

# 有機物内包ゼオライト単結晶の中性子構造解析

利用者 田島 政弘  
所属 島根県産業技術センター

## 1. はじめに（背景、目的）

島根県産業技術センターでは、数mmサイズのゼオライト巨大結晶（MFI型）（図1）の製造に成功している。ゼオライトは、1nm以下の微小細孔構造を有しており、細孔内に有機分子を複合化することによって、様々な機能性を発揮することが期待されている。我々は、ゼオライト単結晶内にアセチレン、アニリン、フラン等の重合物を複合化した。これらの重合物は、ゼオライト細孔内で、様々な分子量の重合物を形成していると考えられる。本研究では、ゼオライト細孔内に複合化した重合物の構造解析を試みる。X線による単結晶構造解析では、重合物のような、不明瞭な構造の解析は困難であると考えられる。しかし、中性子による構造解析では、水素の位置を特定するため、水素の位置を基に重合物の構造が解析できると考えられる。今後、ゼオライト結晶に限らず、細孔構造を有する巨大結晶における、有機物の位置の特定および構造決定が可能となれば、新規な機能性材料の開発に貢献できると考える。

## 2. 実験方法

### 2.1 測定用サンプルの作成

0.5mm～2mmサイズのゼオライト巨大結晶は、すでに合成済みである。このゼオライト巨大結晶の細孔内には、テトラプロピルアンモニウム水酸化物（TPAOH）がテンプレートとして内包されている。このTPAOHテンプレートを空气中700℃で分解して除去することにより、ゼオライト細孔内を空虚にして、他の有機化合物を導入できるようにした。有機物として、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフランをゼオライト細孔内に内包した試料を作成し、単結晶X線構造解析および単結晶中性子構造解析用サンプルとした。単結晶X線構造解析には0.5mm角の結晶を、単結晶中性子構造解析には1.5mm角の結晶を使用した。

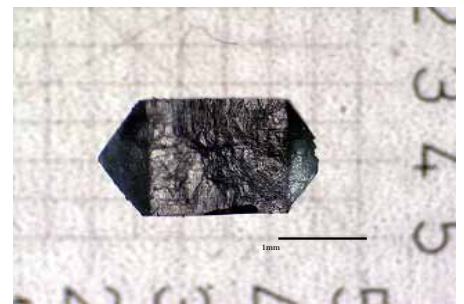


図1 ゼオライト巨大結晶

### 2.2 中性子線回折実験

単結晶中性子構造解析は、結晶に明らかな割れが入っておらず、内部のひびも少ないTPAOHが内包された1.5mm角の結晶（合成したままの状態）を選び、アルミニウムプレートの先端にエポキシ系接着剤で固定して測定した。この試料をJRR-3に設置された中性子回折装置BIX-3を用いて中性子線回折像（図2）を測定した結果、振動角1.0°の振動写真1枚につき30分の露光時間が必要と判断された。全データの測定に400枚程度が必要であり、マシンタイム（10日間）の関係から1試料のみ測定を行った。R因子は、16.4%であった。

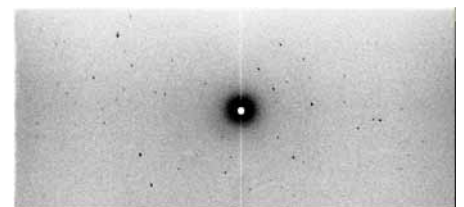


図2 ゼオライト巨大結晶の中性子線回折像（露光時間 30分）

## 3. 実験結果

単結晶X線構造解析の結果、ゼオライト巨大結晶は、a軸とb軸が入れ替わったドメインが混在する双晶であることが確認できた。格子定数は、 $a=19.986\text{Å}$ 、 $b=19.977\text{Å}$ 、 $c=13.378\text{Å}$ であった。この構造解析結果をもとに、中性子線回折データ解析を行った。その結果、ゼオライト細孔内のTPAカチオンのプロピル基が3種類の形態で存在していることが判明した。今までは、2種類の形態があることは知られていたが、3種類目の構造があることが判明したことにより、ゼオライト細孔内でのTPAカチオンの占有状況がより詳細になった。また、TPAカチオンの対イオンである水酸基と思われる酸素原子がゼオライト細孔内に認められたが、水素の位置をはっきり決めることができなかった。この水素については、存在しないか、または、ある程度自由に運動しているため、位置決定ができなかった可能性があるが、水素の問題については今後の研究に期待したい。

## 4. まとめ

今回は、マシンタイムの関係上、1試料のみの測定であった。しかし、10日間の測定で1試料が測定できることが判明し、今後の有機物をゼオライト細孔内に内包したゼオライト巨大結晶の測定に十分に有効な手段であることが確認できた。今後、未測定の有機物を内包したゼオライト巨大結晶の構造解析を行ってゆく予定である。

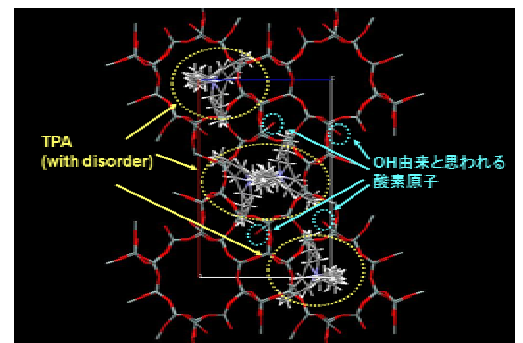


図3 ゼオライト細孔構造とTPAカチオンの配置についての解析結果

# 有機物内包ゼオライト単結晶の中性子構造解析

利用者 田島 政弘  
所属 島根県産業技術センター

## 1. 概要

ゼオライト単結晶にポリチオフェンを複合化し、中性子単結晶解析により、ゼオライト細孔内のポリチオフェンの構造解析をおこなった。しかし、結晶内の歪みが大きい、ポリチオフェン含有量が1.5wt%と少ない等の問題があり、ゼオライト結晶細孔内のポリチオフェンの構造を確認することは困難であった。

## 2. 実験目的

島根県産業技術センターでは、数mmサイズのゼオライト巨大結晶(MFI型)(図1)の製造に成功している。ゼオライトは、1nm以下の微小細孔構造を有しており、細孔内に有機分子を複合化することによって、様々な機能性を発揮することが期待されている。我々は、ゼオライト単結晶内にチオフェンを吸着後、重合処理をおこなうことでポリチオフェン複合化ゼオライト結晶を作成した。ゼオライト細孔内のポリチオフェンは、様々な分子量の重合物を形成していると考えられる。

本研究では、ゼオライト細孔内に複合化したポリチオフェン化合物について中性子線による構造解析を試みた。

## 3. 実験方法

### 3.1 測定用サンプルの作成

0.5mm~3mmサイズのゼオライト巨大結晶は、水熱合成法で製造した[1]。このゼオライト巨大結晶の細孔内には、テトラプロピルアンモニウム水酸化物(TPAOH)がテンプレートとして内包されている。このTPAOHテンプレートを空气中700℃で分解して除去することにより、ゼオライト細孔内を空虚にして、他の有機化合物を導入できるようにした。

チオフェンモノマーをゼオライト細孔中に吸着し、細孔内部で重合処理をおこなうことにより、ポリチオフェンをゼオライト細孔内に内包した試料を作成した。ポリチオフェン含有量は1.5wt%であった。単結晶中性子構造解析用サンプルには長径3mmの結晶を使用した。

### 3.2 中性子線回折実験

単結晶中性子構造解析は、3mm角の結晶(ポリチオフェン複合化結晶)を選び、アルミニウムプレートの先端にエポキシ系接着剤で固定して測定した。この試料をJRR-3に設置された中性子回折装置BIX-3を用いて中性子線回折像(図2)を測定した。測定条件は、測定波長1.03Å, 振動角1°, 1枚につき10分の露光時間で367枚測定した。R因子は、24.4%であった。

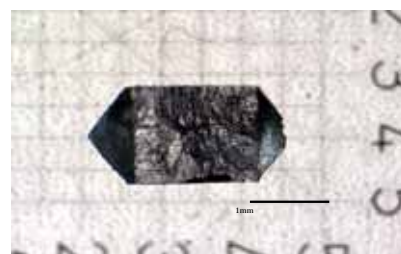


図1 ゼオライト巨大結晶



図2 ゼオライト巨大結晶の中性子線回折像

## 4. 研究成果

サンプルは、ゼオライト結晶中のTPAOHを除去後にポリチオフェンを複合化した。MFI型ゼオライト単結晶は、70~100Å付近で双晶から単晶に相転移する。そのため、TPAOH除去のための熱処理により、ゼオライト単結晶に相転移による歪みが生じ、部分的に結晶の破壊につながる。熱処理していないTPAOH含有単結晶の測定ではR因子が16.4%と良好であったが、本サンプルでは24.4%と結晶の歪みが大きいことがわかった。また、データ処理結果を表1に示すがR因子の値が全体的に悪く、さらに、I値が高角側で大きくなっており、通常と逆の結果となっている。これは、測定データまたはデータ処理に問題がある可能性がある。

以上の問題点により正確な構造解析は困難であった。そこで、現在までの解析データを基に電子密度状態を解析した結果、図3のようになった。横軸がa軸方向の直線的な細孔を示す。残念ながら、今回のサンプルでは、ポリチオフェン含有量が1.5wt%であり、ポリチオフェン濃度が小さいためにポリチオフェンの構造が確認できなかった。

## 5. 引用(参照)文献等

[1] Takeshi Kadono, Masahiro Tajima, Takanobu Shiomura, Naoto Imawaka, Shuji Noda, Takeshi Kubota, Yasuaki Okamoto, Microporous and Mesoporous Materials, 115 (2008) 454-460.

表1 データ処理結果

Shell limit	Lower	Upper	Average	Average	Norm.	Linear	Square
	Angstrom	Angstrom	I	error	stat.	Chi <sup>2</sup>	R-fac
80.00	1.72	331.9	48.6	47.2	1.109	0.214	0.190
1.72	1.37	410.2	75.5	74.3	0.844	0.229	0.251
1.37	1.20	545.3	100.2	98.8	0.838	0.219	0.246
1.20	1.09	555.3	121.9	120.7	0.819	0.238	0.295
1.09	1.01	512.2	140.9	139.9	0.815	0.254	0.330
1.01	0.95	592.3	221.2	220.6	1.184	0.276	0.398
0.95	0.90	619.7	232.3	231.7	1.190	0.285	0.436
0.90	0.86	684.8	257.5	256.9	0.994	0.274	0.388
0.86	0.83	709.5	275.9	275.2	1.145	0.299	0.421
0.83	0.80	747.4	279.6	278.9	1.392	0.319	0.512
All reflections		545.9	157.1	156.0	0.931	0.244	0.313

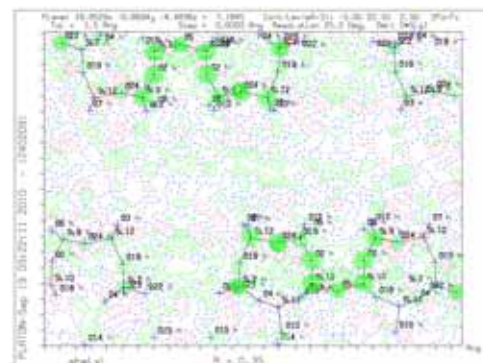


図3 電子密度解析図