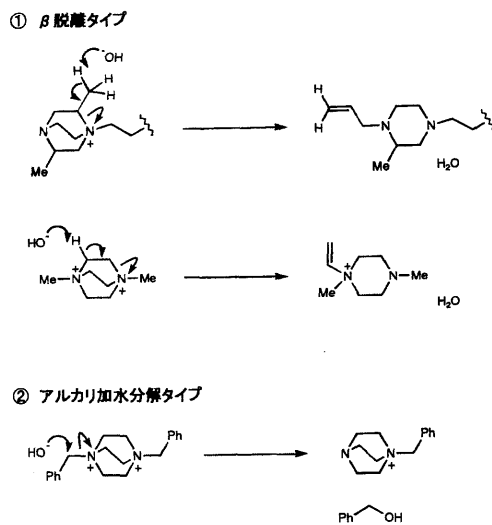


図8 水熱合成条件下でのSDA分解反応のタイプ

用いられている。また、分解しやすいエチレンジアミン構造を含む有機物を用いた場合、分解生成物がSDAとして働くことがある<sup>31)</sup>。最近我々は分解過程を追跡し、分解生成物によるstructure-directionを実際に観測した。さらに、有機化学的考察から予測される化学変化が実際のゼオライト合成中またはゼオライト合成条件に近い塩基性条件下で起こることを見いだした。反応のタイプとしてはいずれも、①β脱離タイプ、②アルカリ加水分解タイプに分類できた(図8)。

## 4. まとめ

近年は、高高いSDAに関する知見が増えており、その一部は3.2および3.3に示してある。今後ますます重要性を増すと予想される合成の基本的なコンセプトも発表されている<sup>32)</sup>。出発ゲル中の金属カチオンの種類と濃度もまた合成の重要な要素となっている。純粋にSDAの作用を議論するには全シリカ組成でかつアルカリ金属イオンを含まない系が適しているであろう<sup>33)</sup>。ただしこの場合、as-synthesizedサンプルにおけるdefect siteの考察が重要となる<sup>34)</sup>。その点、fluoride mediaでのアルカリ金属を含まない合成法<sup>35)</sup>は、有機SDAの効果を最大限に発揮させ、しかもdefectの非常に少ない生成物を与える優れた方法であると考えられる。しかしながらこの方法でも、水の量が決定的な影響を及ぼすケースが知

られている<sup>36)</sup>。結局は、結晶化直前のシリケートオリゴマーの性質がその後の運命に大きく関わっているように思われる。今後、シリケート種の状態に関する研究が非常に重要であると考えられる。

一方、ゼオライト合成中の有機SDAの化学的挙動(化学変化を含む)について本稿でごく一例を示したが、全体としてこれらの知見がまだ不足している。シリケート種の化学とともに有機SDAの化学に関する研究を進めることにより、究極の夢である“zeolite synthesis by design”に少しでも近づきたいものである。

### 追記

Zonesらはrigidityを重視した分子設計を行い、数多くの新規ゼオライトを生み出している。彼らの最新の知見をごく最近の発表に見ることができる<sup>37)</sup>。

### 文献

- 1) R. F. Lobo and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **4**, 759 (1992).
- 2) 八嶋建明, in 日本化学会編, マイクロポーラスクリスタル, p.18, 学会出版センター (1994).
- 3) 西村陽一, 触媒, **41**, 221 (1999).
- 4) 辰巳 敬, 触媒, **40**, 185 (1998).
- 5) 窪田好浩, 杉 義弘, in 市村國宏監修, 分子協調材料の創製と応用, p.94, シーエムシー (1998).
- 6) 吉川正人, ゼオライト, **15**, 12 (1998).
- 7) R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 127.
- 8) R. M. Barrer and P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 971.
- 9) H. Gies, B. Marler, and U. Werthmann, in H. G. Karge and J. Weitkamp (Eds.), *Molecular Sieves, Vol.1: Synthesis*, Springer, Berlin, p.35 (1999).
- 10) M. E. Davis and S. I. Zones, in M. L. Occelli and H. Kessler (Eds.), *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays and Nanostructures*, Marcel Dekker, New York, p.1 (1996).
- 11) R. F. Lobo, S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Incl. Phenom.*, **21**, 47 (1995).
- 12) S. I. Zones, Y. Nakagawa, and J. W. Rosenthal, ゼオライト, **11**, 81 (1994).
- 13) C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus Jr., and M. E. Davis, *Nature*, **381**, 295 (1996).
- 14) Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **6**, 213 (1996).
- 15) M. M. Helmkamp and M. E. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **25**, 761 (1995).
- 16) 冨永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 第4章, 講談社 (1987).
- 17) J. P. Arhancet and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **3**, 567 (1991).
- 18) M. N. Anderson, K. S. Pachis, F. Prebin, S. W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, and V. Alfredson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1660.
- 19) F. Deprato, J. L. Delmotte, J. L. Guth, and L. Huve, *Zeolites*, **10**, 546 (1990).
- 20) M. J. Annen, D. Young, J. P. Arhancet, M. E. Davis, and S. Schramm, *Zeolites*, **11**, 98 (1991).
- 21) R. F. Lobo and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3766 (1995).
- 22) K. D. Scmitt and G. J. Kennedy, *Zeolites*, **14**, 635 (1994).
- 23) S. L. Burkett and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4647 (1994).
- 24) S. L. Burkett and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **7**, 920 (1995).
- 25) S. L. Burkett and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **7**, 1453 (1995).
- 26) M. E. Davis and S. L. Burkett, ゼオライト, **12**, 33 (1995).
- 27) M. Yoshikawa, P. Wagner, M. Lovallo, K. Tsuji, T. Takewaki, C-Y. Chen, L. W. Beck, C. Jones, M. Tsapatsis, S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7139 (1998).
- 28) K. Tsuji, P. Wagner, and M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28**, 461 (1999).
- 29) S. I. Zones, Y. Nakagawa, L. T. Yuen, and T. V. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7558 (1996).
- 30) Y. Kubota and M. E. Davis, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **435**, 263 (1996).
- 31) A. Moini, K. D. Schmitt, and R. F. Polomski, *Zeolites*, **18**, 2 (1997).
- 32) M. E. Davis, *Chem. Eur. J.*, **3**, 1745 (1997).
- 33) K. Tsuji and M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **11**, 53 (1997).
- 34) H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12588 (1995).
- 35) M. A. Cambor, A. Corma, and S. Valencia, *Chem. Commun.*, **1996**, 2365.
- 36) P. A. Barrett, M. J. Diaz-Caban, M. A. Cambor, and R. H. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2475 (1998).
- 37) P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, and S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 263 (2000).

## Study of Organic Structure-directing Agent (SDA) for Zeolite Synthesis

Yoshihiro Kubota and Yoshihiro Sugi

Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University

The use of organic structure-directing agent (SDA) is a potential tool to obtain high-silica molecular sieves (including zeolites). With respect to the contribution of the organic SDAs, it is important to understand the properties of these molecules that influence the resulting zeolite phase. Such information allows for improvements in efforts to generate zeolite structures "by design". In this article, various characters of organic SDAs (mainly quaternary ammonium compounds) are correlated to the ability for structure-direction in zeolite synthesis. The following factors of SDA molecule are taken into consideration: hydrophobicity, size, shape, charge distribution, and chemical stability. Appropriate hydrophobicity of SDA molecule is particularly important in terms of organic-silicate interaction. It is also important to consider the chemical stability of SDA molecule to design new SDA structures. The chemical decomposition pathways of SDA molecules under basic conditions are carefully investigated; the Hofmann degradation and alkaline hydrolysis are actually observed in some cases.

**Keywords:** Structure-directing agent, Molecular sieve, Zeolite, Hydrophobicity, Chemical stability