

《 解 説 》

ゼオライト転換 —自在設計・合成を目指して—

板倉 正也^a, 近江 靖則^b, 井出 裕介^a, 定金 正洋^a, 佐野 庸治^a

a) 広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

b) 岐阜大学 生命科学総合研究支援センター

ゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成, 即ちゼオライト転換法により, 構造規定剤および合成条件を変化させることで, FAU型ゼオライトから様々なゼオライトの合成に成功した。通常のアモルファス原料からのゼオライト合成に比べ, 誘導期が短く, 結晶化速度も速かった。これは, ゼオライト転換過程において出発ゼオライトの分解によって生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種 (ナノパーツ) が, ゼオライトの核形成・結晶成長に用いられたためと考えられる。FAU-*BEA ゼオライト転換過程に, 界面活性剤を添加して調製したメソポーラス物質のIRスペクトルにおいて, 酸性架橋水酸基に基づくピークが観察されたことから, ゼオライト由来のナノパーツが生成したことが明らかになった。また, 低温でゼオライト転換を行うことで, FAU型ゼオライトと類似した結晶構造を有するCHAおよびLEV型ゼオライトが得られたことから, 穏和な条件下でのゼオライト転換により, 出発ゼオライトの結晶構造を反映したゼオライトを設計・合成できることが示唆された。

キーワード: ゼオライト転換, FAU型ゼオライト, ナノパーツ, 水熱合成, 構造規定剤

1. はじめに

1948年にBarrerらにより人工的にゼオライトが水熱合成されて以来, ゼオライト合成に関する研究が精力的に行われている。当初は無機カチオン (アルカリ金属カチオン) のみを用いて行われていたが, 1961年の有機カチオン (4級アンモニウムカチオン) を用いた新規ゼオライト合成の成功を機に, 様々な分子構造の有機分子を構造規定剤 (structure-directing agent, SDA) として用いたゼオライト合成が試みられ, ゼオライトの構造は爆発的に増加したり。2010年6月現在で国際ゼオライト学会から認定されているゼオライト構造は194種類であり, 1988年に64種ほどであったのに比べて3倍以上に増加した。新規ゼオライトの多くは複雑な分子構造のSDAを用いて合成されているため, その構造はSDA

のみによって決まると印象を与える。しかし, 分子構造の異なるSDAから同一の結晶構造のゼオライトが合成されたり, 特定のSDAから様々な結晶構造のゼオライトが得られるなど, ゼオライトの合成はその条件に強く依存し, 有機分子の役割については未だ不明な部分が多い。このように, SDAである有機分子を設計しても, 所望の結晶構造を有するゼオライトの自在設計・合成はできず, ゼオライト合成は未だ試行錯誤的に行われているのが現状である。

ところで, 一般にゼオライトはアモルファス原料を用いて合成されており, その合成過程において目的のゼオライトとは異なるゼオライトが中間生成物としてしばしば観察される²⁾。これは合成過程で生成したゼオライトが熱力学的により安定な目的のゼオライトへ転換することを示しており, ゼオライトを原料に用いたゼオライト合成と捉えることができる。ZonesやSubotićらによりゼオライトを出発原料に用いたゼオライト合成が既に行われているが³⁻⁷⁾, これらはゼオライト以外にもアモルファス原料をSiおよびAl源として添加しており, 既存のゼオライトのみを出発原料に用いたゼオライト合成に関する報

受理日: 2010年6月5日

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

e-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

告はほとんどない。そこで最近、我々も本ゼオライト転換法の有用性に着目し研究を進めており、これまでにFAU型ゼオライトのみから様々なゼオライトの合成に成功してきた。本稿では、これまでのゼオライト転換の結果を概観するとともに、ゼオライトの自在設計・合成の可能性について述べる⁸⁻¹⁵⁾。

2. FAU-*BEA ゼオライト転換

3次元の12員環細孔(6.4×7.6 Å)を有する*BEA型ゼオライトは、その耐薬品性、耐熱性の高さから、石油化学工業用触媒や自動車排ガス用吸着剤等として工業的に幅広く用いられている¹⁶⁾。そのため、この最も工業的価値の高いゼオライトの1つである*BEA型ゼオライトの合成を、まずゼオライト転換法の対象にした。なお、出発ゼオライトには骨格密度が12.7 T/1000 Åと小さく、結晶構造の分解が容易に進行することが予想されるプロトン型のFAU型ゼオライトを選定した。また、脱アルミニウムによるSi/Al比の調整が比較的簡単に行えることも出発ゼオライトとしての利点である。表1 (Run nos. 1-4)にはテトラエチルアンモニウム水酸化物(TEAOH)存在下でのFAU-*BEAゼオライト転換の結果を示す。Si/Al比12-38の範囲で結晶性の高い*BEA型ゼオライトが単一相で得られた⁸⁾。この転換過程のXRDパターンを図1に示す。合成時間2 hでFAU型ゼオライトに基づくピークは完全に消失しており、FAU型ゼオライトが分解されていることがわかる。その後、*BEA相に基づくピークが観察され始め、そのピーク強度は合成時間とともに増大した。合成時間36 h以降ではそのピーク強度にほとん

ど変化は無かった。このことは、FAU型ゼオライトは相転移により直接*BEA型ゼオライトへ転換していないことを示している³⁾。図2にはこの結晶化曲線を示す。なお、比較のためFAU型ゼオライトの代わりにアモルファス原料(SiO₂/γ-Al₂O₃)を用いた結果も併せて示す。図2から明らかなように、アモルファス原料に比べ、FAU型ゼオライトを出発原料に用いた場合には誘導期が短く、結晶化速度も増大したため、結晶化時間が大幅に短縮された。これらの結果は、FAU型ゼオライトの分解により生成した局所的秩序構造を有するアルミノシリケート種である

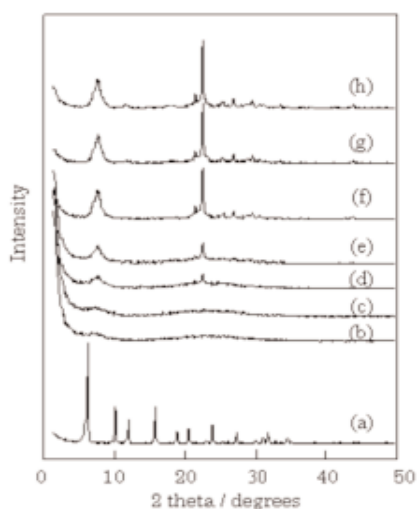


図1 XRD patterns for interzeolite conversion of FAU type zeolite (Si/Al = 23) into *BEA type zeolite at various crystallization times with TEAOH/SiO₂ ratio of 0.2. Crystallization time: (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 12 h, (d) 24 h, (e) 27 h, (f) 33 h, (g) 36 h, and (h) 144 h.

表1 Interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of various SDAs.

Run no.	Synthesis conditions ^a				Product		
	Si/Al of FAU	SDA/SiO ₂	NaCl/SiO ₂	Time/days	Temp./°C	Phase	Bulk Si/Al ^b
1	12	0.2(TEAOH)		6	140	*BEA	11
2	23	0.2(TEAOH)		6	140	*BEA	21
3	38	0.2(TEAOH)		6	140	*BEA	33
4	23	0.1(TEAOH)		14	140	*BEA	
5	17	0.2(TMAOH)		6	140	RUT	17
6	22	0.2(TMAOH)		6	140	RUT	20
7	28	0.2(TMAOH)		6	140	RUT	28
8	16	0.5(Choline)	0.2	7	125	LEV	8.8
9	22	0.5(Choline)	0.2	7	125	LEV	12

^a H₂O/SiO₂ = 5, under static condition, ^b Determined by XRF.

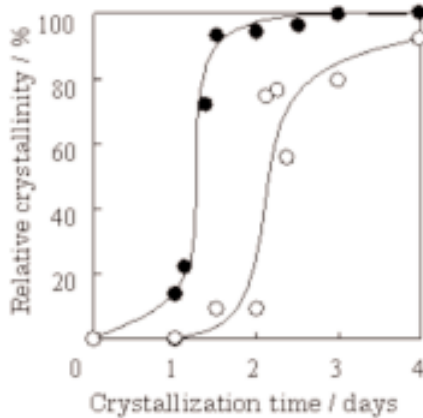


図2 Crystallization curves of *BEA type zeolites from (●) FAU type zeolite and (○) $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with TEAOH/ SiO_2 ratio of 0.2.

構造ユニット(ナノパーツ)がSDA存在下で*BEA型ゼオライトへ再構築されていることを強く示唆している(図3上)。なお,こうしたナノパーツはアモルファス原料からも生成するが,その形成には時間がかかるため,結晶化に必要な時間が長くなると考えられる。

そこで,このゼオライト由来のナノパーツの存在を確認するために,図3下に示すようにゼオライト転換過程で界面活性剤セシルトリメチルアンモニウム臭化物(CTAB)を添加(CTAB/ $\text{SiO}_2=0.15$)して,再び水熱処理(150℃, 5 d)を行い,メソポーラス物質中へのナノパーツの捕捉を試みた^{9,17)}。図4には2 h, 18 hおよび24 hのTEAOH処理時間後にCTABを添加して得られた生成物のXRDパターンを示す。TEAOH処理時間が長くなるにつれてメソポーラス物質に特徴的な低角度側のピーク強度は減少し,逆に*BEA型ゼオライトに基づくピークが観察されるようになった。メソポーラス物質に特徴的な低角度側のピーク強度の減少は,TEAOH処理時間とともにナノパーツが成長し大きくなり,CTABミセルとの相互作用が困難となるため,規則的なメソ構造を形成できなくなることに起因すると思われる。また,図5には合成したメソポーラス物質の水酸基領域のFT-IRスペクトルを示す。*BEA型ゼオライトの生成が確認できるTEAOH処理時間24 hのサンプルでは 3700 cm^{-1} 付近の末端シラノール基に帰属されるピークとともに,その強度は弱いが架橋水酸基($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$)に帰属されるピークが 3610 cm^{-1} 付近に明確に観察された。驚くことに,XRD

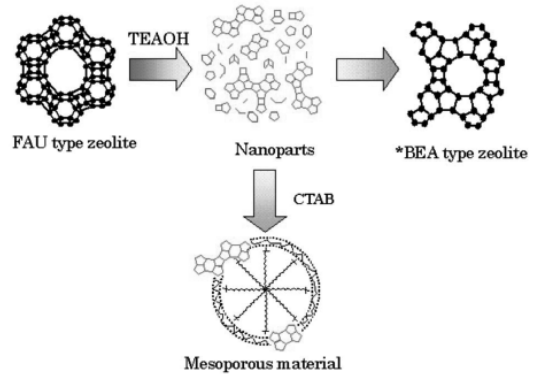


図3 Proposed mechanistic pathways involved in hydrothermal conversion of FAU into *BEA type zeolite and formation of mesoporous material.

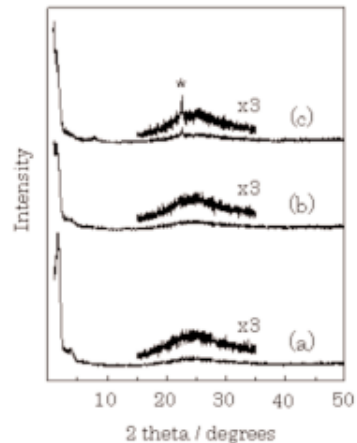


図4 XRD patterns of mesoporous products prepared from intermediate phases obtained at different crystallization times: (a) 2 h, (b) 18 h, and (c) 24 h. The asterisk denotes the typical peak of *BEA type zeolite.

パターンに*BEA型ゼオライトに基づくピークが全く観察されなかったTEAOH処理時間18 hのサンプルにおいても,架橋水酸基に基づくピークがIRスペクトルに観察され,このピークはピリジンを吸着させることにより消失した。この酸性架橋水酸基の存在は,FAU型ゼオライトの分解によりゼオライト由来のナノパーツが生成したことを示している。

3. ゼオライト転換におけるSDAの影響

ゼオライト由来のナノパーツの構造は,FAU型ゼ

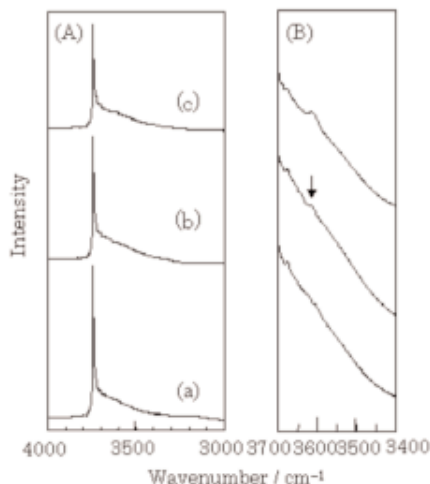


図5 FT-IR spectra in the OH stretching region (A) and their magnifications (B) for mesoporous products prepared from intermediate phases obtained at crystallization times: (a) 2 h, (b) 18 h, and (c) 24 h.

オライトの分解過程に大きく依存することは容易に類推できる。そこでまず、出発ゼオライトの分解過程およびナノパーツの集積によるゼオライト骨格の再構築過程において、アルカリ源およびSDAとしての2つの機能を有するSDAの種類を様々に変えてゼオライト転換を試みた^{8,10-12)}。FAU-*BEAゼオライト転換に有効であったTEAOHの C_2H_5 基を CH_3 基にしたテトラメチルアンモニウム水酸化物(TMAOH)存在下では6員環細孔を有するRUT型ゼオライトが生成した (Run nos. 5-7)。なお、 CH_3 基と C_2H_5 基両方を含むジエチルジメチルアンモニウム水酸化物およびトリエチルメチルアンモニウム水酸化物を用いた場合にはゼオライトは得られなかった。しかし、TMAOHの1つの CH_3 基を CH_2CH_2OH 基にした非対称な有機アンモニウムであるコリン水酸化物を用いた場合には、FAU型ゼオライトに類似した構造を有する8員環細孔 ($3.6 \times 4.8 \text{ \AA}$)のLEV型ゼオライトが得られた (Run nos. 8,9)。なお、置換基の大きさや分子構造の対称性など、SDAの分子構造とゼオライト転換との相関関係については現段階では不明である。図6には出発FAU型ゼオライトと得られた*BEA, RUTおよびLEV型ゼオライトのSEM像を示す。各ゼオライトの結晶形態はFAU型ゼオライトのそれとは異なっていた。また、*BEAおよびRUT型ゼオライトのSi/Al比は

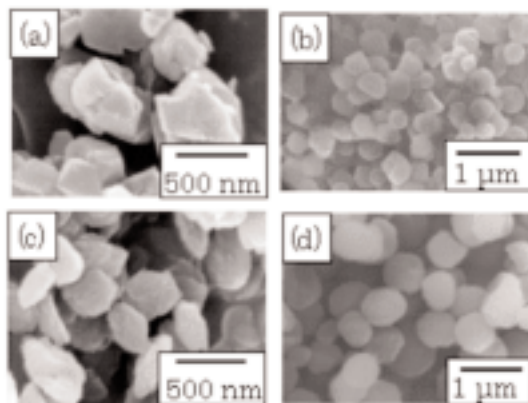


図6 SEM images of starting FAU and various zeolites obtained: (a) FAU, (b) *BEA (Run no. 2), (c) RUT (Run no. 6), and (d) LEV (Run no. 9).

出発FAU型ゼオライトと一致しており、FAU型ゼオライトが全て*BEAおよびRUT型ゼオライトへ転換したことがわかる。一方、LEV型ゼオライトのSi/Al比はFAU型ゼオライトの約半分であった。これは出発ゲル混合物中のSDA/SiO₂比が0.5とアルカリ性が高く、シリケート種の溶解度が増大したため、シリケート種がゼオライト骨格へ取り込まれにくくなり、その結果、生成物のSi/Al比が低くなったと考えられる¹⁸⁻²⁰⁾。

以上の結果は、用いるSDAの種類により、FAU型ゼオライトの分解により生成するゼオライト由来のナノパーツの構造が異なることを強く示している。なお、RUT型ゼオライトはTMAOH存在下でFAUの代わりに*BEA型ゼオライトを出発ゼオライトに用いても得られ、その転換挙動に違いがあることから、結晶構造の異なるゼオライトからは構造の異なるナノパーツが生成することも示唆された²¹⁾。

4. BTMAOH存在下での出発ゼオライトの分解挙動に及ぼす合成条件の影響

ゼオライト由来のナノパーツの構造は水熱合成条件によっても大きく変化すると考えられる。即ち、合成温度(分解温度)を低温にすればゼオライトの過度の分解が抑制されるため、出発FAU型ゼオライトと類似した構造ユニットを有するナノパーツが生成する。そこで、出発ゼオライトの分解挙動を検討するために、コリン水酸化物の CH_2CH_2OH 基を

表2 Interzeolite conversion of FAU type zeolite in the presence of BTMAOH.

Run no.	Synthesis conditions ^a				Product		
	Si/Al of FAU	BTMAOH/SiO ₂	Additive/SiO ₂	Time/days	Temp./°C	Phase	Bulk Si/Al ^b
10	23	0.2		10	170	Am.	
11	23	0.2		14	170	Am, MTN	
12	21	0.2	0.05(NaCl)	10	170	MTN	22
13	23	0.2	0.05(NaCl)	10	170	MTN	22
14	21	0.2	0.05(NaCl)	21	120	Am, FAU	
15	21	0.2	0.1(NaCl)	21	120	CHA	17
16	16	0.4	0.05(NaOH)	14	125	OFF	
17	23	0.4	0.05(NaOH)	1	125	OFF	7.6
18	31	0.4	0.05(NaOH)	1	125	OFF	8.0

^a H₂O/SiO₂ = 5-5.5, under static condition, ^b Determined by XRF.

C₆H₅CH₂基に変えたベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物 (BTMAOH)を用いて合成条件の検討を行った(表2)¹²⁻¹⁵⁾。BTMAOHのみを用いて170°Cで合成を行った場合には、合成時間14 dで6員環細孔を有するMTN型ゼオライトがわずかに生成した(Run no. 11)。しかし、NaCl添加により結晶化は促進され、10 dで結晶性の高いMTN型ゼオライトが単一相で得られた(Run nos. 12,13)。より低温である125°Cで合成を行った場合には、FAU型ゼオライトの結晶構造と類似した8員環細孔(3.8 × 3.8 Å)のCHA型ゼオライトが得られた(Run no. 15)。また、NaClの代わりにNaOHを添加した高アルカリ性条件で合成を行った場合には、12員環細孔(6.7 × 6.8 Å)のOFF型ゼオライトが単一相で得られた(Run nos. 16-18)。上述の*BEAおよびRUT型ゼオライトの場合と比較して、MTN, CHAおよびOFF型ゼオライトの合成可能なSi/Al比は狭かった。また、OFF型ゼオライトのSi/Al比は出発FAU型ゼオライトのそれと比べ大きく低下した。これはFAU-MTNおよびFAU-CHAゼオライト転換の場合と異なり、出発ゲル混合物中のアルカリ性が高く、シケート種の溶解度が増大したためと考えられる¹⁸⁻²⁰⁾。

図7には得られたMTN, CHAおよびOFF型ゼオライトのSEM像, および¹³C CP/MAS NMRスペクトルを示す。CHAとOFF型ゼオライトのNMRスペクトルには、BTMA⁺カチオンのメチル基, メチレン基およびフェニル基に帰属されるピークが、それぞれ53, 72および130 ppm付近に観察され、SDA分子がそのままの形でゼオライト細孔内に存在していることがわかる。一方、MTN型ゼオライトの

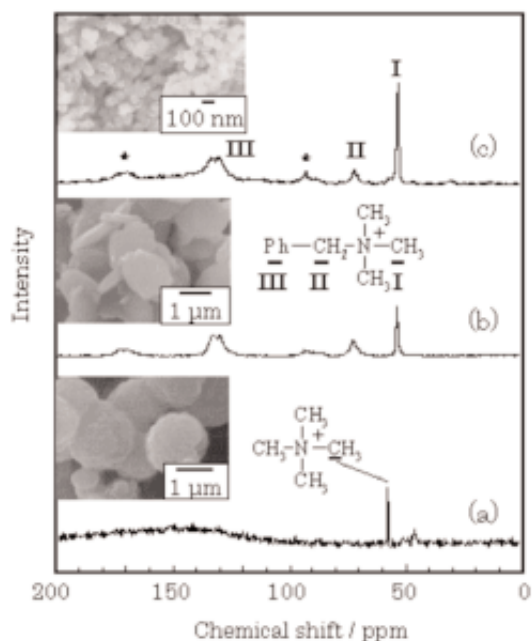


図7 SEM images and ¹³C CP/MAS NMR spectra of various zeolites obtained in the presence of BTMAOH: (a) MTN (Run no. 12), (b) CHA (Run no. 15), and (c) OFF (Run no. 17). Asterisks denote spinning side bands.

NMRスペクトルにはBTMA⁺カチオンに基づくピークは全く観察されず、57 ppm付近にTMA⁺カチオンのメチル基に基づくピークが観察されたことから、170°Cの水熱条件下ではBTMA⁺カチオンは分解していることがわかる。TMA⁺カチオン存在下では上述のようにFAU-RUTゼオライト転換が進行することを考慮すれば、BTMAOHの分解がまだ進行して

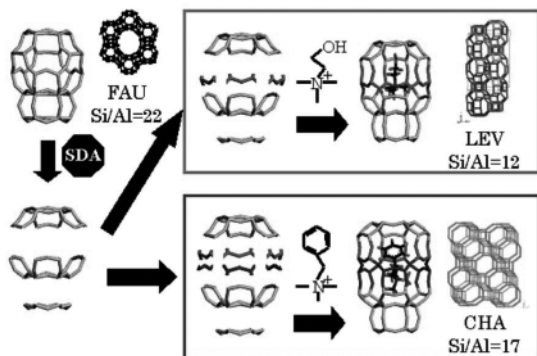


図8 Interzeolite conversion process of FAU type zeolite into LEV and CHA type zeolites.

いないゼオライト転換の初期段階では、FAU型ゼオライトの分解挙動はTMAOHの場合と異なることを示している。

これらの結果はSDAの種類や合成条件によっても出発ゼオライトの分解により生成するナノパーツの構造が異なることを示しており、低温、低アルカリ性の合成条件下では、より出発原料であるFAU構造に類似した構造を有するゼオライトが生成しやすいことがわかる。なお、通常のアモルファス原料を用いた場合は、MTN型ゼオライトは単一相で得られず、CHAおよびOFF型ゼオライトの合成条件ではアモルファス相のみが観察された。

5. CHAおよびLEV型ゼオライトの転換過程

CHAおよびLEV型ゼオライトの結晶構造中にはFAU型ゼオライトのソーダライトケージと類似した構造が存在する。図8にはこれらの構造類似性を基に推論したFAU型ゼオライトからの、両ゼオライトへの転換過程を示す。出発原料であるFAU型ゼオライトの分解により生成したアルミノシリケート種ナノパーツがSDAによって安定化されるとともに、シリケート種をも取り込みながらゼオライト骨格を再構築する。このナノパーツの再構築過程では、コリンカチオンに比べ、BTMA⁺カチオンが大きいいため、BTMA⁺カチオンはより多くのシリケート種を取り込む必要があり、その結果、得られるCHA型ゼオライトのSi/Al比はLEV型ゼオライトと比べ高くなったと考えることができる。

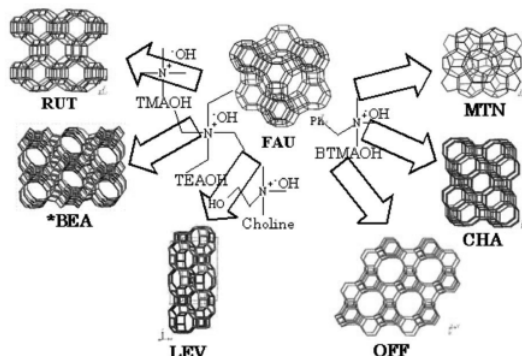


図9 Zeolites obtained by the interzeolite conversion of FAU type zeolite.

6. おわりに

FAU型ゼオライトを出発原料としたゼオライト転換によりこれまでに得られたゼオライトを図9に示す。得られるゼオライトはSDAの種類および合成条件に大きく依存したことから、および通常のアモルファス原料に比べて結晶化速度が増大したことから、FAU型ゼオライトの分解により構造の異なる幾つかのナノパーツが生成していることが示唆された。ゼオライト由来のナノパーツそのものの存在はメソポーラス物質中への捕捉・分析によりある程度明らかにすることはできたが、どのような構造をしているのかについては全く明らかになっていない。今後、ナノパーツの構造解析および分取が可能になれば、構造の異なるナノパーツを組み合わせることで、自在なゼオライト設計・合成も実現できると信じている。また、このゼオライト転換過程を詳細に解析することは、ゼオライト生成機構の解明にもつながる。なお、最近注目されている層状ケイ酸塩の層間架橋によるゼオライト合成も層状ケイ酸塩を大きなパーツと考えた新規ゼオライト構造の構築と考える事ができる²²⁻²⁴⁾。

文献

- 1) C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82** (2005) 1.
- 2) F. Fajula, M. Vera-Pacheco, F. Figueras, *Zeolites*, **7** (1987) 203.
- 3) B. Sutubić, L. Sekovanić, *J. Cryst. Growth*, **75** (1986) 561.
- 4) S.I. Zones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (1991)

- 3709.
- 5) S.I. Zones, Y. Nakagawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2** (1994) 557.
 - 6) Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101** (2007) 115.
 - 7) R.K. Ahedi, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 2922.
 - 8) H. Jon, K. Nakahata, B. Lu, Y. Oumi, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96** (2006) 72.
 - 9) H. Jon, N. Ikawa, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 4135.
 - 10) H. Jon, S. Takahashi, H. Sasaki, Y. Oumi, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **113** (2008) 56.
 - 11) T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **122** (2009) 149.
 - 12) H. Jon, H. Sasaki, T. Inoue, M. Itakura, Y. Oumi, T. Sano, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **174** (2008) 229.
 - 13) H. Sasaki, H. Jon, M. Itakura, T. Inoue, T. Ikeda, Y. Oumi, T. Sano, *J. Porous Mater.*, **16** (2009) 465.
 - 14) M. Itakura, T. Inoue, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Lett.*, **39** (2008) 908.
 - 15) M. Itakura, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano, *Mater. Res. Bull.*, **45** (2010) 646.
 - 16) J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolite*, **8** (1988) 446.
 - 17) S. Inagaki, M. Ogura, T. Inami, Y. Sasaki, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **74** (2004) 163.
 - 18) A. Çizmek, L. Komunjer, B. Sutubić, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, *Zeolites*, **14** (1994) 182.
 - 19) S. Bosnar, B. Subotić, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28** (1999) 483.
 - 20) S. Bosnar, B. Sutubić, *Croat. Chem. Acta.*, **75** (2002) 663.
 - 21) 柴田, 大田, 板倉, 近江, 定金, 佐野, 第25回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.23 (2009).
 - 22) A. Corma, V. Fornès, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature*, **396** (1998) 353.
 - 23) T. Ikeda, Y. Akiyama, Y. Oumi, A. Kawai, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 4892.
 - 24) S. Inagaki, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **48** (2007) 5188.

Interzeolite Conversion — Design and Synthesis of Zeolite —

Masaya Itakura^a, Yasunori Oumi^b, Yusuke Ide^a, Masahiro Sadakane^a, and Tsuneji Sano^a

^{a)} Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

^{b)} Life Science Research Center, Gifu University

Interzeolite conversion, hydrothermal conversion of one zeolite into another, was investigated by the use of FAU type zeolites with different Si/Al ratios as the starting material in the presence of a variety of structure-directing agents (SDAs) under various synthesis conditions. As compared to amorphous materials, the use of FAU type zeolite showed a short induction period and a fast crystallization rate. These results suggest that the dissolution of FAU type zeolite with a specific SDA provides locally ordered aluminosilicate species (zeolitic fragments, nanoparts) that assemble and evolve into the particular zeolite framework. The presence of such nanoparts was confirmed by analyzing mesoporous products which were prepared from the intermediate phases involved in the hydrothermal conversion of FAU type zeolite into *BEA type zeolite in the presence of cetyltrimethylammonium cations. We succeed in synthesizing 6 kinds of zeolites of MTN, RUT, *BEA, CHA, LEV, and OFF type zeolites with different frameworks so far. It became clear that under milder synthesis conditions, we can synthesize zeolites such as CHA and LEV type zeolites, whose framework structures are similar to that of FAU type zeolite.

Keywords: Interzeolite conversion, FAU type zeolite, Nanoparts, Hydrothermal synthesis, Structure-directing agent