(日本化学会誌, 1979, (6), p.768~773)

ホージャサイト型ゼオライト中のケイ酸イオンの形態分布¹⁾²⁾

(1978年9月20日受理)

横井秀輔*・柏木 寛*・榎本三郎*・高橋 浩**

ケイ酸塩のトリメチルシリル化法によって、市販のホージャサイト型ゼオライト (Si/Al 比 1.20~2.65) のアルミノケイ酸骨格を構成するケイ酸イオンの形態とその分布を調べた。その結果, Si/Al 比 <1.90 のゼオライトでは主として SiO_4^{4-} と平均重合度 9.3~17.0 のポリケイ酸イオンから構成され, また Si/Al 比 ≥ 1.90 では主として酸不溶性の三次元網状構造の重合ケイ酸から構成されている。またホージャサイト型ゼオライトの結晶モデルを想定したコンピューターシミュレーションとの比較から Si と Al の配列の秩序性について検討し, Si/Al 比 <1.90 では $T1 > 0.95 \text{ Si}$, Si/Al 比 ≥ 1.90 では $T1 = 0.85 \sim 0.95 \text{ Si}$ であり, Si/Al 比の上昇とともに T1 サイトへの Al イオンの混入率が高くなる傾向が認められる。

1 緒 言

ホージャサイト型ゼオライトの結晶構造に関しては多くの研究があり, アルミノケイ酸の骨格構造や陽イオンの位置についてはかなり明らかにされている^{3)~5)}。またケイ酸塩結晶中の Si, Al イオンの位置について Loewenstein は隣り合う二つの四面体の少なくとも一つは SiO_4 であり, Al-O-Al 結合が存在すればそのうち一つの Al イオンは 5 または 6 座配位をとる⁶⁾と述べている。この法則を適用すれば理想的なホージャサイト型ゼオライト結晶においては AlO_4 はすべて 4 個の SiO_4 と結合すること

Fig. 1 Examples of Si, Al ordering scheme in double 6-ring unit of faujasite-type structure

Si/Al ratio—

(I): 1.0, (II): 2.0, (III): 2.0

Keys—

●: SiO_4 , ○: AlO_4

になり, このモデル構造 (図 1) はゼオライト中の陽イオンの位置, 種類, 触媒反応における活性サイトの研究などにしばしば用いられている⁷⁾。しかし SiO_4 と AlO_4 の実際の配列に関してなお不明なところが多く, アルミノケイ酸の骨格構造を構成するケイ酸イオンの形態とその分布を調べることは, より耐熱, 耐酸性を求められているこの種の結晶性アルミノケイ酸塩の合成条件の検討や結晶化機構の研究, 物性研究のための基礎的知見を与えるものと期待される。

著者らは, さきに無定形構造のアルミノケイ酸ナトリウムゲル ($1 \sim 10 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{H}_2\text{O}$)²⁾, ケイ酸アルミニウム ($1 \sim 10 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$)³⁾, ケイ酸マグネシウム⁴⁾などのトリメチルシリル化によって, これらのケイ酸塩中に SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ などのケイ酸イオンや主として $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n+2}^{2(n+2)-}$ で表わされるポリケイ酸イオン, および酸不溶性の三次元網状重合ケイ酸の存在していることを明らかにした。

本研究では市販のホージャサイト型ゼオライト (Si/Al 比 1.20~2.65) を試料とし, トリメチルシリル化法によってケイ酸イオンの形態とその分布を測定した。またホージャサイト型ゼオライトの結晶モデルを想定し, アルミノケイ酸骨格の形態とその分布のコンピューターシミュレーションから SiO_4 と AlO_4 の配列の秩序性について検討を試みた。

トリメチルシリル化法は Lentz が提案したケイ酸塩構造の研究法であり¹⁰⁾, その方法はケイ酸塩の酸分解により生成したケイ酸イオンやケイ酸のシラノール基にトリメチルシリル基を反応さ

- 1) この報文を“ケイ酸塩のケイ酸重合形態に関する研究(第5報)”とする。
- 2) 前報(第4報), 横井秀輔, 榎本三郎, 薬誌, 98, 1651(1978).
- * 富山医科薬科大学薬学部薬品物理化学教室, 930 富山市五福
- ** 東京大学生産技術研究所第4部, 106 東京都港区六本木
- 3) L. Broussard, D. P. Shoemaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1041(1960).
- 4) ゼオライトとその利用編集委員会編, “ゼオライトとその利用”, 技報堂 (1967) p.18.
- 5) D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, 74, 2758(1970).
- 6) W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, 39, 92(1954).

- 7) たとえば, W. M. Meier, G. P. Uytterhoeven ed., “Molecular Sieves”, Am. Chem. Soc., Washington (1973) p. 39.
- 8) 横井秀輔, 榎本三郎, 薬誌, 98, 1460(1978).
- 9) H. Yokoi, S. Enomoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 26, 1846(1978).
- 10) C. W. Lentz, *Inorg. Chem.*, 3, 574(1964); C. W. Lentz, *Highway Research Board, Special Report No. 90*, 269(1966).

せて得られるトリメチルシリルポリシリケートから元のケイ酸塩中のケイ酸の構造を検討するものである。そこで得られるトリメチルシリル誘導体中のシロキサン結合は元のケイ酸塩中のケイ酸イオンの形態に依存する。したがってゼオライトにおいてはアルミノケイ酸骨格構造中の Al イオンとそれに配位した陽イオンを除去したケイ酸イオンとして分離される。

2 実 験

2.1 試 料

実験に用いたホージャサイト型ゼオライトは東洋ソーダ工業(株)製 X 型ゼオライト Si/Al 比 1.20 (TX 1.20 とする), 同じく Y 型ゼオライト Si/Al 比 1.65 (TY 1.65), 1.90 (TY 1.90), 2.20 (TY 2.20), 2.40 (TY 2.40), 2.65 (TY 2.65) である。また比較試料として Linde 社製 X 型ゼオライト Si/Al 比 1.20 (LX 1.20), 触媒化成工業(株)製 Y 型ゼオライト Si/Al 比 2.40 (SY 2.40) を用いた。

2.2 トリメチルシリル化¹¹⁾

濃塩酸 60 ml, 蒸留水 60 ml, 2-プロパノール 150 ml, およびヘキサメチルジシロキサン (以下 HMDS と略記する) 80 ml を 17~21°C で 1 時間混合したのち, 25 ml の水に懸濁したゼオライト試料 0.8~5.0 g を加え 1 時間かきまぜをつづけた。ついで水層を除去し塩化物イオンのなくなるまで水洗ののち, 不溶性フラクションを 3000~3500 rpm で遠心分離し得られた沈殿はその約 10~20 倍量の HMDS で洗浄し 150°C で 5 時間乾燥した。分離液と洗浄液を合わせ非水用イオン交換樹脂 Amberlyst 15 (Rohm & Haam 社製) 7~10 g を加えて 2 時間ふりまぜた。つぎに樹脂を分離し, さらに約 30 ml の HMDS で洗浄したのち, シロキサン液を液温 105~110°C で蒸留し過剰の HMDS を回収した。揮発成分はこの段階でガスクロマトグラフにより定量した。濃縮液は 17~20 mmHg で減圧蒸留を行なった。液温約 119°C でオルトケイ酸のトリメチルシリル誘導体 (液体: $[(CH_3)_3Si]_4SiO_4$) が留去したのち, 液温を 180~190°C まで徐々に上げるとオリゴケイ酸のトリメチルシリル誘導体が蒸留フラスコの器壁に付着した。フラスコ内にはこの温度で揮発しないガラス状の透明な固体が残った。これを可溶性不揮発性フラクションとした。

2.3 分 析 法

2.3.1 ガスクロマトグラフ: 日立製モデル 063 を用い, 溶媒として HMDS, カラム充てん剤として和光純薬製 Silicon gum SE 30, 10 ml を用いた。カラム温度は 7.5°C/min にプログラムした。トリメチルシリル誘導体の定量は $[(CH_3)_3Si]_4SiO_4$, $[(CH_3)_3Si]_6Si_2O_7$ については JIS 3 号ケイ酸ナトリウム, $[(CH_3)_3Si]_8Si_3O_{10}$ については Natrolite: $Na_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$, $[(CH_3)_3Si]_9Si_4O_{12}$ については Laumontite: $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$ のそれぞれのトリメチルシリル化合物を合成し精製して検量線を作成して行なった。

2.3.2 ゲルパーミエーションクロマトグラフ: 島津 LC-1 型を用い移動相として THF, 充てん剤としては島津ポリスチレンゲル HSG 40-20, カラム温度 50°C, 圧力 40 kg/cm², 流速 1.0 ml/min, 検出器は RI を用いた。

2.3.3 平均分子量の測定: 凝固点降下測定装置を用い, 氷結精製したベンゼン 30 ml 中にトリメチルシリルポリシリケート試料 0.3~1.0 g を精秤して投入し無限希薄溶液における値として外挿法により求めた。本方法により求めた $[(CH_3)_3Si]_4SiO_4$ および $[(CH_3)_3Si]_6Si_2O_7$ の分子量はそれぞれ 387.8±11.2 (計算値 384.9), 615.9±16.4 (計算値 607.3) であった。

3 結 果

トリメチルシリル誘導体はいずれの試料でも揮発性フラクション, 可溶性不揮発性フラクションおよび不溶性フラクションが分離されたが, これらの割合は Si/Al 比によっていちじるしく変化し, Si/Al 比 < 1.90 では主として揮発性フラクションおよび可溶性不揮発性フラクション, Si/Al 比 ≥ 1.90 では主として不溶性フラクションが分離された。揮発性フラクションとしては $[(CH_3)_3Si]_4SiO_4$: (ゼオライト中の SiO_4^{4-} に相当, 以下同じ) のほか, $[(CH_3)_3Si]_6Si_2O_7$: ($Si_2O_7^{6-}$), $[(CH_3)_3Si]_8Si_3O_{10}$: ($Si_3O_{10}^{8-}$), $[(CH_3)_3Si]_9Si_4O_{12}$: ($Si_4O_{12}^{8-}$), $[(CH_3)_3Si]_{10}Si_5O_{17}$: ($Si_5O_{17}^{10-}$) などが検出された。

Si/Al 比 1.20 の X 型ゼオライトから分離された可溶性不揮発性フラクションは, 無色透明な樹脂状固体であり, 50~70°C で軟化し 90°C 以上でいちじるしく曳糸性をもつ粘調な液体状を呈する。また Si/Al 比 1.65~1.90 の Y 型ゼオライトから誘導された可溶性不揮発性フラクションはガラス状の固体である。Si/Al

Table 1 Analysis of zeolites by the trimethylsilylation method

Zeolites	Proportion of						Total recovered (%)	Soluble polymer		Insoluble polymer			
	SiO_4^{4-}	$Si_2O_7^{6-}$	$Si_3O_{10}^{8-}$	$Si_4O_{12}^{8-}$	Soluble polymer	Insoluble polymer		Average M. W.	Average P. D.	C (%)	H (%)	Si-O-Al group	
LX 1.20	36.8	3.9	1.5	2.7	41.1	0.0	86.0	1735±73	9.3 ^{a)}	—	—	—	
TX 1.20	37.0	3.2	1.4	3.4	39.6	0.0	84.6	1710±55	9.4 ^{a)}	—	—	—	
TY 1.65	4.6	0.4	0.1	0.7	53.4	25.2	84.4	2776±104	17.0 ^{a)}	20.73	5.85	1.52	
TY 1.90	1.2	0.2	<0.1	0.3	2.3	84.5	88.5		12.4 ^{b)}	14.15	3.93	0.70	
TY 2.20	0.8	0.1	0.1	0.3	<0.1	88.0	89.3			11.60	3.99	1.29	
TY 2.40	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	92.4	93.0			7.65	2.72	0.79	
SY 2.40	0.8	<0.1	0.1	0.1	0.4	77.7	79.2			7.69	3.05	1.09	
TY 2.65	0.4	<0.1	0.1	0.1	<0.1	93.5	94.2			6.58	2.96	1.21	

a) Values are calculated by average molecular weight and carbon content.

b) Value is calculated using formula D₁.

11) 実験に使用した試薬類は市販の試薬特級である。

Fig. 2 Relation between molecular weight and carbon content of trimethylsilylated polysilicic acids

The numbers in circles represent the degree of polymerization of silicic acids. Each point represents the mean $\pm$ S.E. of five experiments of the trimethylsilylation.

Keys—

●: TX 1.20, ○: LX 1.20, ⊙: TY 1.65

比 1.20 では分子量 1600 (標準ポリスチレン) 前後に極大があり分子量分布は正規分布に近いが, Si/Al 比 1.65 ではこのピークのほか 4500~12000 にも極大が認められる。

トリメチルシリレーションによって得られた結果を全 Si 中の Si% として表 1 に示す。また図 2 に凝固点降下法によって求めた可溶性不揮発性フラクションの平均分子量と炭素含有量の間の関係を示した。

4 考 察

4.1 ホーザサイト型ゼオライト中のケイ酸イオンの形態

ホーザサイト型ゼオライトの結晶構造は $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{AlO}_{4/2}$ の四面体の 4 員環, 6 員環, 12 員環などからなるのでポリケイ酸イオンとして考えられる形態には $\text{SiO}_{4/2}$ の鎖状重合構造, 4 員環, 6 員環などの二次元閉環構造, 立体重合構造などが考えられるが, 図 2 からポリケイ酸イオンの形態は $D_0(\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n+2}^{2(n+2)-})$, $D_1(\text{Si}_{2n+1}\text{O}_{5n+5}^{2(n+3)-})$, $D_2(\text{Si}_{2n+2}\text{O}_{5n+8}^{2(n+4)-})$ などのラダー構造とその分枝した形態に近いと考えられる。無定形のアルミノケイ酸ナトリウムゲルでは一般式 $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n+2}^{2(n+2)-}$ で表わされるラダー構造をとる²⁾が, X 型ゼオライトではこの分子模型で計算される分子量より高くなる傾向がある。このことは部分的な開環構造をとることを示すものである。

本研究では一般式として $\text{Si}_{2n+m}\text{O}_{5n+m+2}^{2(n+m+2)-}$ を仮定した。ここで, $0 \leq m \leq 3$, 平均重合度 $2n+m$ は X 型で 8~10, Si/Al 比 1.65 の Y 型では約 17 である。また近似的には $\text{Si}_{2n+1}\text{O}_{5n+5}^{2(n+3)-}$ で表わされる。可能なポリケイ酸イオンとしては $\text{Si}_8\text{O}_{23}^{14-}$, $\text{Si}_9\text{O}_{25}^{14-}$, $\text{Si}_9\text{O}_{26}^{16-}$, $\text{Si}_{10}\text{O}_{28}^{16-}$, $\text{Si}_{17}\text{O}_{45}^{22-}$ などの形

Fig. 3 Probable forms of polysilicate anions

Fig. 4 Flow sheet of computer simulation

態が上げられる (図 3)。

不溶性フラクションの H/C 比が 3 以上になる傾向はシラノールの残存による¹⁾が, 炭素含有量が 6~15% と低いことは $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 結合の密度の高い立体網状重合構造を形成していることを示唆する。トリメチルシリル誘導体のトリメチルシリル基とヒドロキシル基の和をゼオライト中のアルミノケイ酸骨格のメタロシキサン結合 ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$) に相当するものとすれば, その値から計算される立体網状重合ケイ酸の Si 原子あたりのメタロシキサン結合は平均 1 前後である (表 1)。

中垣¹²⁾, 樋野¹³⁾は自製の X 型ゼオライトについて塩酸添加

12) 中垣正幸, 中村康彦, 藤江忠雄, 薬誌, 91, 667(1971).

13) 樋野良治, 土岐盛次, 日化, 1977, 593.

Table 2 Results of computer simulation

Conditions				Proportion of (%)											D. P. of soluble polymer	
Si/Al	P ₃	P ₃ /P ₂	Si/Al	SiO ₄ ⁴⁻	Si ₂ O ₇ ⁶⁻	Si ₃ O ₁₀ ⁸⁻	Si ₄ O ₁₂ ⁸⁻	Si ₄ O ₁₃ ¹⁰⁻	Si ₅ ^{a)}	Si ₆ ^{b)}	Si ₇ ^{c)}	Si ₈ ^{d)}	Soluble polymer	Insoluble polymer		
(A)	1.20	1.000	11.000	1.199	62.85	0.0	0.0	0.0	0.0	16.78	0.0	0.0	1.53	37.15	0.0	7.3
	1.65	1.000	4.077	1.629	24.81	0.0	0.0	0.0	0.0	9.62	0.0	0.0	1.18	58.91	16.28	13.9
	1.90	1.000	3.222	1.869	17.86	0.0	0.0	0.0	0.0	5.71	0.0	0.0	1.83	28.83	53.31	13.7
	2.20	1.000	2.667	2.134	11.89	0.0	0.0	0.0	0.0	3.06	0.0	0.0	0.35	13.68	74.43	13.6
	2.40	1.000	2.429	2.425	8.05	0.0	0.0	0.0	0.0	0.74	0.0	0.0	0.34	2.88	89.07	9.1
	2.65	1.000	2.212	2.648	6.85	0.0	0.0	0.0	0.0	0.62	0.0	0.0	0.0	1.51	91.64	7.4
(B)	1.20	0.991	9.909	1.196	63.72	0.0	0.0	0.0	0.0	18.77	0.0	0.0	2.61	36.28	0.0	7.9
	1.20	0.970	8.023	1.195	65.50	0.0	0.0	0.0	0.0	3.83	0.66	0.0	0.0	34.50	0.0	13.4
	1.65	0.983	3.748	1.639	26.35	0.0	0.0	0.0	0.0	5.27	0.0	0.0	4.60	62.49	11.16	18.4
	1.65	0.938	3.053	1.619	28.79	0.0	0.0	0.0	2.65	0.29	0.0	0.39	0.43	33.90	37.31	22.0
	1.90	0.973	2.884	1.912	16.86	0.0	0.0	0.0	0.0	3.40	0.0	0.0	0.36	14.10	69.04	19.4
	1.90	0.922	2.374	1.899	17.49	0.0	0.0	0.0	0.0	1.36	0.0	0.0	0.36	3.55	78.96	7.8
	2.20	0.971	2.403	2.206	11.16	0.0	0.0	0.0	0.0	1.95	0.0	0.0	1.04	4.15	84.69	6.4
	2.20	0.909	1.951	2.170	11.00	0.0	0.0	0.0	0.0	1.52	0.0	0.0	0.0	1.52	87.48	5.0
	2.40	0.966	2.167	2.384	8.96	0.0	0.0	0.0	0.0	1.48	0.0	0.0	0.0	2.06	88.98	—
(C)	2.40	0.931	1.936	2.404	7.96	0.0	0.0	0.0	0.0	1.05	0.0	0.0	0.0	1.06	90.98	5.0
	2.65	0.925	1.755	2.644	4.88	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.12	—
	1.20	0.991	9.909	1.200	59.14	0.0	0.0	0.0	0.87	18.28	0.0	0.0	3.06	40.86	0.0	7.0
	1.20	0.941	6.273	1.216	43.33	0.0	0.49	0.0	4.34	12.74	0.33	1.14	4.77	56.18	0.0	9.1
	1.20	0.900	4.909	1.186	36.70	0.11	0.99	0.0	4.61	9.83	0.49	1.15	2.63	62.20	0.0	—
	1.20	0.818	3.000	1.180	21.66	0.44	2.64	0.0	2.86	4.95	1.32	1.92	2.20	75.26	0.0	16.7
	1.20	0.727	2.000	1.200	10.47	0.87	1.47	0.0	2.40	1.64	1.64	0.38	1.31	50.91	36.28	17.0
	1.65	0.969	3.500	1.669	21.09	0.0	0.0	0.0	0.38	4.52	0.0	1.00	1.14	38.50	40.41	15.3
	1.65	0.934	3.000	1.629	17.39	0.0	0.29	0.0	0.58	2.40	0.0	0.67	1.54	21.03	61.29	12.9
	1.65	0.889	2.500	1.631	13.87	0.10	0.14	0.0	1.15	2.16	0.29	1.01	0.77	17.14	68.75	11.9
	1.65	0.811	1.869	1.688	6.69	0.0	1.27	0.0	1.13	0.0	0.56	0.0	0.38	3.34	88.70	6.5
	1.90	0.936	2.500	1.917	10.60	0.0	0.0	0.0	0.91	0.91	0.0	0.63	0.36	6.52	82.88	9.6
	1.90	0.828	1.714	1.930	3.69	0.0	0.0	0.0	0.0	0.44	0.0	0.0	0.0	0.98	95.33	5.0
	2.20	0.917	2.000	2.218	6.22	0.0	0.0	0.0	0.17	0.22	0.0	0.0	0.0	0.82	92.96	6.3
	2.20	0.844	1.588	2.164	2.45	0.09	0.0	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.0	0.34	97.12	13.3
(D)	2.40	0.950	2.057	2.446	5.20	0.0	0.0	0.0	0.17	0.42	0.0	0.0	0.0	1.72	93.08	10.3
	2.40	0.900	1.759	2.360	3.81	0.0	0.0	0.0	0.34	0.0	0.0	0.0	0.0	0.34	95.85	4.0
	2.40	0.859	1.517	2.397	2.74	0.0	0.38	0.0	0.17	0.0	0.0	0.0	0.34	0.51	96.37	6.0
	2.65	0.968	2.000	2.668	5.20	0.0	0.0	0.0	0.16	0.20	0.0	0.0	0.0	0.36	94.44	4.5
	1.20	0.545	1.000	1.207	4.65	1.69	1.80	0.11	1.41	1.09	0.49	0.57	0.44	15.04	76.71	—
	1.65	0.623	1.000	1.646	2.30	0.57	0.43	0.0	0.38	0.0	0.0	0.0	0.0	1.48	95.22	7.8
	1.90	0.655	1.000	1.942	1.26	0.54	0.14	0.0	0.18	0.23	0.0	0.0	0.0	0.40	97.66	4.5
	2.20	0.688	1.000	2.167	0.59	0.25	0.13	0.0	0.17	0.21	0.0	0.0	0.0	0.37	98.66	4.5
	2.40	0.706	1.000	2.411	0.78	0.13	0.06	0.0	0.08	0.0	0.0	0.0	0.0	0.08	98.95	4.0
2.65	0.726	1.000	2.696	0.65	0.08	0.37	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.90	—	

a) Si₅O₁₆¹²⁻, Si₅O₁₈¹⁰⁻. b) Si₆O₁₈¹²⁻, Si₆O₁₉¹⁴⁻. c) Si₇O₂₁¹⁴⁻, Si₇O₂₂¹⁶⁻. d) Si₈O₂₃¹⁴⁻, Si₈O₂₄¹⁶⁻.

による溶出ケイ酸の量を測定し、溶出しなないケイ酸については骨格構造に参与しないケイ酸重合体であると述べている。この不溶性ケイ酸は本実験では不溶性フラクションに相当し、X型ゼオライトにおいてはほとんど検出されないが、Si/Al 比 ≥ 1.65 のY型ゼオライトでは25.2~93.5%が分離された。Y型ゼオライトではSiの割合から高重合体の生成することが考えられ、不溶性重合ケイ酸についてもホージャサイト型ゼオライトのアルミノケイ酸骨格を構成しているものと考えられることができる。

4.2 シミュレーションによる形態分布解析

トリメチルシリル化によって得られたケイ酸の形態分布の結果から、ゼオライト中のアルミノケイ酸骨格におけるSiO_{4/2}とAlO_{4/2}の配列の秩序性を調べるために結晶モデルを想定し乱数発生によって格子点上のSiO_{4/2}またはAlO_{4/2}のサイトを決定するシミュレーションを行なった。結晶モデルは336個の格子点

を四面体とし、それぞれの格子点はホージャサイト型ゼオライトの結合様式にしたがって四つの格子点と連絡するように設定した。計算のフローシートを図4に示す。

計算の手順は、つぎのとおりである。

st. 1) まずN個(336個)のサイトの番号付けと各サイトと結合する四つのサイトをN×4次の配列(Ã)に入力する。

st. 2) 各サイトのSiO_{4/2}の確率をPP2, PP3によって指定する。またPP0はAlO_{4/2}, PP1はSiO_{4/2}をそれぞれ無条件に指定する。

st. 3) 乗積合同法により一様乱数(R_n)を発生する。

st. 4) PP_n(PP2, PP3で指定した確率) $\leq R_n$ のサイトを1(SiO_{4/2})としこれをN×1次の配列(B̃)に入力する。

st. 5) すべてのサイト間の結合のそれぞれについてSi-O-Si結合を1, Si-O-AlおよびAl-O-Alの結合を0としN×4次の

Fig. 5 Plots of Si/Al ratio vs. proportion of soluble polysilicic acids

$4 \leq N < 100$

T1=

1: 1.00 Si, 2: 0.95 Si, 3: 0.90 Si, 4: 0.85 Si,
5: 0.80 Si

配列(C̄)を入力する。

st. 6) 配列(C̄)の行についての総和が0であり, 配列(B̄)が1のサイトは SiO_4^{4-} として分離される。

st. 7) 配列(C̄)に1を持つサイトについて配列(Ā)からその結合する2個のサイトを調べそのサイトを配列(D̄)に1とおき, さらに配列(C̄)の新たな1を探し配列(Ā)により配列(D̄)に1を入力する。この操作を配列(D̄)中の1の数が一定となるまでくり返す。配列(D̄)中の総和がケイ酸重合体の重合度となり1の入っているサイトが結合している $\text{SiO}_{4/2}$ の位置を示す。

st. 8) st. 7 で調べた重合体の位置を0とし配列(C̄)の要素がすべて0になるまで st. 7 をくり返す。

st. 9) 単位胞あたりの Si の総数, 平均値, 分散, 平均 Si/Al 比, 各重合体の個数, 比率および平均重合度を出力する。

Si/Al 比は条件設定値と計算結果の間に差が出るが st. 8 の段階で $\pm 2.5\%$ 以内のもののみ採用し st. 9 の出力はその平均をとった。また一部の計算において Al の配位は Loewenstein 則を適用し, すべての $\text{AlO}_{4/2}$ はたがいに相接しない設定をした。なお計算は富山大学計算機センターの FACOM 230-45 S 型電子計算機を使用した。

計算はまず $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{AlO}_{4/2}$ が交互に配位した構造 (T1=Si, T2=Al) を基本骨格 (図 1-I) とすると, Si/Al 比 1.0 ではすべての Si イオンは SiO_4^{4-} として分離されるが, Si/Al 比 > 1.0 では T2 の一部も $\text{SiO}_{4/2}$ が占めることになる。いま T1 サイトのすべてを $\text{SiO}_{4/2}$ とし, 確率 PP2 で T2 サイトの一部を $\text{SiO}_{4/2}$ とすると SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$, $\text{Si}_5\text{O}_{16}^{12-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{19}^{14-}$ などのケイ酸イオンが生成する (表 2-A)。

この配列では $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ などの形態のケイ酸イオンは生成しない。Loewenstein 則を適用した場合も同様の形態分布となるが, T2 サイトへの Si の置換率の上昇とともに重合体の平均重合度が高くなる (B)。T1 サイトに確率 PP3,

Fig. 6 Plots of Si/Al ratio vs. proportion of insoluble polysilicic acids

$N \geq 100$

T1=

1: 1.00 Si, 2: 0.95 Si, 3: 0.90 Si, 4: 0.85 Si,
5: 0.80 Si, 6: T2

T2 サイトに確率 PP2 で $\text{SiO}_{4/2}$ を配位した場合には新たに低分子ケイ酸イオンが若干生成する (C)。さらに $\text{SiO}_{4/2}$ と $\text{AlO}_{4/2}$ が無秩序な配列をとる場合 (T1=T2) には $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ などの比率が増加するが重合体の平均重合度はいじりく高くなる (D)。

図 5 に重合度 4~100 (可溶性重合ケイ酸に相当する。可溶性不揮発性フラクションの G.P.C. の結果から可溶性重合ケイ酸の最大重合度を 100 と仮定した。ただし, $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ は含み $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ は除く) の割合と Si/Al 比の関係, 図 6 に同じく重合度 100 以上 (不溶性重合ケイ酸に相当する) の割合と Si/Al 比の関係を示した。Si/Al 比 ≥ 1.90 で不溶性重合ケイ酸の急増する傾向は実験値とよい一致を示す。

4.3 アルミノケイ酸骨格の構造

以上の計算解析とトリメチルシリル化の分析結果からホージャサイト型ゼオライトでは $\text{SiO}_{4/2}$ と $\text{AlO}_{4/2}$ の配列は Si/Al 比 1.20~1.65 では基本骨格 (図 1-I) に近い構造をとる。しかしトリメチルシリル化で微量の低分子ケイ酸が検出されることは, T2 サイトへの Si の置換や T1 サイトへの Al の混入を示唆するものである。可溶性重合ケイ酸 ($4 \leq N < 100$) と不溶性重合ケイ酸 ($N \geq 100$) の割合から Si/Al 比 < 1.90 では T1 サイトにおける Si の確率は 0.95 以上, Si/Al 比 ≥ 1.90 ではこの値が 0.85~0.95 程度に低下している¹⁴⁾。すなわち Si/Al 比の上昇とともに逆に T1 サイトへの Al イオンの混入率の高くなる傾向が認められる。

$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ などのケイ酸イオンの存在は, それに隣接するアルミノケイ酸骨格の中に Al-O-Al 結合が存在することを意味し, このことは Loewenstein 則に一致しないが,

14) 実験に用いたホージャサイト型ゼオライト結晶の純度を 100% と仮定した。

たとえば結晶の表面層に一部そのような結合形態の存在することが考えられよう。

4.4 トリメチルシリル化法における副反応

ホージャサイト型ゼオライトのトリメチルシリル化において Si の全回収率は約 79~94% であり、この値は種々のケイ酸塩についての他の研究者の得た結果¹⁰⁾¹⁵⁾と同様である。副反応の可能性については、X 型ゼオライトでは HMDS の容量 (ml) に対するゼオライト試料の量 (g) を増すと SiO_4^{4-} の割合が低下し、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ などの低分子ケイ酸イオンの割合が高くなる傾向が認められた。このため LX 1.20, TX 1.20, TY 1.65 については、0.8~2.0 g/80 ml の希薄な条件で反応を行なった。また Glasser ら¹⁴⁾によると不溶性重合ケイ酸の多いケイ酸塩では HMDS を用いる Lentz 法¹⁰⁾よりもトリメチルクロロシランを用いる直接法の方が副反応生成物はいくぶん少ないと述べている。

本実験でも Si/Al 比の高い Y 型ゼオライトの不溶性フラクションにシラノールが残存していることは脱 Al のち、一部トリメチルシリル化されないサイトのあることを示している。また重合体の近接シラノール間の脱水縮合による閉環反応の可能性は否定できない。しかし Laumontite のトリメチルシリル化ではほぼ定量的に $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ のトリメチルシリル化物が得られているところから、低分子ケイ酸イオンの分布に関してケイ酸塩試料の構造

と相関性があるものと考えられる。

5 結 言

ホージャサイト型ゼオライトのトリメチルシリル化によってアルミノケイ酸骨格を構成するケイ酸イオンは、主として SiO_4^{4-} 、一般式 $\text{Si}_{2n+1}\text{O}_{6n+5}^{2(n+1)-}$ で表わされる重合ケイ酸イオン、および酸不溶性の三次元網状重合ケイ酸などである。このほか微量の $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ 、 $\text{Si}_5\text{O}_{17}^{10-}$ などの低分子ケイ酸イオンが検出された。これらのケイ酸およびケイ酸イオンの分布はゼオライトの Si/Al 比によっていちじるしく変化し、Si/Al 比 < 1.90 では主としてオルトケイ酸イオンおよび重合ケイ酸イオン、Si/Al 比 ≥ 1.90 では Si 原子の 95% 以上が酸不溶性重合ケイ酸である。また重合ケイ酸イオンの平均重合度は 9.3~17.0 であり、ラダー構造よりいくぶん開環した形態と考えられる。各サイトにおける Si の確率は、Si/Al 比 < 1.90 では $T1 > 0.95 \text{ Si}$ 、Si/Al 比 ≥ 1.90 では $T1 = 0.85 \sim 0.95 \text{ Si}$ であり Si/Al 比の上昇とともに T2 サイトへの $\text{SiO}_{4/2}$ の置換率が高くなる反面、T1 サイトへの Al イオンの混入率も増加する。

トリメチルシリル化における副反応についてはさらに検討を要するが、Si/Al 比とそのアルミノケイ酸骨格中のオルトケイ酸イオン、重合ケイ酸イオン、および不溶性重合ケイ酸の割合に関しては一定の傾向が認められ、トリメチルシリル化法がゼオライト中のケイ酸イオンの形態研究に有効な方法であるといえよう。

- 15) L. S. Dent Glasser, S. K. Sharma, *Br. Polym. J.*, 6, 283 (1974).

Structure and Distribution of Silicate Ions in Faujasite Type Zeolite†

Hideharu Yokoi*, Hiroshi KASHIWAGI*, Saburo ENOMOTO*
and Hiroshi TAKAHASHI**

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toyama Medical and
Pharmaceutical University; Gofuku, Toyama-shi 930 Japan

** Institute of Industrial Sciences, University of Tokyo;
Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106 Japan

The structure and distribution of silicate ions in some faujasite type zeolites (Si/Al ratio: 1.20~2.65) were studied by the aid of the trimethylsilylation method. Zeolites having small values of Si/Al ratio (<1.90) consist mainly of orthosilicate and polysilicate ions which have average degree of polymerization of 9.3~17.0. On the other hand, zeolites having large value of the Si/Al ratio (≥ 1.90) consist mainly of insoluble polysilicic acids which have three dimensional network.

Moreover, computer simulation of the aluminosilicate frameworks of these zeolites was tried using a faujasite model, and the orderliness of Si and Al atoms constructing the frameworks was discussed. Mixing rate of Al ions into T1 site was found to increase with the Si/Al ratio.

† Polymeric Forms of Silicic Acid in Various Silicates. V.