2A11　テンプレート含有ハイシリカフェリエライトのホスト-ゲスト間相互作用解析

（東ソー分析セ[1]・東ソー南陽研[2]・広島大院理[3]）
○岡秀行[1]・笠原泉司[1]・板橋慶治[2]・中野雅雄[2]・大木寛[3]

【序】

フェリエライト（FER）はゼオライトの一種であり、骨格中に 10、8、6 及び 5 員環の細孔を有する結晶性アルミノシリケートである。ローシリカフェリエライトはテンプレート（鋳型）分子無しでも合成可能であるが、ハイシリカフェリエライト（HS-FER）は、テンプレートの添加が必須である。最近、テンプレートの種類によって、生成するゼオライトの物理的性質（疎水性及び耐熱安定性）が異なることが報告され、テンプレートと骨格の相互作用の違いが推定されている [1)]。本研究では、異なるテンプレート（ピリジン及びピペリジン）を用いて合成した HS-FER の構造の差異、及びテンプレート・アルミノシリケート間の相互作用の差異に関し、固体 NMR および分子軌道計算の手法により解析した。

【実験】

HS-FER（SiO_2/Al_2O_3 比≒60）は、アモルファスシリカ、$NaAlO_2$、NaOH、水及びテンプレートを混合し、水熱合成法により調製した。固体 NMR 測定（2 次元（^{13}C-^{1}H、^{29}Si-^{1}H）、^{1}H MAS および ^{1}H 広幅 NMR）は、Varian VXR-300S を用いて行った。試料は、室温で 24h 真空排気処理後、N_2 グローブボックス中でサンプリングした。分子軌道計算（ab initio 計算）は、Gaussian98W を用いて HF/6-31G**基底関数により行った。

【結果及び考察】

Fig. 1 にピリジン含有 FER の ^{1}H-^{13}C と ^{1}H-^{29}Si 2 次元 NMR スペクトルを示す。^{1}H-^{13}C 化学シフト相関より、各 ^{1}H ピークの帰属が明確になった。^{1}H-^{29}Si 化学シフト相関スペクトルでは、ピリジン 2 位の CH（c）と SiOH 及び骨格 Si との交差ピークが観測された。一方、ピペリジン含有 FER は、^{1}H-^{13}C 及び ^{1}H-^{29}Si NMR ともに交差ピークが得られなかった。

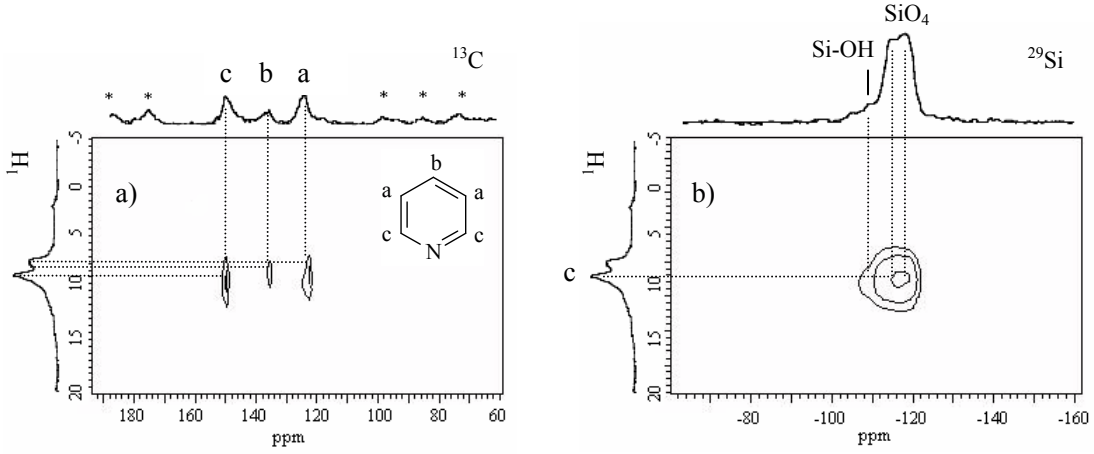

Fig. 1. Solid-state two-dimensional NMR spectra of synthesized HS-FER zeolite containing pyridine as structure directing agent (SDA). 2D ^{1}H-^{13}C correlation spectrum (a) and 2D ^{1}H-^{29}Si correlation spectrum (b). Asterisks denote spinning side bands (ssb's).

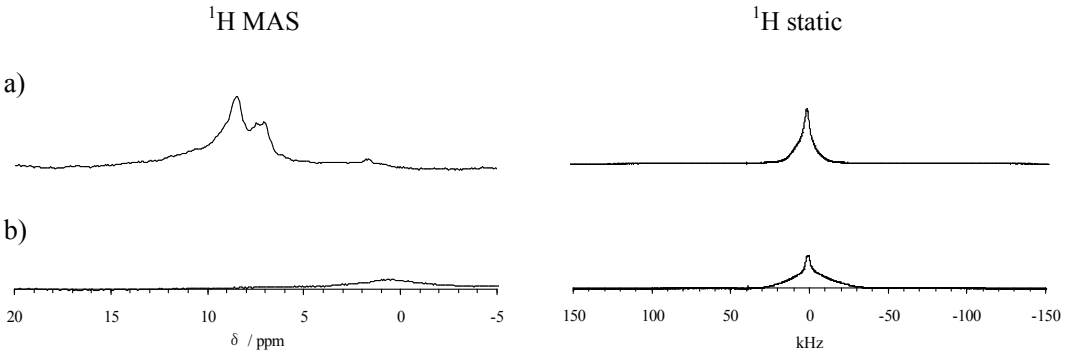

Fig. 2. ^{1}H MAS and ^{1}H static NMR spectra of HS-FER zeolites synthesized with different SDA. (a) Pyridine-HS-FER. (b) Piperidine-HS-FER.

^{1}H MAS 及び ^{1}H 広幅 NMR 測定の結果を Fig. 2 に示す。ピペリジン含有 FER の ^{1}H ピークは、^{1}H MAS 及び ^{1}H 広幅 NMR スペクトルともに、ピリジン含有 FER に比べ線幅が広く強度が弱いことが分かった。広い線幅は磁気双極子相互作用が大きいことを示し、ピペリジン含有 FER は、テンプレート分子に起因する ^{1}H の運動性が低いことが推定された。テンプレートの分子径や含有量は、両試料でほぼ同じであることから、テンプレート分子の運動性の違いは、分子の大きさによるものではなく、テンプレートとゼオライト骨格との結合性の違いによるものと考えられた。

次に、テンプレート・ゼオライト間の相互作用を ab initio 計算により解析した。テンプレート含有 HS-FER の構造を、HS-FER クラスターモデルとテンプレート分子の反応安定化エネルギー（ΔE）の値より推定した。ピリジンはシラノールと弱く結合（水素結合）していること、及びピペリジンはカウンターカチオンとしてゼオライト骨格と強く結合し電荷バランスしていることが示唆された(Fig. 3)。

組成分析によって、HS-FER に残存する Na と Al の比を調べたところ、Na/Al 比は、ピリジン含有 FER が 1.00、ピペリジン含有 FER が 0.26 と求められた。この結果は、ピペリジンがゼオライト骨格と結合し電荷バランスしている可能性を示唆し、2 種類のテンプレートとゼオライト骨格との結合性の違いを示した固体 NMR 及び理論計算の推定結果を支持すると考えられる。

当日は、テンプレートの運動性やゼオライト細孔内での構造を解析した結果についても報告する予定である。

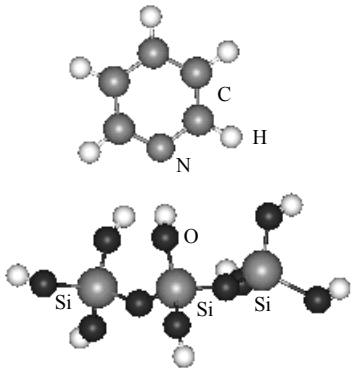

Fig. 3. Cluster model of synthesized HS-FER zeolite containing pyridine for ab initio calculation.

【参考文献】

1) M.Hironaka, K.Itabashi and M.Nakano, 13th International Zeolite Conference, Recent Research Reports, 14-R-05, 2001.