

《 解 説 》

有機SDAとゼオライト骨格の相互作用解析

岡 秀行

(株)東ソー分析センター

ハイシリカゼオライトの合成において、有機アミンなどの構造指向剤 (Structure-Directing Agent: SDA) が用いられている。ゼオライト結晶化の際、SDAがどのように作用し、最終的に結晶構造を形成するのか詳細は明らかでなく、報告されている例は少ない。固体NMRは、試料を“在るがままの姿”で測定することが可能であり、そのスペクトルは、試料の局所構造を敏感に反映しているので構造解析の研究に適し、材料の化学構造や分子の運動性に関する情報が得られる。そこで、本解説では、主に固体NMRを用いて、2種類の異なる有機SDA (ピリジン、ピペリジン) を含むハイシリカフェリエライトをモデルに、ホスト-ゲスト間相互作用を解析し、SDAのテンプレート作用と構造安定化の役割を明らかにした結果を紹介する。ピリジンはゼオライト中で主に細孔充填しているが、ピペリジンはカウンターカチオンとして骨格と結合し電気的中性を保つSDAの存在を示した。ピペリジンを用いて合成した H^+ 型FERは、ピリジンを用いて合成したFERよりも耐熱水安定性が低い。これは、ピペリジン-FER合成時により多くの構造欠陥が生成したためと考えられた。

キーワード：ゼオライト、有機SDA、固体NMR、分子軌道計算、相互作用

1. はじめに

有機SDAを含有するゼオライト構造は、これまでXRD、NMR、ラマン分光、計算化学等により解析する方法が報告されている¹⁻⁷⁾。通常行われるゼオライトの²⁹Siおよび²⁷Al MAS NMRでは、試料の結晶状態に関わらず測定が可能であり、SiO₄の縮合度(Q⁰~Q⁴)や脱Alなど骨格に対する知見を与えるが、細孔中に存在する分子と骨格との作用を直接観測することは困難である。

SDAを含むゼオライトの分析例として、例えば、²⁹Si CP/MAS NMRにより、Si-ZSM-5合成時のSDA (テトラプロピルアンモニウムカチオン) とシリケートとの相互作用を詳細に観測し⁸⁾、さらに、異種核間の双極子相互作用による2次元NMR^{9,10)}により、MCM-41¹¹⁾やシリケート構造¹²⁾中のSDA (セ

チルトリメチルアンモニウムカチオン等) と骨格の結合状態の違いを把握する研究などが行われてきた。

一方、有機SDAの種類によって、SDAを除去し生成する H^+ 型ゼオライトの疎水性および耐熱安定性が異なることが報告されている¹³⁾。Si/Al比の大きいハイシリカFER (HS-FER) の合成では有機SDAの添加が必須であり、SDAとしてピリジンを用いて合成しSDAを焼成除去した H^+ 型FERは、SDAにピペリジンを用いた試料よりも高い耐熱安定性を示すがその理由は明確でない。筆者らは、これまでSDAを含有するゼオライト中のSDA分子の構造を解析し、SDAのテンプレート作用と構造安定化の役割を考察してきた。本解説では、固体NMR測定および分子軌道計算の手法により、異なるSDA (ピリジン及びピペリジン) を用いて合成したHS-FERのSDA-シリケート間の相互作用の差異を解析し、SDA含有HS-FERの構造を明らかにした結果¹⁴⁾を紹介し、他のゼオライトへの適用例¹⁵⁾についても述べる。

受理日：2013年3月7日

〒746-0006

山口県周南市開成町4560

(株)東ソー分析センター 南陽事業部 解析グループ

E-mail: oka@tosoh-arc.co.jp

Copyright © 2013 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

2. 固体NMRによる相互作用解析¹⁴⁾

2.1 SDAの状態解析

2種類のHS-FER中のSDAの状態を固体NMR解析した。試料は、アモルファスシリカ、 NaAlO_2 、 NaOH 、水および2種類のSDA（ピリジン、ピペリジン）のうち一つを混合し、水熱合成法により調製した¹³⁾。ピリジン(Py)-FERの化学式は $\text{Na}_{1.1}\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{1.1}\text{O}_{72}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{3.0}$ 、ピペリジン(Pip)-FERが $\text{Na}_{0.3}\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{1.1}\text{O}_{72}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_{3.8}$ 、Si/Al比はともに32、Na/Al比はPy-FERが1.0、Pip-FERが0.26であった。

図1にPy-FERおよびPip-FERの ^{13}C CP (Cross Polarization, 交差分極)/MASおよび ^1H MAS NMRスペクトルを示す。試料は、室温で24 h真空排気し脱水処理した後、窒素ボックス中で充填し測定した。

Py-FERおよびPip-FERの ^{13}C CP/MAS NMRスペクトルは、各々ピリジンおよびピペリジンへ帰属されるピークが観測された。 ^{13}C ピークの分裂は、FER細孔中に結晶学的に2つの異なるピリジン分子が存在するためと考えられ、XRDによる結晶構造解析結果³⁾と整合する。ピリジンは、ゼオライトのシラノールと水素結合すると ^1H NMRの ~ 10 ppm

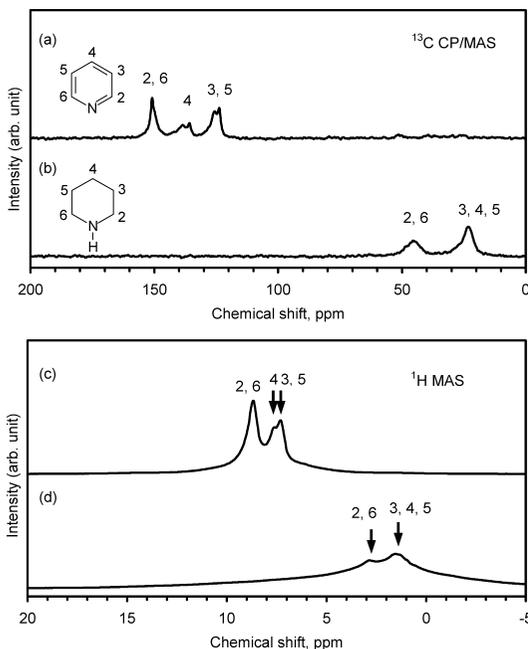


図1 有機SDAの異なるHS-FERの ^{13}C CP/MASおよび ^1H MAS NMRスペクトル：(a, c) pyridine-FER, および (b, d) piperidine-FER

に信号が観測される¹⁶⁾。Py-FERではこのピークが観測されず、ピリジン分子由来³⁾の ^1H のみ検出され、またNa/Al比が1.0であることから、ピリジンはゼオライト骨格と電荷補償せず主にフリーの状態では細孔充填していると考えられる。

一方、Pip-FERの ^1H ピークは、ピペリジン分子に帰属され¹⁷⁾、Py-FERに比べ線幅が広く強度が弱い。広い線幅は、磁気双極子相互作用が大きいことを示し、SDA分子の ^1H - ^1H 距離の違い（代表的な ^1H - ^1H 距離は、ピリジンが2.50 Å、ピペリジンが1.83 Å）による ^1H - ^1H 双極子相互作用が原因と推定された。このように、固体 ^{13}C および ^1H NMRは、有機SDA分子（局所構造）の直接観察が可能であり、その存在状態を明らかにできる。

2.2 ゼオライト骨格構造の解析

HS-FERの骨格構造を ^{29}Si NMRにより解析した。

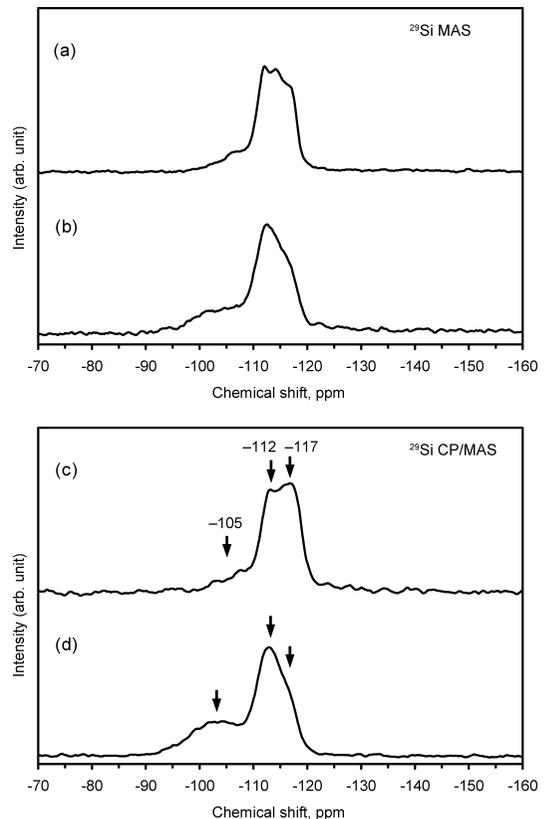


図2 有機SDAの異なるハイシリカFERの ^{29}Si MASおよび ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトル：(a, c) pyridine-FER, および (b, d) piperidine-FER

図2a, 2bにPy-FERおよびPip-FERの ^{29}Si MAS NMRスペクトルを示す。Py-FERのSi/Al比34は、化学分析値32と良く一致し、 -105 ppm の ^{29}Si ピークは Q^4 (1A1)へ帰属された。一方、Pip-FERのSi/Al比19は化学分析値32と異なり、また ^1H 近傍の ^{29}Si を高感度に観測可能なCP/MAS測定で -105 ppm ピークの強度向上が認められたことより(図2c, 2d), -105 ppm は主にシラノール基(Q^3)への帰属が推

定された。両試料の -112 および -117 ppm のピークは Q^4 へ帰属され、 Q^3/Q^4 比($-105\text{ ppm}/(-112$ および $-117\text{ ppm})$)は、Py-FERが 0.13 , Pip-FERが 0.27 であり、Pip-FERでは合成時に構造欠陥のシラノール基が生成しやすいと考えられる。

2.3 SDAとゼオライト骨格の相互作用解析

次に、SDAの細孔内での構造を解析するため、有機SDA分子のHとゼオライト骨格のSiに注目し、 ^1H - ^{29}Si 間の交差緩和時間(T_1^{HSi})測定を行った。図3にPy-FERおよびPip-FERのCP緩和曲線を示す。

^1H - ^{29}Si 間の交差緩和時間は、 ^{29}Si CP/MAS NMR測定を行い、測定時のコンタクトタイムによるピーク強度変化より算出した。関係線は、理論式(1)に従いシミュレートして、交差緩和時間(T_1^{HSi})と回転座標系の $T_{1\rho}^{\text{H}}$ を求めた。 $M(t)$ はピーク強度を、 t はコンタクトタイムを表す^{18,19}。

$$M(t) = \frac{M_0}{1-\lambda} \left\{ \exp\left(\frac{-t}{T_{1\rho}^{\text{H}}}\right) - \exp\left(\frac{-t}{T_1^{\text{HSi}}}\right) \right\} \quad (1)$$

$$\lambda = T_1^{\text{HSi}} / T_{1\rho}^{\text{H}}$$

CP実験での磁化回復の時間変化を記述した上記式が成立する場合、最初は交差分極により磁化の増加が観測され、コンタクトタイムが長くなると $T_{1\rho}^{\text{H}}$ に応じた磁化の減衰を観測できる。交差緩和時間(T_1^{HSi})は、交差分極時の磁化移動の効率に左右され、激しい運動が起こっていない場合や ^1H - ^{29}Si 間距離が短いほど小さくなる。また、回転座標系の $T_{1\rho}^{\text{H}}$ は、プロトンの運動を反映する。

表1に、Py-FERおよびPip-FERについて求めた各Siピークの T_1^{HSi} および $T_{1\rho}^{\text{H}}$ をまとめた。 $T_{1\rho}^{\text{H}}$ は、ピペリジンがピリジンよりも $1/7\sim 1/3$ 短い。これは、ピリジンとピペリジンの ^1H - ^1H 双極子相互作用の強さを反映している。ピペリジンのメチレン基とピリジンのベンゼン環のプロトンについて、最も短いH-H距離(後述する*ab initio*計算より算出)の比の

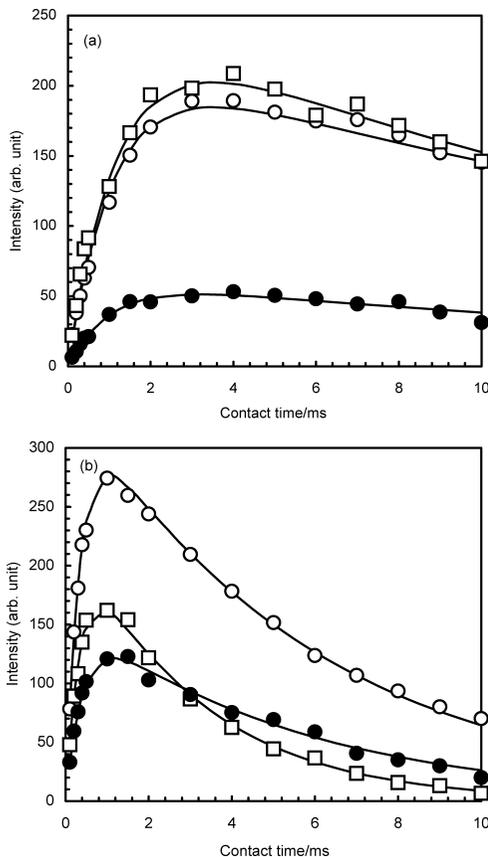


図3 ハイシリカFERのコンタクトタイムによる ^{29}Si CP/MAS NMRピーク強度変化：(a) pyridine-FER (● Q^4 (1A1); ○ Q^4_1 ; □ Q^4_2), および (b) piperidine-FER (● Q^3 ; ○ Q^4_1 ; □ Q^4_2)

表1 異なる有機SDAを用いて合成したハイシリカFERのCP実験による緩和時間測定結果

	Pyridine-FER			Piperidine-FER		
	Q^4 (1A1)	Q^4_1	Q^4_2	Q^3	Q^4_1	Q^4_2
$T_1^{\text{HSi}}/\text{ms}$	1.02	1.10	1.20	0.36	0.35	0.41
$T_{1\rho}^{\text{H}}/\text{ms}$	20.0	23.0	18.7	3.0	5.9	5.5

6乗, $(d_{\text{piperidine}}/d_{\text{pyridine}})^6$ は約1/8であり, 概ね実測された $T_{1\rho}^{\text{H}}$ の比を説明できる。この結果は, 前述した ^1H MAS NMR スペクトルの線幅が, SDA分子の ^1H - ^1H 距離の違いによる双極子相互作用が原因と推定したと矛盾していない。

交差緩和の時定数 T_1^{HSi} は, (1)式が成立する場合, HとSi原子間の双極子相互作用による線幅の二次モーメント M_2^{IS} に反比例する²⁰⁾。また, 線幅に対する M_2^{IS} は, スピン間距離の6乗に反比例する。 Q^3, Q^4 ピークともに, Pip-FERの T_1^{HSi} は, Py-FERの値に比べ1/3程度短い。CP測定時にHartmann-Hahn条件を満たしており, Pip-FERとPy-FERで ^1H - ^{29}Si の揺らぎがほぼ同じ程度であるならば, Pip-FERとPy-FERでの T_1^{HSi} の比(~ 3)は M_2^{HSi} の比($M_2^{\text{HSi}}_{\text{piperidine}}/M_2^{\text{HSi}}_{\text{pyridine}}$)であり, つまりH-Si間の平均距離の違い($d_{\text{pyridine}}/d_{\text{piperidine}} = 3^{1/6} \sim 1.2$)を表していると考えられる。

以上より, 短い T_1^{HSi} のPip-FERのほうが長い T_1^{HSi} のPy-FERより, H-Si間の平均距離が20%ほど短いといえる。

3. 分子軌道計算を用いた相互作用解析

NMRで観測された磁気双極子相互作用の大きさの違いを解析するため, SDA分子を含有するゼオライトのモデル構造を用いて, 非経験的分子軌道計算の $ab\ initio$ 法によりSDAとゼオライト間の相互作用を調べた。ゼオライトのような大きな化合物の計算においては, 計算に用いる適切なモデルの設定, 必要な計算パラメータ(基底関数など)に関する知見が非常に重要である。Py-FERとPip-FERのクラ

スターモデルは, 実験結果に基づきゼオライトの一部を切り出して作成し, $ab\ initio$ 計算は, Gaussian03W²¹⁾を用いてB3LYP/6-31G*基底関数により行った。

図4に得られたクラスターモデルの安定構造を示す。 $ab\ initio$ 計算より, ピペリジンイオンはゼオライト骨格に近接し, 構造欠陥と水素結合することが分かり, カチオンが骨格と強く相互作用することと矛盾しない。したがって, ピリジンは主に細孔充填していること, およ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のAlサイトおよび構造欠陥と結合し電荷バランスしていると推定された。

クラスターモデルから求めたH-Si間の平均距離は, Py-FERが3.4 Å, Pip-FERが2.9 Åであり, Pip-FERのほうがH-Si間の平均距離が約16%短い。これは, 先にNMRの T_1^{HSi} より見積もったPip-FERのH-Si間の平均距離がPy-FERより20%ほど短いこととほぼ整合する。以上より, クラスターモデルを用いた非経験的分子軌道計算は, ホスト-ゲスト間相互作用を定量的に解析し, 実測の結果を説明できる手法として有用であることが明らかである。

4. 耐熱水安定性と構造との関連性

SDAを焼成除去した H^+ 型FERの耐熱水安定性と構造との関連性を調べた。

図5に, 脱水状態で測定した H^+ 型FER (SDAにピリジンを用いた H^+ 型FER (H-Py-FER) およびSDAにピペリジンを用いた H^+ 型FER (H-Pip-FER))の ^1H MAS NMR スペクトルを示す。観測された1.8, 2.4および4.3 ppmのピークは, 各々シラノール, 骨

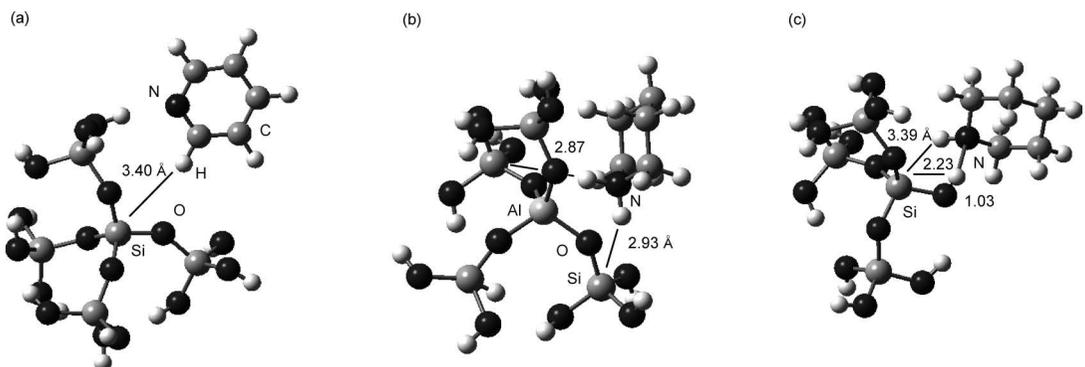


図4 構造最適化したSDA含有HS-FERモデル: (a) pyridine-FER, (b) $[\text{Al-O}]^-$ -piperidiumカチオン, および (c) $[\text{SiO}]^-$ -piperidiumカチオン

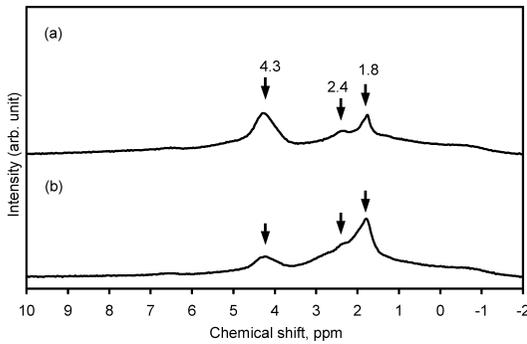


図5 脱水状態で測定したH⁺型FERの¹H MAS NMRスペクトル：(a) H-pyridine-FER, および (b) H-piperidine-FER

格外AlおよびBrønsted酸点に結合するH種に帰属された^{16,23}。シラノールおよび骨格外Alのピーク強度はH-Pip-FERの方が1.5~2.5倍大きく、Brønsted酸点ピークはH-Pip-FERの方が半分程度小さい。これは、²⁹Si MAS NMRより求めたQ³/Q⁴比および²⁷Al MAS NMRの4配位Alピーク強度の違いと整合する。

1273 Kの水熱処理前後での比表面積は、H-Py-FERがほとんど変化せず(290 m²/g→292 m²/g)、H-Pip-FERは290 m²/gから250 m²/gと小さくなり、ゼオライト骨格の構造変化が推定された。したがって、H-Pip-FERは、H-Py-FERよりも耐熱水性が低く、H⁺型FERの耐熱水性に構造欠陥であるシラノール基が影響していることを示している。前述したように、Py-FERとPip-FERはSDAのテンプレート作用と構造安定化の役割が異なる。耐熱水性の違いは、Pip-FER合成時により多くの構造欠陥が生成したためと考えられた。

5. 他の合成ゼオライトへの応用¹⁵⁾

有機SDAとしてテトラエチルアンモニウム水酸化物を用いて合成したβゼオライト(Si/Al比=24)について、固体NMRの2次元NMRや¹H-²⁹Si間および¹H-²⁷Al間の交差緩和時間測定から、有機SDAとゼオライトの相互作用を解析し、微細構造を明らかにした結果を紹介する。

はじめに、¹H-²⁹Siおよび¹H-²⁷Al 2次元NMR解析を行った。本手法は、双極子-双極子カップリングを利用した方法であり、1 nm以下の情報が得られる¹⁾。βゼオライトの細孔は0.8 nm以下であり、全

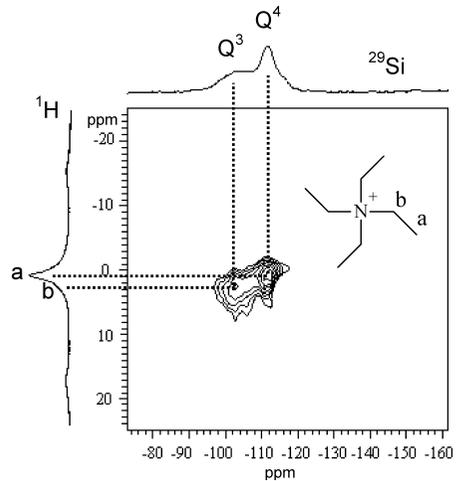


図6 有機SDA (TEA⁺) 含有βゼオライトの2次元¹H-²⁹Si NMRスペクトル

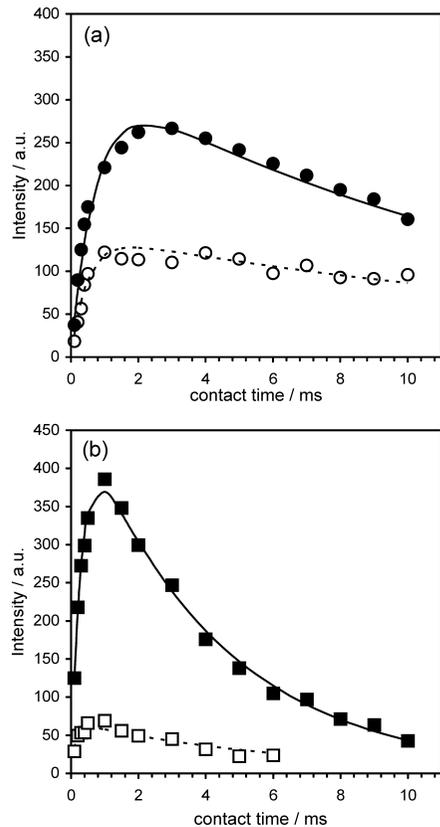


図7 有機SDA (TEA⁺) およびH⁺型βゼオライトのコンタクトタイムによる²⁹Siおよび²⁷Al CP/MAS NMR強度変化：(a) ²⁹Si CP曲線 (● Q³ (TEA⁺含有品)；○ Q³ (H⁺型))，および (b) ²⁷Al CP曲線 (■ Q³ (TEA⁺含有品)；□ Q³ (H⁺型))

ての骨格原子と有機分子の相互作用が観測可能と考えられる。図6に ^1H - ^{29}Si 2次元NMRスペクトルを示す。 ^1H NMRのテトラエチルアンモニウムカチオン (TEA^+) のメチル基と ^{29}Si NMRの Q^4 との交差ピークおよび TEA^+ のメチレン基と Q^3 の SiO^- との交差ピークが観測された。 TEA^+ には少なくとも2つの存在状態があり、ゼオライト骨格の SiO^- 構造と TEA^+ の相互作用、および TEA^+ がゼオライト細孔のポアフィルターとして相互作用していることを示すと考えられた。 ^1H - ^{27}Al 2次元NMRスペクトルでは、 TEA^+ の ^1H ピークと骨格の4配位Alとの交差ピークが観測され、Al近傍に TEA^+ が存在し、 TEA^+ がゼオライト骨格のAlを電荷補償していることを示す。

TEA^+ 含有 β および H^+ 型 β を ^1H - ^{29}Si および ^1H - ^{27}Al 交差緩和時間測定し、 ^1H - ^{29}Si および ^1H - ^{27}Al CP曲線を比較した (図7a, 7b)。 TEA^+ 含有 β のほうが H^+ 型 β よりもピーク強度が大きく緩和曲線の減衰が速いことより、CPでのH磁化は TEA^+ に起因し、ゼオライト骨格の SiO^- およびAlと TEA^+ の相互作用が確認された。

したがって、固体2次元NMRの化学シフト相関および交差緩和時間測定より、 β ゼオライト中に複数のSDAが存在する可能性を示し、ゼオライト細孔のポアフィルター、 SiO^- と結合した TEA^+ および骨格中のAlを電荷補償している TEA^+ を推定した。

6. おわりに

本報では、HS-FERの合成過程で添加するSDAの役割やゼオライト骨格との相互作用について、主として固体高分解能NMR法を用いて調べ、SDAの違いがゼオライトの安定性や骨格構造に及ぼす影響について微視的見地から解析した。これは、HS-FER以外の合成ゼオライトにおいても、その熱的安定性に対する評価法の指針を与える可能性を秘めている。

今回紹介した固体NMRによる分子-骨格間のダイナミクス解析と計算シミュレーションを用いて、ゼオライト骨格に及ぼす有機SDA分子の影響を調べる手法は、耐久性の優れたゼオライト合成のための重要な知見が得られる可能性を示しており、今後、合成のブレークスルー技術として、新規なゼオライトやゼオライトをベースとする機能材料の創出

につながることを期待される。

謝辞

本研究でデータ取得や試料をご提供頂いた(株)東ソー分析センターおよび東ソー(株)南陽研究所の方々に感謝申し上げます。

文献

- 1) R. E. Morris, S. J. Weigel, N. J. Henson, L. M. Bull, M. T. Janicke, B. F. Chmelka, and A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11849 (1994).
- 2) S. J. Weigel, J.-C. Gabriel, E. Gutierrez Puebla, A. Monge Bravo, N. J. Henson, L. M. Bull, and A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2427 (1996).
- 3) J. E. Lewis, J. Clemens, C. Freyhardt, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5039 (1996).
- 4) A. Davidson, S. J. Weigel, L. M. Bull, and A. K. Cheetham, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3065 (1997).
- 5) D.-C. Lin, H.-Y. He, W.-Z. Zhou, and Y.-C. Long, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **86**, 152 (2005).
- 6) A. B. Pinar, L. Gomez-Hortiguera, and J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.*, **19**, 5617 (2007).
- 7) R. Garcia, L. Gomez-Hortiguera, I. Diaz, E. Sastre, and J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.*, **20**, 1099 (2008).
- 8) S. L. Burkett and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4647 (1994).
- 9) A. J. Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1049 (1988).
- 10) C. A. Fyfe, Y. Zhang, and P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3252 (1992).
- 11) M. T. Janicke, C. C. Landry, S. C. Christiansen, D. Kumar, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6940 (1998).
- 12) S. C. Christiansen, D. Zhao, M. T. Janicke, C. C. Landry, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4519 (2001).
- 13) M. Hironaka, K. Itabashi, and M. Nakano, 13th International Zeolite Conference, Recent Research Reports, 14-R-05 (2001).
- 14) H. Oka and H. Ohki, *Anal. Sci.*, **26**, 411 (2010).
- 15) 岡 秀行, 物質構造解析研究会 第2回討論会, 講演概要集, 17 (2010).
- 16) P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, and J. Seelig, "Solid-State NMR II", Springer-Verlag, New York, Chap. 2 (1994).
- 17) Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) prepared by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>.
- 18) G. E. Maciel and D. W. Sendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7606 (1980).
- 19) D. T. Okamoto, S. L. Cooper, and T. W. Root, *Macromolecules*, **25**, 1068 (1992).
- 20) A. Pines, M. G. Gibby, and J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **59**, 569 (1973).
- 21) Gaussian 03, Revision C.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B.

- Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- 22) R. Kefi, F. Lefebvre, and C. B. Nasr, *Cryst. Res. Technol.*, **42**, 333 (2007).
- 23) M. Hunger, M. W. Anderson, A. Ojo, and H. Pfeifer, *Micropor. Mater.*, **1**, 17 (1993).

Structural Analysis of Host-Guest Interaction in Zeolites with Organic Structure-Directing Agents

Hideyuki Oka

TOSOH Analysis and Research Center

Structure-directing agent such as organic amines is used to synthesize the high-silica zeolite. To clarify the properties of the H^+ -zeolite, it is necessary to understand the structure of as-synthesized zeolites, that is, it is essential to understand the functions in a template and the stabilizing role of the SDA. Solid-state NMR is well suited for investigating the local structure of a particular zeolite with an SDA because these spectra are sensitive to the local structure of the sample.

In this study, we mainly conducted solid-state NMR analysis on high-silica FER with different SDAs, pyridine, and piperidine, and have quantitatively analyzed the SDA that interacts with aluminosilicate. Relaxation experiments show the results correlate with the bonding property in terms of the distance between the zeolite framework and the SDA.

While pyridine mainly acts as a pore filler in FER, piperidine, which is adjacent to the aluminosilicate framework and framework defects, acts as a counter cation to balance the charge. The H^+ -FER synthesized with piperidine shows low hydrothermal stability as compared to that synthesized with pyridine. This can be explained as being a result of the formation of framework defects during the synthesis of the FER with piperidine.

Key words: zeolite, organic structure-directing agent, solid-state NMR, molecular orbital calculation, interaction