

## 《 解 説 》

## 層状ケイ酸塩のシリル化を利用したケイ酸骨格の精密設計

望月 大\*, 木村辰雄\*\*, 黒田一幸\*

\* 早稲田大学 理工学術院 応用化学専攻,

\*\* 産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門

本稿では、層状ケイ酸塩のシリル化を利用した分子・ナノレベルでのケイ酸骨格の精密設計に関する最近の研究成果についてまとめた。シリル基による層間架橋化においては、得られたマイクロ孔には、一般的なゼオライトでは欠陥である $Q^3$ 種を細孔表面に規則的に配列でき、親水的な細孔表面を形成するといった特長を示した。同様にシリル化反応を利用して、層状ケイ酸塩から誘導されるシリカメソ多孔体に関する研究では、出発物質の結晶構造を反映したシリカ骨格内への周期構造付与という技術を開発することができた。

## 1. はじめに

ゼオライトやシリカメソ多孔体などを代表とするケイ酸ナノ構造体は、これまでに広く用いられてきた触媒や吸着、分離といった応用に加え、地表表面に最も大量に存在する元素（ユビキタス元素と呼ばれることもある）であることから、持続的発展可能な社会の確立や国家安全保障に向けた「元素戦略」の観点からも注目すべき物質群である。特に、結晶性ケイ酸骨格構造を精密に設計、構築することは、より高度な触媒、吸着などの応用へ展開させることが期待されることから、非常に興味深い。しかしながら、結晶性ケイ酸骨格を設計することは、非常に困難である。分子、ナノメートル、マイクロメートルなどの様々な階層、レベルでのケイ酸あるいはケイ酸塩の精密制御を材料設計の主軸として展開し、有用な機能を有する材料創製を実現することは、上記課題解決の一つのアプローチとして期待できる。

ケイ酸塩をベースとする化合物は、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体ユニットが連結することで、環状、鎖状、層状、網

目状など、種々の構造を有する。中でも、四面体ユニットが二次元シート状に広がり、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属イオンを層間を含むものを、ここでは層状ケイ酸塩と呼ぶ。層状ケイ酸塩は、層間に交換可能な金属カチオンを有し、層表面にシラノール (Si-OH) 基が存在していることから、カチオン交換や層表面Si-OH基とのシリル化やエステル化などの化学修飾を経て、多様な機能を付与した層間化合物や無機-有機ナノ複合体の合成が試みられている。二次元ケイ酸構造を三次元構造のビルディングユニットとして用いたケイ酸層のフラグメント化や折れ曲がりを利用したメソ多孔体、トポタクティックな転換や再構築法によるゼオライト構造を有する層間縮合体、層間を新たなシリル基や異種金属種により架橋化した層間架橋体などの合成が報告されている。トポタクティックな転換による新ゼオライト合成に関しては、池田らにより本誌に解説記事として詳細に紹介されているため、そちらを参照願いたい<sup>2)</sup>。

本稿では、層状ケイ酸塩のシリル化を利用した分子、ナノレベルでのケイ酸骨格の精密設計に関する最近の研究成果についてまとめる。我々が報告した層状ケイ酸塩のシリル化による層間架橋体や分子レベルでの規則性を有するメソ多孔体は、二次元層状（ケイ酸塩シート）から三次元網目状への次元、構造の変換により生成する新規な化合物であり、規則

受理日：2007年10月17日

望月 大 現職

〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学 理工学研究科 応用化学専攻

e-mail: daim@apc.titech.ac.jp

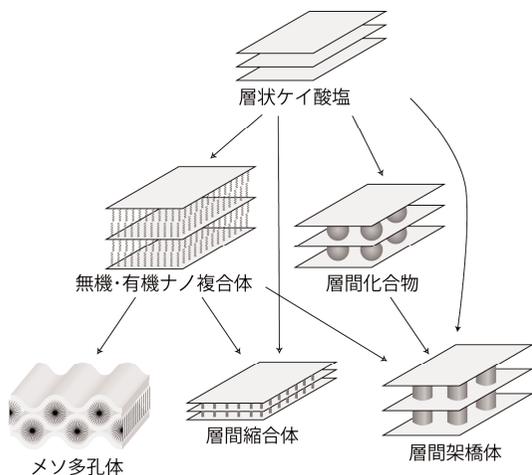


図1 層状ケイ酸塩を利用したナノ構造設計

的ナノ空間を有する多岐に渡る材料を精密に設計、構築する手法として非常に重要であると考えられる。

## 2. 層状ケイ酸塩

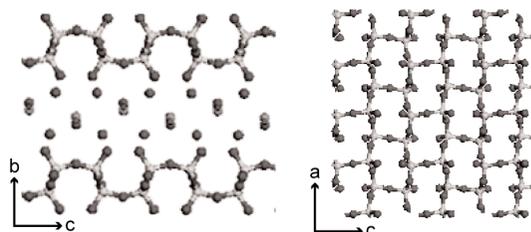
層状ケイ酸塩は $M_2O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  ( $M$  = アルカリ金属及びアルカリ土類金属,  $x = 2-40$ ,  $y = 1-20$ ) という組成で表すことができる。天然に存在するカネマイト、マガディアイトと人工的に合成されるオクトシリケート (アイラライト, RUB-18とも呼ばれている), PLS-1 などがあり, 組成や構造の違いにより分類されている<sup>1)</sup>。代表的な層状ケイ酸塩の組成を表1に示す。層間に存在する金属カチオンに対するケイ酸の組成比が増加するほどケイ酸層の厚みが増加する傾向がある。カネマイトは, ナトリウム一つに対し $SiO_2$ ユニット二つが存在し, 単一層のケイ酸骨格を有している。一方, オクトシリケートは, ナトリウム一つに対し,  $SiO_2$ ユニットは四つ存在し, カネマイト層よりも厚いケイ酸骨格を有している。マガディアイトやケニヤイトなどは, さらに陽イオンに対するケイ酸の組成比が大きいことから, より厚いケイ酸層から構築されていることが想定される。

層状ケイ酸塩の結晶構造を正確に理解することは, ケイ酸骨格の高度な設計において極めて重要である。例えば, 単一層状ケイ酸塩であるカネマイト及びマカタイトの結晶構造を図2に示す。カネマイトの結晶構造は, Giesらにより解明された。ケイ酸骨格は

表1 層状ケイ酸塩の種類と構造

種類	組成	シリケート層構造
Kanemite	$NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$	単層
Makatite	$Na_2Si_4O_{10} \cdot 5H_2O$	単層
Silinaite	$NaLiSi_2O_5 \cdot 2H_2O$	単層
$CsHSi_3O_7$	$CsHSi_3O_7$	単層
$RbHSi_2O_5$	$RbHSi_2O_5$	単層
Octosilicate (Ilerite or RUB-18)	$Na_8H_8Si_32O_{72} \cdot 32H_2O$	多層
RUB-15	$[N(CH_3)_4]_8[Si_{24}O_{52}(OH)_4] \cdot 20H_2O$	多層
PLS-1	$K_{1.3}[N(CH_3)_4]_{1.7}[Si_{18}O_{34}(OH)_4]$	多層
Magadiite	$Na_2Si_{14}O_{29} \cdot 11H_2O$	多層
Kenyaite	$Na_2Si_{22}O_{45} \cdot 10H_2O$	多層

(A) kanemite



(B) makatite

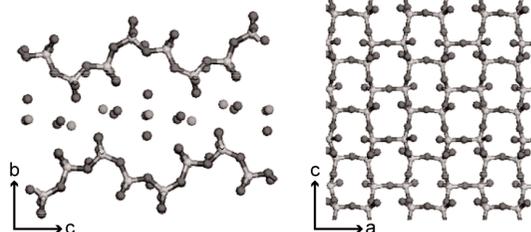


図2 カネマイトとマカタイトの結晶構造

六員環のみから構成され, 層間の  $[Na(OH)_2]_6$  八面体層を介したケイ酸層との静電的な相互作用と水素結合により, 積層構造を保持している<sup>3)</sup>。マカタイトは単結晶X線解析により結晶構造が明らかにされている。その構造は, カネマイトと同様に, ケイ酸の六員環のみから構築されているが, ジグザグに繋がった単一層で積層している<sup>4)</sup>。また, 人工的に合成される  $RbHSi_2O_5$  は, カネマイトとほぼ同一なケイ酸骨格構造を有しているが, 層間カチオンが  $Rb$

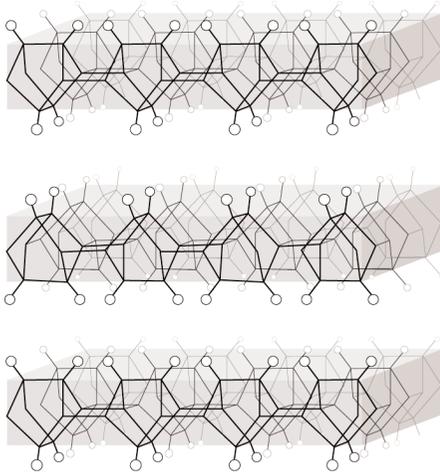


図3 オクトシリケートのケイ酸塩構造

と立体的に大きいため、やや六員環が開いていることが知られている<sup>5)</sup>。

多層の層状ケイ酸塩においてもオクトシリケート、RUB-15、HLS、PLSなどの結晶構造が解明されている。オクトシリケートはGiesらによって粉末X線回折(XRD)測定により詳細な構造解析がなされている<sup>6)</sup>。図3に示すように、その構造は四つのSiO<sub>2</sub>五員環から構成される[5<sub>4</sub>]ケージにより構築されており、層表面には、二つのSi-OH/Si-O-基が向かい合う様に配列している。さらに、カネマイトなどの単一ケイ酸塩は、長時間水中で攪拌するとシリカ骨格が溶解するなどケイ酸骨格の構造安定性が低いことが知られているが<sup>7)</sup>、オクトシリケートなどの多層の層状ケイ酸塩は、ケイ酸層が厚いため、構造の安定性は比較的高い。

よりケイ酸層の厚いマガディアイトやケニヤイトなどは、結晶性の良い試料が得られないため、十分な結晶構造解析がなされていない。Brandtらは、マガディアイトやケニヤイトの構造をマカタイトのケイ酸構造をそれぞれ三層及び四層と積み重ねたモデルを提案しているが<sup>8)</sup>、これらの構造モデルでは、粉末XRD測定から見積もられたケイ酸層の厚みや<sup>29</sup>Si MAS NMR測定より算出したQ<sup>3</sup>:Q<sup>4</sup>比などとの整合性が取れていない。ただしマガディアイトに関しては、固体核磁気共鳴(NMR)<sup>9)</sup>や赤外分光<sup>10)</sup>などの測定から、結晶構造に関する情報が得られつつある。特に、<sup>1</sup>H MAS NMRよりプロトン型

マガディアイトのSi-OH基間の距離は、オクトシリケートと同様であることが示されており、オクトシリケートと同様な層表面を有している可能性が示唆されている。

以上のように、層状ケイ酸塩には、単一ケイ酸シートから構築されているものと多層のケイ酸シートから構築されているものに大別できる。単一層と多層とのケイ酸塩にはケイ酸骨格の構造安定性に大きな違いがあるが、結晶構造の相違を効果的に利用することで、それぞれに特徴的な展開がなされている。

### 3. 層状ケイ酸塩のアルコキシシリル化による新規結晶性ケイ酸骨格の設計

#### 3.1 層状ケイ酸塩への規則的なシリル基の導入

多層の層状ケイ酸塩は、安定な結晶性ケイ酸骨格構造を有しており、層表面に規則的にSi-OH基が配列していることから、新たなケイ酸骨格を組み上げる足場としての利用が可能である。先に、我々は、単一層状ケイ酸塩であるカネマイトへの種々のアルキルクロロシランの反応により、シリル基を層間に固定化することで、新たな環構造が形成されることを報告したが、カネマイトは柔軟なケイ酸塩構造を有しているため、新たな結晶性ケイ酸骨格の構築には至らなかった<sup>11)</sup>。そこで、構造安定性の高い多層の層状ケイ酸塩のシリル化を利用することで、新たなケイ酸骨格構造の構築を試みた<sup>12,13)</sup>。シリル化剤としてアルコキシクロロシラン化合物((RO)<sub>n</sub>SiCl<sub>4-n</sub>, R=alkyl, n=1, 2)を用いた。アルコキシクロロシラン化合物は、Si-OR基及びSi-Cl基の反応性の違いからSi-Cl基が層間のSi-OH基と反応し、層間にSi-OR基を固定化することが可能である。固定化されたシリル基は、層状ケイ酸塩のSi-OH基により規則的に層表面に配置され、[SiO<sub>4</sub>]四面体が規則正しく層間に配列し、新たなケイ酸骨格を有する無機-有機複合体を得ることが可能であった。

オクトシリケートは、五員環から構成された剛直なケイ酸骨格構造を有しているのに加え、二つのSi-OH/Si-O-基が向かい合って配列している。そのため、二つ以上のSi-Cl基を有しているシリル化剤を用いた場合には、シリル化剤分子内の二つのSi-Cl基が層表面のSi-OH/Si-O-基二つと反応し、層間に新たなシリル基を規則的に配置したケイ酸構造が構築されると予測した(図4)<sup>12)</sup>。そこで、オクトシリ

ケートの層間ナトリウムイオンをアルキルトリメチルアンモニウムで交換した中間体を用い、ジアルコキシジクロロシランを反応させた。シリル化生成物において、オクトシリケートに比べて $d$ 値が増大したに加え、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 及び  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 測定によりアルコキシシリル基に帰属されるシグナルが観測されたことから、アルコキシジクロロシランのSi-Cl基と層間Si-OH基との反応が確認された。このとき $^{29}\text{Si}$  MAS NMRにおけるシグナルの積分強度比により、アルキル鎖炭素数が8よりも大きい場合、シリル化剤の二つのSi-Cl基は層表面Si-OH基二つと反応し、ジアルコキシシリル基が規則的に配列していることが分かった。アルキル鎖の立体障害により、向かい合った二つのSi-OH/Si-O<sup>-</sup>基に対して一つのシリル化剤が選択的に反応したためと考えられる。XRDパターンの高角度領域に多数の回折線を観測したことから、得られたケイ酸骨格は高い規則性を有していることが示された。しかし

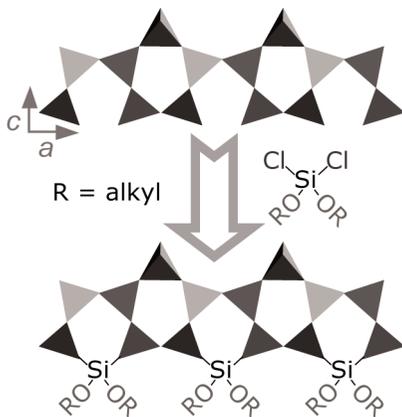


図4 オクトシリケートのジアルコキシシリル化

ながら、層間に導入したジアルコキシ基の加水分解反応はほとんど進行せず、有機基の除去は困難であったため、純粋なケイ酸構造の生成物を得るには至らなかった。

### 3.2 シリル基による層状ケイ酸塩層間の架橋化

ジアルコキシジクロロシランより高い反応性を有するアルコキシトリクロロシランによるシリル化を試みた(図5)<sup>13)</sup>。オクトシリケートのケイ酸構造におけるSi-OH基の配列から、アルコキシトリクロロシランの二つのCl基が層表面Si-OH基と反応し、層間にはアルコキシジクロロシリル基が存在すると考えられる。得られた生成物のXRD及び $^{29}\text{Si}$  MAS NMR測定より、アルコキシジクロロシリル基はジアルコキシシリル基と同様に規則的に固定化されていることが示された。DMSO/水混合溶液を用いてシリル化生成物の加水分解を行った結果、アルコキシ基が脱離し、層間にDMSO分子がインターカレートした新たな二次元ケイ酸骨格が形成した。アセトン/水混合溶液を用いて加水分解を行った場合には、生成したSi-OH基が隣接層間で更に縮合し、新たな三次元結晶構造の形成することを見出した。この構造の違いは、用いた溶媒の揮発性の違いにより、層間での有機分子量が変化し、縮合の進行が変化したためと考えられた。

本手法を他の層状ケイ酸塩に展開することは、新たなケイ酸骨格構造の創出に繋がるばかりではなく、各々の層状ケイ酸塩構造を反映した機能や物性の発現が期待できる。マガディアイト及びケニヤイトは、オクトシリケートより厚いケイ酸構造を有しており、新たな構造を構築するための足場としての利用が期待できる。特に、マガディアイトの層表面にはくぼみがあると報告もあることから、アルコ

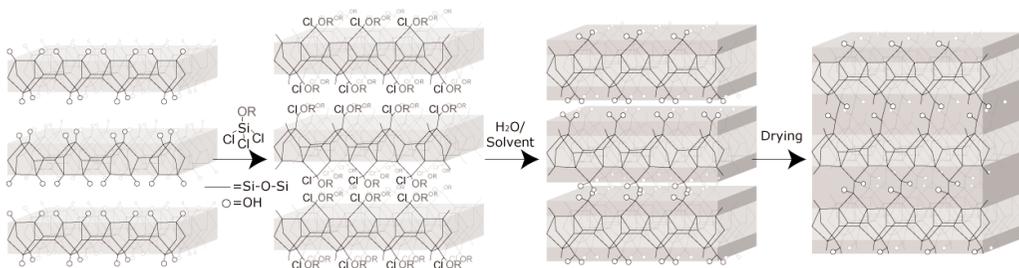


図5 アルコキシトリクロロシランによるシリル化による層間架橋

キシリル化、加水分解後の層間縮合によりオクトシリケートでは達成できなかったアクセス可能なマイクロ孔の形成が期待できる。実際にシリル化反応を行った結果、層間にアルコキシクロロシリル基が規則的に固定化され、加水分解によるアルコキシ基の除去も確認された<sup>14)</sup>。アセトン/水混合溶液で加水分解した結果、マガディアイトから誘導された生成物は三次元構造を形成し、マイクロ孔が存在していた。得られたマイクロ孔の表面には、シリル化剤に由来するSi-OH基が存在しているため、親水的な特性を有していることが水蒸気吸着測定により確認された。このようにSi-OH基が数多く孔表面に存在することは、水熱合成などにより合成されるゼオライトでは得られておらず、本手法の優位性の一つである。

上記手法は、層間にアルコキシシリル基を固定化した後、加水分解、縮重合を経て層間架橋するため、層間を二つのシリル基で架橋していることになるが、ジメチルジアルコキシシランを架橋剤として用いて、層間を一つのシリル基で架橋できることが、辰巳らのグループにより報告されている<sup>15)</sup>。このような層間の架橋に利用するシリル基の数を制御することは、細孔サイズをより精密かつ自在に設計する可能性を示す結果であると考えられる。また、層間を一つの分子で架橋する際に、架橋するシリル基をチタンなどに置き換えることも報告され、高い触媒能を示すことが報告されている<sup>16)</sup>。

層状ケイ酸塩からの架橋構造体の構築には、有機分子の両末端にシリル基を有するシリル化剤を利用することも有効である。石井らは、層状ケイ酸塩とビフェニレンの両末端にアルコキシシリル基を有するシリル化剤との反応により、マイクロ孔を有する無機-有機ナノ多孔体を得られることを報告した<sup>17)</sup>。アルコキシシリル基の反応性の低さから、規則的にシリル基を配置させるには至っていない。一方、我々は、ベンゼンの両末端に反応性の高いクロロシリル基を有するシリル化剤を用いた層状ケイ酸塩の架橋化を行った<sup>18)</sup>。クロロシリル基の高い反応性により、層表面の向かい合った二つのSi-OH基が一つのシリル基と規則的に反応し、高い規則性を有する無機-有機マイクロ多孔体が形成された。このとき、用いるシリル化剤の分子構造設計により、マイクロ孔表面にSi-OH基又はSi-Me基を導入することでマ

イクロ孔内の親水性、疎水性を制御し、フェノールの選択的な吸着能が発現することが示されている。

以上のことから、層状ケイ酸塩のシリル化を利用したゼオライト類似構造の設計、構築は、様々なケイ酸骨格構造を温和な条件で精密に設計する新たな手法として期待できるものと考えられる。

#### 4. 層状ケイ酸からのメソ多孔体前駆物質合成とシリル化を利用した骨格構造設計

均一メソ孔を有するシリカ多孔体は比較的大きな有機化合物を選択的に取り扱うための特異反応場として期待されている。ゼオライトのマイクロ孔内で取り扱うことが困難な反応にはメソ多孔体は有効であるが、結晶性物質であるゼオライトと大きく異なり、非晶質骨格で取り囲まれた均一メソ孔内では、ほとんどの反応で十分な触媒活性を示していないと考えられている。最近、骨格の結晶化に関する幾つかの成功例が報告され、骨格のゼオライト化が触媒活性に大きく影響することが示された<sup>19-22)</sup>。筆者らは、層状ケイ酸塩を出発物質としたシリカメソ多孔体合成<sup>23-29)</sup>並びに表面修飾技術の開発<sup>30-35)</sup>に関する研究を通じて、層状ケイ酸塩の結晶構造を反映したシリカメソ多孔体合成の実現に向けて様々な検討を重ねてきた。

##### 4.1 層状ケイ酸塩から誘導されるメソ多孔体

カネマイトから誘導される規則的なメソ孔を有するシリカ多孔体には、二次元六方構造のFSM-16<sup>24,25)</sup>と二次元斜方構造のKSW-2<sup>27)</sup>の2種類がある。FSM-16前駆物質の生成過程の調査や種々の分子構造を有するアルキルアンモニウム系界面活性剤との反応生成物の構造評価によって、図6に示すように、カネマイトから誘導されるシリカメソ構造体の生成機構が明らかになってきた<sup>26-29)</sup>。ケイ酸シートの構造変化や二次元的に制限された空間内での有機分子集合体を考慮することが生成機構の解釈には重要である。ケイ酸シートの断片化を経て、FSM-16前駆物質が生成していることが実証されている<sup>28)</sup>。KSW-2前駆物質はケイ酸シートの折れ曲がりによって生成しており、その様子がTEMによって直接観察されている<sup>27)</sup>。メソ孔の形状が有機分子集合体に規定されないという特徴に加え、KSW-2の特徴は骨格内に周期構造が保持されている点にもある。最

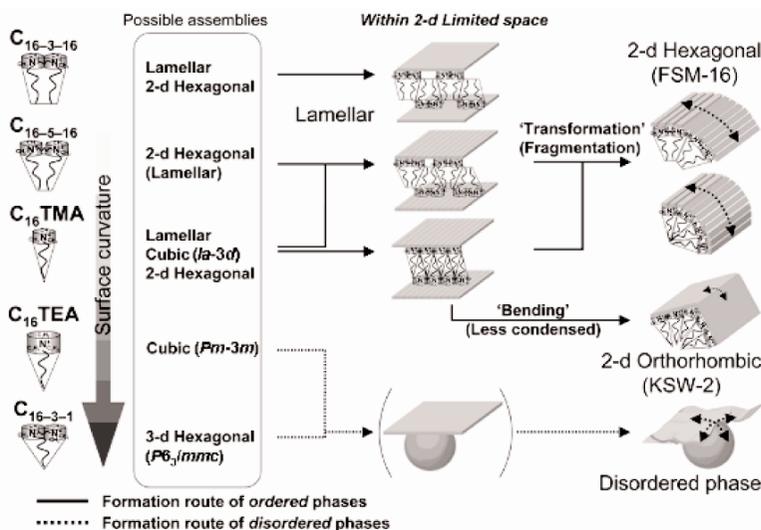


図6 カネマイトと各種アンモニウム系界面活性剤との反応により生成するメソ構造体の生成機構<sup>29)</sup>

近では、カネマイト以外の層状ケイ酸塩からの合成も検討し、層状ケイ酸塩の結晶構造の相違が界面活性剤との反応性に大きく影響し、得られる生成物の構造に影響することが示されている<sup>36-38)</sup>。

#### 4.2 シリル化を利用した骨格構造設計

KSW-2 前駆物質ではメソ構造の周期性に加え、ケイ酸骨格内に0.37 nmの繰り返し構造が存在しており、最近になって、カネマイトのc軸方向に対応した規則性であることが明らかになっている<sup>39)</sup>。しかしながら、この構造規則性は焼成によってほぼ消滅してしまうことが確認されている<sup>27)</sup>。この周期構造を保持することで、結晶性シリカメソ多孔体合成が実現されるものと考え、シリル化反応を利用した骨格構造設計を検討してきた。表面Si-OH基と一官能性のオクチルジメチルクロロシランとを反応させる初期の検討では、メソ構造の水熱安定性は大きく向上するが、ケイ酸骨格内の規則性は消失してしまうことが確認された<sup>35)</sup>。そのため、カネマイト由来の周期構造保持の実現に向けて、図7に示す有機修飾法を提案した。アルコキシクロロシランを用いたシリル化により、界面活性剤を除去し、さらにその後アルコキシ基を加水分解により除去することで、温和な条件で有機基を除去し、カネマイト由来の周期構造を保持させるというものである。オクチルメチルクロロシランやオクトキシトリクロロシランと

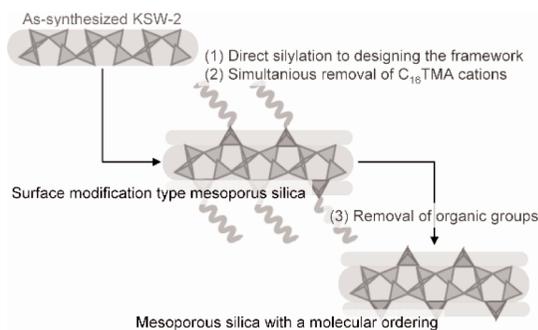


図7 周期構造保持を可能とする有機修飾技術

の反応を行った結果、鋳型である界面活性剤が除去され、骨格内に周期構造を有する有機修飾シリカメソ多孔体の合成に成功した<sup>39,40)</sup>。シリル化剤が表面Si-OH基と反応し、構造規則性を保持するのに適していた。この周期構造は、カネマイト由来の構造ではあるが、シリル化剤との反応によって積み上げた構造へと変化している。アルコキシ基を有するクロロシランを用いた場合には、アルコキシ基を加水分解反応で除去することで、骨格内に構造規則性を有するシリカメソ多孔体を得ることができる。シラン化合物の分子構造を設計することで、種々の有機修飾体としての利用も可能になると考えている。

層状ケイ酸塩から誘導されるシリカメソ多孔体に関する研究から、出発物質の結晶構造を利用したシ

リカ骨格内への周期構造付与という新規合成手法を開発することができた。今後は、本研究を通じて開発した有機修飾技術などの高度な合成技術が他の材料開発にも応用されることを期待すると同時に、異種ユニットの導入技術の開発<sup>41,42)</sup>などを経て実現される多様な触媒反応への展開を通じて、層状ケイ酸塩からのシリカメソ多孔体の合成法の優位性が実証されてくるものと期待している。

## 5. おわりに

以上、層状ケイ酸塩のシリル化を用いた新ナノ構造設計について概説した。これらの物質系は、ケイ酸ナノ空間を精密かつ容易に設計する部品として関心を集めつつあり、層状ケイ酸構造とナノ空間の相関を体系化し、その特徴を活かした機能の設計が可能となることを期待したい。

## 文 献

- 1) W. Schwieger and G. Lagaly, "Handbook of Layered Materials" (ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta), p.541, Marcel Dekker, Inc., New York (2004).
- 2) 池田拓史, 近江靖則, ゼオライト, **22**, 10, (2005).
- 3) S. Vortmann, J. Rius, B. Marler, and H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **11**, 125 (1999).
- 4) H. Annehed, L. Faelth, and F. J. Lincoln, *Z. Kristallogr.*, **159**, 203 (1982)
- 5) I. Bull and J. B. Parise, *Acta Crystallogr. C*, **59**, I100 (2003).
- 6) I. Wolf, H. Gies, and C. A. Fyfe, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5933 (1999).
- 7) A. de Lucas, L. Rodriguez, P. Sanchez, M. Carmona, P. Romero, and J. Lobato, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1472 (2004).
- 8) A. Brandt, W. Schwieger, and K. H. Bergk, *Rev. Chim. Miner.*, **24**, 564 (1987).
- 9) C. Gardiennet, F. Marica, C. A. Fyfe, and P. Takely, *J. Chem. Phys.*, **122**, 054705 (2005).
- 10) Y. Huang, Z. Jiang, and W. Schwieger, *Chem. Mater.*, **11**, 1210 (1999).
- 11) A. Shinojima D. Mochizuki, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **13**, 3603 (2001).
- 12) D. Mochizuki, A. Shinojima, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12082 (2002).
- 13) D. Mochizuki, A. Shinojima, T. Imagawa, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7183 (2005).
- 14) D. Mochizuki and K. Kuroda, *New J. Chem.*, **30**, 277 (2006).
- 15) 稲垣怜史, 窪田好浩, 辰巳 敬, 第22回ゼオライト研究発表会, C12 (2006).
- 16) W. B. Fan, P.Wu, S. Namba, and T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 236 (2004).
- 17) R. Ishii and Y. Shinohara, *J. Mater. Chem.*, **15**, 551 (2005).
- 18) D. Mochizuki, S. Kowata, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **18**, 5223 (2006).
- 19) Y. Fang and H. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10636 (2006).
- 20) M. Choi, H. S. Cho, R. Srivastava, C. Vankatesan, D.-H. Choi, and R. Ryoo, *Nature Mater.*, **5**, 718 (2006).
- 21) R. Srivastava, M. Choi, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 4489 (2006).
- 22) M. Choi, R. Srivastava, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 4380 (2006).
- 23) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 24) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 25) S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449 (1996).
- 26) T. Kimura, D. Itoh, N. Okazaki, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Langmuir*, **16**, 7624 (2000).
- 27) T. Kimura, T. Kamata, M. Fuziwara, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3855 (2000).
- 28) T. Kimura, D. Itoh, T. Shigeno, and K. Kuroda, *Langmuir*, **18**, 9574 (2002).
- 29) T. Kimura, D. Itoh, T. Shigeno, and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 585 (2004).
- 30) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1535 (1990).
- 31) T. Kimura, K. Kuroda, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *J. Porous Mater.*, **5**, 127 (1998).
- 32) T. Kimura, S. Saeki, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Langmuir*, **15**, 2794 (1999).
- 33) T. Kimura, M. Suzuki, S. Tomura, and K. Oda., *Chem. Lett.*, **32**, 188 (2003).
- 34) T. Kimura, M. Suzuki, M. Maeda, and S. Tomura, *Macroporous Mesoporous Mater.*, **95**, 213 (2005).
- 35) T. Shigeno, M. Nagao, T. Kimura, and K. Kuroda, *Langmuir*, **18**, 8102 (2002).
- 36) M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **16**, 3224 (2004).
- 37) M. Kato, T. Shigeno, T. Kimura, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **17**, 6416 (2005).
- 38) H. Tamura, D. Mochizuki, T. Kimura, and K. Kuroda,

- Chem. Lett.*, **36**, 444 (2007).
- 39) T. Kimura, H. Tamura, M. Tezuka, D. Mochizuki, T. Shigeno, T. Ohsuna, and K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 40) T. Kimura, H. Tamura, M. Tezuka, D. Mochizuki, T. Shigeno, and K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170**, 1740 (2007).
- 41) T. Shigeno, K. Inoue, T. Kimura, N. Katada, M. Niwa, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 883 (2003).
- 42) T. Kimura, M. Suzuki, T. Ikeda, K. Kato, M. Maeda, and S. Tomura, *Macroporous Mesoporous Mater.*, **95**, 146 (2005).
- 

## Precise Design of Silicate Frameworks by Silylation of Layered Silicates

Dai Mochizuki\*, Tatsuo Kimura\*\*, and Kazuyuki Kuroda\*

\*Department of Applied Chemistry, Waseda University,

\*\*Advanced Manufacturing Research Institute,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

This review focuses on the recent developments in the precise design of silicate frameworks by silylation of layered silicates and the alkyltrimethylammonium ( $C_n$ TMA)-exchanged complexes. Controlled pillaring with immobilized silyl groups leads to the formation of micropore surfaces with hydrophilic nature due to their characteristic  $Q^3$  sites. Ordered mesoporous silica with a molecular ordering is also obtained by similar controlled silylation of  $C_n$ TMA-silicate complexes derived from single layered silicate using alkoxytrichlorosilane and alkylmethyldichlorosilane.

Keywords: mesoporous, layered silicate, silylation, microporous