

層状ホスホン酸ジルコニウムの分子設計の現状

瀬川 幸一・番 由美子

上智大学理工学部化学科 ㊟102 東京都千代田区紀尾井町 7-1

(1995年6月1日受理)

Recent Advances in Molecular Design of
Layered Zirconium Phosphonates

Kohichi SEGAWA and Yumiko BAN

Department of Chemistry, Sophia University

7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102

(Received June 1, 1995)

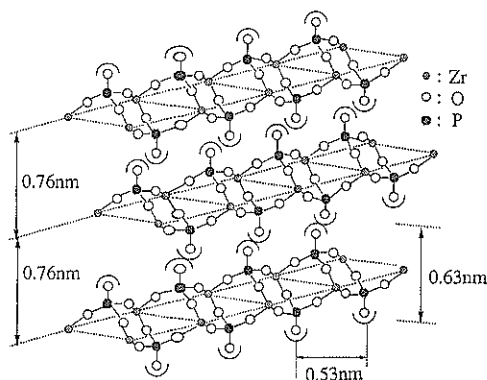
ホスホン酸化合物は4価の金属塩と反応し結晶性層状化合物を生成する。4価の金属塩としてジルコニウムを選び、分子設計したホスホン酸ジルコニウム誘導体について新たな機能性材料としての応用性を検討した。ホスホン酸ジルコニウム(組成式: $Zr(O_3P-R)_2$)は、ジルコニウム原子によって形成された平面の上下に、リン酸基四面体が規則正しく配列した構造からなる層状化合物である。この化合物には層間内にさまざまな官能基を導入できるという特徴があり、その導入された官能基の種類によって層間距離を制御したり、酸性や疎水性などの機能を付与することが可能である。また、単一の官能基だけでなく異なる種類の官能基を同時に導入することにより、複数の機能を与えることも可能である。本稿では、ホスホン酸ジルコニウム誘導体の構造ならびに触媒材料、イオン伝導体、イオン交換体などへの応用について概説した。

1. はじめに

規則正しい層空間や細孔をもつ結晶性化合物が新しい機能性材料として盛んに研究されるようになってきた。触媒化学の分野でも、ケイ酸塩として3次元網目構造をもつゼオライトや、2次元層空間を有する層状化合物に関心がもたれている。その理由はこれらの物質が限定された層空間や細孔をもつことにあり、この限られた空間のなかに触媒活性点を植え付けることができれば、反応において分子形状選択性をもつことが期待される。

層状化合物については、その化合物の特徴や応用についてすでに優れた成書¹⁻⁷⁾が紹介されている。層状化合物の中でも、早くからイオン交換体として注目されていた結晶性リン酸ジルコニウムは、リン酸基の配列や結晶水の数の違いにより α 型から λ 型の11種類が報告されている。この中で代表的なものとして α 型リン酸ジルコニウム $Zr(O_3POH)_2 \cdot H_2O$ の構造を図1に示す^{9,10)}。リン酸ジルコニウムの基本的な構造は、㊟で示したZr原子が

ほぼ平面に配列して層を形成している。その上下に1個のリン原子と4個の酸素原子とでできたリン酸基の四面体が交互に配列し、この層が幾重にも積み重なった構造であることが知られている⁸⁾。リン四面体の三つの酸素原子は図のように異なるZr原子と結合しているが、残りの酸素原子は負に帯電(O^-)していてZr面の上下交互に結合しているリン四面体と $[Zr_n(PO_4)_{2n}]^{2-}$ のようなポリマクロアニオンを形成している。この O^- イオンはプロトンで中和されPOH基となる。水酸基のプロトンは、イオン交換点あるいは酸点として機能する。また、層同士はvan der Waals力や静電力により保持されており、 α 型リン酸ジルコニウムの場合層間距離は0.76nmである。ここでいう層間距離とは、層空間の部分ではなくZr面間隔のことである。この層間に働く結合力は非常に弱いため、層間に分子またはイオンを挿入(インターカレーション)できる特徴がある。このため、層間構造を積極的に反応の場に利用できれば、新しいタイプのイオン交換体、イオン導電体、あるいは触媒材料として用い

図1 α -リン酸ジルコニウムの構造モデル図

ることができる。

リン酸ジルコニウム $Zr(O_3POH)_2$ の水酸基がさまざまな官能基に直接置き変わったものがホスホン酸ジルコニウム $Zr(O_3PR)_2$ と呼ばれ、類似の層構造をとっている¹³⁾。リン酸ジルコニウムのプロトンとの相互作用によりインターカレーションした誘導体とは異なり、ホスホン酸ジルコニウムの層間内の官能基-Rはリン原子と共有結合しているため熱安定性に優れ、導入した官能基の脱離が起りにくい¹²⁾。また、ホスホン酸ジルコニウム誘導体の層間の官能基はジルコニウム層からぶら下がった構造をとっているため、ペンダントと呼ばれている。ペンダントがかさ高いものであれば層間距離が拡大し、より広い層空間をつくるのが可能である。また、導入する官能基の性質によって、イオン交換能、酸性、疎水性などの機能を層間に付与することができる。

ホスホン酸ジルコニウム誘導体は導入した官能基によってさまざまな物理的、化学的性質を示すため、非常に興味深い化合物である。本稿では、ホスホン酸ジルコニウム誘導体の合成法、構造ならびに固体酸触媒などへの応用について紹介する。

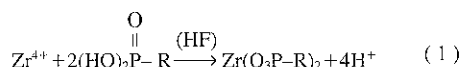
2. 層状ホスホン酸ジルコニウムの合成と構造

2.1 ホスホン酸ジルコニウム単独体

ホスホン酸ジルコニウムの合成方法としては大きく分類して2種の方法がある。ひとつは交換法と呼ばれ、 $Zr(O_3POH)_2$ を官能基-OR、-Rをもったホスホン酸水溶液中で加熱還流することによって、-OHを-OR、-Rに交換する方法である¹⁴⁾。この方法は簡便ではあるが、官能基がかさ高いとすべての-OHと交換することが困難な場合もある。

もうひとつの方法は、-Rをもったホスホン酸と4価のジルコニウム塩から直接合成する方法である¹⁵⁾。(1)式に示すように、 Zr^{4+} とホスホン酸水溶液を混合することに

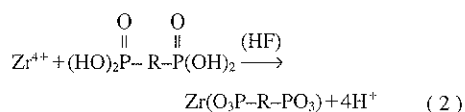
よりホスホン酸ジルコニウムの無定形塩が生成する。このときに、フッ化水素酸を少量加え約333Kで加熱、蒸発乾固することによって結晶化を起こす¹⁵⁾。これは、Albertiらが結晶性リン酸ジルコニウムの合成に用いた方法¹⁶⁾の応用で、ジルコニウムのフッ化物錯体(ZrF_6^{2-})が、徐々に熱分解するに従って、 Zr^{4+} とホスホン酸が反応し結晶化が進むと考えられている¹⁷⁾。この直接合成法は、原料ホスホン酸が定量的に反応するため官能基のかさ高さに依存せず、層間のホスホン酸基を単一の官能基に統一することが可能である。また、比較的簡単に結晶性の良いものが得られるため最も適当な方法である。筆者らは、すべてこの方法を用いて合成を行った^{19~21)}。なお、用いるフッ化水素酸の量は[F]/[Zr]比が4~6程度にするのが適当である。



このような方法で合成したホスホン酸単独体は、導入された官能基に応じてさまざまな性質をもつ。層間距離は導入した官能基の大きさに応じて決まり、 $Zr(O_3PH)_2$ のように層間距離が0.57nmと小さなものから、 $Zr(O_3PC_{22}H_{45})_2$ のように7.68nmと非常に大きなものまでさまざまな層間距離を示す誘導体が合成されている。

結晶性固体物質の構造解析には、X線回折と固体高分解能NMRを併用することを試みた^{19~21)}。ホスホン酸ジルコニウム単独体では、どの誘導体も³¹P-MASNMRスペクトルにおいて単一の化学シフト値を与え、リン原子の周りの環境がほぼ均一であることを示していた²¹⁾。通常化学シフト値は官能基がアルキル基の場合0~+20ppm、そして水酸基のような電子吸引基の場合は0~-20ppmの間に観察される。¹³C-NMRの場合、化学シフト値は、リン原子に結合した炭素、アルキル基末端のメチル炭素、メチレン鎖炭素、カルボキシル基の炭素に基づくものに大別される。厳密にはメチレン鎖炭素に基づく化学シフト値も少しずつ変化するはずであるが、MASNMRではすべて一本のピークになっている。

また、ペンダント体とは異なり層同士を分子状ピラー(柱)で架橋することも試みられている^{22,24,25)}。一般的な方法は原料にジホスホン酸を用いる方法であり、この場合ジホスホン酸のもつ有機基が層同士を架橋したピラーとなる。



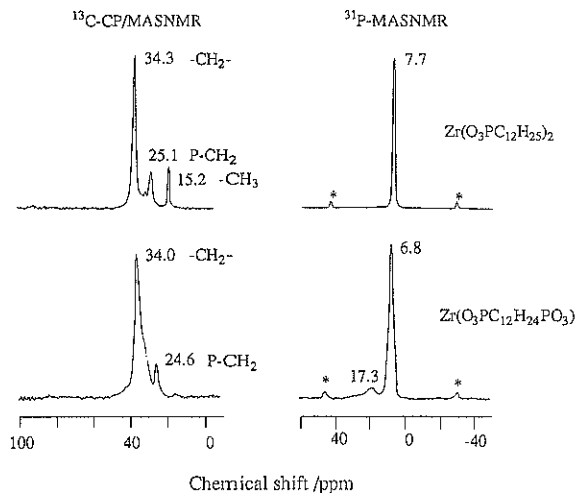


図2 アルキルホスホン酸ジルコニウムの ^{13}C -CP, ^{31}P -MASNMR スペクトル
(ドデシルペンダント体 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_2$ とドデシル
ピラー体 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{24}\text{PO}_3)$ との比較)

ペンダント体、ピラー体どちらの場合にも基本的には層間の官能基がかさ高いものほど層間距離が大きくなる傾向にある。特に官能基が n -アルキル基の場合は、アルキル基の炭素数が多いほど層間距離が増大し、炭素数と層間距離とは比例関係にある^{29,31)}。このことは、導入した官能基のかさ高さによって層間距離を制御できることを示している。

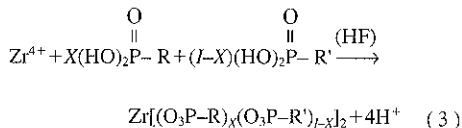
ここで、ドデシルペンダント体 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_2$ とドデシルピラー体 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{24}\text{PO}_3)$ における MASNMR の比較を図2に示す³⁰⁾。まず、 ^{13}C -NMR では、ドデシルペンダント体はリンに結合した炭素(25.1ppm)、メチレン鎖炭素(34.3ppm)およびメチル基の炭素(15.2ppm)に帰属される三つのピークが存在していた。これに対しドデシルピラー体では、ペンダント体で15ppm付近に見られたアルキル基末端のメチル基に帰属されるピークは観察されなかった。このことは、ピラー体の層間がメチレン鎖のみで構成されていることを示唆している。 ^{31}P -NMR ではドデシルペンダント体もドデシルピラー体もそれぞれ7.7ppm, 6.8ppmに一本のシャープなピークが得られており、ピラー体もペンダント体と同様にリンの環境はほぼ均一であった。

2.2 ホスホン酸ジルコニウム複合体

層間に単一の官能基を導入するだけでなく、異なる機能をもつ複数の官能基を同一層間に導入できれば、ホスホン酸ジルコニウム誘導体の応用範囲はさらに広がる。

複合体の合成も、単独体と同様に直接合成法により合成できる。異なる官能基をもつホスホン酸の混合溶液を

用いれば、その混合比でそれぞれの官能基が導入されるため、所定の複合比をもった複合体が得られる^{13,26)}。さらに、一方のホスホン酸にジホスホン酸を用いればピラー体との複合化が可能である^{20,27,28)}。



この場合も結晶化にフッ化水素酸を用いる。複合体の場合、二種の官能基が同一の層間内に導入されることが望まれるが、フッ化水素酸の濃度が高いと合成条件によってはそれぞれの官能基が別々の層に導入される相分離(phase segregation)という現象が起こる。相分離が起きている複合体のXRDパターンを図3に示す¹⁸⁾。この場合では 5° および 17° 付近で(001)面に相当するピークが存在しており、それぞれ1.5nm, 0.56nmの層間距離を示している。つまり、2種類の官能基 $-\text{H}$ と $-\text{C}_6\text{H}_5$ がそれぞれ別々の層に導入されてしまい、層間距離の異なる二つの層を形成していることを示している。合成が報告されている複合体の中にも相分離が起きているものが多く^{11,13,34,35)} 原因について考察しているものもある^{11,35)}。これまでの著者らの経験からは、フッ化水素酸の濃度が高い場合、かさ高い官能基の割合が少ない場合、カルボキシル基をもつ複合体の場合などに相分離が起きやすい傾向にある。そこで、筆者らは合成時にホスホン酸水溶液の濃度を薄く(0.75M程度)することにより相分離を防いでいる。このようにして合成した複合体 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_x(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_{1-x}]_2$ においては、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 単独体によるXRDパターンと類似したものが得られ、層間距離はかさ高いほうの官能基であるドデシル基に依存していた。さらに、これらの複合体では官能基が $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ のみである $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_2$ の(001)面に相当するピークが観察されないことから、相分離は起きていなかった。これは他の複合体についても

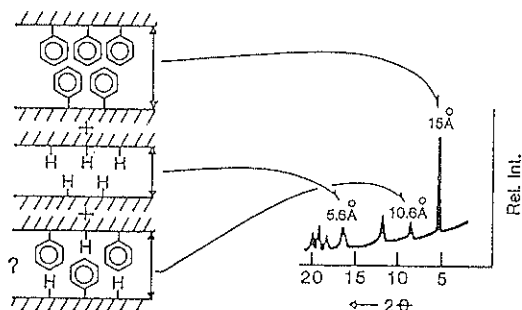


図3 相分離した誘導体のXRDスペクトル

同様であり、複合体では2種類の官能基が同一の層間内に導入されていることがわかった。

この複合体 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_x(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_{1-x}]_2$ の ^{31}P -MASNMR スペクトルを図4に示す²⁰⁾。二つの官能基 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ と $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ に結合したリンに帰属されるピークがそれぞれ -8.7ppm , 7.3ppm に観察され、複合比に応じてその強度は変化している。 ^{13}C -CP/MASNMR では $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ を示すピークのみが観察された。 ^{31}P , ^{13}C どちらの場合もそれぞれの化学シフト値にほとんど変化はないので、複合体における官能基は、単独体のときとほぼ同じ状態で導入されていると推察される。以上のように、複合体ではMASNMRにおいてそれぞれの官能基に基づくピークが独立して観察され、2種の官能基が定量的に導入されていた。



図4 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_x(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_{1-x}]_2$ の ^{31}P -MASNMR スペクトル
(x の割合(複合比)を変化させたときの ^{31}P -MASNMR スペクトル)

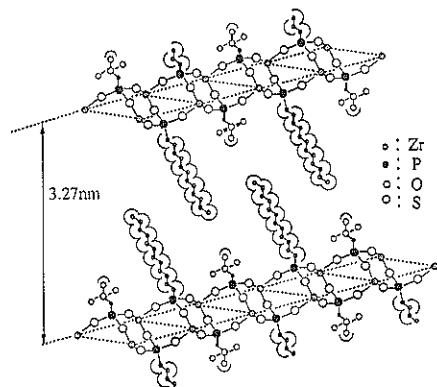


図5 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_x(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_{1-x}]_2$ の構造モデル図
(複合比 1:1 である $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_{0.5}(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_{0.5}]_2$ の構造モデル図)

XRD および MASNMR の結果をまとめて考えると、複合体は図5に示したようにかさ高いアルキル基が広い層間を保持しており、それにより生じた空間内に酸性基が存在していると思われる²⁰⁾。この図では二つの官能基を配列して描いたが、実際には官能基の位置はランダムに配置しているのであろう。

3. ホスホン酸ジルコニウムの性質

ホスホン酸ジルコニウムを将来機能性材料として用いるうえで、この化合物の性質を調べることは非常に重要である。特に固体酸触媒は、通常 $573 \sim 773\text{K}$ の温度範囲で使用される場合が多く、それらの温度での熱安定性が常に問題となる。アルキル基を層間に保持しているものは高温まで重量減少が見られず、かなり安定であった。しかし、これらの誘導体は、酸点を保持していないのでイオン交換能はもたない。酸性基を有する誘導体は、測定したイオン交換容量がその組成式から求められる計算値とほぼ一致し、酸点のほとんどすべてがイオン交換サイトとして機能している。これは、複合体においても同様である²⁰⁾。

また、複合化に用いられるかさ高いアルキル基は、層間の拡大、保持のためだけでなく疎水性を付与する効果ももっている。 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_2$ はスルホン酸基の強い親水性のため、水などの極性溶媒中に溶解、膨潤してしまうが、これと疎水基であるドデシル基などを複合化することにより不溶化させることができる¹⁹⁾。また用いるアルキル基には、ペンダントよりピラーのほうがこの効果が高い。 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_{0.7}(\text{O}_3\text{PC}_{12}\text{H}_{25})_{0.3}]_2$ においては、まだ疎水性が低く極性溶媒中で膨潤していたが、 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_{0.8}(\text{O}_3\text{PC}_{16}\text{H}_{33}\text{PO}_3)_{0.1}]_2$ では疎水基が少ないにもかかわらず不溶性を示した。ピラーは層同

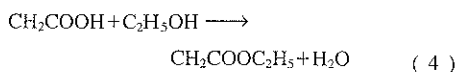
士を架橋しているため、層構造をしっかりと保持し、極性溶媒中で溶媒和するのを妨げていると推察される。

4. 層状ホスホン酸ジルコニウムの応用

4.1 触媒材料への応用

ホスホン酸ジルコニウムは特異な構造をもち、そのうえさまざまな機能を付与することができるため、新しい機能性材料として注目を浴びてきている。現在最も研究が進んでいるのが触媒材料としての利用である。先に述べたように層間内酸点はイオン交換サイトとして機能し、これが触媒活性サイトとなり、これまでにさまざまな反応での触媒利用が報告されている。気相下の例では、 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_2$ を触媒として、メタノールまたはジメチルエーテルから炭化水素に転化する反応に応用している。生成した炭化水素の組成については、 C_4 化合物を21%の選択率で得られたことが報告されている³⁶⁾。このほかメタノール分解³⁷⁾、種々のアルコールの脱水反応などにおいて高い触媒活性を示すことが報告されている^{24,27,28,38,39)}。

筆者らも以前より酢酸のエステル化や水溶液中のエステルの加水分解など液相反応における触媒にホスホン酸ジルコニウムを用いてプロトン当たりの活性を求め、固体酸としての検討を行ってきた^{19~21)}。



酢酸のエステル化反応においては、アルキル基を導入したものだけでなく、水酸基をもつ誘導体もほとんど触媒活性を示さなかった。その理由は、これらの層間距離が小さく層間内酸点に反応基質が近付き難いためと思われる。それに対し、スルホン酸基をもった誘導体 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_2$ では、非常に高い触媒活性を示し、 H_2SO_4 を触媒として用いたときとほぼ同等の活性であった³²⁾。しかし、この化合物はスルホン酸基の親水性のため水や極性溶媒に溶解、または膨潤してしまうので、このまま固体酸触媒として用いるには問題が残る。そこで疎水基であるドデシル基と複合化し不溶化させたところ、疎水性が増すにつれプロトン当たりの活性が徐々に増加し、硫酸と同等またはそれ以上になった(図6)。これは、複合化により層間距離が拡大し、層間内酸点の周囲が疎水環境になった結果、反応基質が近づきやすくなり触媒活性が向上したと考えられる。このことから、複合化による触媒活性の向上は単に層間距離が増大したためだけでなく、酸点の周りの疎水環境が関与していると思われる。

また、リン酸ジルコニウムにパラジウム錯体を導入し

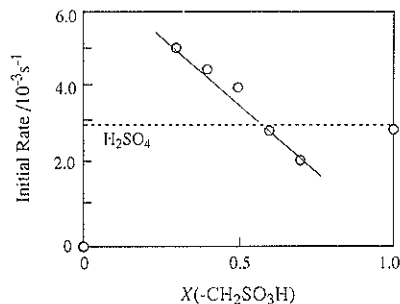


図6 $\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{SO}_3\text{H})_x(\text{O}_3\text{PCl}_2\text{H}_{25})_{1-x}]_2$ のプロトン当たりの触媒活性

(複合比を変化させたときに、触媒活性がどうなるか検討したもので、点線は硫酸を触媒として用いたときの活性を表わしている)

た誘導体についての報告例もある³⁰⁾。リン酸ジルコニウムにPd, Cu, Agなどを担持またはイオン交換して触媒とするものは比較的多く研究されている^{40~45)}。この場合図7に示すようにパラジウムやルテニウムといった通常均一系で用いられる錯体を層間内に固定化している。Dinesらは、これを用いて水素化やヒドロホルミル化を行ったところ、形状選択性が発現することを見出し、新しい機能性材料としての可能性を示している。

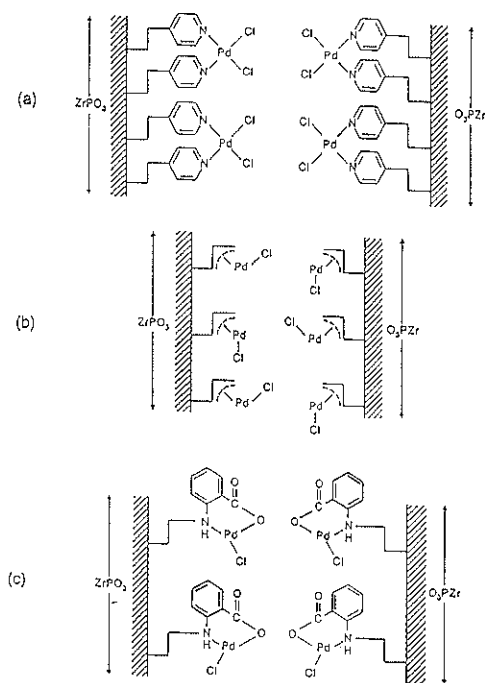


図7 Pd錯体を固定化したホスホン酸ジルコニウム
(a) Pyridyl-Pd (b) Allyl-Pd
(c) Anthranilic acid-Pd

4.2 その他の応用

まずその他の応用例として、層状化合物をイオン伝導体として用いることが試みられている。これは化合物の伝導率を求めることにより、燃料電池への応用性を検討している。伝導率とは、交流測定法により求められた抵抗の逆数のことであり、物質中におけるイオンの伝わりやすさを表わしている。また温度に依存し、高温になるほど向上する傾向にある。リン酸ジルコニウムはそれだけでもイオン伝導性を示すが^{46,47)}、さらに適当な塩基強度をもった物質をインターカレーションすることにより著しくプロトン伝導性は向上する⁴⁶⁻⁴⁸⁾。この挿入された物質は、POH 間を橋渡ししてプロトン移動を促進するものと考えられる。そこで M. Casciola らが、アルキルジアミンをリン酸ジルコニウムにインターカレーションしたものをを用いて伝導率を測定したところ、図 8 に示したように α 型リン酸ジルコニウム(図の点線)よりも小さくなった⁴⁹⁾。これはアミノ基によるプロトンの局在化のためであると推測されている。また、ヒドラジンを用いた場合(□)では非常に高い伝導率($1.8 \times 10^{-6} \text{ scm}^{-1}$ at 453K)を示した。これから、弱い塩基強度と層間領域における挿入物の mobility がプロトン移動を促進すると推測されている。しかし、このプロトン移動の機構はまだ明らかではない。リン酸ジルコニウムにインターカレーションまたはイオン交換したもののだけでなく⁵⁰⁻⁵²⁾、官能基が^{-COOH}、^{-SO₃H}、^{-NH₄Cl} の場合でもイオン伝導性があることが知られている^{46,53)}。たとえば、 $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_n\text{H}_{2n}\text{COOH})_2$ ($n=1\sim5$) を用いて伝導率を測定した場合、 n が偶数のときは低い⁵⁴⁾、奇数では非常に高い値を示す⁵³⁾。これはそれぞれの場合で^{-COOH} の配向の仕方が異なるためと考えられている。

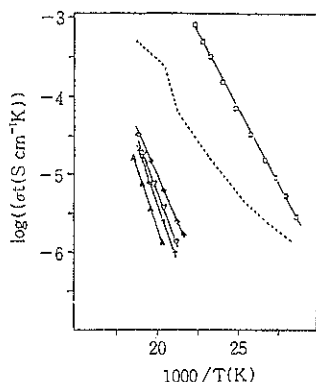


図 8 $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ にジアミン ($\text{H}_2\text{NC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}_2$) をインターカレーションしたときの伝導率
 $n=0$ (□), 2 (■), 3 (×), 4 (△), 5 (▲)
点線は $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

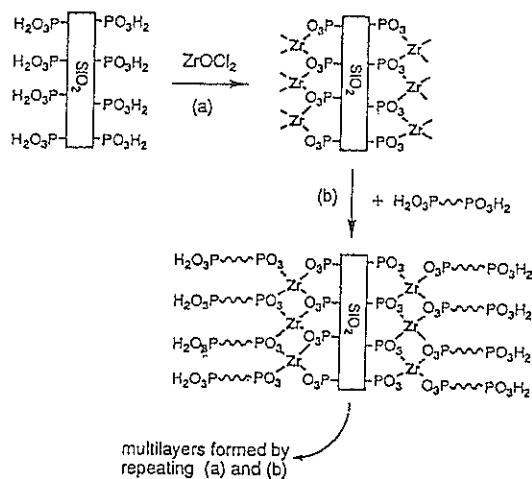


図 9 SiO_2 を基板とした多重層膜の合成法

また、Thompson らは、 SiO_2 を基板として $\text{Zr}[\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2(\text{bipyridinium})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3]_2$, $\text{ZrPV}(\text{X})$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を合成している(図 9)。これらは光反応により、カチオンのドメインとアニオンのドメインとに分離しその構造は空気中でも安定だが、光学還元すると非常に反応性が高くなる⁵⁴⁾。このような光学特性は非常に興味深いものである。

このほか重要なものとして、インターカレーション化合物がある。リン酸ジルコニウムは種々の極性物質を層間内に取り込みインターカレーション化合物となる。これについては多くの報告がなされているが^{8,55-59)}、その中で興味深いのは、筒状の形をし、包接化合物として知られるシクロデキストリンのインターカレーションを試みていることである^{60,61)}。 β -シクロデキストリンの一級水酸基をプロピレンジアミン基で置換することによって、この誘導体(cdpn)は、そのアミノ基がリン酸ジルコニウムのプロトンと相互作用して層間内に導入される。

図 10 のような cdpn は層間内に規則正しく二層に配列

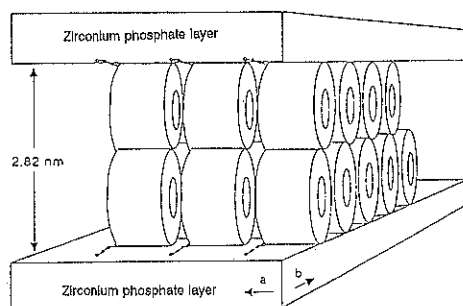


図 10 cdpn をインターカレーションした $\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造モデル図

して導入されていると結論している。

また、同様に γ 型リン酸ジルコニウムにcdpnをインターカレーションした場合、 α 型に比べて γ 型は層間距離が1.23nmと広いため、cdpnのインターカレーションはより容易に起こる。しかし、同様に構造を計算した場合、 α 型リン酸ジルコニウムのときのように規則正しく配列されずに、乱雑な構造であると推定されている。図10のようにcdpnが規則正しく配列した構造を利用することにより、形状選択性をもつ吸着剤、液体およびガスクロマトグラフィーの担体、さらには触媒材料などに利用できれば、新しい機能性材料として用いられることが期待される。

5. お わ り に

特異な性質をもつホスホン酸ジルコニウムの合成法や構造、そして応用面では触媒利用を中心に概説した。しかし、現段階においては層構造を積極的に利用した反応は行われておらず、ほとんどの場合分子設計を行った誘導体の構造解析をするにとどまるというのが現状である。

筆者らは以前、 NH_3 やかさ高さの異なるアミンの吸着実験を行い形状選択性について検討し⁶²⁾、層間距離や複合比を変化させると形状選択性がある程度制御可能なことを明らかにした。今後、これらの誘導体に適したモデル反応を見出せば、今までとはまったく異なる触媒として利用されるようになると思われる。また、このほかに単一の官能基に酸性と疎水性の二つの機能を付与した誘導体 $\text{Zr}[\text{O}_3\text{PCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOH}]_2$ を合成することに成功している³¹⁾。これに続きアミノ酸基や不斉炭素の層間への導入およびそれらの誘導体の利用についても検討中である。

今後、触媒利用のみならずイオン交換体、イオン伝導体などへの応用がさらに進むことにより、新しい機能性材料としてさまざまな分野で発展することを期待する。

文 献

- 1) 金丸文一, 小泉光恵: 固体物理 **13**, 303 (1978).
- 2) 吉川信一, 小泉光恵: 表面 **19**, 594 (1981).
- 3) 岩本振武: 現代化学 **6**, 14 (1981).
- 4) 山中昭司, 服部 信: 表面 **19**, 54 (1981).
- 5) 速藤 忠: 触媒 **24**, 403 (1982).
- 6) 森川 豊, 伊香輪恒男: ペテロテック **6**, 949 (1983).
- 7) 菊地英一, 深田 功: 有機合成協誌 **42**, 206 (1984).
- 8) G. Alberti and U. Costantino: "Intercalation Chemistry" ed. by M. S. Whittingham, A. T. Jacobson, Chap. 5, Intercalation Chemistry of Acid Salt of Tetravalent Metals with Layered Structure and Related Materials (Academic Press, New York 147, 1982).
- 9) A. Clearfield and G. D. Smith: Inorg. Chem. **8**, 431 (1969).
- 10) J. M. Troup and A. Clearfield: Inorg. Chem. **16**, 3311 (1977).
- 11) 瀬川幸一, 木下真喜雄: 触媒 **27**, 244 (1985).
- 12) 小林悦郎: 化学工業資料 **20**, 1 (1985).
- 13) G. Alberti, U. Costantino, J. Kornyei and M. L. Luciani Giovagnotti: Reactive Polymers **4**, 1 (1985).
- 14) S. Yamanaka and M. Hattori: Chem. Lett. 1073 (1979).
- 15) G. Alberti: J. Inorg. Nucl. Chem. **40**, 1113 (1978).
- 16) G. Alberti and E. Terracca: J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 317 (1968).
- 17) M. B. Dines and P. C. Griffith: J. Phys. Chem. **86**, 571 (1982).
- 18) M. B. Dines, P. M. DiGiacomo, K. P. Callahan, P. C. Griffith, R. H. Lane and R. E. Cooksey: Chemically Modified Surfaces **223** (1982).
- 19) K. Segawa, N. Kihara and H. Yamamoto: Proc. of the 9th International Zeolite Conf. (1991).
- 20) K. Segawa, N. Kihara and H. Yamamoto: J. Mol. Catal. **74**, 213 (1992).
- 21) K. Segawa, A. Sugiyama and Y. Kurusu: Stud. Surf. Sci. Catal. **60**, 73 (1991).
- 22) M. B. Dines and P. M. DiGiacomo: Inorg. Chem. **20**, 92 (1981).
- 23) M. E. Thompson and D. A. Burwell: Chem. Mater. **3**, 14 (1991).
- 24) A. Clearfield and D. S. Thakur: Appl. Catal. **26**, 1 (1986).
- 25) M. B. Dines and R. H. Lane: Inorg. Chem. **22**, 1003 (1983).
- 26) G. Alberti and U. Costantino: J. Mol. Catal. **27**, 235 (1984).
- 27) S. Cheng and A. Clearfield: Appl. Catal. **26**, 91 (1986).
- 28) A. Clearfield, B. Z. Wan, R. G. Anthony and G. Z. Peng: J. Catal. **101**, 19 (1986).
- 29) K. Segawa, N. Kihara and S. Nakata: Stud. Surf. Sci. Catal. **90**, 303 (1993).
- 30) M. B. Dines, P. C. Griffith and P. M. DiGiacomo: Proc. of Symp. on Immobilized Homogeneous Catalyst 624 (1982).
- 31) K. Segawa and N. Kihara: unpublished result.
- 32) 番由美子, 瀬川幸一: 日本化学会第69春季年会 196 (1995).
- 33) G. Alberti and U. Costantino: J. Chromato. **180**, 45 (1979).
- 34) G. Alberti, U. Costantino and F. Marmottini: Reactive Polymers **9**, 267 (1988).
- 35) G. Alberti: Recent Dev. Ion Exch. 294 (1987).
- 36) 和田啓輔, 小林喜光: JP 57-24315, 三菱化成工業(株), (1982).

- 37) A. Clearfield : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **23**, 219 (1984).
- 38) S. Kukes and G. P. Nowack : USP-4394255, (1983).
- 39) M. B. Dines and P. M. Digiacoimo : *Polyhedron* **1**, 61 (1982).
- 40) A. Clearfield : *J. Catal.* **51**, 431 (1978).
- 41) M. Iwamoto : *J. Catal.* **69**, 234 (1981).
- 42) A. Clearfield and D. S. Thakur : *J. Phys. Chem.* **86**, 50 (1982).
- 43) A. Clearfield : *J. Catal.* **94**, 455 (1985).
- 44) A. Clearfield : *J. Catal.* **98**, 335 (1986).
- 45) Y. Izumi and Y. Mizutani : *Soc. Jpn.* **47**, 2922 (1974).
- 46) U. Costantino, M. Casciola, S. Fazzini and G. Tosoratti : *Solid State Ionics* **8**, 27 (1983).
- 47) G. Alberti and M. Casciola : *Solid State Ionics* **32/33**, 40 (1989).
- 48) G. Alberti and M. Casciola : *J. Coll. Int. Sci.* **107**, 256 (1985).
- 49) U. Costantino, M. Casciola and F. Marmottini : *Solid State Ionics* **35**, 67 (1989).
- 50) E. Shou, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, E. K. Andersen, M. Casciola and F. Guerrini : *Solid State Ionics* **35**, 59 (1989).
- 51) S. Yamanaka and M. Hattori : *Chem. Lett.* 1255 (1991).
- 52) M. Casciola : *Solid State Ionics* **46**, 129 (1991).
- 53) G. Alberti, U. Costantino, M. Casciola and R. Vivani : *Solid State Ionics* **46**, 61 (1991).
- 54) M. E. Thompson, L. A. Vermeulen, J. L. Snover and L. S. Sapochak : *J. Am. Chem. Soc.* **25**, 11767 (1993).
- M. E. Thompson : *Chemistry of MATERIALS* **6**, 1168 (1994).
- 55) A. Clearfield and R. M. Tindwa : *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 871 (1979).
- 56) S. Yamanaka, Y. Horibe and M. Tanaka : *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 323 (1976).
- 57) L. Szirtes and A. O. Raich : *Solid State Ionics* **46**, 69 (1991).
- 58) M. E. Thompson : *Inorg. Chem.* **30**, 5 (1991).
- 59) K. R. Morgan and D. J. MacLachlan : *J. Phys. Chem.* **96**, 3458 (1992).
- 60) T. Kijima and Y. Mitui : *Nature* **322**, 7. Aug., 533 (1986).
- 61) T. Kijima : *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 425 (1990).
- 62) 喜原伸宏, 瀬川幸一, 宮田賢二 : 第 8 回ゼオライト研究発表会講演予稿集 165 (1992).