

D4R 型アルミノシリケート分子前駆体を用いたアルミノシリケートの合成

(中大理工¹) ○石黒 海彩¹・疋野 拓也¹・張 浩徹¹

Synthesis of aluminosilicates using D4R-type aluminosilicate molecular precursor (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Miina Ishiguro¹, Takuya Hikino,¹ Ho-Chol Chang¹

Zeolites, which possess significant industrial importance, have been synthesized using discrete Al and Si sources under hydrothermal conditions. Although a variety of zeolites can be obtained by conventional methods, further development of methods for rational zeolite construction based on the composition and structure of the starting materials is an urgent issue. Therefore, we applied a single-source molecular precursor, $[\text{NMe}_4]_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ([MP]) with a double-four-ring (D4R)-type core structure, which is a common unit in certain zeolite frameworks, as a precursor. To realize rational zeolite synthesis using [MP], it is necessary not only to explore the chemical space in which these precursors can exist stably, but also to identify conditions under which they can be rationally activated. Accordingly, in this study, we investigated the behavior of [MP] in solution by systematically varying the solvent, water content, concentration, and coexisting ions.

Keywords : Molecular precursor; D4R (double-four-ring); Aluminosilicate; Dehydration condensation, Zeolite

従来の水熱反応を利用したゼオライト合成は、Al および Si 源をそれぞれ用いる点から、組成や構造の制御が困難であった。一方で、出発物質として予めゼオライトの部分構造および組成を有する分子前駆体 (Molecular Precursor: MP)を用いることで、その構造を保持したゼオライトの選択的形成が期待される。本研究では、double-four-ring (D4R) 型 MP, $[\text{NMe}_4]_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ^[1] ([MP], Fig. 1A)を前駆体として用いるべく溶液中での状態を溶媒、含水量、濃度、共存イオン等を変更し検証した。

[MP]を H₂O へ溶解させると、²⁷Al NMR において[MP]の加水分解に由来すると考えられる $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 由来のシグナルが観測された。しかし、水溶液中の[MP]濃度の変調や、有機溶媒との混合、TMAOH などのアンモニウム塩の添加により加水分解を抑制できる事が示唆された (Fig. 1B)。更に、ATR-IR スペクトルより TMAOH を添加した溶液を減圧乾燥して得られた試料では、D4R 骨格が元の MP の状態を保持したまま析出していることが示唆された。一方、未添加条件ではこのような挙動は観測されなかった。これらの結果は MP を用いたアルミノシリケート、ゼオライト合成に向け有用であると考えている。

1) Imaizumi, A. *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2024**, 97, uoae060.

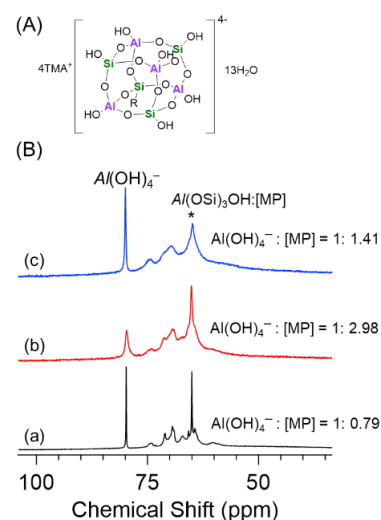


Fig. 1 (A) [MP]の分子構造, (B) ²⁷Al NMR spectra of a) [MP] in H₂O, b) [MP] in H₂O and MeOH (H₂O : MeOH = 1 : 1), and c) [MP] with 4TMAOH in H₂O