

《 解 説 》

リン酸アルミニウム系メソポーラス物質

木村辰雄

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門

界面活性剤を利用して合成されるメソポーラスシリカの発見以来、様々な構造、組成および形態のメソポーラス物質の合成が次々に報告されている。リン酸アルミニウム系メソポーラス物質の合成も期待されたが、その合成が報告されるまでには数年の月日を要した。漸く、ラメラ構造(1993年)およびヘキサゴナル構造(1996年)のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成が実現され、何故メソポーラスリン酸アルミニウムの合成が困難であったかということが解釈できるようになってきた。こうした知見は、メソポーラス物質に対する理解を更に深めるために非常に重要である。ラメラ構造の物質は結晶性アルミノリン酸塩骨格、ヘキサゴナル構造の物質は非晶質なリン酸アルミニウム骨格から形成されている。従って、界面活性剤が自己集合する性質を利用して合成を行っているが、二つの物質は全く異なる物質系であると理解しても良い。ここでは、リン酸アルミニウムを主骨格とするメソポーラス物質に関する研究の概略と共に、最近報告された高規則性メソポーラスリン酸アルミニウムの新合成法、非シリカ系では初の試みとなる有機修飾技術や無機有機複合化技術について紹介する。

1. はじめに

界面活性剤が溶液中で自己集合する性質を利用して、均一な細孔を有するメソポーラスシリカを合成することができ、均一メソ孔は界面活性剤分子の集合形態を反映した種々の構造規則性を示す¹⁻⁵⁾。非シリカ系物質のメソ構造体並びにメソポーラス物質も同様の合成手法で調製することができる。界面活性剤分子の親水部と無機種との相互作用により、親水部が変化した新たな両親媒性分子が形成され、その両親媒性分子の自己集合現象と無機種間での縮合反応が協奏的に進行してメソ構造体が生成する⁶⁻¹¹⁾。そして、焼成や抽出により界面活性剤分子を取り除くことで、メソポーラス物質を得ることができる。しかしながら、非シリカ系メソ構造体からメソポーラス物質への転換は容易ではない。当初は、ほとんど全ての非シリカ系メソ構造体の報告例が二次元的な無機ネットワークしか持たないラメラ構造であったためであるが、三次元的な無機ネットワークを有するメソ構造体であっても、焼成

時に無機骨格が結晶化するなどの原因で、メソ構造が崩壊してしまう。また、非シリカ系メソ構造体の無機ネットワーク形成が不十分であるために、界面活性剤の抽出処理中にメソ構造が保持できなくなる場合がほとんどである。後に、無機種との相互作用が弱い中性あるいは非イオン性界面活性剤を利用した非シリカ系メソ構造体の合成法が開発され、容易に界面活性剤が抽出除去でき、非シリカ系メソポーラス物質が得られるようになった¹²⁻¹⁴⁾。しかしながら、これで全ての問題が解決されたわけではなく、非シリカ系メソポーラス物質の構造安定性の低さという問題が残されている。例えば、触媒特性や吸着特性の評価に非シリカ系メソポーラス物質を使用すると、使用後には構造規則性が失われてしまっている場合が非常に多く見られる。

メソポーラスシリカの発見当時には、既に非シリカ系物質では初のマイクロポーラス物質として $\text{AlPO}_4\text{-}n$ や $\text{SAPO-}n$ が広く知られていたこともあり^{15,16)}、リン酸アルミニウムを主成分とするメソポーラス物質の合成が強く望まれた。その実現のためには、二つの異なる無機ユニットを有機分子集合体表面で組織化させるといった新たな課題を克服しなければならなかった。1成分系での合成であれば、無機種と界面活性剤との適当な組み合わせを考え、協奏的に自己集合と無機種

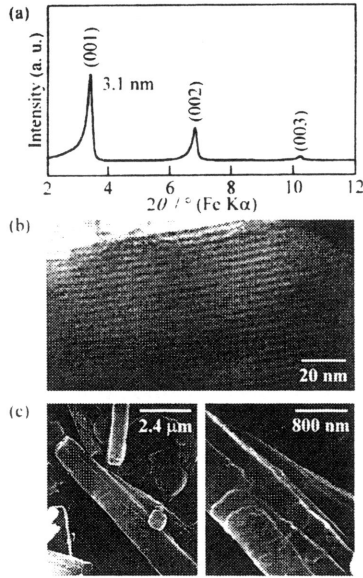


図1 ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体 (APW-1) の (a) XRD パターン, (b) TEM 像, (c) SEM 像

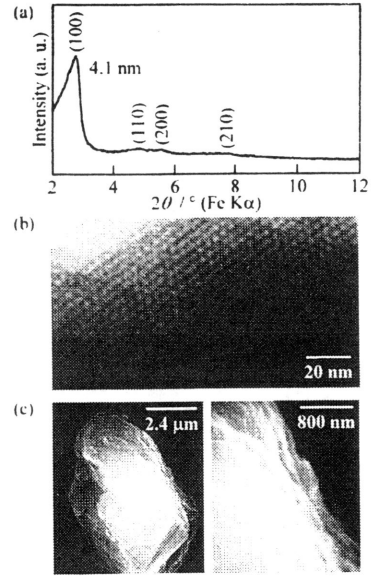


図2 ヘキサゴナルのリン酸アルミニウムメソ構造体 (APW-2) の (a) XRD パターン, (b) TEM 像, (c) SEM 像

の縮合反応が進行すればメソ構造体が生成する。2成分系での合成になると、それほど単純ではない。ここで解説するリン酸アルミニウムを例にとると、アルミニウム種、リン酸および界面活性剤分子の間での相互作用を可能とする合成条件を設定し、アルミニウム種同士の縮合反応（不純物相の生成）が抑制される仕込みの組成を探索し、アルミニウム種の配位状態も含めて制御することができる合成条件を見出すことなどが重要となる。その結果、 AlPO_4 - n や SAPO - n の合成が一般に酸性条件下で行われているのに対し、リン酸アルミニウムメソ構造体の合成が主に塩基性条件下で行われているということは特筆すべき点であろう。

本稿では、非シリカ系物質の一つである、リン酸アルミニウム系メソポーラス物質に関する研究を概略すると共に、そこから共通して見出される知見や問題点を解説する。リン酸アルミニウム系メソポーラス物質の可能性として、種々の触媒反応に利用した結果も数多く紹介する。そして、最近報告された高規則性メソポーラスリン酸アルミニウムの新合成法、非シリカ系では初の試みとなる有機修飾技術や無機有機複合化技術についても紹介し、他の組成への合成手法の拡張性などを論じたい。

2. リン酸アルミニウム系物質のメソ構造制御

最初（1993年）に報告されたリン酸アルミニウムメソ構造体（SCS-22）はラメラ構造であり、界面活性剤にはアルキレンジアミン（ $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ）を使用していた¹⁷⁾。その後（1995年）、Fyfeらが臭化アルキルトリメチルアンモニウム（ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, C_nTMABr ）を界面活性剤として用いたラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成に成功した¹⁸⁾。水酸化テトラメチルアンモニウム（ TMAOH ）を添加して出発溶液のpHを調整しており、ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体はアルキル鎖長が12以上の C_nTMABr を用いた時に生成する。 C_nTMA 界面活性剤はメソポーラスシリカ合成に頻繁に利用されていた経緯もあり¹⁻³⁾、この論文がリン酸アルミニウム系物質のメソ構造制御に関する研究の始まりであるといっても過言ではない。そして、ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が始めて報告されたのは1996年のことである¹⁹⁾。

$\text{AlPO-C}_{16}\text{TMACl-H}_2\text{O}$ 系での合成に関して、メソ構造体の合成条件が詳細に調査されている²⁰⁾。ラメラ構造（APW-1）およびヘキサゴナル構造のメソ構造体（APW-2）を純粋相として合成することが可能となり、それぞれのメソ構造体に関する各種構造解析が行われている。代表的な分析例として、それぞれの

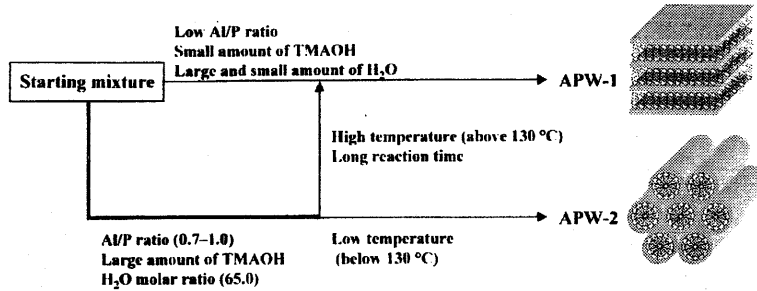


図3 リン酸アルミニウムメソ構造体の生成と合成条件との関係

粉末X線 (XRD) 解析, 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果をそれぞれ図1および2に示す。また, 核磁気共鳴 (NMR) 測定の結果から, APW-1は AlO_4 と PO_4 が交互に結合した結晶性アルミノリン酸骨格から形成されていることが明らかとなっている。APW-2は, 層状複合体を経由する生成機構が示されており, リン酸アルミニウム骨格は非晶質で, 縮合の程度も余り高くない^{20,21)}。APW-2からの焼成による界面活性剤除去が可能であり, メソポーラスリン酸アルミニウムを得ることができる^{20,22,23)}。

Zhaoらは, メソポーラスリン酸アルミニウム (UHM-1) と共に, メソポーラスSAPO (UHM-3) の合成も報告した^{24,25)}。TMAイオンがリン酸アルミニウム種と陽イオン性界面活性剤との間の静電的相互作用の強さを調整するための重要な役割を果たしており, 小さい Na^+ の存在下ではメソ構造体を得ることができないことが示されている。Khimyakらも, リン酸アルミニウムメソ構造体の合成条件を系統的に調査し, 得られた生成物の詳細なNMR測定から, より縮合の程度の低いヘキサゴナル相の存在やより縮合の程度が高いラメラ相の存在などを明らかにした²⁶⁻³⁰⁾。

上記の研究結果から, リン酸アルミニウムメソ構造体の生成と合成条件との関係を見出すことができる。様々な仕込みの組成を用いて, 高温 (130°C) での合成を行った結果として, メソ構造体の生成条件は図3のように簡単にまとめることができる^{20,30)}。TMAOHの添加は必須であり, pHが低い場合にはラメラ構造, pHが高い場合にはヘキサゴナル構造のメソ構造体が生成する。幾つかの合成条件は相互に関連しており, 例えば, 仕込みのA/P比や水の量に応じて, 出発溶液のpHは変化する。高温合成では, リン酸アルミニウム骨格の結晶化が起り易く, ラメラ構造のメソ構

造体が生成する。加えて, 出発溶液中の4配位種 (AlO_4 など) の存在はリン酸アルミニウム骨格の結晶化を促進させ, このような AlO_4 種は仕込みのA/P比が小さい場合に存在しやすい³¹⁾。従って, ヘキサゴナル構造のメソ構造体の生成は限定された条件下でのみ観察されるということになる。室温合成であれば, リン酸アルミニウム骨格の結晶化が抑制されるので, ヘキサゴナル構造のメソ構造体はより広い条件下で合成することができる^{24,25)}。出発溶液中のA/P比が1.0より小さい場合でさえ, ヘキサゴナル構造のメソ構造体を合成することは難しくない²⁶⁾。高温合成の場合と同様に, TMAOHの存在は必須であり, 高pHでヘキサゴナル構造のメソ構造体が生成する。

Fengらは, フッ化物イオン共存下でのラメラ構造およびヘキサゴナル構造のメソ構造体の合成を行った³²⁾。Perezらも, フッ化物イオン存在下での合成を行っているが³³⁾, いずれの報告でも界面活性剤除去には成功していない。その他, 水-メタノール混合溶媒系でのラメラ構造のメソ構造体の合成³⁴⁾やアルキルピリジニウム界面活性剤を用いたラメラ構造のメソ構造体の合成なども報告されている³⁵⁾。

3. リン酸アルミニウム系メソ構造体の形態制御

ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体は一般に板状の形態を示す (図1参照)。しかしながら, Khimyakらは, 球状に凝集した粒子形態を示すラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体を見出した²⁹⁾。より縮合の程度が高いラメラ相を合成したときにこのような粒子が生成している^{29,30)}。幾つかの研究グループでは, 水溶液系および非水溶液系で中性界面活性剤であるアルキルアミン ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$) を使用したラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成を報告している³⁶⁻⁴⁵⁾。Oliverらは, テトラエチレ

ングリコールの存在下で様々な表面形状を有する物質の合成を報告している³⁶⁻³⁸⁾。層状アルキルアンモニウムリン酸塩を経由するとしてラメラ相の生成機構を提案している^{39,40)}。界面活性剤の親水部付近にテトラエチレングリコール分子が浸透することで、界面活性剤の集合体表面の曲率が増大した結果として、様々な表面形状を有する生成物が得られると解釈している。Sayariらも、水溶液系でドデシルアミンを用いてベシクル状メソ構造体を得ることに成功している⁴¹⁾。Gaoらは、エチレングリコール存在下、アルコール系でのラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成を報告した^{44,45)}。骨格は水和した AlO_4 と PO_4 から構築されており、水和した AlO_4 ユニットの脱水、再水和反応を利用した特異な水蒸気吸着挙動を示す。

ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の場合、メソ構造の規則性と関連した粒子が得られたという例はない。これは、縮合の程度が低い骨格からなるために粒子形態にまでその構造規則性が反映されず、特に、ヘキサゴナル構造のメソ構造体が層状複合体を経由して生成するためである²⁰⁾。リン酸アルミニウムメソ構造体の形態変化は結晶性の骨格構造を有するラメラ構造の場合に示されている。物質の粒子形態はその結晶構造を反映するため、ラメラ構造のメソ構造体を合成するときにはいつでも、板状の形態を有する物質が生成しやすい。例外的に、粒子の表面形状が共存溶媒の存在などによって変化することがある³⁶⁻³⁸⁾。

4. リン酸アルミニウム系メソポーラス物質と機能

ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体 (APW-2) は焼成によりメソポーラスリン酸アルミニウムに転換することができる^{20,22,23)}。焼成による界面活性剤除去が可能であるが、窒素ガス流通下で加熱し、界面活性剤分子の熱分解反応を進行させ、残余の有機物を空気または酸素流通下で燃焼除去する方法が好ましい。均一メソ孔のサイズも界面活性剤のアルキル鎖長変化や可溶化剤の添加によって1.6~3.9 nmの範囲で制御可能である。構造規則性はある程度低下してしまうが、窒素吸着測定ではヒステリシスのない吸着等温線が観察され、メソ孔の均質性が確認できる。比表面積も $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上と非常に大きい。UHM-1の場合には、高比表面積ではあるが、ヒステリシスループが観察されている^{24,25)}。

Cabreraらは、メソポーラスリン酸アルミニウム

(ICMUV-3)の合成で非常に興味深い結果を示した⁴⁶⁾。 C_{16}TMA 界面活性剤を用いた合成を行っているが、界面活性剤のアルキル鎖長変化ではなく、出発溶液中のAl/P比を変えるだけで、孔径が1.3~3.7 nmの範囲で変化することを見出した。Tiemannらは、アルキルアミン界面活性剤を用いたメソポーラスリン酸アルミニウムの合成に成功した⁴⁷⁾。メソ構造体の水蒸気後処理により、構造安定性や構造規則性を向上させた結果、酸性溶媒で迅速に界面活性剤を除去することができるようになっている。Krieselらは、トリブクロク共重合体を使用したメソポーラスリン酸アルミニウム (UCB1-AIP)の合成を初めて報告した⁴⁸⁾。孔径 (6.6~7.8 nm) や細孔容量 ($1.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) が非常に大きいメソポーラスリン酸アルミニウムが得られている。これまでに報告されたアルキルアンモニウム系界面活性剤を用いて合成されたものより遥かに大きい値を示している。例えば、 $\text{C}_{22}\text{TMACl}$ 界面活性剤を用いてトリイソプロピルベンゼンを添加して合成したAPW-2の孔径および細孔容量が最大で、それぞれ3.9 nmおよび $0.72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった²³⁾。

有機分子集合体を利用して合成されるメソポーラスリカは疎水的な孔内環境を示し^{49,50)}、骨格中へのアルミニウムの導入により疎水的な孔内環境を僅かに弱めることができる⁵¹⁾。メソポーラスアルミナも疎水的な性質を示す。これは、無機骨格が主に6配位アルミニウムにより形成されているため、水分子は単に表面に物理的に吸着しているだけである⁵²⁾。対して、メソポーラスリン酸アルミニウム (APW-2) は親水的な孔内環境を有することが見出されている²³⁾。これはメソポーラス物質の中で唯一の性質である。焼成後のAPW-2は AlO_4 と PO_4 から骨格が形成されており、水分子がその AlO_4 ユニットに配位するために、メソポーラスリン酸アルミニウムが親水的な孔内環境を示す。

Zhaoらは、メソポーラスリン酸アルミニウム (UHM-1, UHM-3)の骨格構造中への各種遷移金属 (Mn, V, Cu, Ni, Cr)の導入を検討した⁵³⁻⁵⁵⁾。他の研究グループからも各種金属種 (B, Si, Mg, Ti, Co, Fe)を骨格に導入したメソポーラスリン酸アルミニウムの合成が報告されている⁵⁶⁻⁶¹⁾。Chackrabortyらは、メソポーラスSAPOの合成を報告した^{62,63)}。金属含有メソポーラスリン酸アルミニウムは構造安定性が低く、酸性性質やイオン交換特性などを評価したとする報告例はほとんどない。Hollandらは、メソポーラス

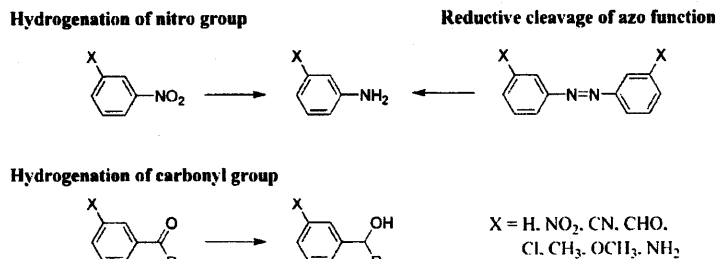


図4 遷移金属含有メソポーラスリン酸アルミニウムを用いた多様な触媒反応

リン酸アルミニウムの陰イオン交換能を調査し、幾つかの有機色素分子に対する効果的なイオン交換特性を有していることを示した^{64,65}。しかしながら、メソポーラス構造がイオン交換実験後にほとんど崩壊してしまったことも述べられていた。最近では、有機修飾技術を利用することで、リン酸アルミニウム系メソ構造体の熱的安定性が向上するという新たな手法も開発されつつある⁶⁶。BaeらはUHM-3や遷移金属含有UHM-3を用いた*N*-アルキルフェノチアジンの光イオン化反応を研究している^{55,67}。KopoorとRajはチタン含有メソポーラスリン酸アルミニウムが過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化に対して非常に有効な触媒であることを見出した⁶⁰。その性能はTi-MCM-41よりも優れている。

Selvamの研究グループは、メソポーラスリン酸アルミニウムの骨格中に導入した金属種 (Fe, Co, Cr, Ti) の触媒特性を最も精力的に調査している⁶⁸⁻⁷³。Fe含有メソポーラスリン酸アルミニウムは温和な条件下でシクロヘキサンの酸化反応に高い触媒活性を示す⁶⁸。その他にも、Fe含有メソポーラスリン酸アルミニウムは、図4に示すニトロ基やカルボニル基の水素化反応やアゾ化合物の還元解裂反応などに対する、多才な不均一触媒である^{69,70}。この時、他の官能基 (-CN, -CHO, -Cl, -CH₃, -OCH₃, -NH₂ など) の反応には不活性である。Co含有メソポーラスリン酸アルミニウムもニトロ基やカルボニル基の水素化反応に有効な触媒である⁷¹。温和な条件下で、CrおよびTi含有メソポーラスリン酸アルミニウムは、それぞれシクロヘキサンの酸化反応⁷²およびアルキル置換型フェノールの酸化反応に極めて高い活性を示す⁷³。

5. リン酸アルミニウム系メソ構造体の骨格構造

界面活性剤を利用するという合成手法により発展

してきたリン酸アルミニウム系メソ構造体およびメソポーラス物質に関して、各研究グループより報告された合成条件を表1に示す。ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の合成では、出発溶液中のAl/P比を低くして、高温での合成を行うことで、リン酸アルミニウム骨格の結晶化を促進させている。ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体を合成するためには、TMAOHを添加して高pHに調整した出発溶液を用い、より低温で合成を行うことが好ましい。

これまでも繰り返し記述してきたが、リン酸アルミニウムメソ構造体の合成には骨格構造制御が非常に重要である。具体的にどの様な骨格構造であるのかということは、未だ不明な点も多いが、NMR測定結果や組成分析を中心とした骨格構造に関する情報を可能な限り多く紹介したい。無機骨格構造に関する情報となる組成分析およびNMR測定の結果を表2にまとめる。結晶性層状アルミノリン酸塩 (Al/P=0.75)⁷⁴⁻⁷⁷と同様に、ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体はほとんど全てAl/P比が1より小さい。XRD測定の結果を含めて、²⁷Alおよび³¹P MAS NMR測定の結果から判断すると、ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体はAlO₄とPO₄が交互に配列した結晶性アルミノリン酸骨格から形成されている。マイナスに帯電したシート構造 (Al₃P₄O₁₆³⁻) の生成によって、アルミノリン酸骨格と陽イオン性界面活性剤との相互作用も可能となる。Oliverらは、ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が生成する際の間体としての層状アルキルアンモニウムリン酸塩の結晶データを示しているが³⁶⁻⁴⁰、ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体の結晶構造解析はまだ達成されていない。Kraushaar-Czarnetzkiらは、組成、構造上の特徴、性質などから、SCS-22が三次元的なAlPO_{4-n}と二次元的な層状リン酸ジルコニウムとの中間に位置している

表1 リン酸アルミニウム系メソ構造体の合成条件

	Surfactant (S)	Typical composition of starting mixture	Synthetic condition
<i>Lamellar</i>			
Kraushaar-Czarnetzki <i>et al.</i> [17]	$H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n=8-12$)	0.5 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1.0 S : 80 H_2O	120°C, 24 h
Fyfe <i>et al.</i> [18]	$H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n=8$)	1.0 Al_2O_3 : 1.4 P_2O_5 : 0.7 S : 50 H_2O	180°C, 16 h
	C_n TMABr ($n=12-18$)	0.3 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1.0 S : 1.6 TMAOH : 15 H_2O	150°C, 5 d
Kimura <i>et al.</i> [20]	C_n TMACl ($n=16$)	0.5 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1.0 S : 2.0 TMAOH : 65 H_2O	150°C, 5 d (pH 8.5)
Oliver <i>et al.</i> [36-38]	$C_n H_{2n+1}NH_2$ ($n=6-18$)	0.9 Al_2O_3 : 1.8 P_2O_5 : 3.0 S : 2.5 H_2O : 14 TEG ^a	180°C, 3 d
Sayari <i>et al.</i> [41-43]	$C_n H_{2n+1}NH_2$ ($n=8-12$)	1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1.0 S : 60 H_2O	100°C, 24 h (pH 2.5-3.5)
Gao <i>et al.</i> [44, 45]	$C_n H_{2n+1}NH_2$ ($n=6-12$)	0.5 Al_2O_3 : 0.9 P_2O_5 : 3.4 S : 1.7 H_2O : 3.4 $n-C_m H_{2m+1}OH$: 13.8 EG ^b	180°C, 8 d
Khimyak <i>et al.</i> [29, 30]	C_n TMACl ($n=16$)	0.83 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 0.8 S : 1.10 TMAOH : 190 H_2O (L1) 0.83 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 0.6 S : 0.75 TMAOH : 110 H_2O (L2)	130°C, 2 d
<i>Hexagonal (or disordered)</i>			
Kimura <i>et al.</i> [19-23]	C_n TMACl ($n=12-22$)	1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1.0 S : 2.0 TMAOH : 65 H_2O	<130°C (pH 10)
Feng <i>et al.</i> [32]	C_n TMABr ($n=16$)	1.0 Al_2O_3 : 1.3 P_2O_5 : 0.26 S : 1.7 TMAOH : 0.8 HF : 117 H_2O : 8.2 EtOH	<70°C (pH 8.3)
Zhao <i>et al.</i> [24, 25]	C_n TMACl ($n=16$)	1.24 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1.0 S : 1.3 TMAOH : 196 H_2O	RT (pH 9.5)
Tiemann <i>et al.</i> [47]	$C_n H_{2n+1}NH_2$ ($n=12-16$)	1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1.0 S : 64 EtOH : 6 H_2O	90°C, 2 d

^a TEG; tetraethylene glycol. ^b EG; ethylene glycol.

表2 リン酸アルミニウム系メソ構造体の骨格構造に関する分析結果

	Surfactant (S)	Composition (molar ratio)		MAS NMR (ppm)	
		Al/P	S/(Al+P)	²⁷ Al	³¹ P
<i>Lamellar</i>					
Kraushaar-Czarnetzki <i>et al.</i> [17]	$H_2N(CH_2)_nNH_2$	0.75	0.21	44.8	-8.4, -16.2
Fyfe <i>et al.</i> [18]	$H_2N(CH_2)_nNH_2$	—	—	45.5	-18.6
Kimura <i>et al.</i> [20]	C_n TMACl	0.75	0.34	43.1	-17.1, -20.3
Oliver <i>et al.</i> [36-38]	$C_n H_{2n+1}NH_2$	0.5	0.67	—	—
Sayari <i>et al.</i> [41-43]	$C_n H_{2n+1}NH_2$	0.79	—	46.8, 10.4, -8.7	-13.0
Gao <i>et al.</i> [44, 45]	$C_n H_{2n+1}NH_2$	2.0	0.33	4.3	-7.8
Khimyak <i>et al.</i> [29, 30]	C_n TMACl (L1)	0.68	0.41	43.2	-17.5, -21.1
	C_n TMACl (L2)	0.62	0.33	44.1, 36.5	-18.0, -20.7, -22.9, -30.8
<i>Hexagonal (or disordered)</i>					
Kimura <i>et al.</i> [19-23]	C_n TMACl	1.5	0.25	43.5, 1.2	0 ~ -20
Feng <i>et al.</i> [32]	C_n TMABr	1.2	0.17	43.8, -8.7	-
Zhao <i>et al.</i> [24, 25]	C_n TMACl	1.7	—	43, 1	0 ~ -19
Tiemann <i>et al.</i> [47]	$C_n H_{2n+1}NH_2$	1.14	0.2	42, -7	0 ~ -30

と提案している¹⁷⁾。Fengらは、アルキレンジアミンを使用して合成したラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体 (UCSB-50, 51, 52, 53) の結晶構造を解明した⁷⁸⁾。無機骨格は4員環および6員環からなる六方構造であり、*c*軸の規則性が5.1~6.2 nmの範囲と非常に長い。

ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造

体のAl/Pは1より大きく、通常では観察されない値である。これは、骨格中には AlO_6 、 AlO_4 および PO_4 ユニットが存在しており、縮合の程度が高くないことと関連している²⁰⁻²³⁾。しかしながら、焼成後のメソポーラスリン酸アルミニウム中では、全てのアルミニウム種が4配位へと変化するの、アルミナのような不純物が存在しているということではな

い²³⁾。メソ孔の表面には酸性のP-OHとAl-OH基が露出していることも明らかになっている⁷⁹⁾。加えて、出発溶液のpH値やAl/P比に応じて、溶液中に存在しているリン酸アルミニウムオリゴマー種の組成や構造が変化するために、メソポーラスリン酸アルミニウムの組成制御は非常に難しい。最近になって、化学量論的に制御された(Al/P=1.0)メソポーラスリン酸アルミニウムの合成が報告された⁸⁰⁾。予め化学的にデザインされた単一出発原料([Al(PO₄)(HCl)(C₂H₅OH)₄]₄)を利用した合成を行うことで実現している。

6. リン酸アルミニウム系メソ構造体のユニークな合成法

Hollandらは、陰イオン界面活性剤を用いたヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウム系メソ構造体の合成を報告している^{64,65)}。ケギンイオン類似のアルミニウム13量体(AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺)とドデシル硫酸塩(C₁₂H₂₅OSO₃⁻)からまず最初にアルミナ系層状複合体を生成させる。その層状複合体を緩衝溶液(Na₂HPO₄/NaH₂PO₄)で処理することで、ヘキサゴナル構造の生成物へと構造転移が生じる。界面活性剤除去も陰イオン交換反応により試みている。しかしながら、ヘキサゴナル構造の生成物を350℃以上の温度で焼成するとメソ構造が崩壊してしまう。Chengらは、非常に興味深いアプローチを紹介している⁸¹⁾。層状ケイ酸塩の一種であるカネマイトに類似した構造の新規な層状アルミノリン酸塩(AIPO-ntu)を合成し、AIPO-ntuとC₁₆TMAClとの反応により、ヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が得られることを見出した。しかしながら、焼成によりメソ構造は崩壊する。ほとんど全ての界面活性剤分子はイオン交換反応により抽出できているが、熱的安定性が低いために、ヘキサゴナル相の生成を示す実験的証拠を示すには至っていない。

Frobaらは、ドデシルリン酸(C₁₂H₂₅OPO(OH)₂)を構造決定剤であると同時に反応物としても利用して、リン酸アルミニウムメソ構造体の合成を行った⁸²⁻⁸⁴⁾。水溶液系での合成を行った結果、ドデシルリン酸とアルミニウムイソプロポキシドとの反応により、ラメラ構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が生成することを報告した^{82,84)}。生成物中のAl/P比の変化と共に、骨格中のAlO₄とAlO₆の割合を変化させることがで

きる。アルコール溶媒系での合成では、ヘキサゴナル相の生成が見出されている⁸³⁾。この相はドデシルリン酸の逆ミセルの生成により生じたものである。従って、メソポーラス物質の前駆物質になるというのではなく、ナノメーターレベルのロッド状リン酸アルミニウムがアルキル鎖の存在により孤立した状態で存在しているということになる。リン酸アルミニウムに限らず、金属リン酸塩のナノメーターレベルのサイズや形状をコントロールすることができれば、新たな機能材料へ応用が期待される。C_nTMA界面活性剤を用いた合成では、アルキル鎖長が10以下ではメソ構造体を得ることができない¹⁸⁾、アルキル鎖長の短いアルキルリン酸(C₆H₁₃OPO(OH)₂)を用いても生成するという点も興味深い^{85,86)}。

7. リン酸アルミニウム系メソポーラス物質の構造規則性の向上

構造規則性の高いリン酸アルミニウム系メソポーラス物質を合成するための一つの可能性は、アルキルアミン界面活性剤を用いてメソポーラスリン酸アルミニウムを合成したという論文の中に見出すことができる⁴⁷⁾。前駆物質の水蒸気処理後に、メソ構造の変化を伴わない界面活性剤除去が実現されている。もとのメソ構造の規則性が低いために、構造規則性の高いメソポーラスリン酸アルミニウムを得るには至っていない。他のアプローチもこれまでに色々と検討されている。アルキルトリアルコキシシランを用いた有機修飾により、メソ構造体の安定性が向上している⁶⁶⁾。有機架橋シランを用いた有機修飾技術も検討されており、有機基がリン酸アルミニウム骨格中に存在したヘキサゴナル構造のリン酸アルミニウムメソ構造体が得られている⁸⁷⁾。結果的に、この論文が非シリカ系無機有機複合型メソポーラス物質の合成が可能であることを示している。そして、最近になって、有機架橋フォスホン酸を利用するという新しい合成手法が提案され、有機分子集合体を利用した初の非シリカ系無機有機複合型メソポーラス物質となる、メソポーラスフォスホン酸アルミニウムの合成が実現された⁸⁸⁾。リン酸アルミニウムドメインと有機基が交互に配列した骨格構造と見なすことができる。ブロック共重合体を利用した合成により、構造規則性が非常に高く、安定性にも優れたメソポーラスリン酸アルミニウムの合成が実

現された⁸⁹⁾。新たな概念として、無機種間での反応を出発原料の酸性質と塩基性質の程度で分類している。これらの新たな合成手法は、お互いに組み合わせることが可能であり、無機有機複合組成のメソポーラス物質を含めて⁸⁸⁾、構造規則性の高い新規なメソポーラス物質を幅広い組成範囲の中から適切に選択して合成することが可能となるだろう^{90,91)}。骨格構造が非晶質でありながらも、最近では、メソポーラスリン酸アルミニウムの薄膜⁹⁰⁾や球状粒子の合成も実現されている⁹²⁾。

8. おわりに

リン酸アルミニウム骨格を非晶質に保つことで、有機分子集合体を利用した合成法でメソポーラスリン酸アルミニウムを効果的に合成することができる。リン酸アルミニウム系メソポーラス物質の開発に至るまでに、数多くの技術的課題の克服が必要であったが、これらは他の2成分系の合成や多成分系のメソポーラス物質の合成を実現するため、あるいはメソポーラス物質に対する理解を更に深めるため、非常に重要な知見となる。これまでは、様々な組成のメソポーラス物質を合成し、単にその機能発現を示した研究論文が多かったように思われる。今後は、益々多様な組成の新規なメソポーラス物質の合成が報告されてくることが予想されるが、発現する機能と制御された組成との関係が系統的に解釈されることで、非シリカ系メソポーラス物質への需要がより一層高まってくるものと期待します。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonwicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonwicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 4) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- 5) Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996).
- 6) A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **267**, 1138 (1995).
- 7) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
- 8) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 9) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 10) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- 11) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- 12) P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 515 (1996).
- 13) A. Sayari and P. Liu, *Microporous Mater.*, **12**, 149 (1997).
- 14) F. Schuth, *Chem. Mater.*, **13**, 3182 (2001).
- 15) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
- 16) B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984).
- 17) B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork, and R. J. Dogterom, *Inorg. Chem.*, **32**, 5029 (1993).
- 18) C. A. Fyfe, W. Schwieger, G. Fu, G. T. Kokotailo, and H. Grondy, "Symposium on Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Solids", 209th National Meeting, Am. Chem. Soc. Anaheim, CA, April, pp 266 (1995).
- 19) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, "11th International Zeolite Conference", Seoul, Korea, Book of Abstracts, RP45 (1996).
- 20) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **11**, 508 (1999).
- 21) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Chem. Lett.*, **983** (1997).
- 22) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **559** (1998).
- 23) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 115 (1998).
- 24) D. Zhao, Z. Luan, and L. Kevan, *Chem. Commun.*, 1009 (1997).
- 25) Z. Luan, D. Zhao, H. He, J. Klinowski, and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1250 (1998).
- 26) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem.*

- Phys.*, **2**, 5275 (2000).
- 27) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 616 (2001).
- 28) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2544 (2001).
- 29) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Chem. Mater.*, **10**, 2258 (1998).
- 30) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2241 (1998).
- 31) R. F. Mortlock, A. T. Bell, and C. J. Radke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 775 (1993).
- 32) P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, and G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, 949 (1997).
- 33) J. O. Perez O., R. B. Borade, and A. Clearfield, *J. Mol. Struct.*, **470**, 221 (1998).
- 34) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Phosphorus Res. Bull.*, **6**, 205 (1996).
- 35) Z.-Y. Yuan, T.-H. Chen, J.-Z. Wang, and H.-X. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 110 (2001).
- 36) S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, and G. A. Ozin, *Nature*, **378**, 47 (1995).
- 37) S. Oliver, N. G. Coombs, and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **7**, 931 (1995).
- 38) G. A. Ozin and S. Oliver, *Adv. Mater.*, **7**, 943 (1995).
- 39) S. R. J. Oliver and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1081 (1998).
- 40) S. R. J. Oliver, A. J. Lough, and G. A. Ozin, *Inorg. Chem.*, **37**, 5021 (1998).
- 41) A. Sayari, V. R. Karra, J. S. Reddy, and I. L. Moudrakovski, *Chem. Commun.*, 411 (1996).
- 42) A. Sayari, I. Moudrakovski, and J. S. Reddy, *Chem. Mater.*, **8**, 2080 (1996).
- 43) A. Chenite, Y. L. Page, V. R. Karra, and A. Sayari, *Chem. Commun.*, 413 (1996).
- 44) Q. Gao, R. Xu, J. Chen, R. Li, S. Li, S. Qiu, and Y. Yue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3303 (1996).
- 45) Q. Gao, J. Chen, R. Xu, and Y. Yue, *Chem. Mater.*, **9**, 457 (1997).
- 46) S. Cabrera, J. E. Haskouri, C. Guillem, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, S. Mendioroz, M. D. Marcos, and P. Amoros, *Chem. Commun.*, 333 (1999).
- 47) M. Tiemann, M. Schulz, C. Jager, and M. Froba, *Chem. Mater.*, **13**, 2885 (2001).
- 48) J. W. Kriesel, M. S. Sander, and T. D. Tilley, *Adv. Mater.*, **13**, 331 (2001).
- 49) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *J. Porous Mater.*, **5**, 127 (1998).
- 50) T. Kimura, Y. Sugahara, and K. Kuroda, *Langmuir*, **15**, 2794 (1999).
- 51) P. L. Llewellyn, F. Schuth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. K. Unger, *Langmuir*, **11**, 574 (1995).
- 52) F. Vaudry, S. Khodabandeh, and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **8**, 1451 (1996).
- 53) D. Zhao, Z. Luan, and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6943 (1997).
- 54) Z. Luan, D. Zhao, and L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **20**, 93 (1998).
- 55) J. Y. Bae, K. T. Ranjit, Z. Luan, R. M. Krishna, and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9661 (2000).
- 56) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1079 (2002).
- 57) Z.-Y. Yuan, T.-H. Chen, J.-Z. Wang, and H.-X. Li, *Colloids and Surfaces A*, **179**, 253 (2001).
- 58) N. C. Masson and H. O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 173 (2001).
- 59) X. S. Zhao and G. Q. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 185 (2001).
- 60) K. M. Kapoor and A. Raj, *Appl. Catal. A*, **203**, 311 (2000).
- 61) Y. Z. Khimyak and J. Klinowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1544 (2001).
- 62) B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, S. Das, and B. Viswanathan, *Chem. Commun.*, 911 (1997).
- 63) B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, and B. Viswanathan, *Appl. Catal. A*, **167**, 173 (1998).
- 64) B. T. Holland, P. K. Isbester, C. F. Blanford, E. J. Munson, and A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6796 (1997).
- 65) D. A. Kron, B. T. Holland, R. Wipson, C. Maleke, and A. Stein, *Langmuir*, **15**, 8300 (1999).
- 66) T. Kimura, *Chem. Lett.*, **31**, 770 (2002).
- 67) J. Y. Bae and L. Kevan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **50**, 1 (2001).
- 68) S. K. Mohapatra, B. Sahoo, W. Keune, and P. Selvam, *Chem. Commun.*, 1466 (2002).
- 69) S. U. Sonavane, S. K. Mohapatra, R. V. Jayaram, and P. Selvam, *Chem. Lett.*, **32**, 142 (2003).
- 70) S. K. Mohapatra, S. U. Sonavane, R. V. Jayaram, and P. Selvam, *Appl. Catal. B*, **46**, 155 (2003).
- 71) S. K. Mohapatra, S. U. Sonavane, R. V. Jayaram, and P. Selvam, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8527 (2002).
- 72) S. K. Mohapatra, F. Hussain, and P. Selvam, *Catal. Lett.*, **85**, 217 (2003).
- 73) S. K. Mohapatra, F. Hussain, and P. Selvam, *Catal. Commun.*, **4**, 57 (2003).
- 74) R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, A. K. Cheetham, and A. V. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1266 (1991).

- 75) J. M. Thomas, R. H. Jones, R. Xu, J. Chen, A. M. Chippindale, S. Natarajan, and A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 929 (1992).
- 76) A. M. Chippindale, S. Natarajan, J. M. Thomas, and R. H. Jones, *J. Solid. State. Chem.*, **111**, 18 (1994).
- 77) A. M. Chippindale, A. R. Clowley, Q. Huo, R. H. Jones, A. D. Law, J. M. Thomas, and R. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2639 (1997).
- 78) P. Feng, X. Bu, and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **39**, 2 (2000).
- 79) E. Gianotti, E. C. Oliveira, S. Coluccia, H. O. Pastore, and L. Marchese, *Inorg. Chem. Acta*, **349**, 259 (2003).
- 80) M. Tiemann and M. Froba, *Chem. Commun.*, 406 (2002).
- 81) S. Cheng, J.-N. Tzeng, and B.-Y. Hsu, *Chem. Mater.*, **9**, 1788 (1997).
- 82) M. Froba and M. Tiemann, *Chem. Mater.*, **10**, 3475 (1998).
- 83) M. Schulz, M. Tiemann, M. Froba, and C. Jager, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10473 (2000).
- 84) M. Tiemann, M. Froba, G. Rapp, and S. S. Funari, *Chem. Mater.*, **12**, 1342 (2000).
- 85) H. Tanaka and M. Chikazawa, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2923 (1999).
- 86) H. Tanaka and M. Chikazawa, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 75 (2000).
- 87) T. Kimura, *J. Mater. Chem.*, **13**, 3072 (2003).
- 88) T. Kimura, *Chem. Mater.*, **15**, 3742 (2003).
- 89) L. Wang, B. Tian, J. Fan, X. Liu, H. Yang, C. Yu, B. Tu, and D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.*, **67**, 123 (2004).
- 90) B. Tian, X. Liu, B. Tu, C. Yu, J. Fan, L. Wang, S. Xie, G. D. Stucky, and D. Zhao, *Nature Mater.*, **2**, 159 (2003).
- 91) C. Yu, B. Tian, and D. Zhao, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **7**, 191 (2003).
- 92) A. Dong, N. Ren, Y. Tang, Y. Wang, Y. Zhang, W. Hua, and Z. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4976 (2003).

Mesoporous Aluminophosphate-Based Materials

Tatsuo Kimura

Advanced Manufacturing Research Institute,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Since the discoveries of ordered mesoporous silicas prepared using surfactants, the preparation of a wide variety of ordered mesoporous materials which are structurally, compositionally, and/or morphologically controlled has been reported one after another. Although the synthesis of mesoporous aluminophosphates (AIPOs) had been required strongly, several years had passed until the first paper on surfactant-templated mesoporous AIPOs was published. The synthesis of lamellar and hexagonal mesostructured AIPOs was achieved in 1993 and 1996 at length, respectively. Consequently, the difficulty in the mesostructural control of AIPO-based materials has been demonstrated, being quite important for further understanding surfactant-templated mesoporous materials. Lamellar mesostructured AIPOs are composed of crystalline frameworks, whereas frameworks are amorphous in hexagonal mesostructured AIPOs. Accordingly, it may be better to consider that these two materials are totally different though the syntheses are conducted by using surfactants having self-assembling abilities. This review provides an overview of surfactant-templated mesoporous materials whose main frameworks are AIPOs. The recent development of synthetic strategies is also surveyed; new synthetic routes to obtain highly ordered mesoporous AIPOs were reported and organically modified and hybridized mesoporous materials whose main inorganic frameworks are AIPOs were prepared successfully.

Keywords: aluminophosphate, mesoporous material, surfactant-templated synthesis, ordered mesopore, hydrophilic surface