

Al–O–Al 結合を有する分子性 Al_4P_4 錯体を用いた無機構造構築

(中大理工¹・JST さきがけ²) ○石川 翔太¹・今泉 暁¹・中田 明伸^{1,2}・張 浩徹¹
 Construction of Networked Aluminophosphate Structure from Molecular Al_4P_4 Precursor with Al–O–Al Bonds (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*PRESTO/JST*)
 ○Shota Ishikawa,¹ Akira Imaizumi,¹ Akinobu Nakada,^{1,2} Ho-Chol Chang¹

Aluminophosphate having Al–O–Al bonds is against the Löwenstein's rule have a potential to exhibit new functions and properties. Structurally and compositionally well-defined molecular precursors have a potential for construction of such inorganic frameworks. In this work, we synthesized a complex $[\text{Al}(\text{OiPr})_2\text{O}_2\text{P}(\text{OtBu})_2]_4$ (Al_4P_4), which has Al–O–Al bonds and alkoxy groups on Al and P atoms that can act as condensation sites. Additionally, we utilized Al_4P_4 as a molecular precursor for the construction of aluminophosphates by thermal treatment.

Keywords : *Molecular Precursor; Löwenstein's rule; Aluminophosphate; Inorganic Material; Zeolite*

Löwenstein 則に反した Al–O–Al 結合を有する無機骨格は、熱力学的に生成が不利であるのに対し、新しい機能および性質を発現できる可能性が期待される。一方、我々は構造および組成が明確な分子をプリカーサーに用いた MP 法による Si/Al 系、Al/P 系のゼオライト合成を実証している。^{1,2} 本手法は MP の局所構造を保持したまま無機骨格を形成できる可能性があることから、反 Löwenstein 型の無機骨格の構築も期待できる。そこで本研究では、Al–O–Al 結合を骨格に有し、Al および P 原子上に縮合サイトとして働きうるアルコキシ基を有する錯体 $[\text{Al}(\text{OiPr})_2\text{O}_2\text{P}(\text{OtBu})_2]_4$ (Al_4P_4) (図 1)³ を分子プリカーサーとして用い、加熱処理を施すことによる無機骨格構築を検討した。

合成した Al_4P_4 結晶を空气中に晒すと、 Al_4P_4 結晶由来の XRD パターンが消失し $2\theta = 6.3^\circ$ および 17.2° 付近にブロードなピークを与えたことから、長距離 (14.0 Å) および中距離 (5.2 Å) 秩序を持つ構造へと変化したことが示唆された (図 2)。当日は、Al–O–Al 結合を持つ Al_4P_4 を MP とするアルミノホスフェートの合成およびその形成機構について報告する予定である。

- 1) Imaizumi, A. *et al.*, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 5862.
- 2) 日本化学会第 101 春季年会, 高橋拓未ら, P02-3vn-11, **2021**.
- 3) Lugmair, C. G *et al.* *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1615-1620.

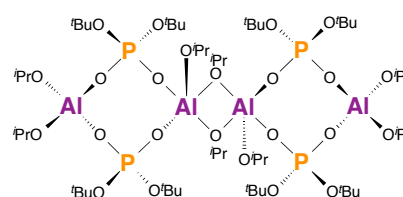


図1. Al_4P_4 の分子構造

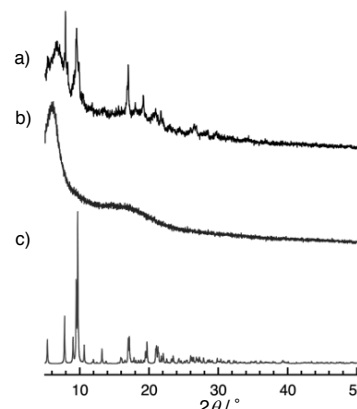


図2. a) 合成した Al_4P_4 、b) 空気に晒した Al_4P_4 、c) Al_4P_4 結晶性粉末のsimパターン