

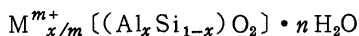
《解 説》

ゼオライト類縁化合物

化学技術研究所 新 重 光

1. はじめに

ゼオライト (zeolite) は一般式：



で表される結晶性アルミノケイ酸塩化合物であり、 $[(Al, Si) O_4]$ 四面体が頂点共有で3次元につなげた骨組構造を造っている。このような3次元骨組構造を造る化合物群を鉱物学の分野ではテクトケイ酸塩 (tectosilicate) とも呼んでいるが、ゼオライトはその範疇の中でも極めて特異な化合物群であり、骨組構造の基本単位である $[(Al, Si) O_4]$ 四面体がゼオライトの種類によってそれぞれ特有の連結方式でつながっている。その結果としてゼオライトの構造中には大きな空洞やトンネルが生じ、いわゆる「分子ふるい」としての機能が出て来る。またこの機能に加え、一般式中の Al の存在量 x に対応して陽イオン交換特性も現れることもゼオライトの大きな特徴である。

一方、ゼオライトと同じように、 $[(Al_x Si_{1-x}) O_2]^{x-}$ の骨組構造をとり、しかもその結晶構造内に原子や分子などを包接できるだけの大きな空洞を持ちながらも、外界と直接アクセスできるに足るサイズの窓構造を持たない化合物群がある。すなわち、このような化合物群は「分子ふるい」としての機能を持たないため、狭義にはゼオライトとは明瞭に区別し、「包接」の意味を表すクラスラシル (clathrasil) あるいはクラスラライト (clathralite) という名称で呼ばれる場合もある。そういう点ではこれらはゼオライト類縁化合物と呼んでよい一群である。また、化学組成が天然ゼオライトの範囲から著しくずれたものが合成ゼオライトの中に散見されるが、これらは一般式の x が事実上 0 に等しいので、従来のアルミノケイ酸塩ゼオライトとは区別し、ゼオシル (zeosil) と呼ぶこともある。以上4種のテクトケイ酸塩化合物 (クラスラシル、ゼオシル、クラスラライト、ゼオライト) はいずれも空洞を持っているため、「空洞」の意味を表すポロシル (porosil) とかポロライト (porolite) といった呼称を用いる場合

もある。

さらに、化学組成や $[(Al, Si) O_4]$ 四面体の連結方式はポロシルあるいはポロライトとは同じであるが、大きな空洞もなく、また外界とのアクセスのために十分なサイズの窓構造を持たないテクトケイ酸塩化合物群 (石英、長石など) がある。これらを「密な」という意味でピクノシル (pyknosil) あるいはピクノライト (pyknolite) と呼ぶが、その名の通り「分子ふるい」効果も「包接」機能も通常は示さない。

ところで、このピクノシルに属する SiO_2 の Si を Al と P に置換した $AlPO_4$ はピクノシルと同型構造をとることが知られており、ピクノアルポ (pyknopalpo) と呼ばれる。同様に、 $AlPO_4$ の組成を持ちながらもポロライトと同じように空洞構造を持つものをポロアルポ (poropalpo) と呼び、クラスラルポ (clathralpo) とゼオアルポ (zeopalpo) あるいは単に alpo) に分類される。この他ポロシルの Si をすべて Al に置き換えたものはポロアル (poroal) と呼ばれ、クラスラル (clathral) とゼオアル (zeoal) に分けられる。

以上をまとめてみると、表 1¹⁾ のようになる。この中で現在まで天然鉱物や合成物として知られていないものはピクノアルとゼオアルだけである。

すでにゼオライトについてはたくさんの解説があるので、本稿では「ゼオライト類縁化合物」について解説を行うことにする。表 1 でこれに相当する化合物群はクラスラシル、ゼオシル、クラスラライト、クラスラル、クラスラルポ、ゼオアルポの 8 化合物群であるが、ゼオシルとクラスラライトについてはゼオライトの解説書などで一緒に扱われている場合が多く、改めてここで解説する必要もないと思われるので割愛することにする。

2. クラスラシル (clathrasil)

水がいろいろなガスと平衡条件において結晶化すると、ガスを包接した氷ができる。これを一般に

表1 テクトケイ酸塩化合物の新しい分類方法

| | Si | Si,Al | Al | Al,P |
|-----------------------|--|--|--|--|
| Dense tectosilicates | Pyknosils: quartz, cristobalite coesite | Pyknoilites: feldspars, nepheline | Pyknoals | Pyknoalpos: berlinite |
| Porous tectosilicates | Porosils: clathrasils: melanophlogite, dodecasil 1H, dodecasil 3C, nonasil, silica-sodalite | Porolites: clathralites: sodalites | Poruals: clathrals: zeolites: thomsonite faujasite, chabazite, mordenite | Porualpos: clathralpos: AIPO ₄ -20 zealpos: AIPO ₄ -5, AIPO ₄ -17 |

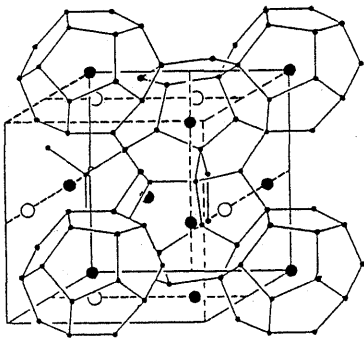
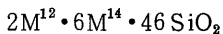


図1 立方ガス水和物 I ($2M^{12} \cdot 6M^{14} \cdot 46H_2O$) の結晶構造

大きな丸はM分子を表し、小さな丸はH₂OのO原子を表している。

「ガス水和物」と呼び、例えば図1²⁾に示されるものは立方ガス水和物 I ($8M \cdot 46H_2O$) と呼ばれている。天然の造形美とは驚くべきもので、この立方ガス水和物 I と同型構造をとるものが melanophlogite³⁾ という鉱物名で産出する。この類似性は水(H₂O)の結晶構造がシリカ(SiO₂: 石英, リンケイ石, クリストバル石)と同型であることから容易に窺いすることができる。

この珍しい鉱物 melanophlogite の化学組成は一般式:



で示される⁴⁾。M¹²は、また [5¹²]とも表され、3次的に頂点共有で無限につながった [SiO₄] 四面体の骨組構造が創り出す酸素5員環を基本とした5角12面体 (pentagondodecahedron) の籠構造(cage)であり、この空洞にはN₂, Kr, Xe, CH₄のような比較的小さなガス状分子が吸蔵され得る。また、M¹⁴は [5¹²6²]とも表され、同じく12個の酸素5員環とさらに2個の酸素6員環とから成る14面体の籠構造であり、この空洞にはN₂, Kr, Xeの他にこ

れよりもやや分子径の大きいN₂O, CO₂, CH₃NH₂などが吸蔵され得ることが知られている。

このように melanophlogite はゼオライトと同じように種々のガス状分子を吸蔵し得る空洞をもったマイクロポーラスマテリアルであるが、ゼオライトと異なり外界へアクセスする大きな窓構造をもたず、窓の大きさは酸素5員環あるいは酸素6員環に限定されているため、その空洞中に閉じ込められたガス状分子は外界へ容易に逃げられないという極めてユ

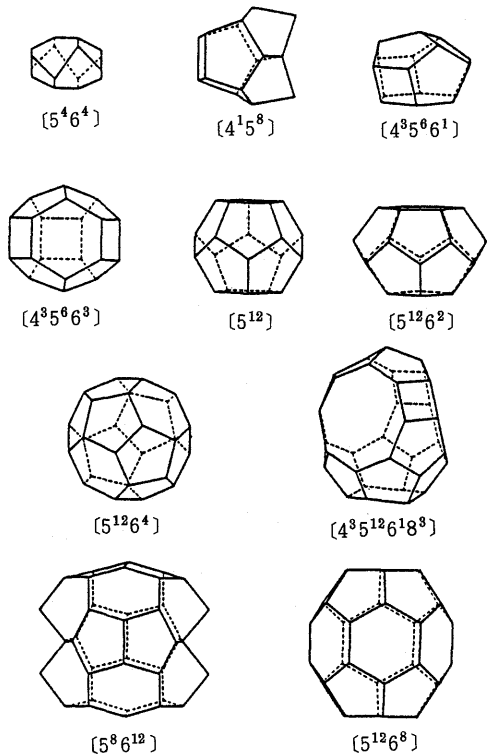


図2 クラスラシルに見られる各種空洞の形状(配位多面体)

配位多面体の交点にはSi原子があり、稜線の中央部にはO原子がある

表2 クラスラシルの空洞を形成する配位多面体の種類と空洞内有効径

| Cage | $[4^35^66^3]$ | $[5^{12}]$ | $[5^{12}6^2]$ | $[5^{12}6^4]$ | $[5^{12}6^8]$ |
|--------------------------------|---------------|---------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| Geometric shape | Sphere | Sphere | Rotation ellipsoid | Sphere | Rotation ellipsoid |
| Approximate free diameters [Å] | $d \cong 5.7$ | $d \cong 5.7$ | $d_1 \cong 5.8$ $d_2 \cong 7.7$ | $d \cong 7.5$ | $d_1 \cong 7.7$ $d_2 \cong 11.2$ |

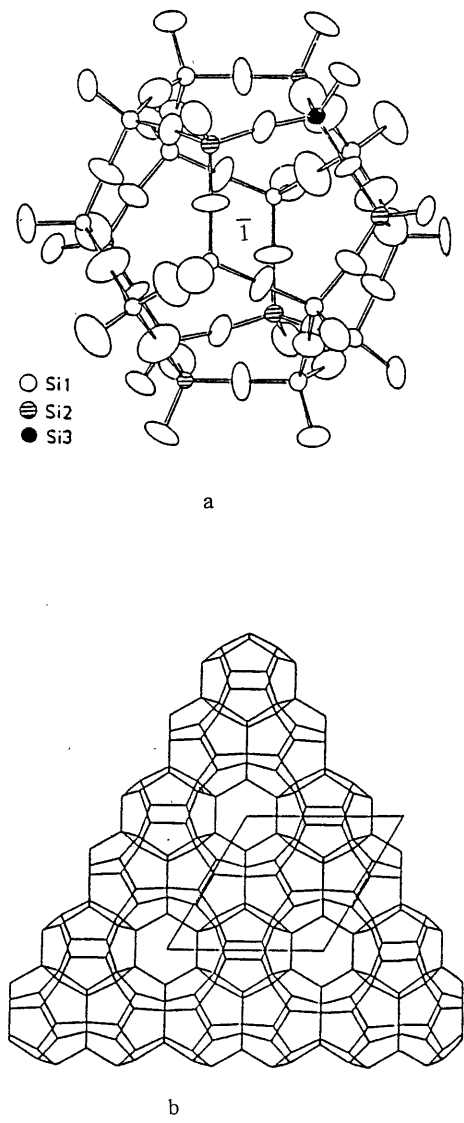


図3 ドデカシル-3C [X=CH₄, N₂; Y=N(CH₃)₃, HN(CH₃)₂]の5角12面体型空洞 [5¹²] (a) と(111)面における空洞 [5¹²] と [5¹²6⁴] のパッキング様式 (b)

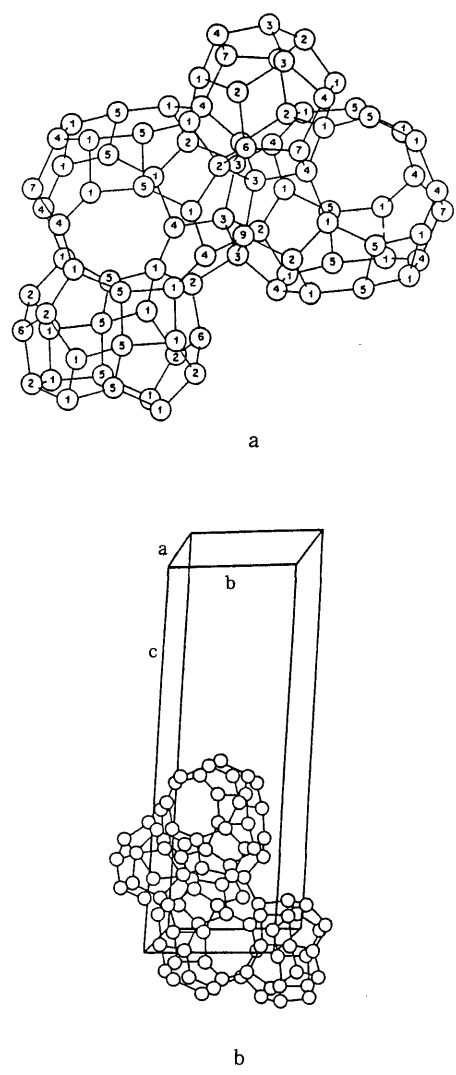


図4 デカドデカシル3Rの3種の空洞 [4³5⁶6¹], [5¹²], [4³5¹²6¹8³] (a) と結晶構造内における空洞のパッキング様式 (b)

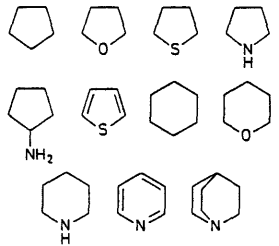
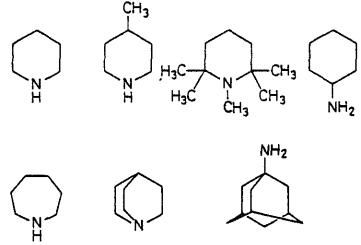
ニークな特徴をもっている。事実、この天然鉱物中に包蔵されている N_2 , CH_4 , CO_2 は melanophlogite を $400^\circ C$ 以上に加熱してはじめて外界へ放出されることがわかっており、すべての包蔵ガスを完全に外界へ追い出すためには $1,000^\circ C$ 以上の熱処理が必要であると言われている。また、melanophlogite 自身の特異な結晶構造は少なくとも $1,175^\circ C$ までの熱処理では破壊されず、この構造が壊れてより熱力学的に安定な相であるクリストバル石に相転移する温度は $1,475^\circ C$ であると報告されている⁵⁾。

最近では melanophlogite と同じように特異な籠構造(図 2¹⁾ および表 2⁴⁾ 参照)を持つ新しいクラスラシル群(dodecasil-3C(図 3⁶⁾ 参照)や decadodecasil-3R(図 4⁷⁾ 参照)などが次々と合成されており(表 3¹⁾ 参照), 地球環境破壊物質や毒性ガスの貯蔵媒体としての利用が考えられる⁸⁾。これら一連のクラスラシル化合物群の籠構造の中にどのようなガス分子が包蔵され得るかを表 4⁴⁾ に、また籠構造内におけるガス分子の包蔵状態を図 5⁴⁾ に示しておいた。

表 3 クラスラシルの化合物名, 空洞の構造式, および化学組成
(Mは各空洞に包接されるゲスト分子を表わしている)

| | | |
|-------------------|--|--|
| Nonasils | $-[5^4 6^4] [4^1 5^8] [5^8 6^{12}]$, | $88[SiO_2] \cdot 8M^8 \cdot 8M^9 \cdot 4M^{20}$ |
| Deca-dodecasil 3R | $-[[4^3 5^6 6^1] [5^{12}]] [4^3 5^{12} 6^1 8^2]$, | $120[SiO_2] \cdot 6M^{10} \cdot 9M^{12} \cdot 6M^{19}$ |
| Melanophlogites | $-[5^{12}] [5^{12} 6^2]$, | $46[SiO_2] \cdot 2M^{12} \cdot 6M^{14}$ |
| Dodecasil 3C | $-[[5^{12}]] [5^{12} 6^4]$, | $136[SiO_2] \cdot 16M^{12} \cdot 8M^{16}$ |
| Dodecasil 1H | $-[[5^{12}]] [4^3 5^6 6^3] [5^{12} 6^8]$, | $34[SiO_2] \cdot 3M^{12} \cdot 2M^{12} \cdot 1M^{20}$ |
| Silica-sodalites | $-[[4^6 6^8]]$, | $12[SiO_2] \cdot 2M^{14}$ |

表 4 クラスラシルの空洞 M^n に包接され得るゲスト分子

| Clathrasil | M^n | Guest molecules |
|----------------|----------------------------------|--|
| Melanophlogite | M^{12} | N_2 , Kr, Xe; CH_4 |
| | M^{14} | N_2 , N_2O , CO_2 , Kr, Xe; CH_3NH_2 |
| Dodecasil 3C | M^{12} | N_2 |
| | M^{16} | SF_6 , Kr, Xe; CH_3NH_2 , $C_2H_5NH_2$, $(CH_3)_2CHNH_2$, $(CH_3)_3CNH_2$, $(CH_3)_3CCH_2NH_2$, $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_2NC_2H_5$ |
| | |  |
| Dodecasil 1H | M^{12} , $M^{12'}$ M^{20} | N_2 $(C_2H_5)_2NH$ |
| | |  |

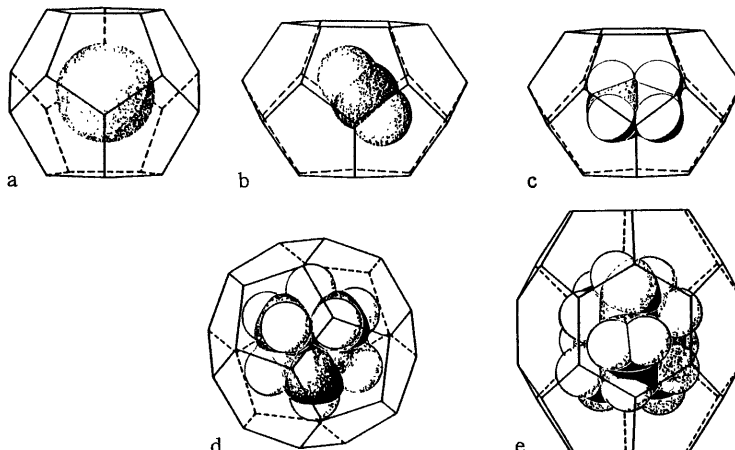


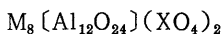


図5 クラシラシル化合物群の籠構造と包蔵物の共存状態

- a : melanophlogite の [5¹²] 中の Xe
- b : melanophlogite の [5¹²6²] 中の CO₂
- c : melanophlogite の [5¹²6²] 中の CH₃・NH₂
- d : dodecasil 3C の [5¹²6⁴] 中のピペリジン 
- e : dodecasil 1H の [5¹²6⁸] 中のアダマンチルアミン 

3. クラスラル (clathral)

クラスラルの中で最もよく知られているものは一般式：



で表される。ここで、M=Ca, Sr, …であり、X=S, Cr, Mo, W…である。この構造は天然鉱物のソーダライト (sodalite, Na₈[(Al₆Si₆)O₂₄]・2Cl₂) と同構造をとる。ソーダライトの特徴的な空洞は、図6 a⁹⁾ および図6 b¹⁰⁾ に示されるように、6個の {(Al, Si)-O-}₄ 酸素4員環と8個の {(Al, Si)-O-}₆ 酸素6員環から構成される14面体であり、しばしばソーダライト・ケージ (sodalite cage) あるいはβケージと呼ばれ、骨組構造以外の成分であるNa⁺およびCl⁻イオンはこのソーダライト・ケージの中に存在する。

したがって、立方晶 (高温型) のクラスラル M₈[Al₁₂O₂₄](XO₄)₂ では、図7 a¹¹⁾ に見られるように、[AlO₄]四面体がソーダライト・ケージを造るように頂点共有で3次元的につらなっており、XO₄²⁻イオンはそのケージの中央部を6種類の違った配向をとりながら動的なランダム分布しており、またM²⁺イオンは、図7 b¹²⁾ に見られるように、そのケージ

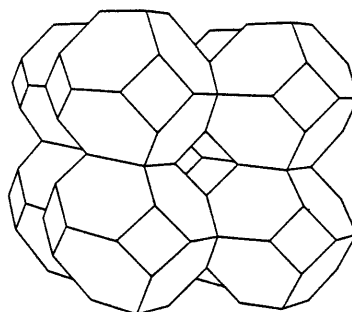


図6 ソーダライトの骨組構造

14面体のソーダライトケージが体心立方格子を形成している。
(Al, Si)原子は14面体の各頂点にあり、O原子は稜の中央部に位置している。

の酸素6員環の窓の中央部に位置している。

一方、低温型のクラスラル M₈[Al₁₂O₂₄](XO₄)₂ では、[XO₄]四面体のケージ内配向性が現れ、不規則-規則転移が起こり、立方晶から非立方晶に歪み、強誘電性と強弾性的振舞いが物性として現れて来る^{11~13)}。

この他にも、セメント鉱物の中でBAH (すなわち、

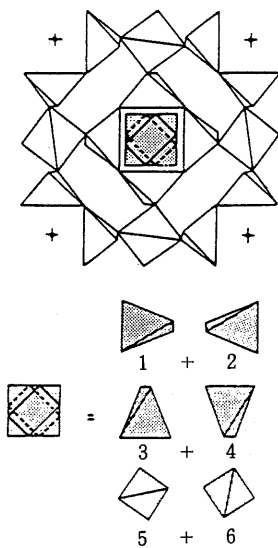


図7a 立方晶 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ のゼオライトケージの(001)面投影図

ケージの中央部に位置する立方八面体は $[\text{WO}_4]$ 四面体が6方向にランダム配列したのから構成されているものとみなされる。

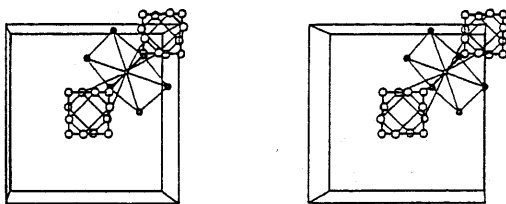


図7b 立方晶 $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$ の結晶構造のステレオ図

この図では単位格子の体心および立方体の角にある2つのソーダライト・ケージ中にある $[\text{CrO}_4]$ 四面体のランダム配列から構成される立方八面体(1/2, 1/2, 1/2 および 0, 0, 0 の位置)と $[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ 骨組構造のO原子(●)から形成される酸素6員環を強調して示してある。また酸素6員環の中央部にあるSr原子は1/4, 1/4, 1/4の位置(小さな○)に存在する。2つの立方八面体中のCr原子はわかり易くするため図から除いた。

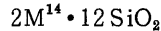
‘ $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ’)と記される化合物があるが、これも500℃までの昇降温過程で吸脱着水がゼオライト的振舞いをする事が知られている。構造解析から想定された構造式は



であり、アルミン酸塩ソーダライトに分類されるゼオアルである¹⁴⁾。

4. クラスラルポ (clathralpo)

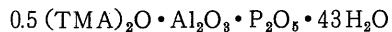
前述のクラスラシルの中に、一般式：



で表されるものがあり、ソーダライト型構造をとるため、しばしばシリカ-ソーダライトと呼ばれる。この空洞 $[4^6 6^8]$ 中には合成時に使用した $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ などが1分子包接されている¹⁵⁾。

このシリカ-ソーダライトの2Siを(AIP)で置換したものが、 AlPO_4-20 という呼称名で呼ばれるクラスラルポであり、やはりソーダライトと同型構造をとる¹⁶⁾。 AlPO_4-20 の合成法はいろいろあるが、その一例を挙げれば次のようである¹⁶⁾。

23.1 gの85% H_3PO_4 と34.6 gの水を一緒にして反応混合物を調製し、これに13.8 gの水和酸化アルミニウム(擬ペーマイト、74.2 wt%の Al_2O_3 と25.8 wt%の H_2O)を添加し、均質になるまでかき回す。この混合物に水酸化テトラメチルアンモニウム五水塩($\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を添加し、全混合物が均質になるまでさらにかき回す。この最終反応混合物の組成は、酸化物モル比で



で表される。この反応混合物をテフロンでライニングしたステンレス鋼製オートクレーブ内に密封し、150℃-71 hの水熱処理を行う。固体反応生成物を遠心分離および水洗により回収し、空気中室温で乾燥する。この乾燥品である AlPO_4-20 の化学組成は、酸化物モル比で



であった。この他に AlPO_4-20 合成時に使用可能なテンプレート剤としては、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアザピシクロ[2. 2. 2]オクタンジヒドロキシド(DDO)も利用できる。

5. ゼオアルポ (zeoalpo)

ゼオアルポという「分子ふるい」は、しばしば単にアルポ(alpo)とも呼ばれており、1980年に初めて米国UCC社から世に登場した比較的新しい人工合成結晶である¹⁶⁾。これより数年前に米国Mobil Oil社から登場した新しい合成ゼオライトであるZSM-n系列と同じように、一般にゼオアルポは AlPO_4-n の呼称名が用いられているが、数字nは両者の間に化学組成や結晶構造における関連が全くないので注意を要する。さらに、つい最近になって発見された新規ゼオアルポは上記とは異なる呼称名VPI-5¹⁷⁾が用いられている。

AlPO₄-n 系列には n=5¹⁸⁾, 11^{19,20)}, 12²¹⁾, 14²²⁾, 15^{23,24)}, 17²⁵⁾, 20^{26,27)}, 21^{28,29)}, 24³⁰⁾, 25^{28,29)} の化合物群がその結晶構造について詳しく報告されているが、この中でゼオアルポと呼べる「分子ふるい」は n=5, 11, 14, 17, 20, 25 だけである。ただし、AlPO₄-20 は本稿ではクラスラルポに分類したので、厳密な意味でのゼオライト類縁化合物群は n=5, 11, 14, 17, 25 のみに限定される。ここで、AlPO₄-21 をゼオアルポに分類しなかったのは、「分子ふるい」として使用する場合は通常数百℃で焼成したものでガスの吸脱着実験を行うのが普通であり、AlPO₄-21 の場合はそのような加熱処理を行うと結晶構造内の脱水反応が起こって、AlPO₄-25 に相転移するからである。

この他 AlPO₄-n 系列には結晶構造内を走るトンネルが互いに交差ししないものとして、AlPO₄-24³⁰⁾ (analcime, Na₁₆ [(Al₁₆Si₃₂)O₉₆] · 16H₂O(図8³¹⁾参照)と同型構造)が知られており、ゼオアルポに分類できないこともないが、外界にアクセスする窓(有効径=約 2.2 Å)が極端に小さいため、本稿では

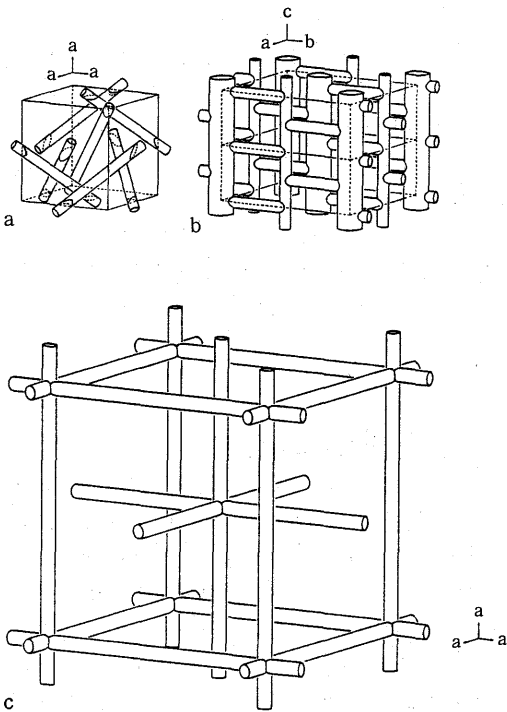


図8 アナルサイムの非交差1次元トンネル構造(a)と典型的なゼオライト、モルデナイト(b)およびポーリングタイト(c)の交差型多次元トンネル構造

特に言及しないことにする。

図9³⁰⁾はAlPO₄-5のトンネル構造を図示したものである。この図からわかるようにその1次元トンネルはAlPO₄-5の結晶のc軸方向に走っており、有効細孔径は7~8 Åである。すなわちほぼ完全な円形の{Al-O-P-O}₆酸素12員環が外界へ通ずる窓となっており、AlPO₄-n系列で最大級の細孔径を持つ1次元トンネル構造で特徴づけられる。

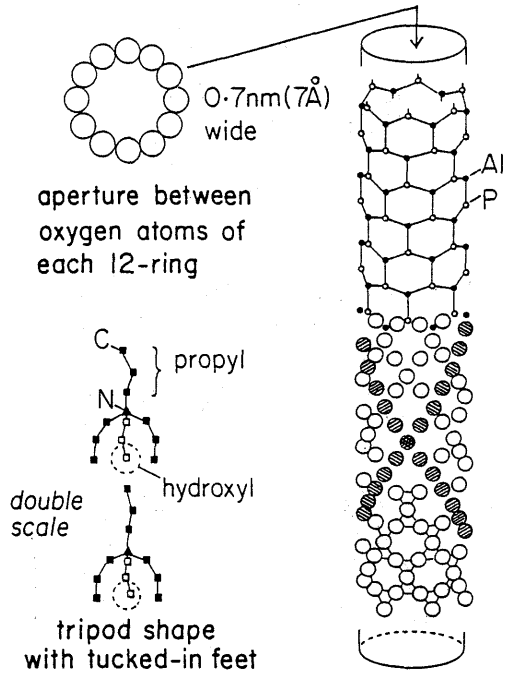
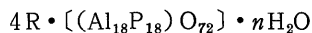


図9 AlPO₄-5の円筒形トンネルと酸素12員環の窓構造および合成時に包接される水酸化テトラプロピルアンモニウム分子の形

図10³⁰⁾はAlPO₄-11およびAlPO₄-17のトンネル構造をAlPO₄-5と比較しながら立体的に見えるように図示したものである。この図を見てわかるように、AlPO₄-11は円形酸素12員環を形成する4員環と6員環からなるAlPO₄-5の構造から4員環の1/3を除去・縮小させることによって導かれる。その結果として長径6.7 Å, 短径4.4 Åの楕円形酸素10員環窓を有する1次元トンネル構造が得られ、種々のガスの吸着データと完全に一致する³⁰⁾。また、AlPO₄-17はエリオナイト(erationite)と同型構造をとり、一般式:



で表される。ここで、Rはピペリジン(C₅H₁₀-NH)

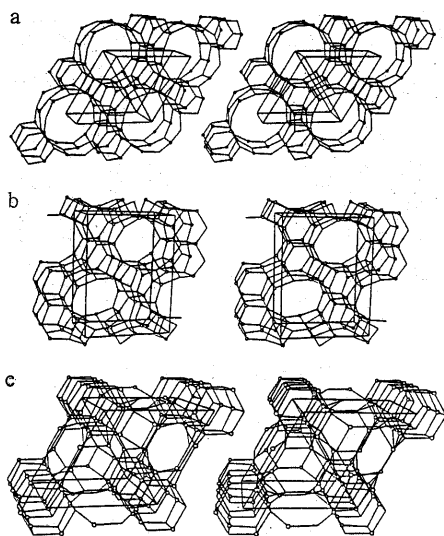


図10 AIPO₄-5 (a), AIPO₄-11 (b), およびAIPO₄-17 (c)の骨組構造をステレオ図で比較したもの

あるいはこれとほぼ同じ大きさの有機分子であり、*n*は通常8あるいはそれ以上である³²⁾。図11²⁵⁾にはAIPO₄-17合成時に使用したテンプレート剤であるピペリジンがAIPO₄-17の大きな空洞中に包接されている様子を示してある。このゼオアルポはエリオナイトと同構造であるから、酸素4, 6, 8, 12員環を持つが、12員環は6員環にブロックされているため、空洞と外界とのアクセスは酸素8員環(4.6 Å)を通して行われる。

AIPO₄-14は、先に単結晶構造解析が行われたGaPO₄-14と類似の粉末X線回折パターンを示すことから、GaPO₄-14と同型構造であるとみなされる。イソプロピルアミン(C₃H₇NH₂)をテンプレート剤として合成したGaPO₄-14は、C₃H₇NH₂[(Ga₄P₄)O₁₆(OH)]・H₂Oの化学組成を持つことから、通常のゼオライトやゼオアルポとは異なりGaの配位は

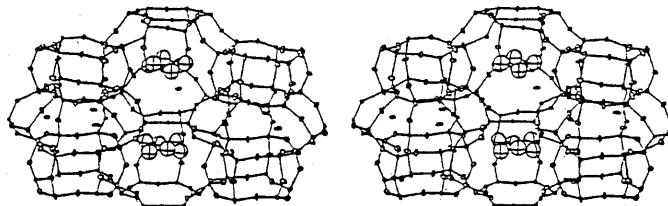


図11 AIPO₄-17の骨組構造のステレオ投影図
包接されているピペリジンは大きな空洞内に存在する。

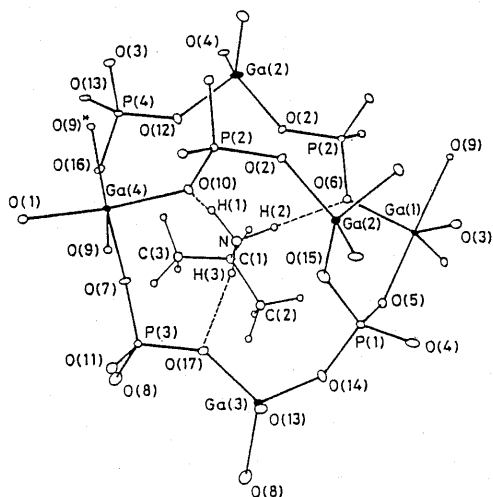


図12a GaPO₄-14の空洞とその中に包接されているイソプロピルアミン分子 O(9)は(OH)基を表わしている。

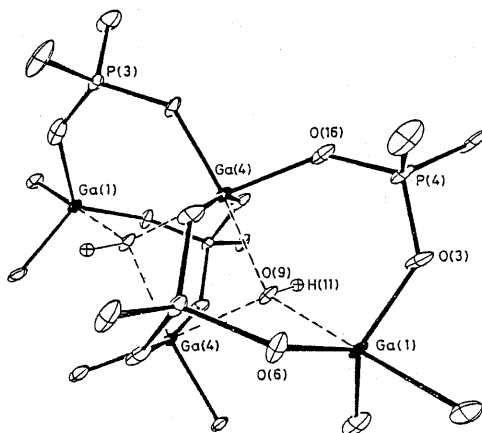
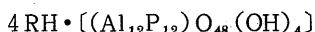


図12b GaPO₄-14の三方両錐型[GaO₄(OH)]と四角体型[PO₄]の結合様式

このような結合によりGaPO₄-14の構造中ではGa₄クラスターが形成される。また三方両錐形[GaO₄(OH)]が隣り合って存在するため、6配位のGa, すなわち[GaO₄(OH)₂]も形成されていると見ることできる。

[GaO₄(OH)] で表される 5 配位 (三方両錘型) をとり、P は通常の [PO₄] 四面体型 4 配位をとっている (図 12a²²⁾ 参照)。ただし、図 12b²²⁾ に見られるように、頂点(OH) を介してつながった 2 つの三方両錘の (OH) 基はそのすぐ近傍にある三方両錘ともつながっているため、結果的に 2 つの (OH) 基の稜を共有した 6 配位の Ga もこの構造中には見られる。さらに、この構造中では Ga₄ クラスタが形成されていることも興味深い。AlPO₄-15³⁰⁾ 中の Al がすべて八面体型 6 配位であり、GaPO₄-12³²⁾ 中の Ga がすべて三方両錘型 5 配位であることを考慮すれば、GaPO₄-14、すなわち AlPO₄-14 はその中間的配位状態をとっているといえる。また、AlPO₄-14 の外界へのアクセスは酸素 8 員環窓 (4.1 Å) を通して行われる。

AlPO₄-25 は AlPO₄-21 の脱水物であり、空气中数百℃で焼成することにより得られるとされている³⁶⁾。また、これらと同型構造にある GaPO₄-25 と GaPO₄-21 も同様な関係にあることが知られている³⁸⁾。図 13²⁹⁾ および図 14²⁹⁾ にそれぞれ AlPO₄-21 は AlPO₄-25 の骨組構造を示した。AlPO₄-21 は、AlPO₄-14 や GaPO₄-14 と同様に、構造中に三方両錘型 5 配位の Al、すなわち [AlO₄(OH)] があり、化学組成式は一般式：



で表される。ここで、R はエチレンジアミン(en) やピロリジン(py) など合成時に使用したテンプレート剤である。R は <101> 方向に真直に走る酸素 8 員環チャンネル中にあるが、R の種類によって O(1)-Al(2)-O(13) の結合角が大きく変化することが知られている。例えば、AlPO₄-21 (py) ではこの角度が 158° になっているのに対して、AlPO₄-21 (en) では 172° にもなっている。この理由は、図 15²⁹⁾ で見られるように、包接された en の N(3) 原子が O(1)-Al(2)-O(13) に接近するためであろうと考えられている。

AlPO₄-21 を 600℃-2h の焼成処理を行うと、[AlO₄(OH)] の脱水・縮合反応が起こってすべての Al 原子は通常の [AlO₄] 四面体になり、図 14 のような骨組構造になる。この脱水・縮合反応過程においては、AlPO₄-21 が保持していた <101> 方向の酸素 8 員環トンネルはそのまま保持され、図 14 に見られるような <100> 方向の酸素 8 員環トンネルとして残る。

最後に、ゼオアルポの中でつい最近合成された大

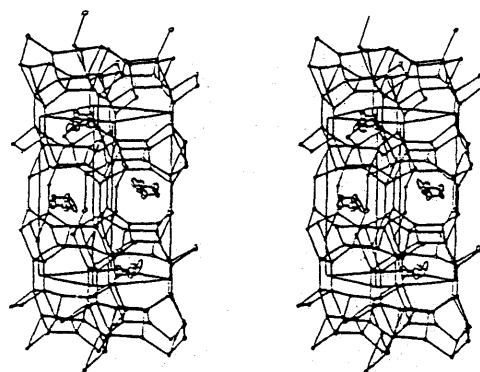


図 13 AlPO₄-21 の結晶構造のステレオ投影図と空洞中に包接されたピロリジン分子 (py)

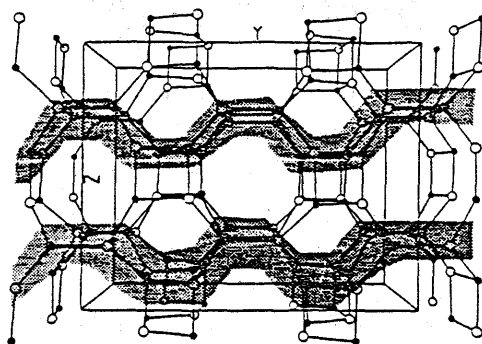


図 14 AlPO₄-25 の結晶構造

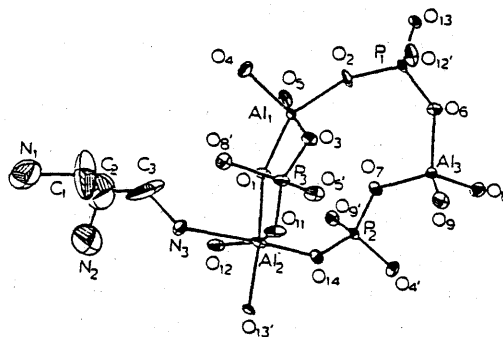


図 15 AlPO₄-21 (en) のアルミノリン酸塩骨組構造と包接されているエチレンジアミン(en)

孔径トンネル構造を持つ VPI-5 について簡単に触れておきたい。これは従来のゼオライトやゼオアルポには全く見られない極めて大きな窓を持った 1 次元トンネル構造を形成しており、外界とのアクセスは有効径 12~13 Å にも達する酸素 18 員環窓を通し

て行われる(図16¹⁷⁾参照)。したがって、表5¹⁷⁾に見られるように、かなり大きな有機分子まで吸脱着可能であることがわかっており、新しい分子ふるいとしての用途が期待できる。

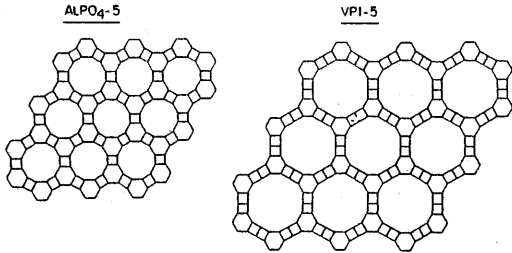


図16 AlPO₄-5(酸素12員環トンネル構造)と比較したVPI-5(酸素18員環トンネル構造)の骨組構造

表5 VPI-5のガス吸着データ

Sample 1と2がVPI-5のデータであり、AlPO₄-5とNaYとの比較をしてある。

| Molecule | Kinetic Diameter Å | Pressure, Torr | T, °C | cm ³ /g solid | | | |
|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|----------|----------------------|----------------------|
| | | | | Sample 1 | Sample 2 | AlPO ₄ -5 | NaY |
| H ₂ O | 2.65 | 18-20 | 23-26 | 0.368 | 0.384 | 0.220 | 0.363 |
| O ₂ | 3.46 | 100 | liq. N ₂ | 0.247 | 0.233 | 0.146 | 0.329 |
| N ₂ | 3.64 | 740 | liq. N ₂ | 0.249 | - | - | - |
| n-Hexane | 4.30 | 40 | 26 | - | 0.191 | - | - |
| Cyclohexane | 6.00 | 50-65 | 24-26 | 0.183 | - | 0.145 | 0.226 |
| Neopentane | 6.20 | 735-750 | 24-26 | 0.163 | - | 0.137 | 0.245 |
| Triisopropylbenzene | 8.50 | P/P ₀ ≈ 1 | 23-26 | - | 0.150 | not adsorbed | very slow adsorption |

All data at P/P₀ = 0.4

表6 各種 AlPO₄-n 系列のガス吸着容量

| | pore size, nm | ring ^b size | intracrystalline pore vol, cm ³ /g | |
|-----------------------|---------------|------------------------|---|------------------|
| | | | O ₂ | H ₂ O |
| AlPO ₄ -5 | 0.8 | 12 | 0.18 | 0.3 |
| AlPO ₄ -11 | 0.61 | 10 | 0.11 | 0.16 |
| AlPO ₄ -14 | 0.41 | 8 | 0.19 | 0.28 |
| AlPO ₄ -16 | 0.3 | 6 | 0 | 0.3 |
| AlPO ₄ -17 | 0.46 | 8 | 0.20 | 0.28 |
| AlPO ₄ -18 | 0.46 | 8 | 0.27 | 0.35 |
| AlPO ₄ -20 | 0.3 | 6 | 0 | 0.24 |
| AlPO ₄ -31 | 0.8 | 12 | 0.09 | 0.17 |
| AlPO ₄ -33 | 0.41 | 8 | 0.23 | 0.23 |

^a Determined by standard McBain-Bakr gravimetric techniques after calcination (500-600°C in air) to remove R; pore size determined from measurements on molecules of varying size; pore volumes near saturation, O₂ at -183°C, H₂O at ambient temperature. ^b Number of tetrahedral atoms (Al or P) in ring that controls pore size; when structure not known, estimated from adsorption measurements.

AlPO₄-n 系列には、上記以外にも結晶構造が明らかにされていないが、ガス吸脱着測定データからゼオアルポあるいはクラスラルポに属するものがあるいろいろな知られているので、表6²⁶⁾にそれらの特徴をまとめておいた。また、AlPO₄-n 系列のO₂およびH₂Oの吸着等温線を典型的なゼオライト NaX とシリカライトと比較しながら、それぞれ図17⁸⁴⁾と図18⁸⁴⁾に示しておいた。

AlPO₄-n 系列のゼルアルポやクラスラルポと化学組成は異なるが、同型構造をもつものにGaPO₄-n あるいはSAPO₄-n (AlPO₄-n のAlおよび/あるいはP原子の一部をSi原子で置換固溶したもの)やMAPO₄-n (AlPO₄-n のAlをM(Mg, Zn, Mn, Fe, Coなど)原子で置換固溶したもの)、あるいはMAPSO₄-n (SAPO₄-n とMAPO₄-n の中間組

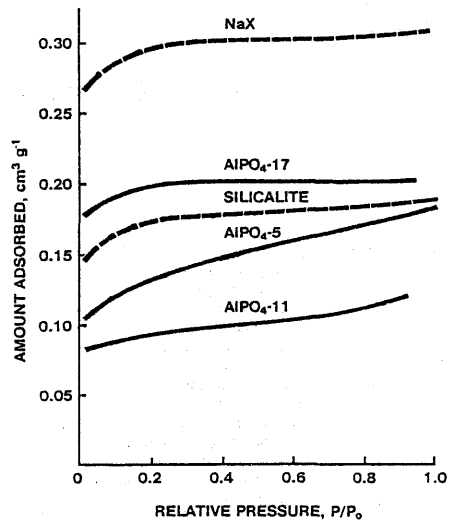


図17 AlPO₄-n 系列のO₂吸着等温線(-183°C)

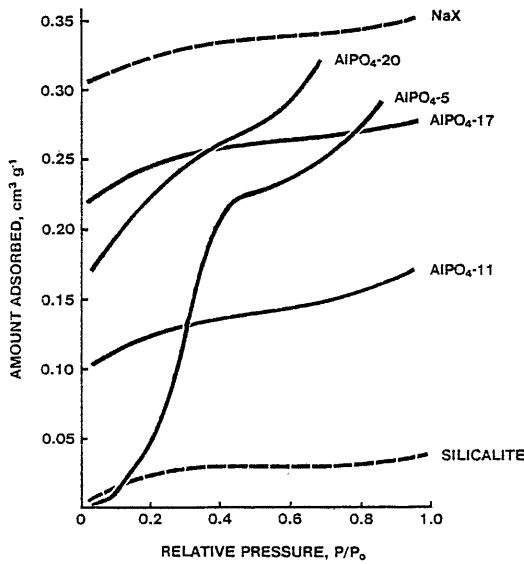


図18 AIPO₄-*n* 系列のH₂O吸着等温線 (24°C)

成)やEIAlPO₄-*n*とEIAlPSO₄-*n*(AIPO₄-*n*とSAPO₄-*n*の骨組構造を構成する元素の一部をそれぞれE1(Li, Be, B, Ga, Ge, Ti, Asなど)原子で置換固溶したもので表される化合物群がある³⁵⁾。

これら化合物群の中でSAPO₄-*n*系列が比較的良好に研究されている。そこで、表7³⁶⁾には各種SAPO₄-*n*の構造的特徴とガス吸着特性を、また表8³⁶⁾には各種SAPO₄-*n*の*n*-ブタンのクラッキング特性を典型的なゼオライトやAIPO₄-5と比較しながら示しておいた。

表8 各種SAPO₄-*n*系列の*n*-ブタンのクラッキング特性

| material tested ^b | κ_A^a |
|--------------------------------|--------------|
| AIPO ₄ -5 | ~0.05 |
| SAPO-5 | 0.2-16.1 |
| SAPO-11 | 0.2-2.0 |
| erionite ^c | 4-5 |
| SAPO-17 | 0.5 |
| SAPO-31 | 0.1-0.9 |
| chabazite ^d | ~7 |
| SAPO-34 | 0.1-3.2 |
| SAPO-35 | 0.3-1.7 |
| NH ₄ Y ^e | ~2 |
| SAPO-37 | 1.1-1.6 |
| SAPO-40 | 2.4 |
| SAPO-41 | 1.3 |
| SAPO-44 | 1.2-2.4 |

^a Typical pseudo-first-order rate constant in cm³/(min g).

^b Samples were precalcined in air at 500-600°C for 1-7 h except SAPO-37 and the zeolites, which were calcined in situ. ^c Mineral zeolite erionite (Pine Valley, NV), NH₄⁺ exchanged. ^d Mineral zeolite chabazite (Reese River, NV), NH₄⁺ exchanged. ^e Synthetic zeolite NaY (SiO₂/Al₂O₃ = 4.8), NH₄⁺ exchanged.

6. おわりに

以上、近年注目されているゼオライト類縁化合物としてポーラス・テクトケイ酸塩化合物をベースとした化合物群について構造化学の見地から簡単な解説を行った。しかし、天然あるいは人工鉱物の中には化学組成や結晶構造的観点からテクトケイ酸塩化合物の範疇から大きく外れたポーラス・マテリアル

表7 各種SAPO₄-*n*系列の合成時テンプレート剤とガス吸着容量

| SAPO species | typical template | structure type ^a | pore size, ^b nm | ring size ^c | typical intracrystal- line pore volume, ^b cm ³ /g | |
|--------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------|---|------------------|
| | | | | | O ₂ | H ₂ O |
| 5 | tri- <i>n</i> -propylamine | AIPO ₄ -5 ⁽⁸⁾ | 0.8 | 12 | 0.23 | 0.31 |
| 11 | di- <i>n</i> -propylamine | AIPO ₄ -11 | 0.6 | 10 or puckered 12 | 0.13 | 0.18 |
| 16 | quinuclidine | AIPO ₄ -16 | 0.3 | 6 | <i>d</i> | <i>d</i> |
| 17 | quinuclidine | erionite | 0.43 | 8 | 0.25 | 0.35 |
| 20 | tetramethylammonium ion | sodalite | 0.3 | 6 | 0 | 0.40 |
| 31 | di- <i>n</i> -propylamine | AIPO ₄ -31 | ~0.7 | 10 or puckered 12 | 0.13 | 0.21 |
| 34 | tetraethylammonium ion | chabazite | 0.43 | 8 | 0.32 | 0.42 |
| 35 | quinuclidine | levynite | 0.43 | 8 | 0.26 | 0.48 |
| 37 | tetrapropylammonium ion + tetramethylammonium ion | faujasite | 0.8 | 12 | 0.37 | 0.35 |
| 40 | tetrapropylammonium ion | novel | ~0.7 | 10 or puckered 12 | 0.31 | 0.33 |
| 41 | tetrabutylammonium ion | novel | 0.6 | 10 or puckered 12 | 0.10 | 0.22 |
| 42 | tetramethylammonium ion + Na | zeolite A | 0.43 | 8 | <i>d</i> | <i>d</i> |
| 44 | cyclohexylamine | novel | 0.43 | 8 | 0.28 | 0.34 |

^a Structures distinguished by their characteristic X-ray powder diffraction patterns. ^b Determined by standard McBain-Bakr gravimetric techniques after calcination (500-600°C in air) to remove R; pore size determined from measurements on molecules of varying size; pore volumes near saturation, O₂ at -183°C, H₂O at ambient temperature. ^c Number of tetrahedral atoms (Si, Al, or P) in ring that controls pore size. When structure not known, estimated from adsorption measurements. ^d Sufficient adsorption data is not available for SAPO-16 and -42; pore size and ring size are estimated from structural analogues AIPO₄-16 and zeolite A, respectively.

もあり、これらも広義にはゼオライト類縁化合物に分類できないこともない。このような化合物群に関して興味ある読者におかれては、拙著^{37, 38)}を参照して頂ければ幸いです。

参考文献

- 1) F. Liebau, H. Gies, R. P. Gunawardane, B. Marler, *Zeolites*, **6**, 373 (1986).
- 2) M. V. Stackelberg, H. R. Muller, *Z. Elektrochem.*, **58**, 25 (1954).
- 3) H. Gies, F. Liebau, *Acta Cryst.*, **A37**, C-187 (1981).
- 4) F. Liebau, "Structural Chemistry of Silicates - Structure, Bonding, and Classification", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 1985, p. 240.
- 5) H. Gies, F. Liebau, *Acta Cryst.*, **A37**, C-187 (1981).
- 6) H. Gies, F. Liebau, H. Gerke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 206 (1982).
- 7) N. C. M. Alma-Zeestraten, J. Dorrepaal, J. Keijsper, H. Gies, *Zeolites*, **9**, 81 (1989).
- 8) 新 重光, "地球環境問題技術開発課題調査 Version I. 一炭酸ガスの再資源化技術一", 化学技術研究所編, 1989, p. 11.
- 9) R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press Inc. (London) Ltd., 1982, p. 314.
- 10) I. Hassan, H. D. Grundy, *Acta Cryst.*, **B40**, 6 (1984).
- 11) W. Depmeier, *Acta Cryst.*, **B44**, 201 (1988).
- 12) W. Depmeier, H. Schmid, N. Setter, M. L. Werk, *Acta Cryst.*, **C43**, 2251 (1987).
- 13) W. Depmeier, *Acta Cryst.*, **C40**, 226 (1984).
- 14) H. M. Ahmed, L. S. Dent Glasser, M. G. King, *Acta Cryst.*, **B29**, 1166 (1973).
- 15) D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature*, **317**, 157 (1985).
- 16) スティーブン・トマス・ウィルソン, "結晶質メタロホスフェート組成物", 特開昭 57-77015 (1982).
- 17) M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Zeolites*, **8**, 362 (1988).
- 18) J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, J. V. Smith, *ACS Symp. Ser.*, **218**, 109 (1983).
- 19) J. M. Bennett, J. V. Smith, *Z. Kristallogr.*, **171**, 65 (1985).
- 20) J. M. Bennett, J. W. Richardson, Jr., J. J. Pluth, J. V. Smith, *Zeolites*, **7**, 160 (1987).
- 21) J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1449 (1984).
- 22) J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 606 (1985).
- 23) J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, *Acta Cryst.*, **C40**, 2008 (1984).
- 24) J. B. Parise, *Acta Cryst.*, **C40**, 1641 (1984).
- 25) J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, *Acta Cryst.*, **C42**, 283 (1986).
- 26) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
- 27) S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, US Pat. 4 310 440 (1982).
- 28) J. M. Bennett, J. P. Cohen, G. Artioli, J. J. Pluth, J. V. Smith, *Inorg. Chem.*, **24**, 188 (1985).
- 29) J. B. Parise, C. S. Day, *Acta Cryst.*, **C41**, 515 (1985).
- 30) J. M. Bennett, W. J. Dytrych, J. J. Pluth, J. W. Richardson, Jr., J. V. Smith, *Zeolites*, **6**, 349 (1986).
- 31) F. Liebau, "Structural Chemistry of Silicates - Structure, Bonding, and Classification", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 1985, p. 158.
- 32) J. B. Parise, unpublished results.
- 33) J. B. Parise, *Acta Cryst.*, **C42**, 144 (1986).
- 34) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **218**, 79 (1983).
- 35) E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, "Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table" in "New Developments in Zeolite Science and Technology" (ed. by Y. Murakami, A. Iijima and J. W. Ward), Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1986, p. 103.
- 36) M. K. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984).
- 37) 新 重光, "トンネル構造をもつ新しい素材を求めて", 化学工業資料 (化学技術研究所編), **17**, 183 (1983).
- 38) 新 重光, "マイクロポアをもつ新素材", "多孔性セラミックスの開発・応用 (服部 信・山中昭司編)", シーエムシー, 1984, p. 55.