

る形態観察を行う。また、粉末X線回折実験を行い、既知の物質であるか単一物質であるかなどを調べる。構造未知の物質の場合は、イメージングプレート (IP) 回折装置および四軸回折計を駆使して、単結晶構造解析を行った。測定強度に各種の補正を行い、さらに直接法を用いて結晶化学的に合理的な結晶構造モデルを選択する。得られた構造モデルを、最小自乗法および差 Fourier 法によって精密化し、最終的な結晶構造および化学組成を確定した。

第3章 鋳型物質を利用した Al-P-O 系物質の合成と構造決定

本章では、鋳型物質、溶媒および合成条件を系統的に変化させた合成実験を行い、Al-P-O 系物質の構造制御を目的とした。鋳型物質として imidazole (IM)、2-methylimidazole (2IM)、4-methylimidazole (4IM) および 1,2-dimethylimidazole (DIM) を用いた。溶媒は、水[H₂O]および triethyleneglycol (TEG) を用い、また、アルミニウムと鋳型物質の比は 1:5 に、溶媒の量は 8ml と固定した。

まず、鋳型物質に 4-methylimidazole を用い、アルミニウムと燐の原子比を 1:3 から 1:7 まで変化させた予備的な合成実験を行った。アルミニウムと燐の原子比が 1:3 から 1:5 までは、生成物は目的とするゼオライト類似 Al-P-O 系物質であるが、1:6 以上は、石英と同構造の[AlPO₄] (berlinite)であることが明らかとなった。以上の予備実験の結果から、アルミニウム : 燐 : 鋳型物質を 1:4:5 に固定し、鋳型物質 IM、2IM、4IM および DIM と溶媒 H₂O および TEG についての統計的な合成実験を行った。得られた結晶は、

- ①IM/TEG: [Al₃P₄O₁₅(OH)][C₃N₂H₅]₂
- ②IM/H₂O: [Al₃P₃O₁₂(OH)][C₃N₂H₅]
- ③2IM/TEG: [AlP₂O₇(OH)][C₃N₂H₄(CH₃)]₂
- ④2IM/H₂O: [Al₃P₃O₁₂(OH)][C₃N₂H₄(CH₃)]
- ⑤4IM/TEG: [Al₃P₄O₁₆][C₃N₂H₄(CH₃)]₃
- ⑥4IM/H₂O: [Al₃P₃O₁₂(OH)][C₃N₂H₄(CH₃)]
- ⑦DIM/TEG: [Al₃P₄O₁₅(OH)][C₃N₂H₃(CH₃)₂]₂
- ⑧DIM/H₂O: [Al₁₈P₁₈O₇₂][C₃N₂H₃(CH₃)_{2-x}][OH]_x

であった。①以外は、いずれも世界ではじめて合成された物質であった。①についても未知構造であると仮定して構造解析を行った結果、一次元構造は③、二次元構造は①、⑤、⑦、三次元構造は②、④、⑥、⑧であり、ゼオライト類縁物質であったのは、AlPO₄·21 型構造を示す②、新規三次元ゼオライト構造を示す④、チャバサイト型物質⑥およびエリオナイト型物質⑧であった。そして、詳細な結晶構造解析を通して、ゼオライト類縁物質の合成には、二重結合を有する PO₄ が少なく AlO_x 多面体との骨格構造を導入しやすい水溶媒が適していることを発見した。さらに、IM 系鋳型物質は、PO₄ および AlO₄ が交互連結した二重六員環局所構造を選択的に構築することを明らかとした。

第4章 チャバサイト型構造を持った Al-P-O 系物質の合成と構造決定

AlPO₄-34 の骨格構造は、AlO₄ 四面体、PO₄ 四面体および AlO₄F₂ 八面体から形成され、その合成には F 原子の存在が不可欠であると考えられてきた。しかし、本研究第3章では、F を含まない AlPO₄-34 の合成に世界ではじめて成功した。そこで、本章では、AlPO₄-34 チャバサイト型骨格構造における F 原子の役割、また Co 等の遷移元素の添加による骨格構造の変化と空隙に位置する鑄型物質との関連性を調べる目的で、添加元素と鑄型物質に関して系統的な AlPO₄-34 合成実験を行い、得られた結晶の構造を決定した。

用いた鑄型物質は piperidine (PIP)、morpholine (MOR)、4-methylimidazole (4IM)、1-(2-aminoethyl)piperazine (AEP) であり、添加物として AlF₃ (F)、Co(oAc)₂ 4H₂O (Co)、また、溶媒には水を用いた。合成実験の結果、

- ① F 原子を添加しない場合、鑄型物質が 4IM の場合のみ AlPO₄-34 が合成された。
- ② F 原子を添加した場合、4 種類の鑄型物質を用いた実験で AlPO₄-34 が合成された。
- ③ Co を添加する場合、鑄型物質が AEP の場合のみ AlPO₄-34 が合成された。

実験事実①より、骨格構造に OH 基を有するチャバサイトの空隙は、OH 基の空間的な制約が厳しく 4IM のサイズおよびその N 部位とのみ良好に相互作用していることが判明した。実験事実②は、骨格構造に F を有するチャバサイトの空隙は比較的自由度が高く、IM 類似の立体構造を有するすべての鑄型物質と対応できることを明瞭に示している。一方、遷移金属元素の Co を骨格構造に導入した場合は、F および OH 基が骨格構造からなくなるためさらに空隙構造の自由度があがり、含有される鑄型物質は完全無秩序型の配置をしている。しかし、鑄型物質のイオン価数に、骨格構造中の Al を Co で置換した時に起きる電荷の不足を相殺する制約が新たに加わるため、その制約を解決できる AEP の場合のみチャバサイト構造が実現できたと解釈できる。

第5章 結論

第1章では、これまで合成されてきた Al-P-O 系物質の合成条件およびその結晶構造の特徴を概括した。

第2章では、本実験の結晶育成手法、合成物質の評価法および単結晶構造解析法に関して概説した。

第3章では、IM 系鑄型物質を用いた系統的な合成実験の結果、1 種類の一次元構造、3 種類の二次元構造、4 種類の三次元構造 Al-P-O 系ゼオライト関連物質を得た。そして、H₂O および IM 系鑄型物質は、二重六員環局所構造を選択することを明らかとした。

第4章では、鑄型物質 4IM を用いて、世界ではじめて F を含まない最初の OH 型 AlPO₄-34 の合成に成功し、通常 F 型 AlPO₄-34 および遷移元素を含んだ AlPO₄-34 の系統的合成実験を通じて、添加元素で修飾したチャバサイト型の空隙と、鑄型物質との相互作用原理を解明した。

以上をまとめると、本研究では、鑄型物質、溶媒、合成条件を変化させて、系統的な合

成実験を行って、Al-P-O 系ゼオライト関連物質の構造制御を行った結果、出発物質のアルミニウムとリン酸の比、用いる鑄型物質および溶媒などの要素が Al-P-O 系物質の結晶構造をどの様に制御しているかを明らかにした。また、F を含まないチャバサイト型物質 $\text{AlPO}_4\cdot 34$ を初めて合成して、その生成原理を明らかにした。本研究によって、工業的にも将来重要になると考えられる新たな機能を持つゼオライト系物質の開発を Al-P-O 系物質で実現するという、新たな物質開発の可能性に道を開いた。