

分子プリカーサーを用いた機能性アルミノシリケート合成

Synthesis of Functional Aluminosilicates Using Single Molecular Precursors

応用化学専攻 今泉 暁
IMAIZUMI Akira

1. 緒言

無機酸化物は産業的に非常に重要な物質である。例えば TiO_2 と ZnO は光触媒やガスセンサーとして利用されていることに加え、全固体電池の電極に使用される Li_2O や耐熱性に優れ陶器等に用いられる $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ も無機酸化物である。¹ アルミノシリケートは地殻中に豊富に存在する O, Al, および Si からなり、アニオン性骨格を形成し、触媒活性点となるプロトンや金属カチオンを導入できる。さらにアルミノシリケートはマイクロからマクロサイズの細孔を導入できることから、工業用触媒として重要な位置を占めている。²

アルミノシリケートは一般に別々の Al および Si 源を用いて合成される。³ 触媒利用において有利な超大細孔および高 Si/Al 比のアルミノシリケートが合成されてきた一方、⁴ Al および Si 源の溶解性や反応性の違いが原因で、副生物の発生や生成するアルミノシリケートの組成および構造の制御は容易ではない。この問題を解決できる合成法として層状前駆体アルミノシリケートの層間を直接縮合あるいは化学的に架橋することで三次元構造へと変換する *topotactic* 変換法も開発された。⁵ しかしこの手法も前駆体化合物や得られる三次元構造に限られる等、発展の余地を残す。アルミノシリケートの組成や構造を制御することは、その機能を向上・制御することに直結する。従って、より自在かつ合理的にアルミノシリケートを合成できる新しい手法の開発は急務である。

複数の無機原料に代え、予め異種無機元素を有する分子プリカーサー (MP) を単一原料として用いる手法が近年注目されている。⁶ MP は無機骨格とアルキル、アリール、およびアルコキシ基等の有機官能基から形成され、熱分解や加水分解反応により無機酸化物へと変換可能である。MP を用いることで温和な条件で均一な原子分布を有する無機酸化物を合成できるだけでなく、MP 組成に基づく量論的合成が可能である。⁷ これまでに光触媒や誘電材料等多岐に渡る機能性無機酸化物が MP を用いて合成されたとともに、ゼオライトと共通する無機骨格を有する分子も合成されている。⁸ しかし、分子構造を導入した無機酸

化物合成に関しては未開拓領域である。

Al-O-Si 結合を有する構造明確な分子は 160 件以上報告されており、これらの分子を結晶性あるいは非晶質アルミノシリケートへと変換した研究も数例ある一方、⁹ 分子組成や構造を反映したアルミノシリケートの合成例は無い。そこで本研究では、アルミノシリケートと共通する二次構造を予め有する MP を用い、MP の構造や脱離基に基づく機能を導入した機能性アルミノシリケートの合理的構築手法の開発を目的とした。本研究では Al-O-Si 結合を有し、*spiro* あるいは *double-four-ring* (D4R) 型骨格を形成し、反応性の異なる Phenyl (Ph), O^tBu, あるいは OH 基を持つ三種の MP (Fig. 1) を用いたアルミノシリケート合成、および生成アルミノシリケートの構造および機能分析により、各 MP の有用性を実証した。

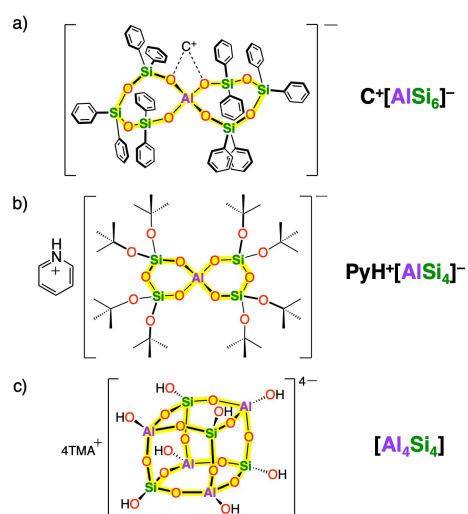


Figure 1. a) Spiro-7 ($\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$; $\text{C}^+ = \text{PyH}^+$ (pyridinium), Na^+ , K^+ , Rb^+ , および Cs^+), b) spiro-5 ($\text{PyH}^+[\text{AlSi}_4]^-$), および c) D4R 型 MP ($[\text{Al}_4\text{Si}_4]$) の分子構造。

2. 結果及び考察

2-1. Ph 基を有する spiro-7 型 MP からのゼオライト合成

$\text{PyH}^+[\text{AlSi}_6]^-$ (Fig. 1a) はゼオライトと類似する *spiro*-7 型骨格を有するとともに、活性化すべき部位が全て Si-Ph 結合である。Al-O-Si および Si-Ph 結合を有する分子は 40 以上報告されており、Si-Ph 結

合を活性化しつつアルミノシリケートへ変換する手法が確立できれば、これらの分子をMPとして利用可能になる。そこでMP内のSi-Ph結合を活性化すべく、Si-Ph結合の活性化実績がある強酸およびF⁻イオン共存下における反応性を調査した。**PyH⁺[AlSi₆]⁻**をHCl共存下、還流および水熱条件にて反応させるとspiro-7骨格の加水分解が進行する一方でSi-Ph結合は活性化されず、Ph基を残したアルミノシリケート重合体が生成した。またF⁻イオン源としてtetrabutylammonium fluorideを添加し還流条件にて反応させるとカチオン交換のみが進行し、Si-Ph活性化には繋がらなかった。

Si-Ph結合は塩基性条件下でも活性化可能であることが知られているとともに、ゼオライトは一般に塩基性水熱条件下で生成する。**PyH⁺[AlSi₆]⁻**はKOH共存下、還流条件では未反応であった一方、興味深いことに、3および12当量のKOH共存下、160 °Cの水熱条件にて反応させるとbenzeneの生成を伴いSi-Ph結合活性化され、LTLおよびMER型ゼオライトが生成した (Fig. 2)。得られたゼオライトのN₂吸着等温線からそれぞれのBET比表面積は240.7および9.1 m² g⁻¹と算出された。これらの物性は従来原料を用いて合成されたLTLおよびMER型ゼオライトと比べても遜色ない一方、Si/Al比はそれぞれ1.1および1.0であり、一般的な値(1.5-4.5)より低かったことから、MPを用いることで特異な物性を持つゼオライトが合成できることが示唆された。LTLおよびMER型ゼオライトは3および12当量のKOH水溶液中、Al(OH)₃およびSiO₂を160 °Cにて水熱反応させることでも生成した一方、その再現性と選択性は低かったことから、この観点でもMPの有用性が示された。

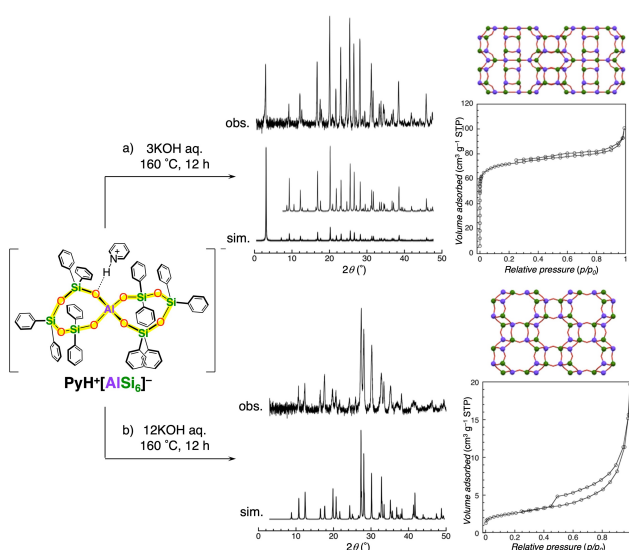


Figure 2. **PyH⁺[AlSi₆]⁻**からの a) LTL および b) MER 型ゼオライトの合成スキーム、および各ゼオライトのPXRDパターン、N₂吸脱着等温線、および構造。

2-2. Ph基を有する spiro-7 型 MP からの多孔性アルミノシリケート熱合成

PyH⁺[AlSi₆]⁻の塩基性水熱反応によりLTLおよびMER型ゼオライトの合成を達成した一方、これらのゼオライトはspiro-7型構造のみからは構築できず、加水分解が進行している可能性が示唆された。そこで加水分解を抑制すべく、熱的に脱離しにくいアルカリカチオンを有する新規spiro-7型分子**C⁺[AlSi₆]⁻** (C⁺ = Na⁺, K⁺, Rb⁺, およびCs⁺; Fig. 1a) を合成し、その単純加熱によるSi-Ph結合活性化とアルミノシリケート構造構築を検討した。

Si-Ph結合の熱的活性化が可能か検証すべく、**C⁺[AlSi₆]⁻**をN₂気流下にて700 °Cまで5 °C min⁻¹で昇温したところ、生成物のIRスペクトルにおいてPh基由来の振動バンドが消失し、Si-Ph結合の熱的活性化が示唆された一方、生成した固体は黒色を呈し炭素が1.88-19.34%残存した。対して79% N₂ + 21% O₂気流下で同様に700 °Cまで昇温したところ、そのDTAダイアグラムの500-600 °C領域にはN₂気流下での加熱では見られなかった燃焼反応由来の発熱ピークが現れ、生成固体(**C⁺@700(O₂)**)は白色を呈した (Fig. 3a)。**C⁺@700(O₂)**中の炭素残存量は0.10-1.28%であり、好気条件下での加熱により効率的に炭素成分を除くことに成功した。**C⁺[AlSi₆]⁻**を好気条件下にて加熱することで得られた**C⁺@700(O₂)**は全て非晶質性であった一方、特筆すべきことに、3 nm以下のマイクロ細孔と103.1-246.3 m² g⁻¹のBET比表面積を有していた。この細孔はMPが有しているPh基に由来すると考えられ、MPの脱離基に基づく物性を有するアルミノシリケートが得られることが示唆された。加えて、EDX測定により**C⁺@700(O₂)**のSi/Al比は3.9-6.7と見積もられ、出発MPのSi/Al比(6)と類似した組成を有していた。

C⁺@700(O₂)の固体²⁷Al MAS NMRスペクトルにおいて (Fig. 3b)、**PyH⁺@700(O₂)**はMPにはない五および六配位Alに由来する20および0 ppmのシグナルが観測された一方、アルカリカチオン体では四配位Alに由来する60 ppmのシグナルのみが観測された。この結果は**C⁺@700(O₂)**内にMP構造由来のAl原子環境を導入できたことを示し、Si-Ph結合を有するMPの熱的活性化により分子構造を保持した無機材料へと変換できることが示された。

C⁺@700(O₂)へBronsted酸点を導入するためには、対カチオンをH⁺へ交換する必要がある。そこで**C⁺@700(O₂)**を1 M NH₄Cl水溶液中、80 °Cで1時間攪拌する操作を3回繰り返したのち、350 °Cで6時間焼成し白色固体(**H⁺-C⁺@700(O₂)**)を得た。**H⁺-C⁺@700(O₂)**のNH₃-TPDプロファイルには400-600 °Cの範囲に大きな脱離ピークが現れ、H⁺

導入により Al-OH-Si 強酸点が形成されたことが示唆された (Fig. 3c)。得られたアルミノシリケートは Brønsted 酸触媒存在下で進行する styrene oxide の開環反応に対し活性を示すか検証したところ、 $C^+@700(O_2)$ と比較し $H^+-C^+@700(O_2)$ は最大 1.5 倍程度高い生成物収率を示すことが明らかになった。以上の結果から、Si-Ph 結合を有する MP の熱的活性化のみで、MP の脱離基に由来するマイクロ細孔と、MP 構造に由来する触媒活性点を有するアルミノシリケートを創生できることが示された。

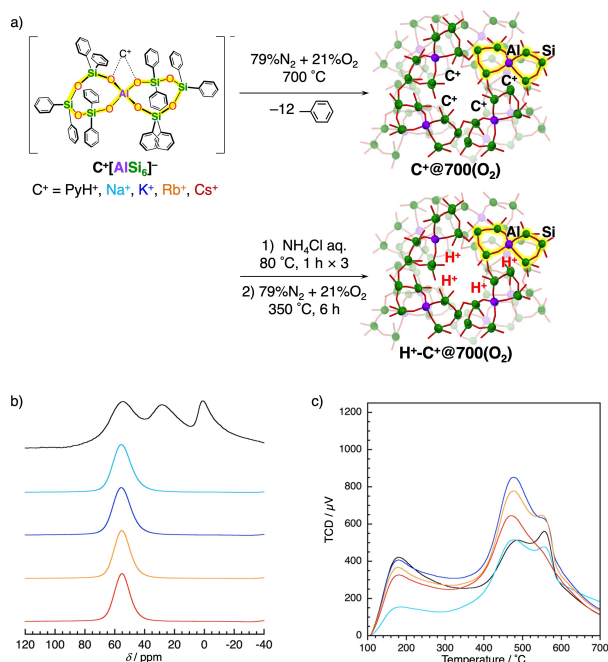


Figure 3. $C^+[AlSi_4]^-$ からの a) アルミノシリケート合成スキーム, b) $C^+@700(O_2)$ の固体 ^{27}Al MAS NMR スペクトル ($C^+ = PyH^+$; 黒, Na^+ ; 水色, K^+ ; 青, Rb^+ ; 橙, および Cs^+ ; 赤), および c) $H^+-C^+@700(O_2)$ の NH_3 -TPD プロファイル。

2-3. O^tBu 基を有する spiro-5 型 MP のアルミノシリケート固体酸触媒への変換

Ph基を有するMPを用いてゼオライトや多孔性アルミノシリケートが合成できることが明らかになった一方、Si-Ph結合の活性化には塩基や高温を要するため、より温和な条件で活性化可能な官能基をMPへ導入することが望まれた。Si- O^tBu 結合は $140-200^\circ C$ でisobuteneガスを生じつつSi-OH結合へと熱的に変換でき、¹⁰ Si-Ph結合より低温で活性化できるのみならず続く縮合反応にも有利である。そこでSi- O^tBu 結合を有し、spiro-7型骨格よりもSi/Al比が小さくより多くの酸点を導入できると期待される新規spiro-5型分子 $PyH^+[AlSi_4]^-$ (Fig. 1b) に着目し、その合成とアルミノシリケートへの変換が可能か検証した。

$PyH^+[AlSi_4]^-$ は $AlCl_3$ と 2 当量の $HO[(^tBuO)_2SiO]_2H$ 、および過剰量のピリジンと反応させることで合成した。 $PyH^+[AlSi_4]^-$ は $79\% N_2 + 21\% O_2$ 気流下での連続昇温過程において、 $100-180^\circ C$ の範囲で60%の急峻な重量減少を示し (Fig. 4b)、その重量減少は対カチオンである PyH^+ と8当量のisobuteneが脱離した際の理論値 (59%) とほとんど一致した。続く $700^\circ C$ までの昇温により、炭素をほとんど含まない (1.49%) 白色粉末 ($MP@700(O_2)$) が生成した。Ph基を有するspiro-7型分子 $PyH^+[AlSi_6]^-$ は $180^\circ C$ 付近から重量減少を示す一方、プラトーに達するまでに約 $450^\circ C$ までの昇温を要したことから、 O^tBu 基を有する $PyH^+[AlSi_4]^-$ を温和な条件でアルミノシリケートへと変換できることが示された。

興味深いことに、 $MP@700(O_2)$ はstyrene oxideの開環反応に対して80%を超える生成物収率を示した (Fig. 4c)。本反応はBrønsted酸触媒により促進されることから、spiro-5型骨格を有するMPの利用により低いSi/Alを有するアルミノシリケートが生成した結果、多くの酸点 (Al-OH-Si) を導入できたことを示唆している。また、 $PyH^+[AlSi_4]^-$ をtoluene中、 $200^\circ C$ でソルボサーマル反応させ得た粉末 ($MP@200(tol)$)、およびメソ孔導入を狙い cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) を添加しソルボサーマル反応させた後、焼成により有機成分を除去した粉末 ($cal-MP+CTAB@200(tol)$) はそれぞれ 731.8 および $583.5 m^2 g^{-1}$ の高い比表面積を示した。これらのアルミノシリケートはstyrene oxideの開環反応に対して最大46%の生成物収率を示し、 O^tBu 基を有するMPは高比表面積を有する固体酸触媒創生に有利であることが明らかになった。

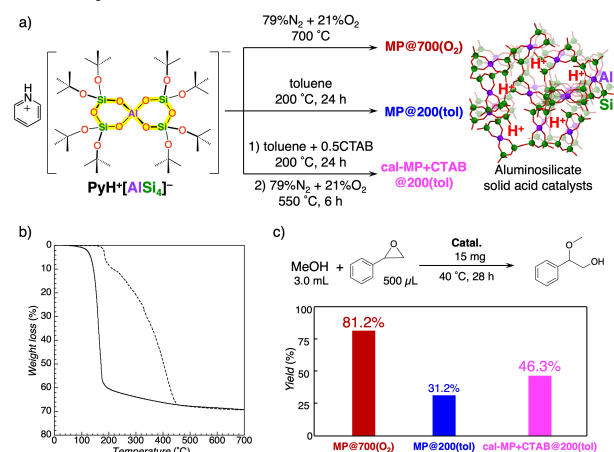


Figure 4. $PyH^+[AlSi_4]^-$ からの a) アルミノシリケート合成スキーム, b) $PyH^+[AlSi_4]^-$ (実線) および $PyH^+[AlSi_6]^-$ (点線) の $79\% N_2 + 21\% O_2$ 気流下におけるTGダイアグラム, およびc) 生成したアルミノシリケートのstyrene oxide開環反応に対する収率。

2-4. OH 基を有する D4R 型 MP を用いた LTA 型ゼオライト合成

最も容易に縮合し得る官能基は OH 基である一方、全ての末端が Al-OH および Si-OH 基であるような分子は単離が難しい。 $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ (Fig. 1c)¹¹ は Al-O-Si 結合を有する分子のうち、全ての末端が Al-OH および Si-OH である唯一の分子であり、40 以上のゼオライトと共通する D4R 型骨格も有している。 $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ はゼオライト合成に用いる MP として魅力的な分子であると考えられる一方、ゼオライトへ直接変換した例は無い。そこで本章では、 $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ を用いて D4R 型骨格からなるゼオライトを合成可能か検証することを目的とした。

最も単純な変換手法として、まず添加物を要さない固相での熱的変換を検討した。 $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ 粉末を 200 °C あるいは 700 °C へ加熱しても結晶性物質は得られず、IR スペクトルから固相加熱生成物は D4R 構造を保持していない可能性が示唆された。そこで溶液での反応によりゼオライトへ変換可能か検証すべく、 $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ 水溶液を 200 °C で水熱反応させたところ、不溶性固体は生成しなかった。これに対し、 $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ 水溶液へ 1, 4, および 8 当量の NaOH あるいは NaCl を添加し 200 °C で 24 時間反応させることで不溶性の白色粉末が生成した。得られた粉末の PXRD は明瞭な回折を示し、特に 1 および 4 当量の NaOH、あるいは 1 当量の NaCl を添加した場合には LTA 型ゼオライトが生成した (Fig. 5a)。Na⁺ イオンの添加量と反応温度を調整し生成物分布を調べたところ、低 Na⁺ イオン濃度で均一な粒径を有する LTA 型ゼオライトが生成しやすいことが明らかになった (Fig. 5b)。

$[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ に代え 4Al(OⁱPr)₃, 4SiO₂, および 4TMAOH を原料に用い同様に水熱反応させても LTA 型ゼオライトは生成した一方、それ以外の

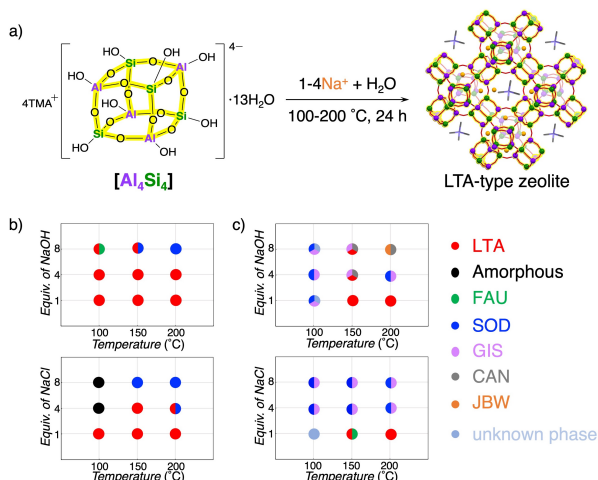


Figure 5. a) $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ からのLTA型ゼオライト合成スキームおよびb) $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ あるいはc) 4Al(OⁱPr)₃ + 4SiO₂ + 4TMAOHを用いた場合の水熱反応生成物のまとめ。

FAU, SOD, GIS, CAN, および JBW 型ゼオライトも生成した (Fig. 5c)。特筆すべきことに、LTA 型ゼオライトは $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ と共通する D4R 型構造のみから構築可能であり、その他のゼオライトは D4R 型構造を有していない。 $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ を用いた方が幅広い Na⁺イオン量および反応温度条件において LTA 型ゼオライトを得られた結果は、出発物の構造が生成するゼオライトの構造へ影響を及ぼすことを示す興味深い結果である。

3. 結論

本論文では、Al-O-Si 結合を有し異なる骨格および官能基を持つ三種の MP を用いたアルミノシリケート合成を検証した。Ph 基を有する spiro-7 型 C⁺[AlSi₆] を MP として用いた場合、KOH 共存下での水熱反応では LTL および MER 型ゼオライトを、好気条件下における熱活性化では MP 構造を導入したマイクロ多孔性アルミノシリケートを構築できることを見出した。O^tBu 基を有する spiro-5 型 PyH⁺[AlSi₄] は 200 °C で活性化でき、高い比表面積を有する固体酸触媒へと変換可能であった。また OH 基を有する D4R 型 $[\text{Al}_4\text{Si}_4]$ は水熱反応により D4R 型構造のみから形成可能な LTA 型ゼオライトへ合理的に変換できた。本研究の成果は MP の利用によりその構造や脱離基に基づく機能性アルミノシリケートを合成するための礎となるものである。

引用文献

- [1] (a) Schneider, J.; Bahnemann, D. W. et al. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919. (b) Correa, D. S. et al. *Sens. Actuators Rep.* **2022**, *4*, 100100. (c) Sun, Y.-K.; Wu, F.; Amine, K. et al. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5611. (d) Abyzov, A. M. *Refract. Ind. Ceram.* **2019**, *60*, 24.
- [2] Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663. [3] Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *82*, 1.
- [4] Zones, S. I. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7024. [5] Marler, B.; Gies, H. *Eur. J. Mineral.* **2012**, *24*, 405. [6] Carmalt, C. J. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1293. [7] Wright, D. S.; Pike, S. D. et al. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 854. [8] Murugavel, R.; Roesky, H. W.; Rao, C. N. R. et al. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763. [9] (a) Sobota, P. et al. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9524. (b) Yang, Q.; Li, C. et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *91*, 85.
- [10] Fajdala, K. L.; Tilley, T. D. *J. Catal.* **2003**, *216*, 265. [11] Hoebbel, D. et al. *Sov. Phys. Dokl.* **1987**, *32*, 943.

発表論文

- [1] Imaizumi, A.; Chang, H.-C. et al. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 5862. [2] Imaizumi, A.; Chang, H.-C. et al. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 13481. [3] Imaizumi, A.; Chang, H.-C. et al. to be submitted. [4] Imaizumi, A.; Chang, H.-C. et al. submitted.