タングストリン酸のシリル化と新規多孔質材料の合成

（兵庫県立大・工[1]・兵庫県立大院・工[2]）○山本 大晃[1]・稲本 純一[2]・松尾 吉晃[2]
Preparation of a novel porous material from silylated tungstophosphoric acid ([1]*School of Engineering, University of Hyogo*, [2]*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*)
○Hiroaki Yamamoto,[1] Junichi Inamoto,[2] Yoshiaki Matsuo[2]

Tungstophosphoric acid ($H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$; HPW) was first dehydrated and then silylated with methyltrichlorosilane in the presence of *n*-butylamine. X-ray diffraction and IR data of the resulting material strongly indicated that HPW was successfully silylated. The diffraction peak at $2\theta = 7.9°$ was still observed for the silylated HPW after heated at 300°C under vacuum, though it became broader. The nitrogen adsorption isotherm of it was type I and the BET surface area reached 139 m^2/g. These results reveal that a novel microporous material has been obtained.
Keywords : Tungstophosphoric acid; Metyltrichlorosilane; Microporous material; Silylation

近年ガス吸蔵材料や分離膜への利用を目指して規則細孔を持つ多孔質材料の開発が盛んに行われている。我々は層状化合物やフラーレン中のヒドロキシ基をシリル化した後に熱処理することで、このような材料の合成を試みている。本研究では、この手法をタングストリン酸（$H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$; HPW）に適用し、新規な多孔質材料の合成を試みた。

100°C での熱処理により脱水し 6 水和物としたタングストリン酸に *n*-ブチルアミンを加え、トルエンを溶媒としてメチルトリクロロシランを加えて 90°C で 2 時間反応させた。反応後、沈殿物をトルエン、エタノール、アセトンで洗浄することで白色の粉末状の試料を得た。さらにこの試料を真空下 300°C で 5 時間熱処理した。図 1 に脱水した HPW と、シリル化および熱処理後の試料の X 線回折図を示す。シリル化した HPW には、反応前のものよりも低角度側の $2\theta = 7.9°$にピークが見られ、IR スペクトルでは 1270 cm^{-1} に $Si\text{-}CH_3$ による吸収も観測されたことから、HPW にシリル化剤が結合したものと考えられた。300°C での熱処理後には、非常にブロードではあるが、ほぼ同じ位置にピークが確認された。この試料の窒素吸着測定を行ったところ、I 型の等温線が得られ、BET 表面積が 139 m^2/g に達した。この値は原料の HPW や 300°C で処理した HPW の約 30 倍であり、HPW に結合したシリル化剤間で架橋が生じることで、HPW クラスター間に隙間が生じて多孔質化したものと考えられた。

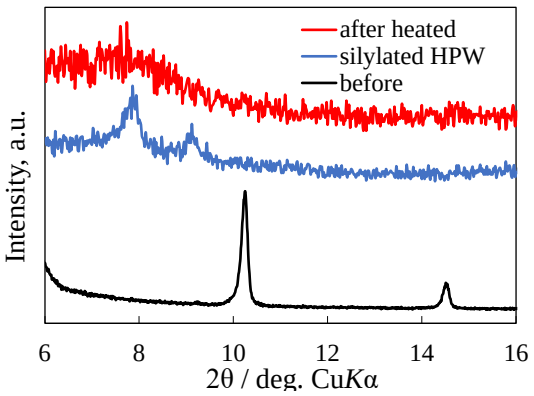

Fig.1 X-ray diffraction patterns of HPW, silylated HPW and silylated HPW after heated at 300°C.

© The Chemical Society of Japan