

Spiro-7 型 Si/Al 分子の骨格を導入した多孔性アルミノシリケートの固体酸触媒能

(中大理工¹・JST さきがけ²・東工大³) ○今泉 暁¹・中田 明伸^{1,2}・松本 剛³・横井 俊之³・張 浩徹¹

Catalytic Activity of Microporous Aluminosilicate Synthesized by Direct Thermal Activation of a Phenyl-Substituted Single-Source Si/Al Molecular Precursor (¹*Chuo University*, ²*PRESTO/JST*, ²*Tokyo Institute of Technology*) ○Akira Imaizumi,¹ Akinobu Nakada,^{1,2} Takeshi Matsumoto,³ Toshiyuki Yokoi,³ Ho-Chol Chang¹

Construction of aluminosilicates from molecular precursors (MPs) is a promising and alternative way based on diversity and designability of MPs contrary to the conventional processes using monomeric molecular or polymeric Al and Si sources. However, the MP method often suffer from several drawbacks such as the decomposition of a core structure in the presence of solvent, acid, or base. Herein we present the thermal synthesis of amorphous aluminosilicates from structurally and compositionally well-defined spiro-7 type Si/Al MPs. The aluminosilicates possess homogeneous tetrahedral Al atoms together with Al–O–Si bridging bonds, and served as solid acid catalysts for the ring-opening reaction of styrene oxide. *Keywords* : Aluminosilicate; Molecular precursor; Solid acid catalyst; Si–Ph bond activation; Micropore

固体触媒として有用なアルミノシリケートはモノマー/ポリマー性原料を用い合成される一方、その組成や構造の制御には試行錯誤を要する。そこで我々は分子プリカーサーに着目し、Spiro-7 型分子 $\text{PyH}^+[\text{AlSi}_6]^-$ ($\text{PyH}^+ = \text{pyridinium}$)¹⁾ の KOH 共存下での水熱処理により zeolite L 及び W が生成することを報告した。²⁾ 一方で水熱法では分子骨格の加水分解が課題であることから、本発表では加水分解を抑制したアルミノシリケート合成を目的として、 $\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ ($\text{C}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$, 及び Cs^+) のニート加熱によるアルミノシリケートの熱的合成、及びその固体酸触媒能について報告する。

$\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ を 79% $\text{N}_2 + 21\% \text{O}_2$ 下にて 700 °C へ昇温することで Si–Ph 結合が活性化し、3.9–6.7 の Si/Al 比とマイクロ細孔に由来する 103.1–246.3 m^2/g の比表面積を有する非晶質アルミノシリケートを形成した(Fig. 1a)。アルミノシリケートの ^{27}Al 及び ^{29}Si MAS NMR スペクトルから、 $\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ の Spiro-7 骨格の導入が示唆された(Fig. 1b)。興味深いことに、例えば $\text{Cs}^+[\text{AlSi}_6]^-$ の加熱で得たアルミノシリケートは styrene oxide の開環反応に対し 3.9%の収率を示す一方、プロトン体では収率が約 6 倍の 23.0% へ向上し、Spiro-7 型分子の四配位 Al–O–Si 架橋構造を導入することで高い固体酸触媒能を有するアルミノシリケートを創成できることを見出した。

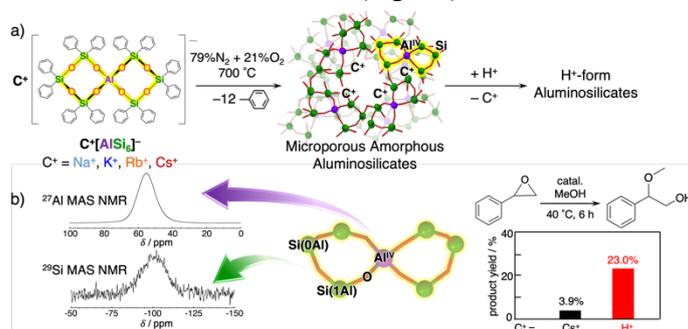


Figure 1. a) $\text{C}^+[\text{AlSi}_6]^-$ ($\text{C}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$)からのアルミノシリケート合成, 及び b) $\text{Cs}^+[\text{AlSi}_6]^-$ 加熱生成物の固体 ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR スペクトル, 及び styrene oxide の開環反応に対する収率

1) Gun'ko, Y. K. *et al.*, *New J. Chem.* **2001**, 25, 528. 2) Imaizumi, A. *et al.*, *CrystEngComm* **2020**, 22, 5862.