

《 解 説 》

最近の大孔径高シリカゼオライト

窪田好浩

横浜国立大学大学院工学研究院

有機の structure-directing agent (SDA) を用いることにより、数多くの新しい大孔径高シリカゼオライトが合成されている。有機SDAの適度な疎水性がシリケートとの相互作用を促進し、嵩高さが大きな細孔の形成に寄与することで、様々な大孔径細孔構造の出現のチャンスが広がっている。最近ではSDAの構造修飾以外に、無機成分を工夫することにより、従来合成が困難と考えられてきた構造が続々と得られている。本稿では、このようにして合成された新型ゼオライトの構造的特徴について概説するとともに、ゼオライト合成の今後の課題と展望について述べる。

1. はじめに

マイクロポーラス結晶であるゼオライトの最初の合成は1948年にさかのぼる。有機物がテンプレートとしてはじめて用いられたのは1961年であるが、1992年に規則性メソ多孔体が世界的に認知されたのをきっかけに、ゼオライト類の合成と応用は急速に進歩しており、現在ではナノテクノロジーの一環として位置づけられることも多い。触媒用途はもとより、各種デバイスとしての応用も盛んである。また、純粋に吸着材料としての用途も重視されている。触媒用途としては、石油精製の中で重要な役割を果たしている流動接触分解 (FCC) プロセスのうち、多くの場合大孔径のUSY (Ultra Stable Y) 型ゼオライトを含む触媒系が用いられていることは周知のとおりである。このプロセスで、ゼオライト系触媒はすでに40年間以上用いられており、その有用性は疑う余地が無い。原油や残油の重質化への対応や、ファインケミカルズ合成触媒としての用途拡大のために、「大孔径ゼオライト」の重要性はますます高まるものと考えられる。これに関連して、ゼオライトをはじめとする規則性多孔体の合成研究がここ15年近く盛んであり、今なお注目を浴びている。

ゼオライトの合成や工業利用については既に優れた成書^{2,3)}および解説⁴⁻⁶⁾・総説⁷⁾が存在するが、本稿では特に有機分子を鋳型とする大孔径高シリカゼオライト合成や、新たに発見されたゼオライト構造に関する最新の動向を学術的な観点から解説する。筆者は2000年に本誌の解説記事で、有機の構造規定剤 (structure-directing agent; SDA) の機能と物性の相関について解説した⁸⁾。当時はまだSDAの設計指針にとどまっていたが、その後その指針を新しい構造のゼオライト合成につなげることに成功した。世界的にも同様の設計指針でSDAが設計・合成されており、そうして得られたSDAを駆使して、従来困難と思われた物質合成がいくつも達成されている。ここでは出来る限りアップデートした内容を盛り込みたい。ただし、必要に応じてすでによく知られた話題も扱う。

2. ゼオライトの骨格構造

International Zeolite Association Structure Commission (IZA-SC) は、個々の骨格トポロジーに対して三文字のコード (Framework Type Code; FTC) を与えている。FTCは化学組成の情報を全く含まずあくまで骨格トポロジーのみを表すことが、以前からゼオライト分野の一部では認識されていたが、このことは2001年にはじめてIUPACにより明確化された⁹⁾。三文字のコードは、それ以前はStructure Type Code (STC) と呼ばれていたが、「骨格トポロジーのみ」という意味を強調して、FTCと変更された。このことは、2001年7月にモンペリエで開催された第13回国際ゼオラ

受理日：2005年9月27日

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

横浜国立大学大学院工学研究院

e-mail: kubota@ynu.ac.jp

表1 主な新型の大孔径ゼオライトと合成に用いられる有機SDA

細孔タイプ	ゼオライト	FTC	員環数	主な細孔の細孔径 (nm)	有機SDA	Ref.
一次元	UTD-1	DON	14	0.95 × 0.74		54
	SSZ-53	SFH	14	0.88 × 0.66		55
	SSZ-59	SFN	14	0.85 × 0.65		55
	CIT-5	CFI	14	0.75 × 0.72		56
	SSZ-31	-	12	0.86 × 0.57		29
	GUS-1	GON	12	0.68 × 0.54		11
	SSZ-42	IFR	12	0.72 × 0.62		57
	SSZ-48	SFE	12	0.76 × 0.54		58
	SSZ-55	ATS	12	0.75 × 0.65		59
	SSZ-60	SSY	12	0.76 × 0.50		60
多次元	Beta	BEA	12-12-12	0.73 × 0.71		25
	CIT-1	CON	12-12-10	0.70 × 0.64		30
	ITQ-7	ISV	12-12-12	0.65 × 0.61		34
	ITQ-17	BEC	12-12-12	0.75 × 0.63		20
	MCM-68	-	12-10-10	0.67		35
	ITQ-21	-	12-12-12	0.74		23
	ITQ-22	IWW	12-10-8	0.67 × 0.60		36
	ITQ-24	IWR	12-12-10	0.71 × 0.58		32
	ECR-34	ETR	14-8-8	1.01		39
	IM-12/ITQ-15	UTL	14-12	1.00 × 0.67		37

イト会議 (13th IZC) の途中で行われた Business Meeting においてもアナウンスされていた。この定義によれば、FTC が共通でも物質として異なるものが存在してよいことになり、実際そのような例は多い。FTC が共通であるゼオライト類のうち、FTC 命名の

元となった物質を「Type Material」と呼ぶ (例えば、FAU の場合は faujasite である)。FTC といくつかの記号を組み合わせて、ゼオライトの化学構造を的確に表現する統一的方法が提案されており、普及の努力がなされている¹⁰⁾。本稿でも部分的にこれに従い、FTC

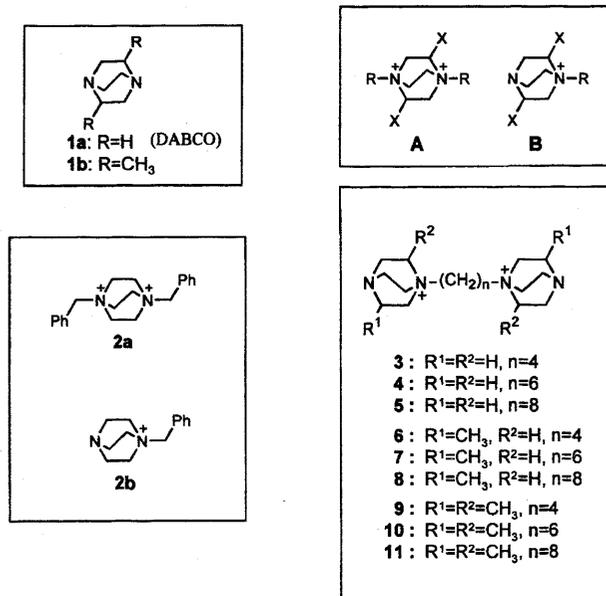


図1 DABCO系の有機SDAの構造

を太字で表記することになっているが、現状ではまだまだあまり浸透していない。ゼオライトを構成するテトラヘドラル原子を一般にT原子と呼び、T原子8, 10, 12個で囲まれた環をそれぞれ8員環, 10員環, 12員環と呼ぶ(酸素原子で数えても同じ)ことは周知となっている。また、8, 10, 12員環および14員環以上からなる細孔をそれぞれ「small pore (小細孔)」、[medium pore (中細孔)」、[large pore (大細孔)』および「extra-large pore (超大細孔)』と呼ぶ習慣がある。本稿では便宜上「大細孔」以上のものを総称して「大孔径」と呼ぶことにする。冒頭の「大孔径ゼオライト」にはこの意味が込められている。

3. 合成面における課題と進歩

各分野で望まれるゼオライト構造としては、「より細孔径が大きく、多次元であり、疎水性・熱安定性が高いもの」が挙げられる。このような物質を合成するために、SDAの使用が有効である。複雑な構造のSDAは応用の障害ともなり、敬遠されがちであるが、ものづくりの「きっかけ」としては大いに価値がある。最近合成された12員環以上のゼオライトと、用いられる有機SDAを表1に示した。このうちGUS-1 (GON) は、12員環一次元細孔をもち、日本の研究機関で合成された新規骨格としては初めての例である¹¹⁾。

その後、産業技術総合研究所・水上らのグループが層状ケイ酸塩を前駆体としてCDS-1 (CDO)という8員環の新規ゼオライトを合成し、池田らが構造決定に成功した¹²⁾。さらに池田と板橋は、RAM-3¹³⁾という8員環2次元細孔を持つ新規なRb含有アルミノケイ酸塩の合成と構造決定に成功するなど、日本でも新規ゼオライト合成と構造決定の成功例が増えてきた。本章ではまずGONを例にとり、筆者らがどのようにして有機SDAを設計し、ゼオライト合成に結びつけたかについて簡潔に述べる。次いで、より有用と思われる12-12-12員環, 12-10-12員環, 14-12員環細孔系のゼオライトに絞ってその特徴について述べる。

3.1 SDAの分子設計とゼオライト合成の例

SDAと生成ゼオライトの関連については未知の部分が多く、筆者らは、SDA機能発現因子の解明を試みてきた。これまでに、高シリカゼオライト合成のためには、SDAの① 疎水性、② 分子のサイズ・形状、③ 分子内の電荷分布、④ 水熱合成条件下での化学的安定性等の因子を制御することが重要であることを示した。そこで、①~④の条件を満足し得る1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO;1a) 骨格を母核に選び、これを修飾して新しい有機SDAを設計・合成し、新規骨格構造ゼオライトの合成に用いた。本研究に用いた種々のDABCO誘導体の構造を図1に示す

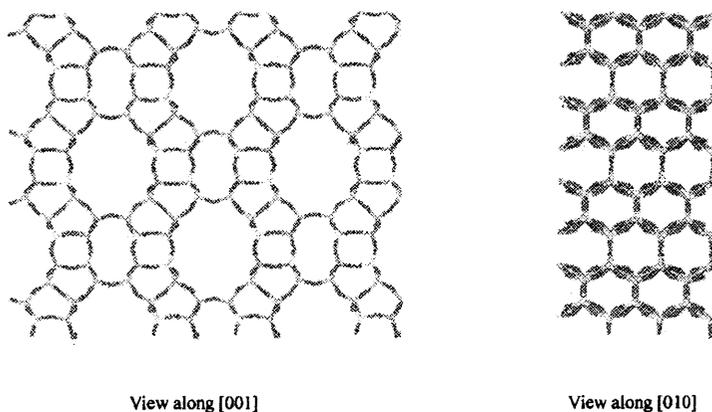


図2 GUS-1 (GON) の骨格構造

とともに、構造絞り込みの経緯を説明する。

1aあるいは1bの窒素の4級化の様式としては、構造Aと構造Bのパターンが考えられる。そこで、AとBの化学的安定性を検証する実験を行った。2a, 2bそれぞれをSDAとして水熱合成を行うと、いずれの場合もSSZ-42 (12員環、ねじれた1次元細孔 [1]) が生成した。As-synthesized (焼成前) サンプルの熱重量分析・元素分析および ^{13}C CPMAS NMRより、得られたどちらのSSZ-42の細孔中にも2bのみが包接されていることがわかった。したがって、2aを用いた場合でも、分解して生じた2bが実際のSDAとして働いたと考えられた。そこで2a (bromide) をアルカリ水溶液中で加熱し、その挙動を調べたところ、2aから2bへの加水分解が非常に速く進行することが確認された。一方、2bは非常に安定であった。以上の結果より、構造Bのパターンで4級化することが好ましいと考えられたので、DABCOユニットを炭素鎖で結んだジカチオン類3-11を設計した。(ジカチオン類を選んだのは、疎水性が高くなりすぎないようにするためである。)

種々検討の結果、通常の水熱合成ではZSM-12が生成しやすい傾向が見られた。一方、フッ化物法ではbetaが結晶化しやすい傾向にあった。 $R^1=R^2=CH_3$ (9-11) とすると、サイズの効果によりZSM-12の生成は抑えられ、特に $n=4$ のときGUS-1が生成した。新しい相であるGUS-1については、シンクロトロンXRDのデータをもとに構造解析を行い、図2に示したとおりの12員環1次元細孔をもつ骨格構造と決定された (斜方晶系, $a=16.901$, $b=20.400$,

$c=5.255$ Å, 空間群: $Cmmm$, # 65 [2,3])¹¹⁾。窒素吸着、 ^{29}Si MAS NMR等の結果は決定した骨格構造を支持した。

12員環ストレートチャンネルを有する代表的な高シリカゼオライトを図3に示した。それぞれ、チャンネル方向とそれに垂直な方向への投影図を記載した。6員環のみが壁を形成するケースが合成ゼオライトでは多く見られる。例えば、12員環チャンネル方向から見た形がbetaタイプのものであれば、ZSM-12やSSZ-31がそれに相当し、中でもZSM-12はこの種のSDAを用いた時に非常に生成しやすい。ところが、12員環チャンネル方向の投影図がモルデナイト・タイプのもので、内壁が6員環ネットワークで構成される例はこれ以前は存在しなかった。このタイプの細孔システムの初めての例がGONであり、GUS-1を「モルデナイトの全シリカ型の類縁体」あるいは「8員環の横穴をもたないモルデナイト」と捉えることも可能である¹⁴⁾。このように、GONは構造学的に興味深い物質ではあるが、やはり実用的には多次元の細孔システムがより望ましい。そこで次節以降、章の冒頭で述べたとおり、多次元の大孔径ゼオライトに絞ってその特徴について述べる。

3.2 多次元ゼオライトのスタッキング制御

いくつかのゼオライト骨格は、積層 (スタッキング) 様式が異なる複数の polymorph からなっており、構造規則性を乱す原因にもなっている。例えばbetaは、積層様式が異なる polymorph AおよびBの intergrowth であることが良く知られている¹⁵⁾。Polymorph Aは、[100]および[010]から見るとABAB \cdots stacking,

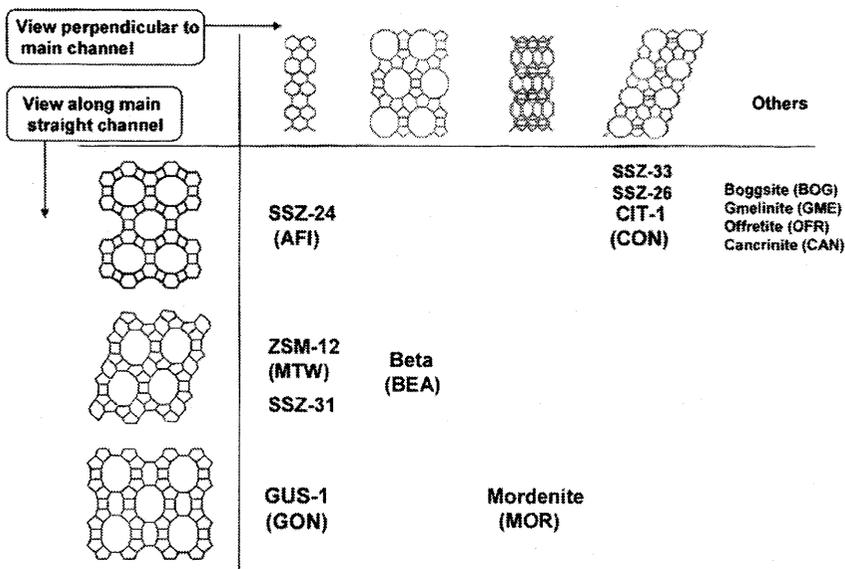


図3 代表的な12員環ゼオライトのストレートチャンネル方向とそれに垂直な方向への投影図¹¹⁾

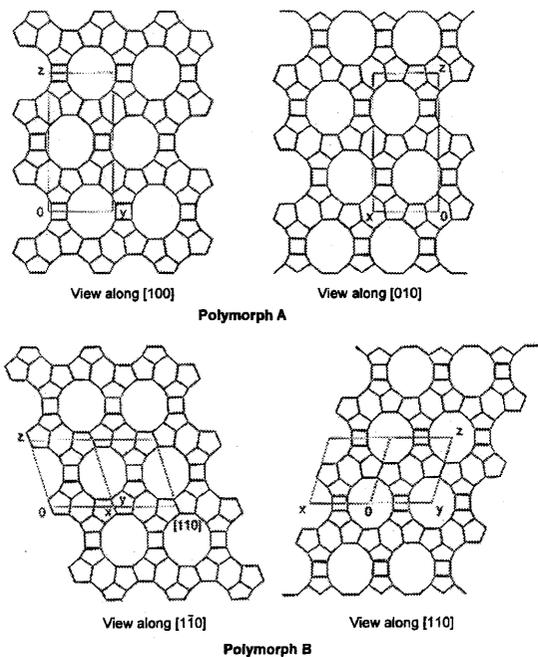


図4 ベータ型ゼオライト (*BEA) の polymorph A および polymorph B

polymorph B は [110] および [110] から見ると ABCABC ...stacking であるものをいう (図4)。より詳しく述べると, polymorph A は $P4_122$ ($P4_322$) というキラル

な空間群を持ち, 一方 polymorph B はキラルではない¹⁶⁾。この二種の polymorph は格子エネルギーにほとんど差がなく¹⁷⁾, また, 二種の積層の速度論もほとんど同じなので, 純粋な polymorph A および B を得ることは非常に困難であり, まだ成功例がない。IZA のデータベース (いわゆる「アトラス」)¹⁸⁾に記載されている骨格構造は純粋な polymorph A であるが, 粉末X線回折のシミュレーション¹⁹⁾によれば, 実際のサンプルはほぼ $A:B=4:6$ の intergrowth と考えられる。この実情を三文字コードに反映させたのが *BEA というアスタリスクを付した表記である。もし仮に純粋な polymorph A および B が得られたとしたら, その三文字コードはそれぞれ「BEA」, 「BEB」となるべきであろう。

このように, 単一の polymorph を合成することは構造化学的にチャレンジングな課題の一つであったが, 新型ゼオライトの中には, スタッキングの制御に成功し, polymorph を単一にした例が目立つ。Beta 構造の場合, Corma らによって純粋な polymorph C (BEC) の合成が達成された。物質名は ITQ-17²⁰⁾ (Type material は FOS-5²¹⁾) である。Polymorph C の投影図は図5aに示すとおりであり, 理論的には存在が予想されており, 格子エネルギーは polymorph A や B よりも低く見積られていた¹⁷⁾が, F法と Geの使用を組み

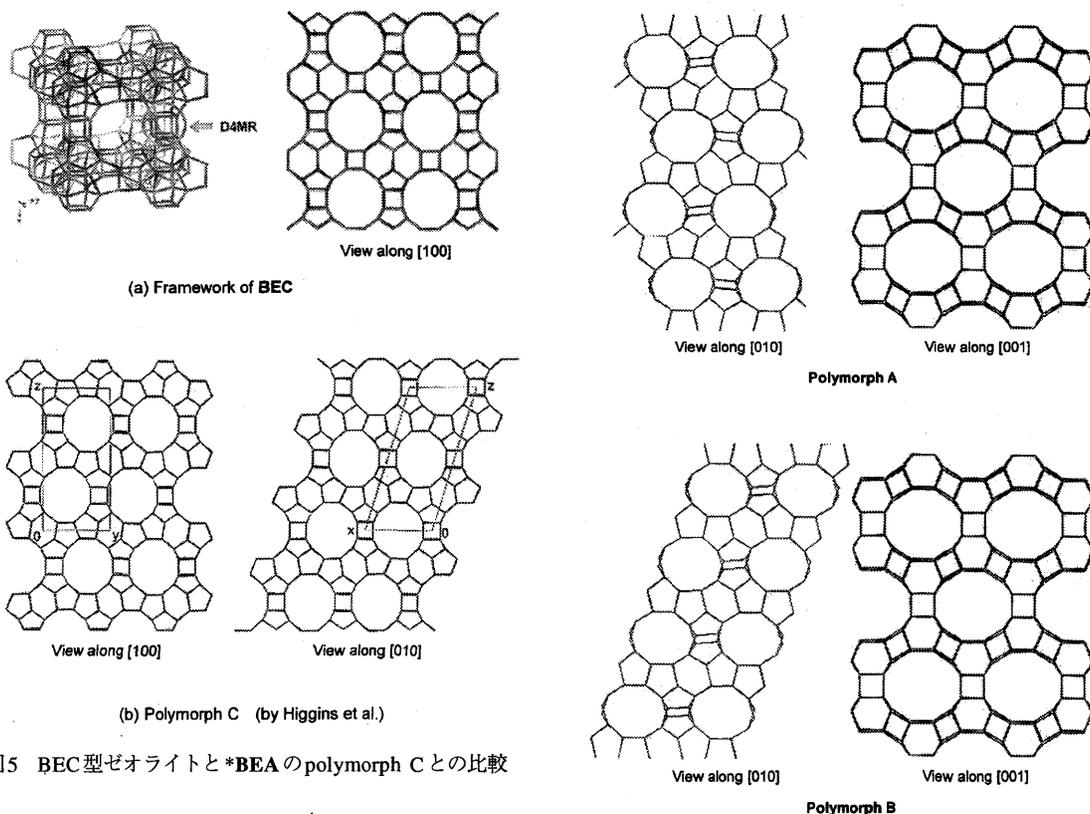


図5 BEC型ゼオライトと*BEAのpolymorph Cとの比較

合わせることによって初めて合成が実現した。F-と4員環との親和性²²⁾, Geを導入した際の結合角の変化等が影響して、ダブル4員環(D4MR)型のSBUが生成しやすくなったと考えられている²³⁾。このD4MRは実際Ge含有量が高い。後に明らかになったことであるが、Geを用いた合成において、このBEC構造は生成しやすく、BECの結晶化に有効なSDAは比較的多く存在する。つまり、Geのstructure-direction能力が重要な役割を果たしている。Geを用いると、D4MRを含む構造で古くから知られているA型(LTA)で、アルミを含まないもの(ITQ-29)が得られ²⁴⁾、これも画期的なことである。なお、polymorph Cについて補足すると、BECで言うpolymorph CはHigginsら²⁵⁾が報告しているものとは異なる。Higginsらのpolymorph Cは、[100]から見るとABAB…stacking, [010]から見るとABCABC…stackingであるものと言う(図5b)。Polymorph Aとpolymorph Bの変わり目において一瞬現れる積層様式でもある。一方、BECは*BEAとは異質の骨格構造で、この両者がintergrowthしている例はない。したがって、BECの合成は*BEAのstacking制御というよりは、異なる骨

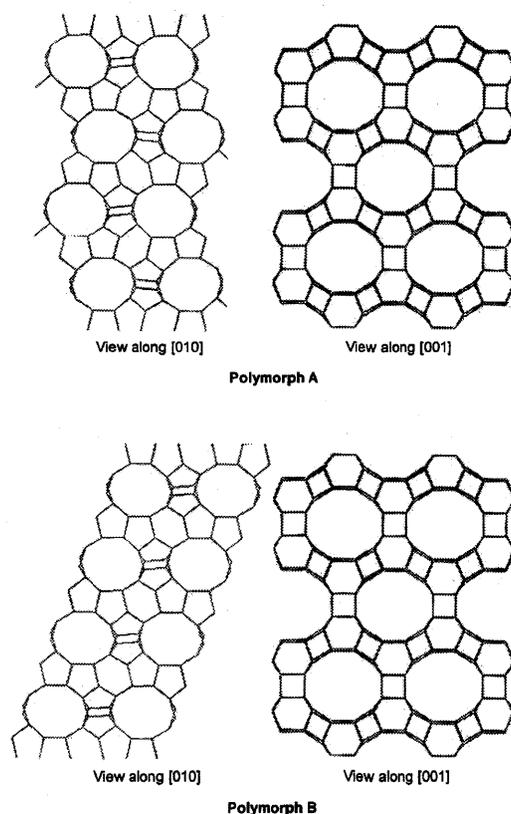


図6 CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族の骨格構造

格構造の合成と見たほうが良いかもしれない。

*BEAと類似の積層問題を含んでいるものには、ZSM-12(MTW)²⁶⁾やSSZ-31²⁷⁾などがある。いずれもBEAの関連構造なので当然ともいえるが、MTWの場合にはあまりはっきりとした記述はない。TEMを用いてMTWのスタッキングを調べたところ、合成時に使用するSDAの種類によりpolymorph A:polymorph Bの割合が異なることがわかった²⁸⁾。しかしいずれの場合も、polymorph Bの比率が圧倒的に大きかった。SSZ-31には理論的に8種類のpolymorphが存在するが、主としてそのうち4種類のpolymorphから成ることがわかっている²⁷⁾。FTCが与えられるまでに至っていないのは、polymorphによる秩序低下が一因と考えられる²⁹⁾。

CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族(12-10-12細孔系)は、*BEAの関連構造ではないが類似の積層問題を含んでいる^{30,31)}。CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族のpolymorph AおよびBの構造を図6に示す。いま、polymorph

A: polymorph Bの割合を(100-P):Pとすると, CIT-1は $P=100$, SSZ-26は $P=15$, SSZ-33は $P=30$ に相当する³¹⁾。 $P=100$ のCIT-1が, SDAでpolymorphを完全に制御したおそらく最初の例である。この例は, 適切なSDAを用いることによってpolymorphの制御が可能であることを示している。驚くべきことに, Cormaらは「Ge添加法」を用いて*BEA族だけでなく, その後このCIT-1/SSZ-26/SSZ-33族のpolymorph C (=ITQ-24; IWR)の合成をも達成した³²⁾。なお, 応用面では, CIT-1/SSZ-26/SSZ-33族の一つであるSSZ-33がHCトラップとして有望であることが大久保らによって見いだされていることが特筆に値する³³⁾。

3.3 その他の新しい大孔径多次元ゼオライト

多次元細孔の場合は交差部の広い空孔のために, 骨格密度が低くなる傾向がある。そのため, 嵩高い基質や吸着質に対して有用性が高い。これに属する最近のものには, 前述のものも含めて, ITQ-7 (ISV)³⁴⁾, ITQ-17 (BEC)²⁰⁾, MCM-68³⁵⁾, ITQ-21²³⁾, ITQ-22 (IWW)³⁶⁾, ITQ-24 (IWR)³²⁾, ITQ-15 (UTL)³⁷⁾がある。いずれも1999年以降に報告されたものであり, 特殊なSDAを用いて合成されている。短期間にFTCが数種類増えたことはSDAを用いる方法の有効性を示している。ただし, ここで注意すべきことは, structure-directionは有機SDAのみによって決まっているわけではなく, 無機イオンや骨格構成元素も大きな影響を及ぼすことである。上記のものいくつかは, バレンシア工科大学応用化学研究所 (Instituto de Tecnologia Quimica (ITQ))のCormaらのグループが, ケイ素のかわりに一部ゲルマニウムを用いる方法や, 水酸化物のかわりにフッ化物を用いる方法 (フッ化物法²²⁾)を組み合わせた上で, SDAを用いることによって, 生み出したものである。特に, ITQ-15 (UTL)は, 14員環と12員環が交差した細孔構造を有しており, 待望されてきた「超大細孔+大細孔」の最初の例である。なお, UTLのtype materialはフランスのグループによって報告されたIM-12³⁸⁾である。彼らは, Cormaらと同様にGeを用いているが, フッ化物法は用いていない。Cormaらの新手法は有望な新物質, 特に多次元ゼオライトの合成に絶大な威力を発揮しているが, 最近もっとオーソドックスな方法でECR-34 (ETR)という18員環のゼオライトが報告された³⁹⁾。シリケートとしては初の18員環であり, 細孔径は10.1 nmとされている。18員環のストレートチャンネルに

8員環細孔が交差した細孔構造を持つ。物質移動が3方向に可能なため, 3次元細孔と見なすことができる。[Ga₂O₃, Al₂O₃]:SiO₂=[0.98:0.02]:6.11の低シリカガロシリケートであるが, 800℃までは安定と報告されている。

比較的新しい物質でありながら, すでに商業プロセスも存在するMCM-22 (MWW)⁴⁰⁾も, 骨格構造変化の多様性という意味で新しい展開を見せている。MWW構造を層状にはく離させる試み⁴¹⁻⁴³⁾をはじめとして, 環を拡大させるなどの関連技術の進展も著しい^{44,45)}。MWW構造だけでなく, フェリエライトferrierite (FER)やNu-6 (NSI)⁴⁶⁾の剥離によりそれぞれITQ-6⁴⁷⁾, ITQ-18⁴⁸⁾が合成されている。

MCM-22構造との類似性が指摘され, 注目される新規ゼオライトがUZM-5 (UFI)⁴⁹⁾である。UFIは2次元8員環細孔と16員環のスーパーケージをもち, スーパーケージが露出すると結晶表面に16員環のhalf-cupができる。このhalf-cupの底部は細くなっており, 8員環である。(CH₃)₄N⁺と(C₂H₅)₄N⁺の混合SDA系から合成され, SiO₂/Al₂O₃=10~24という比較的lowシリカ組成であるものの, 高シリカゼオライトに分類することが可能である。

4. 応用面における課題と進歩

合成面では必然的に有機SDAの利用を強調することになったが, 実は高価な有機SDAを用いる限り工業利用にはつながりにくい⁶⁾。しかし, 新規構造の創製に有機SDAを用いるのは妥当であり, もしその構造が有用とわかれば, SDAを用いない合成法を後から見出す努力をするのが研究の順番であろう。実際, MFIのSDA-free合成法はそのような経緯で確立されたはずである。今後達成が強く望まれるものの一つは, *BEAのSDA-free合成法であると言われている。

コスト面, 環境負荷面などの問題を軽減するもう一つのアプローチはSDAの抽出・リサイクルである。これについては, 学術的にも面白く, 実用面でも将来に希望を持たせる成果が最近報告された⁵⁰⁾。それは, 図7に示すように, アセタール化したカチオンをSDAとしてゼオライトを結晶化させ, 結晶化後に細孔内でアセタールの酸加水分解を行い, サイズの小さくなったカチオンをイオン交換処理 (もしくは抽出)により細孔外に出し, 回収するというものである。前述の13th IZCにおけるPlenary LectureでM. E. Davis⁵¹⁾

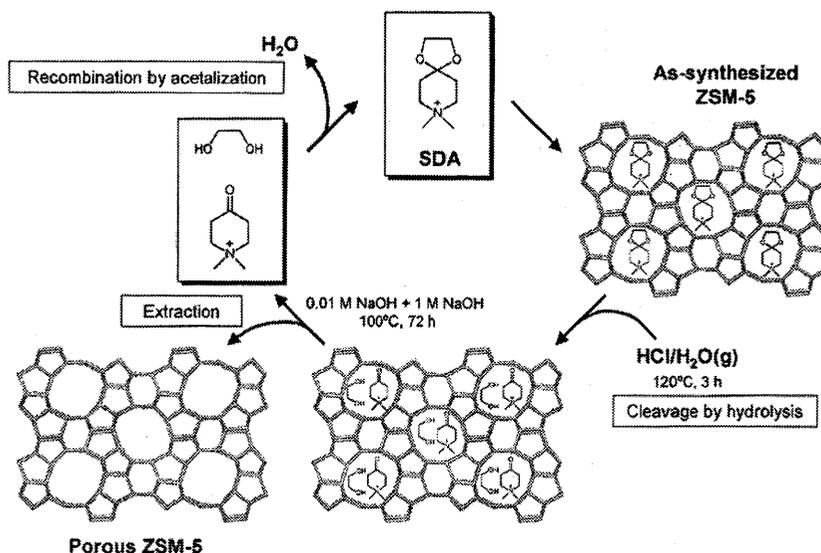


図7 有機SDAの回収再利用の概念と実際の操作^{50,52)}

が紹介したのが、このコンセプトを多くの人々が知る最初の機会であったと思われる。2005年8月にプラハで開催された3rd Conference of the Federation of European Zeolite Association (FEZA)において、S. I. Zones⁵²⁾が工業化を視野に置いた講演の中で扱ったのを聞いた読者も多いであろう。Davis, Zonesらは、10員環多次元細孔をもつZSM-5 (MFI)を用いてデモンストレーションを行っている。その中では、細孔内のアセタール分解条件、イオン交換条件などに工夫が見られる。この手法のさらなる一般化が望まれる。

5. おわりに

以上、主として最近の大孔径高シリカゼオライト合成の動向について概説した。IZAのデータベースに新規登録されるものだけに限らず、マイクロポーラス物質は新たな領域へ拡がりを見せている。例えば、ゼオライト骨格の酸素の代わりにメチレン基を含むマイクロポーラスシリケート結晶ZOL (zeolite materials containing an organic group as lattice)⁵³⁾などの合成が達成されている。結晶性向上の課題は残されているが、有機基が含まれることによって疎水性が向上するといった特長がある。同じ物質を合成するにも、合成手法は以前と比較してバリエーションに富んできている。合成条件の精密化を通じて、得られるゼオライトの構造と物性を自在に制御できるのが理想である。

この際、“structure-direction”をより“templating”に近づくためにはSDA→シリケートの情報伝達を強める必要がある。また、SDA-freeの合成を実現するには、シリケート化学種の状態に関する研究がますます重要になってくると考えられる。これらの研究を進めることにより、“zeolite synthesis by design”に少しでも近づくことが究極の課題である。一方、続々と発見される新型物質に関して、応用の方が立ち遅れているとも言える。触媒の分野に限れば、工業的に用いられているゼオライトのトポロジーは未だ十数種に過ぎず、近年発見された新型ゼオライトは活かし切れていない。今後新型ゼオライトの応用が成功するかどうかは、用途をどううまく選ぶかにかかっている。用途を選ぶためには、ゼオライトの構造的特徴と、その特徴に起因してどのような物性が期待されるのか等についての理解を深めることが重要と考えられる。

文 献

- 1) 石油学会編, 石油精製プロセス, 講談社サイエンティフィック (1998).
- 2) 小野嘉夫, 八嶋建明編, ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィック (2000).
- 3) 辰巳 敬, 西村陽一監修, ゼオライト触媒開発の新展開, シーエムシー (2004).
- 4) 板橋慶治, ゼオライト, **20**, 89 (2003).

- 5) 大竹正之, ゼオライト, **20**, 97 (2003).
- 6) 西村陽一, ゼオライト, **20**, 141 (2003).
- 7) C. S. Cundy and P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003).
- 8) 窪田好浩, 杉 義弘, ゼオライト, **17**, 10 (2000).
- 9) L. B. McCusker, F. Liebau, and G. Engelhardt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 3 (2003).
- 10) M. M. J. Treacy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 1 (2003).
- 11) GUS-1: a mordenite-like molecular sieve with the 12-ring channel of ZSM-12, J. Plévert, Y. Kubota, T. Honda, T. Okubo, and Y. Sugi, *Chem. Commun.*, 2363 (2000).
- 12) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, and F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4892 (2004).
- 13) T. Ikeda and K. Itabashi, *Chem. Commun.*, 2753 (2005).
- 14) Y. Kubota, T. Honda, J. Plévert, T. Yamashita, T. Okubo, and Y. Sugi, *Catal. Today*, **74**, 271 (2002).
- 15) M. M. Treacy and J. M. Newsam, *Nature*, **332**, 249 (1988).
- 16) R. F. Lobo and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **4**, 759 (1992).
- 17) S. M. Tomlinson, R. A. Jackson, and R. A. Catlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 813 (1990).
- 18) Ch. Baerlocher, W. M. Meier, and D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 5th edition, Elsevier, Amsterdam (2001): <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 19) M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 4th edition, Elsevier, Amsterdam (2001).
- 20) A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, and S. Valencia, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2277 (2001).
- 21) T. Conradsson, M. S. Dadachov, and X. D. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41**, 183 (2000).
- 22) M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Topics in Catalysis*, **9**, 59 (1999)
- 23) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, and J. Ruis, *Nature*, **418**, 514 (2002). itq21
- 24) A. Corma, F. Rey, J. Ruis, M. J. Sabater, and S. Valencia, *Nature*, **431**, 287 (2004). LTA
- 25) J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, and W. J. Rohrbaugh, *Zeolites*, **8**, 446 (1988).
- 26) R. B. LaPierre, A. C. Rohrmann, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, and W. J. Rohrbaugh, *Zeolites*, **5**, 346 (1985).
- 27) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, I. Chan, C. Y. Chen, S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3732 (1997).
- 28) S. Ritsch, N. Ohnishi, T. Ohsuna, K. Hiraga, O. Terasaki, Y. Kubota, and Y. Sugi, *Chem. Mater.*, **10**[12], 3958 (1998).
- 29) H. van Koningsveld and R. F. Lobo, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10983 (2003).
- 30) R. F. Lobo and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3766 (1995).
- 31) R. F. Lobo, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84A**, 461 (1994).
- 32) R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, and J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7820 (2003).
- 33) S. P. Elangovan, M. Ogura, M. E. Davis, and T. Okubo, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13059 (2004).
- 34) L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, and M. A. Cambor, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1997 (1999). Itq7
- 35) S. Ernst, S. P. Elangovan, M. Gerstner, M. Hartmann, and S. Sauerbeck, Abstracts of the 14th International Zeolite Conference, p.982 (2004).
- 36) A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda, and J. Ruis, *Nature Materials*, **2**, 493 (2003).
- 37) A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, and K. Boulahya, *Chem. Commun.*, 1356 (2004).
- 38) B. Harbuzaru, J.-L. Paillaud, J. Patarin, and N. Bats, *Science*, **304**, 990 (2004).
- 39) K. G. Strohmaier, and D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16035 (2003).
- 40) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 41) A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, and J. G. Buglass, *Nature*, **396**, 353 (1998).
- 42) A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. M. Guil, J. Martínez-Triguero, and E. J. Creighton, *J. Catal.*, **191**, 218 (2000).
- 43) W. J. Roth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158**, 19 (2005).
- 44) P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki, and T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19126 (2004).
- 45) 辰巳 敬, 触媒, **47**, 219 (2005).
- 46) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, and M. Brunelli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4933 (2004).
- 47) A. Corma, U. Díaz, M. E. Domine, and V. Fornés, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1499 (2000).
- 48) A. Corma, V. Fornés, and U. Díaz, *Chem. Commun.*, 2642 (2001).
- 49) 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, and S. T. Wilson, *Angew. Chem. Int.*

- Ed.*, **42**, 1737 (2003).
- 50) H. Lee, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Nature*, **425**, 385 (2003).
- 51) M. E. Davis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 29 (2001).
- 52) S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158**, 1 (2005).
- 53) K. Yamamoto, Y. Sakata, Y. Nohara, Y. Takahashi, and T. Tatsumi, *Science*, **300**, 470 (2003).
- 54) R. F. Lobo, M. Tsapatsis, C. C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.-Y. Chen, K. J. Balkus Jr., S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8474 (1997).
- 55) A. Burton, S. Elomari, C.-Y. Chen, R. C. Medrud, I. Y. Chan, L. M. Bull, C. Kibby, T. V. Harris, S. I. Zones, and E. S. Vittiratos, *Chem. Eur. J.*, **9**, 5737 (2003).
- 56) 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).
- 57) C.-Y. Chen, L. W. Finger, R. C. Medrud, P. A. Crozier, I. Y. Chan, T. V. Harris, and S. I. Zones, *Chem. Commun.*, 1775 (1997).
- 58) P. Wagner, O. Terasaki, S. Ritsch, J. G. Nery, S. I. Zones, M. E. Davis, and K. Hiraga, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8245 (1999).
- 59) M. G. Wu, M. W. Deem, S. A. Elomari, R. C. Medrud, S. I. Zones, T. Maesen, C. Kibby, C.-Y. Chen, and I. Y. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7139 (1998).
- 60) A. Burton and S. Elomari, *Chem. Commun.*, 2618 (2004).

Structural Features of Synthetic High-Silica and Large-Pore Zeolites Recently Discovered

Yoshihiro Kubota

Division of Materials Science & Chemical Engineering, Yokohama National University

Various ordered and high-silica molecular sieves (including zeolites) can be synthesized by using organic structure-directing agent (SDA). Appropriate hydrophobicity of SDA molecule is particularly important in terms of effective organic-silicate interaction leading to the formation of zeolitic structures. Properly designed, bulky organic molecules play important roles to construct large pore structures. In a part of this article, an example of the molecular design of SDA as well as a successful synthesis of a novel framework structure GON by utilizing a new SDA is described. Recently, the use of inorganic reagents in addition to the organic SDAs has greatly contributed for the production of molecular sieves with new framework structures that had been believed to be difficult to synthesize. The structural features of the novel frameworks are reviewed and the following topics are introduced in the text: (1) The syntheses of pure polymorphs such as polymorph B of CIT-1/SSZ-26/SSZ-33 family (CON) and polymorph C of beta zeolite (BEC), in which the stacking sequences have been perfectly controlled. (2) The syntheses of zeolites having multi-dimensional pore systems with intersecting 14-ring and 12-ring pores, such as IM-12 and ITQ-15 (UTL). (3) Issues concerning the recovery of SDA from an as-synthesized zeolite and reuse of the recovered SDA for zeolite synthesis.

Keywords: structure-directing agent, high-silica zeolite, large-pore zeolite, polymorph, multi-dimensional pore system