

単結晶 X線構造解析による鎖状化合物の シリカライト-1 への吸着過程の研究

防衛大学校理工学研究科後期課程

物質・基礎科学系専攻 高エネルギー・物質工学教育研究分野

藤山 伸次郎

平成27年3月

目 次

第一章	————	3
緒 言		
第二章	————	13
鎖状化合物を吸着させたシリカライト-1 試料の晶系・空間群の検討		
第三章	————	25
CO ₂ 及び DME の吸着過程		
第四章	————	44
様々な炭化水素の吸着過程		
第五章	————	75
CO ₂ 及び DME のシリカライト-1 細孔への吸着経路の検討		
第六章	————	88
結 言		
謝 辞	————	90
参考文献	————	91
発表実績	————	94

第一章

緒言

1.1 多孔性物質

多孔性物質とはマイクロ細孔を有する固体のことであり、具体的には活性炭、ゼオライト、カーボンナノ材料、配位高分子などがある。多孔性物質は気体の吸着、分離、貯蔵、触媒等の分野で実際に利用されたり、実用化に向けて研究が行われたりしている。多孔性物質のもつ様々な機能は、一般に細孔への分子の物理吸着に基づいている。分子サイズ程度の大きさの細孔では、分子が室温付近でも安定して物理吸着することができるのである。

多孔性物質の一つである活性炭の歴史は古く、紀元前 400 年頃には医薬用に供していたという記録がある[1]。産業革命以降、活性炭は糖の精製やガスマスクにも利用されるようになり、水質改善やダイオキシンの除去、脱臭剤などとして現在でも利用されている。ゼオライトは最初に 1795 年に天然鉱物として発見された。現在では様々な種類のゼオライトが人工的に合成され、その熱的、化学的、機械的安定性から工業用触媒や吸着剤などとして広く利用されている[2]。カーボンナノ材料は、1990 年の C₆₀ フラーレン大量合成法の報告[3]をきっかけに研究が加速し、カーボンナノチューブ、カーボンナノケージ等の多孔性ナノカーボン材料が次々と合成されている[4]。配位高分子は有機配位子を金属イオンで連結することにより形作られる結晶で、配位子の構造により細孔の構造そのものを制御できることが大きな特徴である[5,6]。近年の X 線構造解析装置の性能向上により配位高分子の正確な構造が分かるようになり、この分野は昨今劇的に進歩している[7]。

1.2 細孔への物理吸着

多孔性物質のもつ様々な機能は、細孔への分子の物理吸着に基づいているが、物理吸着での主な吸引相互作用は分散力である。そのポテンシャルエネルギーは相互作用する原子間距離の 6 乗に反比例する。物理吸着のポテンシャルエネルギーを記述する際、反発相互作用を 12 乗に反比例するとした Lennard-Jones モデルが良い近似として一般に用いられている。式 1.1 にそのポテンシャルエネルギー U_{LJ} を示す。ここで、 r は相互作用する原子間距離、 σ は $U_{LJ}=0$ となる r 、 ϵ はポテンシャル井戸の深さである。

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad \text{式 1.1}$$

U_{LJ} を積分又は加算することにより、固体表面と吸着質とのポテンシャルエネルギーを計算することができる。グラファイト等の平面状の表面との相互作用にはよく Steele[8]による積分モデルが用いられる。また、円筒状の表面との相互作用を U_{LJ} の積分により計算することもできる[9]。平面状、円筒状の表面との相互作用ポテンシャルエネルギーの概形を図 1.1 に示す。平面状の場合は、相互作用ポテンシャルエネルギーは一つの極小をとり、距離が無限大となるにしたがって 0 へと収束していく。一方、円筒状の場合は概ね平面状の表面とのポテンシャルエネルギーを向きを変えて二つ重ね合わせたものになり、それらの極小

が重なった場合、深いポテンシャル井戸となる。これにより吸着質は室温付近でも安定して物理吸着することができる。多孔性物質の吸着、分離、貯蔵、触媒等の様々な機能は、このような深いポテンシャル井戸への物理吸着を利用しているのである。触媒では反応そのものには関与しないものの、反応物の濃縮や細孔内にある活性点への輸送、生成物のかさ高さを制限する形状選択的反応などへ寄与している。

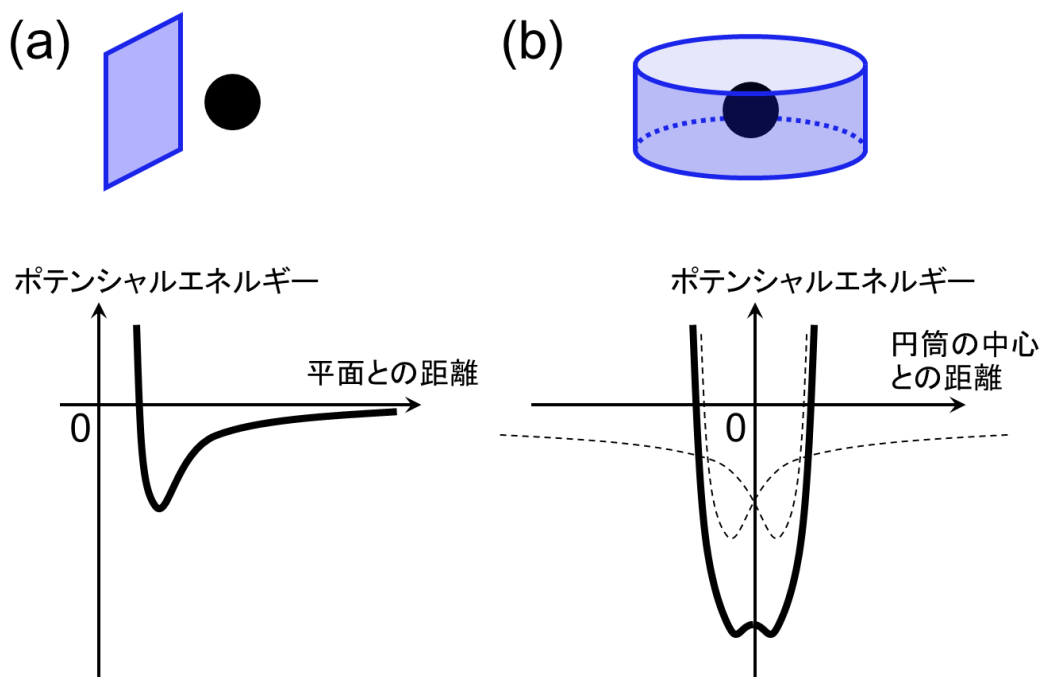


図 1.1 (a) 平面状、(b) 円筒状表面との相互作用ポテンシャルエネルギー

1.3 MFI 型ゼオライト

様々な種類がある多孔性物質の中でも、とりわけ重要なものがゼオライトである。ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、四面体構造である $(\text{SiO}_4)^{4-}$ あるいは $(\text{AlO}_4)^{5-}$ が酸素原子を共有し連続的に結合することで結晶を形成している。構造上 Si 原子及び Al 原子の位置は互いに等価であり、それらを合わせて T 原子と表現する。つまりゼオライトの基本単位は四面体構造の TO_4 であり、これらが図 1.2 に示すように O 原子を隣の TO_4 単位と共有しながら三次元的に結合し、多孔質の結晶となっているのである。天然ゼオライトの存在からも分かるように、ゼオライトは非常に安定な物質である。高い結晶性に加え、その熱的、化学的、機械的安定性から石油化学分野での工業用触媒として実用化されていることをはじめ吸着剤などとして広く利用されている。

ゼオライトには構造や組成の違いにより様々な種類が存在し、それらの一般的な分類方法の一つが「構造コード」による分類である。構造コードとは骨格の幾何構造（トポロジー）によってゼオライトの種類を整理するために考案されたもので、化学組成の情報は含まない。構造コードは国際ゼオライト学会（International Zeolite Association, IZA）がアルフ

アベット 3 文字で表記し、現在約 200 種類の構造が登録されている[10]。もっとも活発に研究されているものの一つが「MFI」型ゼオライトで、代表的なものにはシリカライト-1 や ZSM-5 がある。組成に Al を含まないものがシリカライト-1 で、Al を含むものが ZSM-5 である。価数が 4 の Si 原子に対し Al 原子は 3 なので、ZSM-5 のように骨格中に Al 原子を含む場合、その付近は局所的に負電荷を帯びている。この点が吸着質と強く相互作用したり、触媒の活性点となったりする。また水分子と強く相互作用することで親水性を示す。一方、組成に Al を含まないシリカライト-1 の場合、そのような負電荷を帯びる点が無いいため触媒活性点が無く、ZSM-5 に比べ疎水的となる。触媒活性点をもつ ZSM-5 は工業用触媒として広く使用されている。芳香族化合物を用いたものとしては、*p*-置換芳香族の選択的合成や多環芳香族の位置選択的アルキル化などがあり、例えば世界の *p*-キシレン生産量の半分以上は ZSM-5 を利用して生産されたものである[2]。また、鎖状化合物を用いたものとしては、ZSM-5 の *n*-パラフィンを選択的に分解する性質を利用したガソリンの接触改質や、水素化脱ロウでのアルカンの水素化分解反応などがある[11]。優れた工業用触媒であることに加え、構造が異なる 2 種類の特徴的な channel を有していることから、MFI 型ゼオライトは多くの興味を引き付けてきた。とりわけ、シリカライト-1 及び ZSM-5 への様々な分子の吸着挙動は広く研究され、酸素、窒素、二酸化炭素等のエネルギーや環境にかかわる重要な気体や、工業的に用いられる一般的な炭化水素等の吸着等温線、吸着熱等の熱力学的データは殆ど報告されている[12-24]。また、近年は直交する 2 種類の channel があることに注目し、channel による拡散速度の違いなど吸着挙動の異方性も報告されている[25-28]。

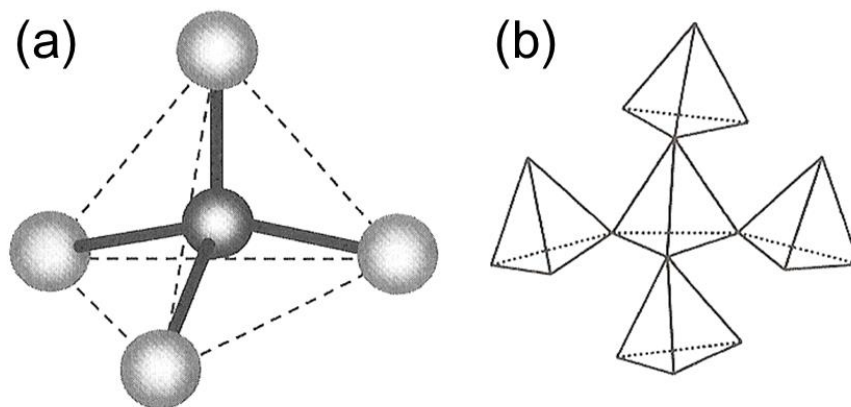


図 1.2 ゼオライトの基本単位[2]
 (a)TO₄ 単位、(b) TO₄ 単位の連結構造

1.4 MFI 型ゼオライトの構造

ここで、MFI 型ゼオライトの構造について説明する。MFI 型ゼオライトの単位格子は空間群を $P2_1/n$. 1. 1 とすると 4 つの非対称単位から成っている。図 1.3 (a) は非対称単位を表しており、T 原子 24 個、O 原子 48 個が含まれる。ここでは T 原子は全て Si 原子として表した。図 1.3 (b) は 1 つの非対称単位を単位格子と共に示したもので、この非対称単位に対称操作を行えば、非対称単位 4 つで単位格子ができて上がる。単位格子の大きさは、各軸がそれぞれ約 20、19、13 Å である。MFI 型ゼオライトは a 軸方向にジグザグ状の sinusoidal channel を、また b 軸方向に直線状の straight channel を有している。図 1.4 (a) はそれら細孔構造を模式的に表現した図である。MFI 型ゼオライトでは sinusoidal channel と straight channel が互いに交差しながら複雑な 3 次元細孔を形成しており、その交差した空間が intersection である。channel 部分の実際の構造を図 1.4 (b, c) に示す。sinusoidal channel 及び straight channel はそれぞれ T 原子 10 個及び O 原子 10 個からなる環 (酸素 10 員環) が 2 つ連なって構成されており (sinusoidal channel 1,2 及び straight channel 1,2)、それら酸素 10 員環を 6 つの酸素原子が直接架橋する構造となっている。酸素 10 員環の直径は、向かい合う原子の核間距離でいずれも約 8 Å であり、細孔内部の空間の広がりとしては両者にあまり差は無い。図 1.4 (d) に intersection の実際の構造を示す。intersection は矢印で示す 4 方向で各 channel と繋がっており、それぞれと酸素 10 員環を共有している。intersection は MFI 型ゼオライト細孔で最も広い空間となっており、直径約 10 Å の球が収まる空間が存在する。図 1.5 は各 channel の酸素 10 員環の構造で、各原子に付与されている番号は図 1.3 (a) で示した番号と対応している。MFI 型ゼオライト細孔では、 a 軸方向に酸素 10 員環が 2 つ連なる sinusoidal channel と広い intersection が交互に並び、また b 軸方向に同様に酸素 10 員環 2 つから成る straight channel と intersection が交互に並んでいる。なお、単位格子はこれら 3 種類の場所がそれぞれ 4 つずつ集まってできている。それぞれの場所を吸着サイトと考えると、ある 1 種類の場所が占有された場合の吸着量は 4 molecules / unit cell となる。MFI 型ゼオライトの結晶外形は特徴的で、その形から軸や結晶面を特定することができる。図 1.6 は結晶外形のモデルと細孔構造とを重ねて示したものである。多くの場合、棺桶型と呼ばれる六角柱の形を取り、最も長い方向が c 軸、最も短い方向が b 軸となる。

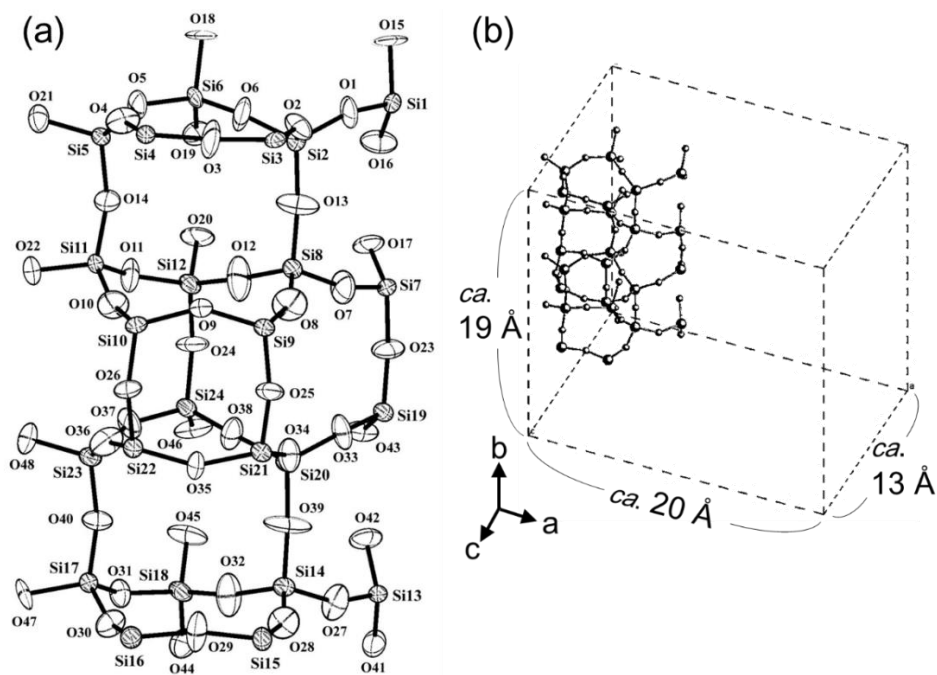


図 1.3 MFI 型ゼオライトの骨格構造 (空間群: $P2_1/n. 1. 1$)

(a) 非対称単位、(b) 1つの非対称単位と単位格子

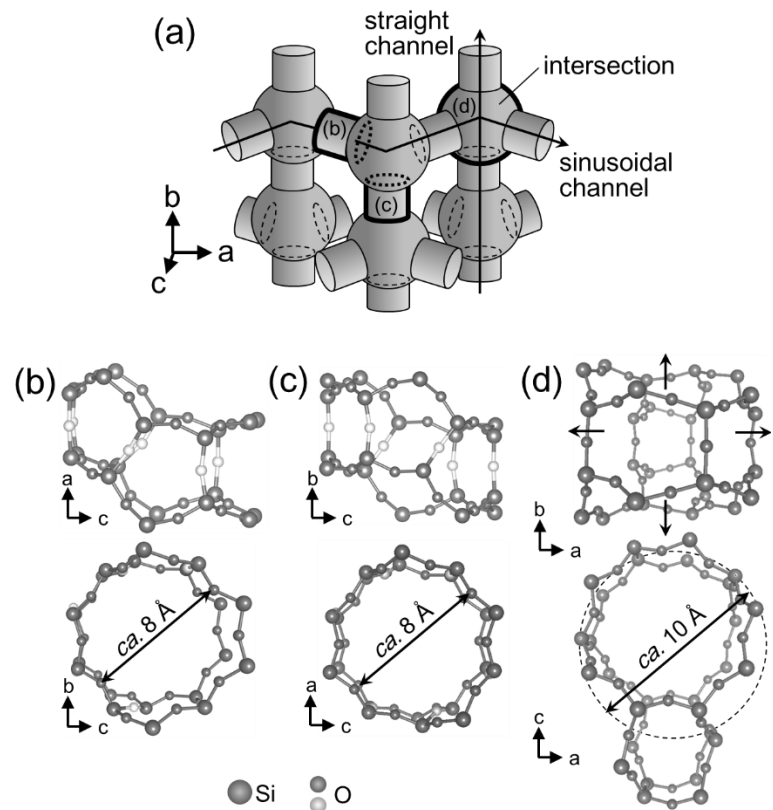


図 1.4 MFI 型ゼオライトの細孔構造

(a) 模式図、(b) sinusoidal channel、(c) straight channel、(d) intersection

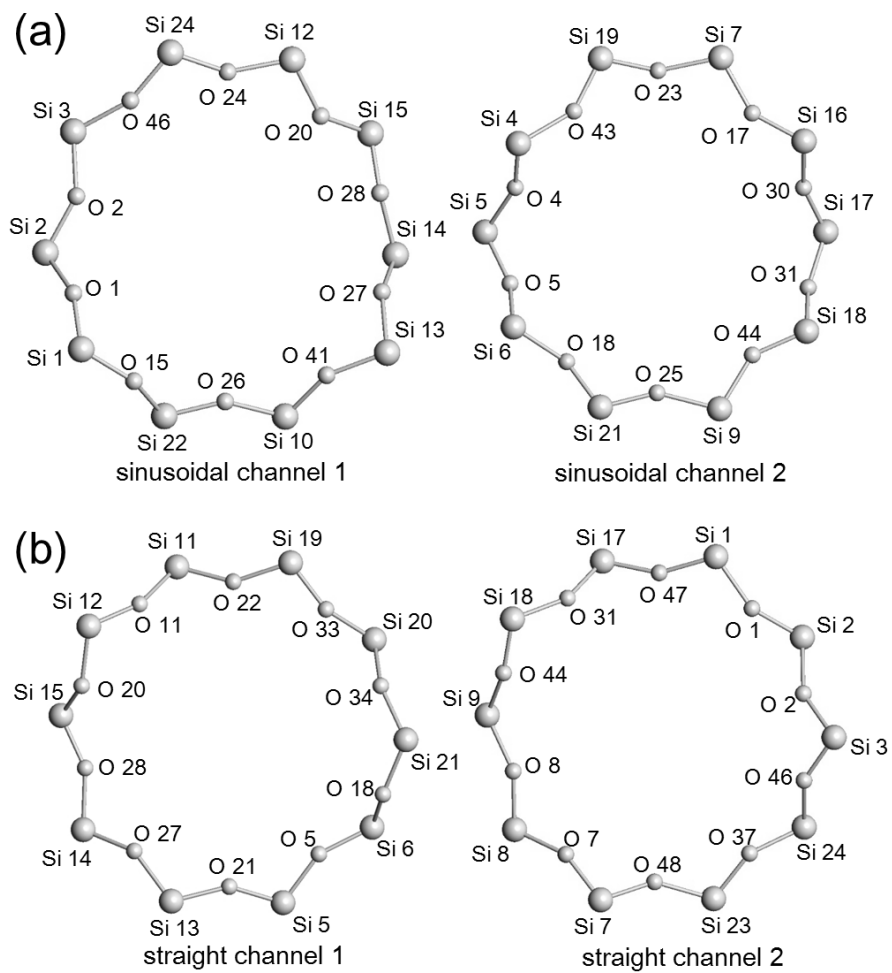


図 1.5 各 channel の酸素 10 員環を構成する Si 原子と O 原子 (空間群 : $P2_1/n. 1. 1$)

(a) sinusoidal channel、(b) straight channel

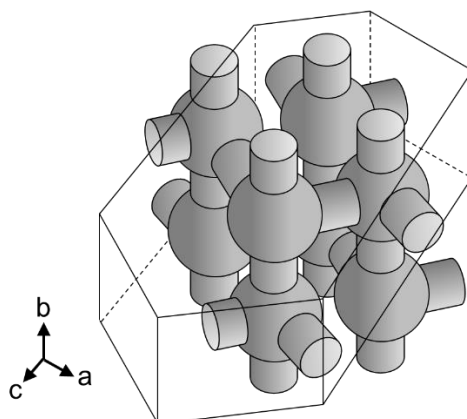


図 1.6 MFI 型ゼオライト単結晶の外形とその細孔構造

1.5 単結晶 X 線構造解析による MFI 型ゼオライトへの吸着構造

1.5.1 先行研究

単結晶 X 線回折法は物質の原子の配列を知る最も直接的な方法の一つである。吸着挙動を知るうえで最も重要な情報の一つが吸着構造で、単結晶 X 線構造解析により明らかになる実際の吸着構造は、安定な吸着サイト、吸着質の配向や細孔表面との距離等重要な情報を含んでいる。芳香族化合物については MFI 型ゼオライトへの吸着構造が単結晶 X 線回折法により多く決定されており、その吸着過程は既に体系的に理解されたといつてよい。吸着はまず最も広い空間をもつ *intersection* から進行し、吸着量が 4 molecules / unit cell に達する[29-32]。ベンゼン以外の置換基を有する芳香族化合物では *intersection* が完全に占有された後は *sinusoidal channel* にも吸着が進行し 8 molecules / unit cell に達する[33-35]。また、ベンゼンでは *straight channel* へ吸着が進行する[36]。一方、鎖状化合物については吸着挙動の解明は熱力学的アプローチに止まっており、実際の吸着構造は殆ど明らかとなっていない。吸着等温線や吸着熱等の熱力学的データによる構造の予想[17,18,21]は報告されているものの、実際の構造を単結晶 X 線構造解析で決定した例は無い。この大きな原因は、シリカライト-1 や ZSM-5 が温度、機械的応力及び吸着質の存在により比較的容易に相転移し、晶系や空間群を決定しづらい点にある。

1.5.2 相転移

シリカライト-1 及び ZSM-5 の晶系は、温度、機械的応力及びかさ高い吸着質の存在によって変化することが分かっている。図 1.7 にこれまで報告されている相転移モデルを示す。合成時に構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA^+) を用いると、シリカライト-1 及び ZSM-5 は TPA^+ を *intersection* に内包した状態 (TPA-シリカライト-1) となり、*orthorhombic* となっている[37,38]。 TPA^+ を除去すると、常温では *monoclinic* の双晶 (*twin*)、また約 333 K 以上では *orthorhombic* へ相転移する[39]。また機械的応力を 473 K で加えることで *monoclinic* の単結晶へ相転移させることもできる[40]。シリカライト-1 及び ZSM-5 の晶系は吸着質の存在にも影響を受ける。一般にかさ高い吸着質であるほど *orthorhombic* が安定となる傾向がある。置換基を有する芳香族化合物の場合は吸着するだけで *orthorhombic* へ相転移させられるため、そのまま構造解析が可能である。置換基の無いベンゼンの場合は吸着だけでは *orthorhombic* へ相転移させられないが、予め温度操作及び機械的応力によって *orthorhombic* へ相転移させておくことで *orthorhombic* の単結晶として構造解析することが可能である[36]。なお、*monoclinic* の単結晶へ相転移させたシリカライト-1 へベンゼンを吸着させても *monoclinic* の相と *orthorhombic* の相とが混ざっているせいか、構造解析は成功しない。

剛体的でかさ高い芳香族化合物に比べ、柔軟でかさ高くない鎖状化合物の場合の相転移は未だ明らかになっていない。鎖状化合物の吸着構造を解析するには、まずその晶系や空間群を決定しなければならない。

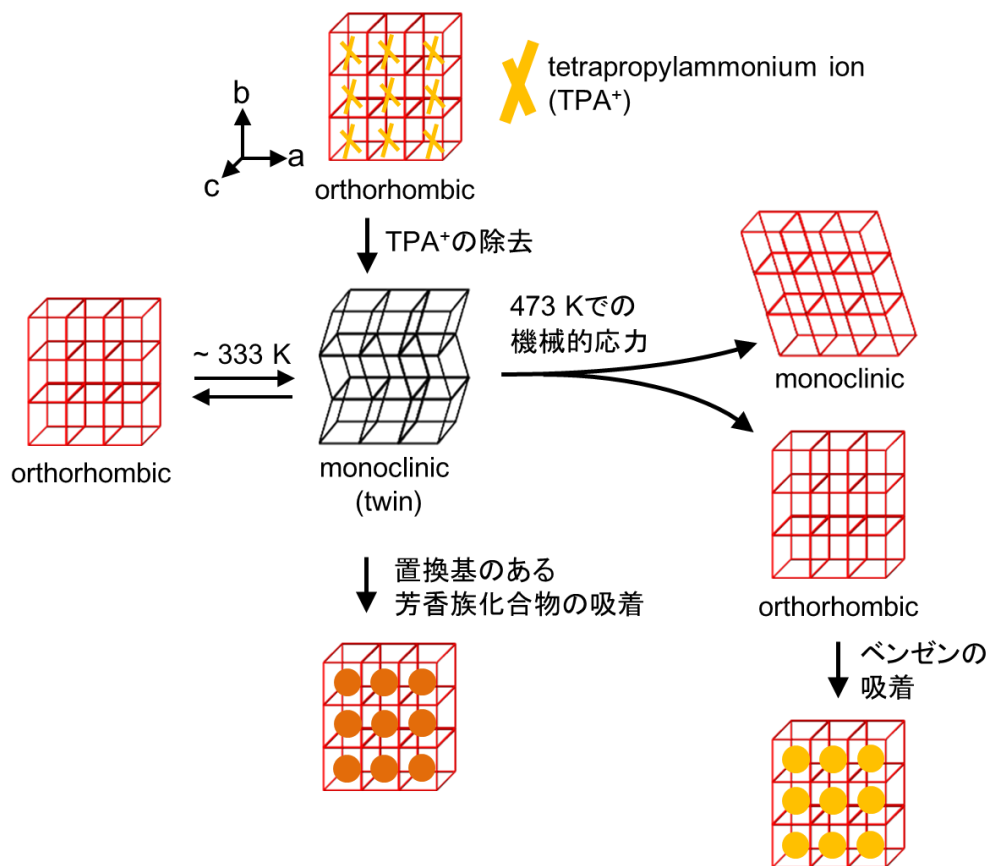


図 1.7 これまで報告されているシリカライト-1 及び ZSM-5 の相転移モデル

1.5.3 ZSM-5 における Al 原子の分布

1.3 で述べたように ZSM-5 は組成に Al を含んでいるが、ZSM-5 結晶中に存在する Al 原子は、均一に分布していないことが分かっている。図 1.8 に ZSM-5 中の Al 原子の濃度分布を示す[41]。結晶の内側ほど Al 原子の濃度が低く、外側ほど Al 原子の濃度が高いことが分かる。単結晶 X 線構造解析法は全ての単位格子の平均構造を解析するものであり、このような不均一な結晶では Al 原子を含めた構造解析は極めて困難である。

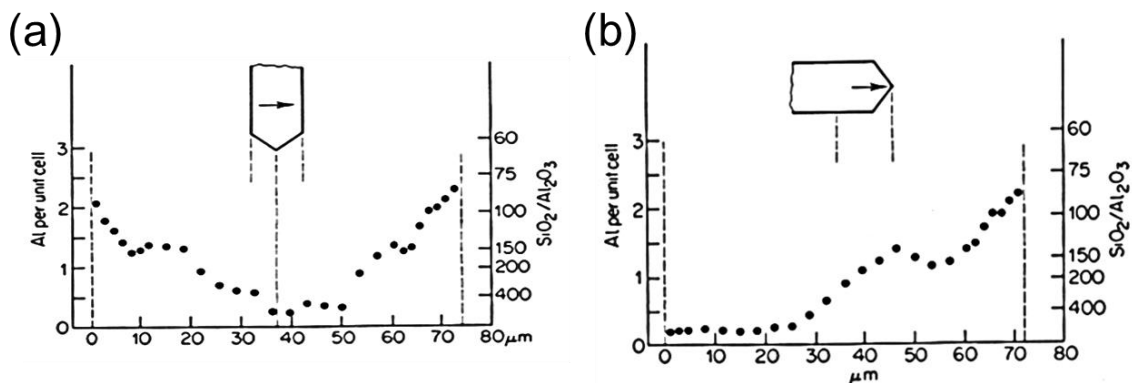


図 1.8 ZSM-5 の Al 原子の濃度分布[41]

(a) a 軸方向、(b) c 軸方向

1.6 本研究の目的

これらの背景を踏まえ、本研究の目的は MFI 型ゼオライトであるシリカライト-1 細孔への鎖状化合物の吸着過程を単結晶 X 線構造解析により明らかにすることとした。未だ決定されていない MFI 型ゼオライトへの鎖状化合物の吸着構造を決定することは、今後の吸着、分離、貯蔵、触媒等の研究・開発において重要な情報を提供することになるだろう。

MFI 型ゼオライトとしてシリカライト-1 を用いたのは、Al 原子による局所的な負電荷の影響を議論から排除するためである。本研究では MFI 型ゼオライト細孔と様々な吸着質との分散相互作用による物理吸着に注目しており、Si と O のみから成る骨格構造の方が適している。触媒活性点である Al 原子近傍の吸着構造も非常に興味深いテーマではあるが、1.5.3 で述べたように ZSM-5 は結晶中に存在する Al 原子の分布が均一ではないため、その Al 原子の位置を単結晶 X 線構造解析で明らかにすることは困難である。触媒活性点近傍の吸着構造を決定するには、Al 原子が均一に分布し、かつ単結晶 X 線構造解析に耐える質の良い大きな ZSM-5 が合成されることを待たねばならない。

1.7 本論文の構成

まず第二章で、鎖状化合物が吸着したシリカライト-1 の構造を解析するために必要となる晶系及び空間群の検討を行う。第三章では、鎖状化合物の構造による吸着挙動の違いに注目し、直線分子の単純な例として CO₂、くの字に折れ曲がった分子の単純な例としてジメチルエーテル (DME) の吸着構造を決定し比較する。第四章では、第三章で得た知見を C₃-C₈ 炭化水素へ拡張し、分子の構造及びかさ高さとの関連を考察する。第五章では、シリカライト-1 には2種類の channel があることに注目し、吸着経路による吸着速度の違いを CO₂ 及び DME を吸着質として用い検討する。本論文での全ての構造解析の結果は Appendix にまとめた。

第二章

鎖状化合物を吸着させたシリカ イト-1 試料の晶系・空間群の検討

2.1 はじめに

シリカライト-1 や ZSM-5 などの MFI 型ゼオライトの骨格は柔軟な構造となっている。1.5.2 で述べたとおり、温度、機械的応力及びかさ高い吸着質の存在によって orthorhombic となったり monoclinic (twin) となったりする。空間群も、orthorhombic では $Pnma$ あるいは $Pn2_1a$ 、また monoclinic では $P2_1/n$ 。1.1 をとりうる。この相転移は Koningsveld らが単結晶 XRD により明らかにした[42,43]ほか、粉末 XRD[44]や ^{29}Si NMR[45]でも検討された。鎖状化合物の吸着構造を解析するため、まずはその晶系及び空間群を明らかにする必要がある。

シリカライト-1 試料の作成方法は、Lermer らの方法[46]を改良した Kamiya らの方法 [36]を参考にした。この方法はベンゼンの吸着構造を決定する際に用いられたものである。ベンゼンは吸着によってシリカライト-1 骨格を orthorhombic へ相転移させるほどかさ高くないが、図 1.6 に示したように予め機械的応力及び温度操作を利用して orthorhombic へ相転移させてから吸着させることで、orthorhombic として吸着構造の解析に成功している[36]。この方法を利用すれば鎖状化合物でも同じように orthorhombic として解析できる可能性がある。また、鎖状化合物はベンゼンよりかさ高くないので、吸着質が存在しない場合と同様に monoclinic (twin)となっていることも考えられる。機械的応力を 473 K で加え monoclinic の単結晶へ相転移させたシリカライト-1 へ吸着させれば monoclinic の単結晶として解析できることも考えられるが、この方法では成功しないことが当研究室での検討により既に分かっている。なお、本章での検討では鎖状化合物に CO_2 を使用した。

シリカライト-1 や ZSM-5 などの MFI 型ゼオライトの骨格は 333 K 以上では orthorhombic へ相転移することが分かっているが、物理吸着した構造を解析するには高温過ぎて不適である。一方、低温の場合は既知の晶系への相転移は引き起こさないものの吸着質の熱振動が低減され良好な吸着構造が得られる可能性がある。そのため、低温での構造解析も検討した。

2.2 実験

2.2.1 シリカライト-1 の合成

2.2.1.1 試薬及び装置

シリカライト-1 の合成で使用した試薬及び装置は次のとおりである。

Fumed Silica [SiO_2]	Sigma-Aldrich
F.W. : 60.09 純度 : 99.8%	
水酸化カリウム [KOH]	和光純薬工業株式会社
F.W. : 56.11 純度 : 85.0%	
テトラプロピルアンモニウムブロミド [$((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})\text{Br}$]	和光純薬工業株式会社
M.W. : 266.26 純度 : 98.0%	
過塩素酸ナトリウム一水和物 [$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$]	和光純薬工業株式会社
F.W. : 140.46 純度 : 98.0%	

100 ml テフロン内蔵ステンレス製オートクレーブ	耐圧硝子工業株式会社
Autostill WS23 (純水製造装置)	ヤマト科学株式会社
熱風循環式定温乾燥機ハローそよかぜ	いすゞ製作所株式会社
Drying Oven DNS (乾燥炉)	矢澤科学株式会社
Muffle Furnace FP31 (マッフル炉)	ヤマト科学株式会社
電気炉	石塚電機製作所株式会社
SU10-1100NNN (温度調節器)	チノー株式会社

2.2.1.2 方法

- (1) テフロン製ビーカーに KOH 2.88 g をとり、 H_2O 46.25 g を加え溶解させた後、 SiO_2 10.92 g 及びテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr) 13.94 g を加え 30 min 攪拌した。
(組成比 34KOH : 2000 H_2O : 12 SiO_2 : 40TPABr)
- (2) さらに、シリカライト-1 種結晶を 0.01 g 加え、30 min 攪拌した。
- (3) 反応溶液をオートクレーブに移し、熱風循環式定温乾燥機にて 453 K で 7 d 水熱合成を行った。
- (4) 室温まで降温させた後、反応溶液中に沈殿している結晶を残したまま上澄み部分を取り除き、蒸留水を用いてデカンテーションを行った。
- (5) 結晶をろ別し、乾燥炉にて 373 K で乾燥させ、TPA-シリカライト-1 単結晶を得た。
- (6) るつぼに得られた結晶 0.20 g 及び $NaClO_4 \cdot H_2O$ 0.35 g をとり、約 0.5 ml の H_2O を加え $NaClO_4 \cdot H_2O$ を溶解させた。
- (7) るつぼに蓋をし、マッフル炉にて 573 K で 1 h 保持した。
- (8) 室温まで降温させた後、蒸留水を用いてデカンテーションを行った。
- (9) 結晶をろ別し、乾燥炉にて 373 K で乾燥させた。
- (10) 約 0.2 g の結晶をセラミック皿にとり、空気を流量 100 ml/min で流しながら電気炉にて 763 K で 1 h 保持した。

2.2.2 機械的応力による orthorhombic への相転移

- (1) 2.2.1 で合成したシリカライト-1 をスライドガラス上で c 軸が鉛直方向となるように立て、カバーガラス及び 2.0 g の分銅を乗せた。(図 2.1)
- (2) マッフル炉にて 473 K で 30 min 保持した後、0.44 K/min で 313 K まで降温させる温度操作を 3 回繰り返した。

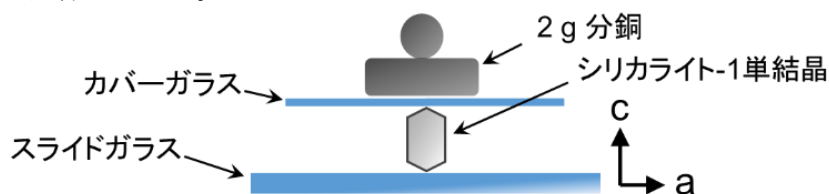


図 2.1 機械的応力による orthorhombic への相転移

2.2.3 CO₂ 吸着

得られたシリカライト-1 単結晶を真空乾燥器(ベルジャー型バキュームオープン BV-001、柴田科学株式会社) 内に入れ、ロータリーポンプを用いて系内を脱気した後、CO₂ (純度：99.99%、小松川酸素株式会社) を導入し 80 kPa とした。

2.2.4 X 線回折データ測定

CCD X 線回折装置 APEX II (X 線源 MoK α 、Bruker AXS) を用いて得られた結晶から回折データを測定した。測定は室温及び 273 K で行い、273 K での測定では試料の冷却にデジタル X 線クライオシステム (日本サーマルエンジニアリング社) を使用した。

2.2.5 構造解析

解析プログラム SHELXTL[47]を用い回折データを解析した。空間群は monoclinic (twin) の $P2_1/n$ 、1. 1、orthorhombic の $Pnma$ あるいは $Pn2_1a$ とした。測定された X 線の強度はローレンツ偏光因子で補正した。まず直接法で初期位相を決定した後、差フーリエ合成で解析した。構造の最適化は構造因子の 2 乗に対し最小二乗法で行った。CO₂ の結合距離 (C-O 間) 及び結合角 (O-C-O 間) はそれぞれ 1.16 Å、180° に固定した。シリカライト-1 骨格の温度因子は異方性、CO₂ の温度因子は等方性とした。

晶系が monoclinic (twin) の場合は観測した回折データの解析に”TWIN”及び”BASF”コマンドが必要になる。晶系が orthorhombic である場合は一般的な処理でよいが、monoclinic (twin) の場合は各相からの回折ピークが非常に近い位置にあり、それぞれを分けて強度を測定することができないため、観測した回折ピークの強度を各相のものに分離する必要がある。図 2.2 に各晶系の単位格子と回折ピークのモデルを示す。図 2.2 (b-1) に示すように monoclinic (twin) では、 a 軸と c 軸は共通で b 軸のみが異なり、 α 角が鋭角あるいは鈍角 ($\alpha_1 + \alpha_2 = 180^\circ$) となっている。回折ピークの位置を表す逆格子点は図 2.2 (b-2) のようになり、逆空間では a^* 軸と b^* 軸が共通で c^* 軸のみが異なる。ここで、 a^* 軸は紙面に垂直な方向となる。 α_1 及び α_2 は 90° に近い[42]ため、 c^*_1 と c^*_2 とが殆ど平行になり、低角側の回折ピークは重なった状態で強度が測定されることになる。”TWIN”コマンドは、観測した回折ピークの強度を各相のものに分離するために用いられる。また、”BASF”コマンドはそれぞれの相の割合を出力するもので、もし各相が同じ寄与であれば”50%”を出力する。これらの処理では、一方の相をもう一方の相に重ね合わせるための操作 (twin law) が必要になるが、その操作は図 2.3 及び式 2.1 で示す 3×3 の行列で表される。ここで、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{c}_1$ は一方の相の軸で、 $\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2, \mathbf{c}_2$ はもう一方の相の軸である。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{b}_2 \\ \mathbf{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{c}_1 \end{pmatrix} \quad \text{---式 2.1}$$

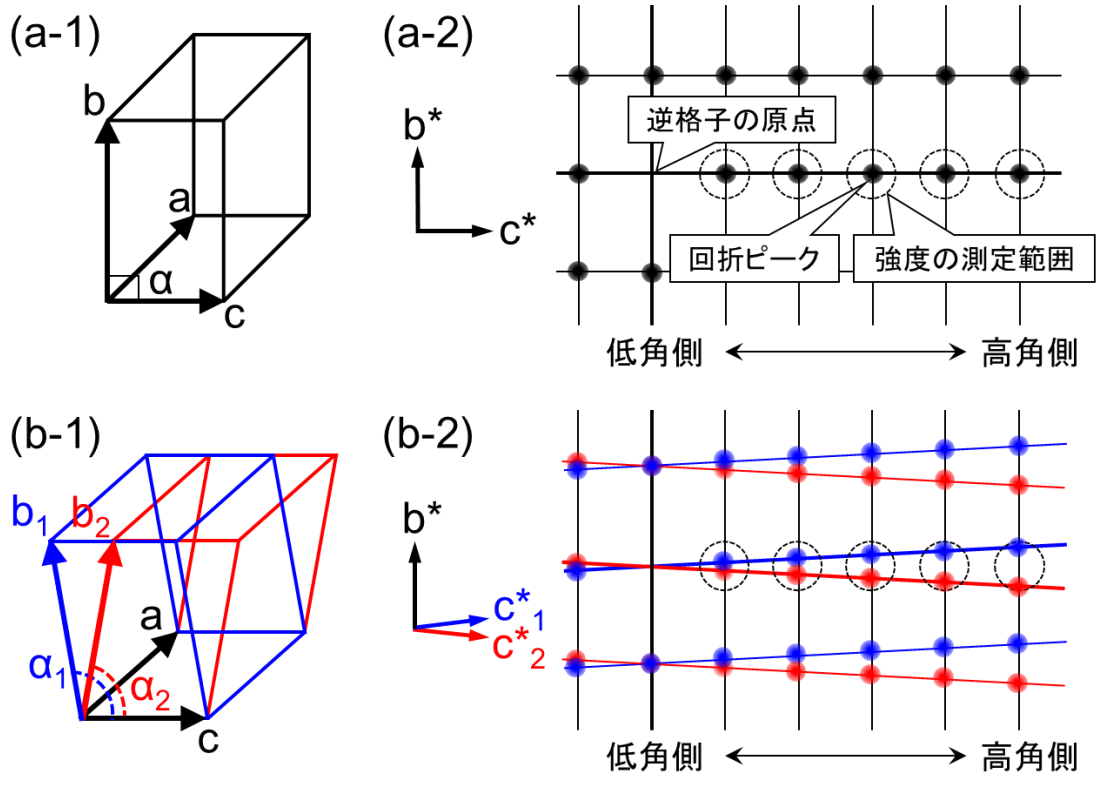


図 2.2 orthorhombic での (a-1) 単位格子、(a-2) 逆格子と回折ピークモデル、monoclinic (twin) での (b-1) 単位格子、(b-2) 逆格子と回折ピークモデル

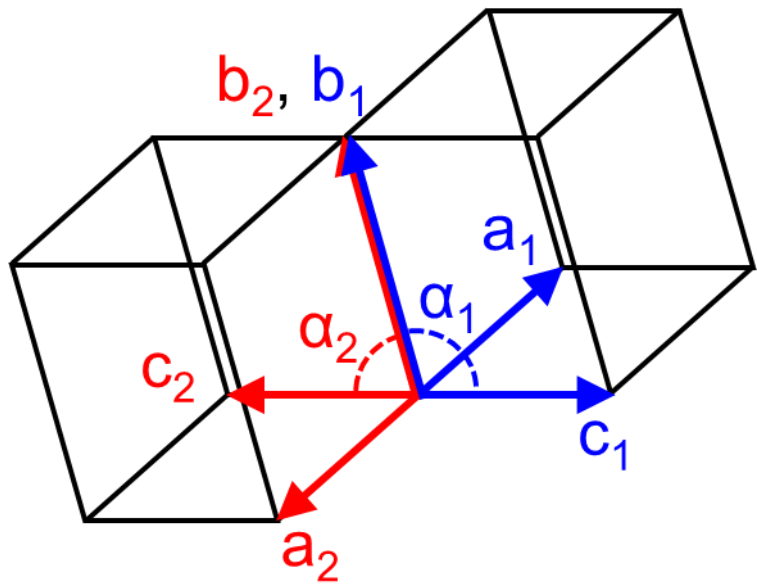


図 2.3 各相を重ね合わせる操作 (twin law)

2.3 結果

2.3.1 シリカライト-1の合成

図 2.4 に得られたシリカライト-1 単結晶を示す。写真はデジタルマイクロスコープ VHX-1000 (KEYENCE 株式会社) による。単結晶 XRD には、図 2.4 に示したような c 軸方向に $100\ \mu\text{m}$ 以上の大きさで、割れ目の無い結晶を使用している。

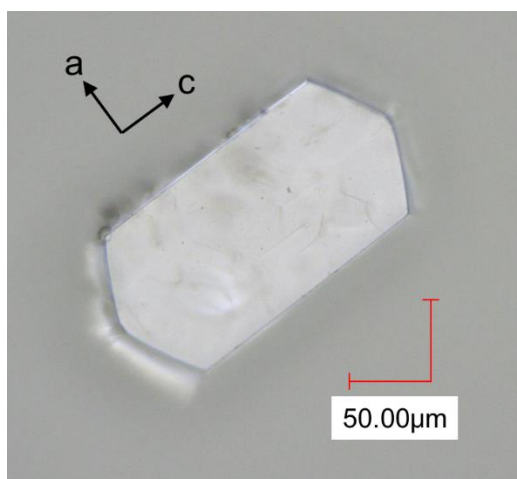


図 2.4 シリカライト-1 単結晶

2.3.2 CO₂-シリカライト-1の晶系及び空間群 (室温)

表 2.1 に室温で測定された回折データでの各晶系及び空間群の構造解析結果を示す。全ての結晶は同じ傾向を示した。 $P2_1/n. 1. 1$ での R 因子は他に比べ極端に小さい。また、BASF から各相の体積は同程度であることが分かる。 $P2_1/n. 1. 1$ 及び $Pnma$ では最小二乗計算は収束したが、 $Pn2_1a$ では収束しなかった。 $Pn2_1a$ でさらに計算を継続すると骨格原子の温度因子が負の値となり定義域を外れてしまい、無意味な結果を示すようになった。

2.3.3 CO₂-シリカライト-1の晶系及び空間群 (273 K)

273 K で測定した回折データの解析では、いずれの晶系及び空間群でも骨格原子の温度因子が負の値となり定義域を外れ、意味のある結果を得られなかった。

表 2.1 各晶系及び空間群での構造解析結果

crystal number	Monoclinic (twin)			Orthorhombic			
	<i>P2₁/n. 1. 1</i>			<i>Pnma</i>		<i>Pn2₁a</i>	
	R ^a	Δ/σ_{\max}^b	BASF ^c	R ^a	Δ/σ_{\max}^b	R ^a	Δ/σ_{\max}^b
1	0.0680	0.001	0.47	0.1268	-0.002	0.1406	1.471
2	0.0635	0.001	0.52	0.1249	0.000	0.1006	2.079
3	0.0583	-0.001	0.47	0.1231	0.000	0.1058	3.497
4	0.0547	-0.002	0.47	0.0924	0.001	0.0841	2.205
5	0.0608	0.000	0.49	0.1076	0.000	0.0988	1.521
6	0.0517	-0.003	0.52	0.1208	0.005	0.1066	2.265
7	0.0593	0.001	0.50	0.1252	0.000	0.1117	-3.569
8	0.0525	0.001	0.48	0.1097	0.000	0.0977	1.803
9	0.0522	-0.001	0.52	0.1121	0.000	0.1012	2.178
10	0.0513	-0.001	0.49	0.1023	0.000	0.0929	2.305
11	0.0762	0.001	0.46	0.1718	0.000	0.1368	2.772
12	0.0665	0.000	0.46	0.1372	0.000	0.1186	-2.132
13	0.0622	0.000	0.45	0.1424	0.000	0.1202	2.703

^a $R = \frac{\sum||F_o|-|F_c||}{\sum|F_o|}$ で定義される因子。 F_o は実際に観測された回折データから得た構造因子で、 F_c は解析結果の原子の位置から計算した構造因子である。この R 因子が小さければ小さいほど解析結果が正しい構造に近いことを意味している。

^b 原子の座標や温度因子等の各パラメーターそれぞれについて、最後の最小二乗計算でのシフト量をそのパラメーターの標準偏差で除した値 (Δ/σ) のうち絶対値が最大のもの。最小二乗計算が収束すると 0 になる。

^c 最適化されるパラメーターの一つで、双晶の解析結果における一方の相の寄与の割合。

2.4 考 察

2.4.1 CO₂-シリカライト-1 の晶系及び空間群 (室温)

表 2.1 より、室温において CO₂-シリカライト-1 の晶系及び空間群は monoclinic (twin) の *P2₁/n. 1. 1* である。各相の体積が同程度であることは先行研究[42,48]の結果と一致している。*Pn2₁a* では最小二乗計算が収束せず不適である。*Pnma* では計算は収束するものの、 R 因子が *P2₁/n. 1. 1* に比べ大きく、*P2₁/n. 1. 1* の方が正しい空間群といえる。*Pnma* で計算が収束したのは、各相の平均構造が決定されたからと考えられる。実際の CO₂-シリカライト-1 は図 2.2 (b-1) のように双晶となっているが、 α_1 及び α_2 は 90°に近く、平均構造として $\alpha = 90^\circ$ の

orthorhombic (図 2.2 (a-1)) と見ることもできる。実際、表 2.1 に示した全ての結晶において最も 90° から離れたものでも 90.33° であった。実際の双晶による構造因子 F_o と平均構造から求めた F_c との違いが $Pnma$ での比較的大きな R 因子として表れたのだろう。図 2.5 にベンゼン及び CO_2 吸着でのシリカライト-1 の相転移モデルを示す。機械的応力と温度操作により orthorhombic へと相転移したシリカライト-1 は、ベンゼンが吸着すると orthorhombic を保っていたが、 CO_2 が吸着すると monoclinic (twin) へと再び相転移していた。シリカライト-1 の骨格構造は、よりかさ高い吸着質が細孔内であれば orthorhombic を好み、吸着質がかさ高く無い、あるいは吸着質が存在しない場合は monoclinic (twin) を好む傾向がある。かさ高い置換基を有する芳香族化合物の場合は吸着するだけで orthorhombic へと相転移し、それらよりもかさ高く無いベンゼンの場合は予め orthorhombic へと相転移させておけば orthorhombic を保つことができる。しかし、 CO_2 はベンゼンと異なり orthorhombic を保つことができず、monoclinic (twin) となる。

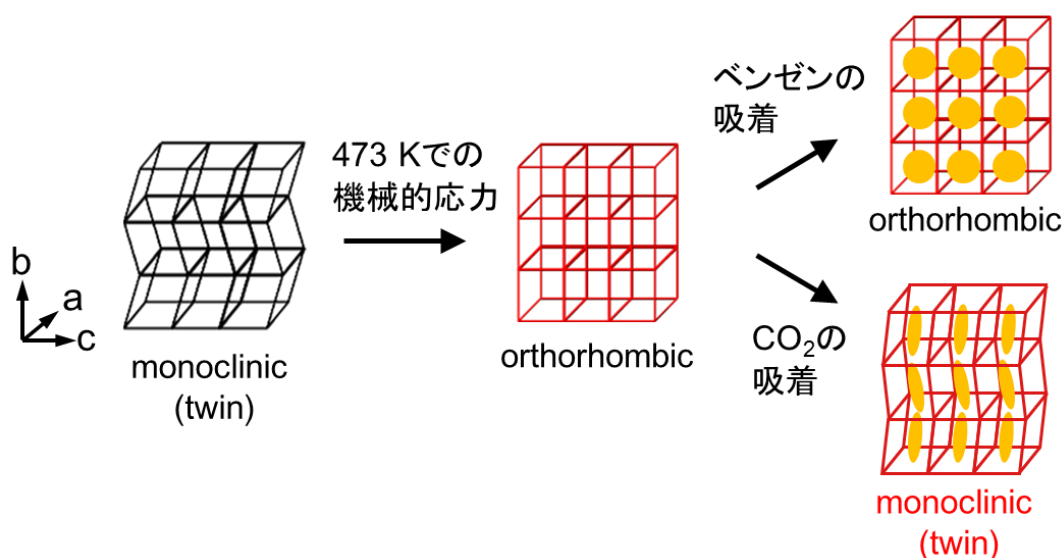


図 2.5 ベンゼン及び CO_2 吸着でのシリカライト-1 の相転移モデル

2.4.2 CO_2 -シリカライト-1 の晶系及び空間群 (273 K)

273 K での回折データからは意味のある解析結果が得られず、シリカライト-1 骨格の結晶秩序が失われていた。これは、低温にすることでシリカライト-1 単結晶が複数の部分的な相に分かれてしまったためと考えられる。一般に、単結晶 XRD では試料の温度を下げると熱振動が低減し回折データの質が良くなることが多いが、元来柔軟な構造で準安定な物質であるシリカライト-1 はそれに該当しない。

2.4.3 回折ピークの強度を分離した双晶の構造解析

本手法では低角側の重なった回折ピークの強度を”TWIN”コマンドで各相からのものに分離している。図 2.2 (b-2)で示したように、各相からの回折ピークは高角側に行くにつれて離れていくが、その分裂した回折ピークが強度を測定できる範囲を超えた場合、本手法では正確に強度を評価できなくなる。表 2.2 に、表 2.1 での crystal number 1 (CO₂-シリカライト-1) から得られた回折ピークの数及び TPA-シリカライト-1 から得られた回折ピークの数を示す。1.5.2 で述べたように、TPA-シリカライト-1 の晶系は orthorhombic であることが分かっている[37,38]。X 線回折装置の測定範囲に含まれる逆格子点の数に消滅則を加味すれば理論上測定可能な回折ピークの数分かる。それに対し実際にどれくらいの回折ピークが測定できたのかを示す割合が completeness (%)である。一般に高角側に行くにしたがって completeness は低下していく。Monoclinic (twin)では orthorhombic に比べより低角側から completeness が低下している。これは、本手法では高角側の大きく分裂した回折ピークが測定できていない、あるいはその強度が異常値として解析計算から除外されていることを意味している。実際の回折ピークの強度を図 2.6 に示す。(h k l) = (0 0 -2)の回折ピークは $2\theta \approx 6^\circ$ 、(h k l) = (0 0 -14)の回折ピークは $2\theta \approx 45^\circ$ に対応する。(0 0 -2) の回折ピークは完全に重なり合っているものの(0 0 -14)では分裂している。本手法では測定できる低角側の回折ピークの強度のみを解析に使用しており、その結果全体の completeness は 93%程度と一般的な単結晶 XRD 構造解析の結果に比べると数%低い。これは本手法では避けられない欠点だが、シリカライト-1 への吸着構造で決定しなければならないパラメーター数が概ね 700 以下であることに対し、得られる回折ピーク数は 6000 程度 (強度 $I > 2\sigma(I)$ となる S/N の良い回折ピーク数)であり、得られる解析結果の信頼性は十分である。低角側の回折ピークではなく、高角側の大きく分裂した回折ピークをそれぞれ直接測定し解析することも可能だが、大きく分裂した回折ピークは数が少なく信頼性のある解析結果は得られないだろう。completeness の低下という欠点はあるものの、双晶となっているシリカライト-1 の解析方法としては低角側の回折ピークの強度を各相からのものに分離する本手法が最も妥当である。

本手法では吸着前に機械的応力によって骨格構造を orthorhombic としているが、これは α_1 及び α_2 をより 90° に近づけ、completeness を改善する効果があると考えられる。吸着質の無い状態では α_1 及び α_2 と 90° との差は 0.5° 程度[42]だが、表 2.1 に示した全ての結晶においてその差は大きくても 0.3° 程度と、より 90° に近くなっている。これは c^*_1 と c^*_2 とが平行に近づくことを意味し、より高角側まで回折ピークが重なり合うことになる。これにより測定可能な回折ピークが増加すると考えられる。

表 2.2 monoclinic (twin)及び orthorhombic での観測された回折ピークの数

2θ (°)	CO ₂ -シリカライト-1			TPA-シリカライト-1		
	Monoclinic (twin)			Orthorhombic		
	Theory ^a	Data ^b	complete -ness (%)	Theory ^a	Data ^b	complete -ness (%)
0.00 ~ 29.4	2145	2145	100	1205	1205	100
~ 33.0	851	851	100	459	459	100
~ 36.0	835	835	100	450	450	100
~ 39.6	1181	1181	100	627	627	100
~ 41.6	774	774	100	406	406	100
~ 43.9	951	951	100	498	498	100
~ 46.5	1185	1185	100	632	632	100
~ 49.4	1462	1461	99.9	773	773	100
~ 52.7	1845	1842	99.8	949	949	100
~ 56.6	2383	1916	80.4	1188	1246	95.3
~ 57.4	487	70	14.4	139	290	47.9
0.00 ~ 57.4	14099	13211	93.7	7326	7535	97.2

^a 理論上測定可能な回折ピークの数。

^b 実際に測定された回折ピークの数。

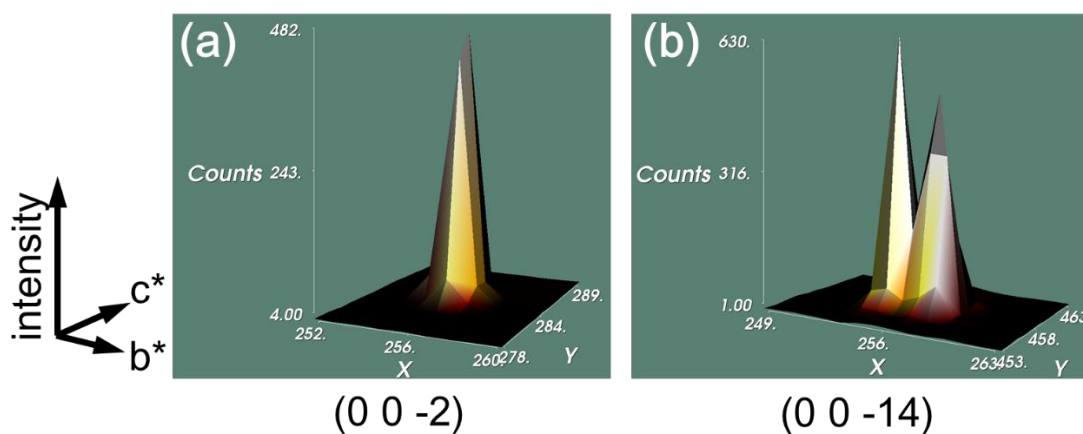


図 2.6 回折ピークの強度分布 (a) 低角側、(b) 高角側

2.5 結 論

CO₂-シリカライト-1 は室温で monoclinic (twin) となっており、空間群は $P2_1/n$. 1. 1 であることが分かった。一般に、双晶では各相からの回折ピークが大きく分裂していないとそれぞれを測定し解析することができないが、本試料のように回折ピークが近い位置にありその一部が重なり合っている場合でも、測定した強度を計算処理で分離すれば構造解析は可能である。CO₂ 以外の鎖状化合物の吸着でもシリカライト-1 の骨格構造は monoclinic (twin) となっていると考えられ、本研究での鎖状化合物を吸着させたシリカライト-1 の構造解析はこの手法で解析を行った。

本論文では、吸着構造を図 2.7 (a) のように表す。この構造で示される部分の、図 1.4 (a) の模式図及び図 1.5 で示した各 channel の酸素 10 員環との関係は、図 2.7 (b) 及び(c) のとおりである。この表し方では intersection が中心となり、紙面の上下が straight channel、左右が sinusoidal channel となる。また、この構造は全ての独立な部分を含んでいる。straight channel の中心に対称心が、また sinusoidal channel 中心を通る a 軸方向に 2 回らせん軸がある。

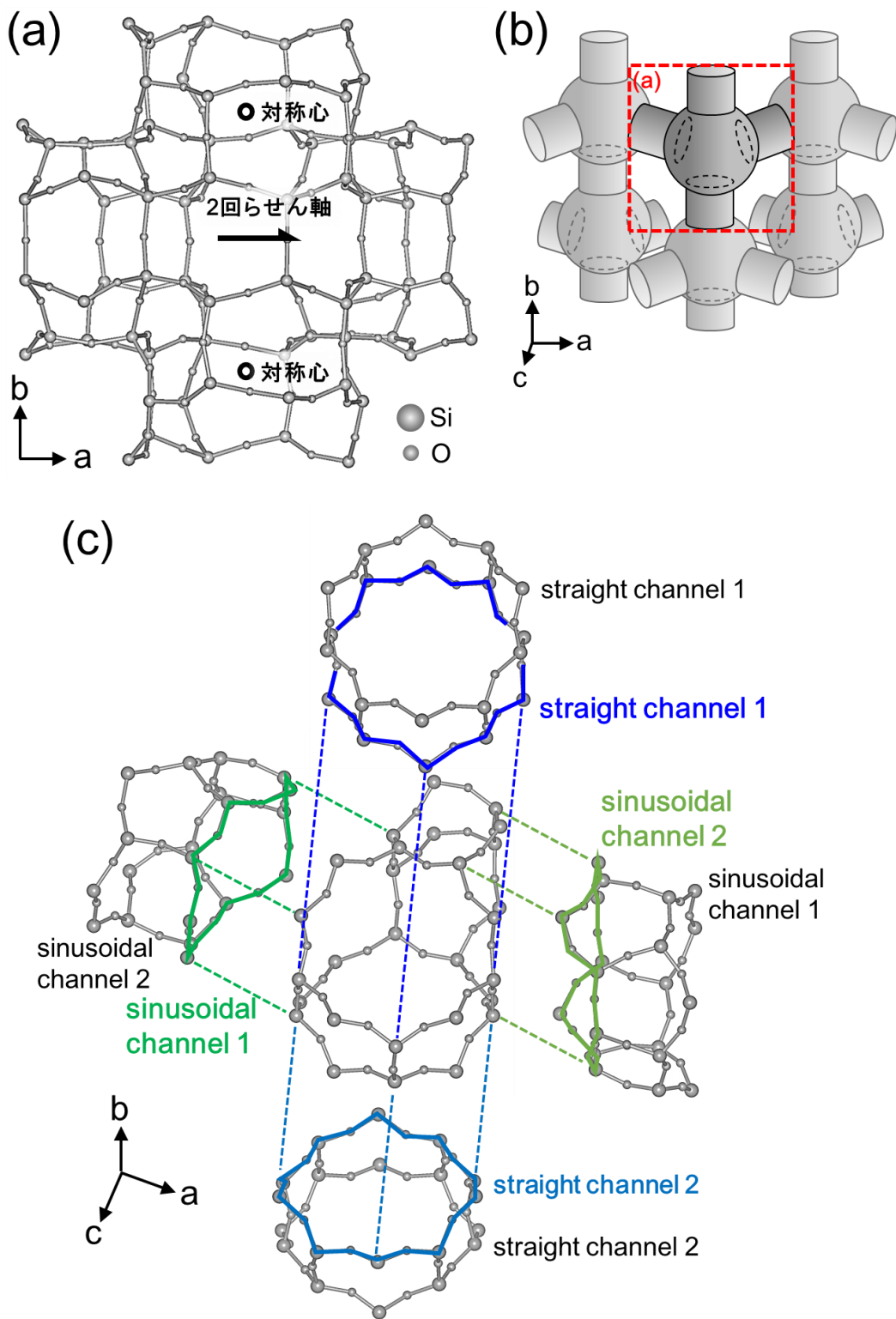


図 2.7 本論文での吸着構造を表す範囲 (空間群 : $P2_1/n. 1. 1$)

(a) 対称操作との関係、(b) 模式図との関係、(c) 各 channel の酸素 10 員環との関係

第三章

CO₂ 及び DME の吸着過程

3.1 はじめに

1.2 で述べたように、細孔への物理吸着では分散力が最も重要な要素となる。分散相互作用は原子と原子との距離によって決まるため、吸着質分子が安定に物理吸着するためには細孔表面との距離が重要になる。シリカライト-1 細孔は複雑な構造の三次元細孔なので、鎖状化合物の安定な吸着位置は、吸着質側の立体構造（直線、折れ曲がり、枝分かれ等）に強く影響されると考えられる。鎖状化合物の吸着挙動を体系的に明らかにするため、まず本章では直線分子の例として CO_2 、くの字に折れ曲がった分子の例としてジメチルエーテル (DME) を吸着質とし、吸着構造を解析した。これらはいずれも単純な構造をしており、立体構造に注目した吸着質の例として適切である。より分子鎖が長く、複雑な構造の鎖状化合物の吸着構造の検討に先立ち、まずこれら単純な構造の鎖状化合物の吸着挙動を明らかにすることが必要である。吸着量については、吸着量の少ない段階 (low-loaded) と吸着量の多い段階 (high-loaded) とでの構造をそれぞれ解析した。これにより吸着質と細孔表面との相互作用と吸着質同士の相互作用とを分けて考察することができる。図 3.1 に概要を示すように、吸着量が十分少なければ吸着質と細孔表面との相互作用のみが支配的であり、吸着量が増加するにつれて吸着質同士の相互作用が効くようになると考えられるからである。

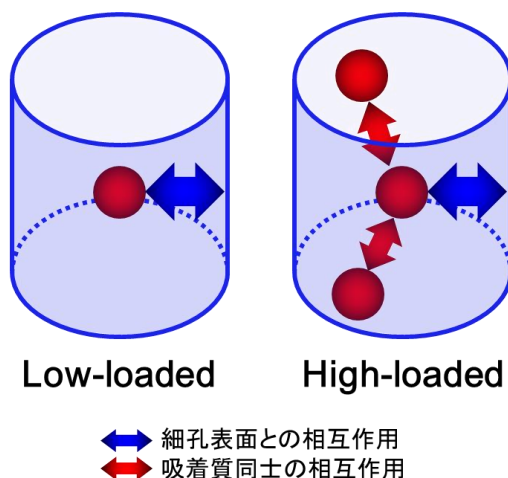


図 3.1 Low-loaded と high-loaded での相互作用モデル

3.2 実験

3.2.1 単結晶 X 線構造解析

シリカライト-1 は 2.2.1 及び 2.2.2 に示すとおり調製した。得られたシリカライト-1 単結晶を真空乾燥器 (ベルジャー型バキュームオープン BV-001、柴田科学株式会社) 内に入れ、ロータリーポンプを用いて系内を脱気した後、 CO_2 (純度: 99.99%、小松川酸素株式会社) あるいは DME (純度: 99%、東京化成工業株式会社) を導入した。吸着条件は表 3.1 に示す。表中の Low-, Mid-, High-loaded の表記は、これ以降の解析結果の表記と対応している。

表 3.1 吸着条件 (298 K)

吸着質	圧力 (kPa)	時間 (h)		
		Low-loaded	Mid-loaded	High-loaded
CO ₂	80	0.5	1	12
DME	90	12	—	168

得られた結晶から CCD X 線回折装置 APEX II (X 線源 MoK α 、Bruker AXS) を用いて回折データを測定し、ローレンツ偏光因子で補正した後 SHELXTL プログラム[47]で解析した。まず直接法で初期位相を決定した後、差フーリエ合成で解析した。構造の精密化は構造因子の 2 乗に対し最小二乗法で行った。空間群は monoclinic (twin) の $P2_1/n$ 、1. 1 とし、2.2.5 に示した手法で "TWIN" 及び "BASF" コマンドを使用した。CO₂ の結合距離 (C-O 間) 及び結合角 (O-C-O 間) はそれぞれ 1.16 Å、180° に固定し、DME の結合距離 (C-O 間) 及び結合角 (C-O-C 間) はそれぞれ 1.41 Å、111.7° に固定した。シリカライト-1 骨格の温度因子は異方性、CO₂ 及び DME の温度因子は等方性とした。

3.2.2 重量法による CO₂ 吸着量測定

- (1) 2.2.1 に示すとおり合成したシリカライト-1 を 10.48 mg とり、熱分析装置 (TG-DTA 2010SA、Bruker AXS) 内に設置した。
- (2) ロータリーポンプを用いて系内の空気を脱気し、573 K で 0.5 h 保持した。
- (3) 298 K まで降温させた後、系内に CO₂ を導入し速やかに 80 kPa とした。
- (4) CO₂ を導入してから約 12 h 経過するまで試料の重量変化を連続的に測定した。

3.2.3 TG-DTA 測定による DME 吸着量測定

- (1) 2.2.1 に示すとおり合成したシリカライト-1 を 6.50 mg とり、真空乾燥器 (ベルジャー型バキュームオープン BV-001、柴田科学株式会社) 内に設置した。
- (2) ロータリーポンプを用いて系内の空気を脱気し、473 K で 0.5 h 保持した。
- (3) 298 K まで降温させた後、系内に DME を導入し速やかに 90 kPa とした。
- (4) DME を導入してから 168 h 後、試料を取り出した。
- (5) 得られた試料を熱分析装置 (TG-DTA 2010SA、Bruker AXS) 内に設置し、乾燥空気を約 80 ml/min で流通させながら、昇温速度 2.0 K/min で 1000 K に達するまで TG-DTA 測定を行い、重量減少から吸着量を測定した。

3.3 結果

3.3.1 CO₂の吸着構造

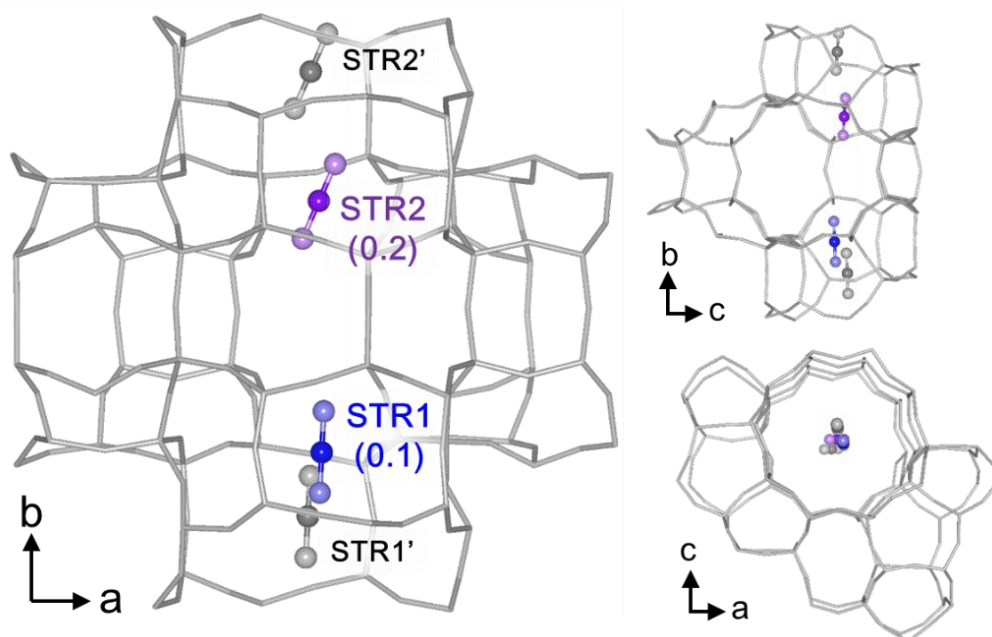


図 3.2 Low-loaded CO₂-シリカライト-1

(Si₂₄O₄₈·0.38CO₂, R = 0.0636 for 6433 reflections with I > 2σ(I), Δρ_{max, min} = 0.63, -0.76 (eÅ⁻³))

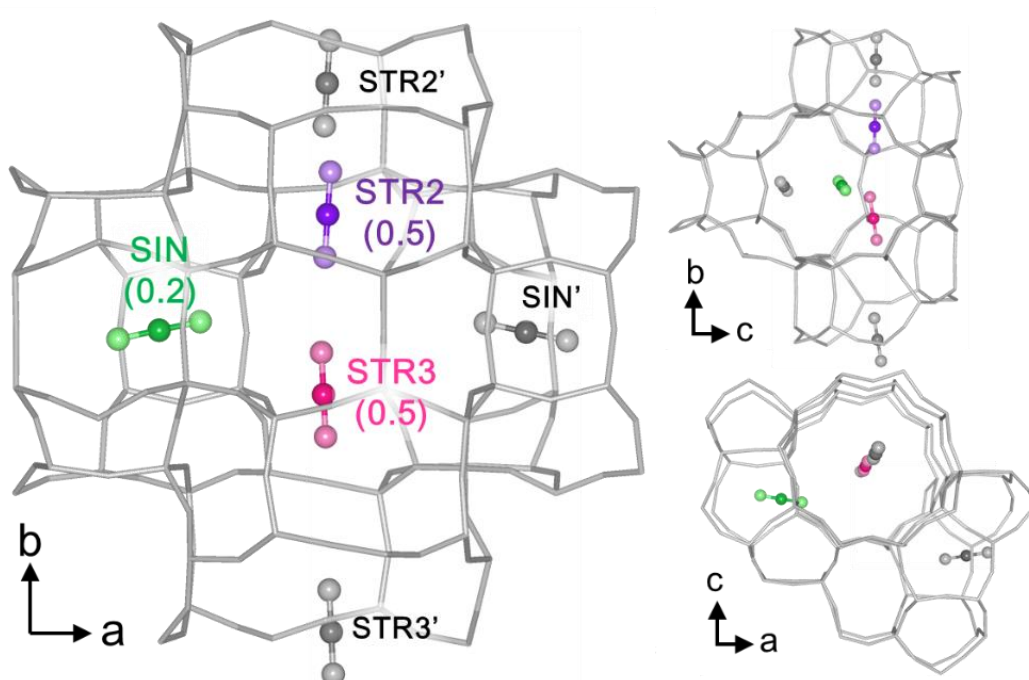


図 3.3 Mid-loaded CO₂-シリカライト-1

(Si₂₄O₄₈·1.18CO₂, R = 0.0541 for 5450 reflections with I > 2σ(I), Δρ_{max, min} = 0.68, -0.57 (eÅ⁻³))

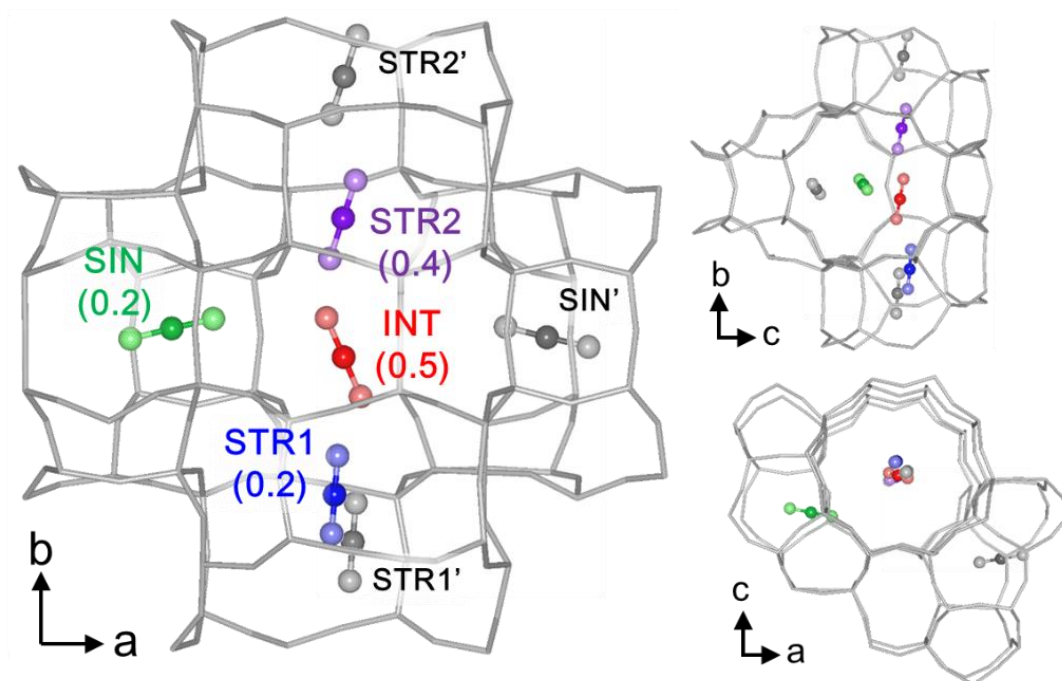


図 3.4 High-loaded CO₂-シリカライト-1

(Si₂₄O₄₈·1.34CO₂, R = 0.0654 for 5075 reflections with I > 2σ(I), Δρ_{max, min} = 0.66, -0.74 (eÅ⁻³))

図 3.2 ~ 3.4 に CO₂-シリカライト-1 の構造を示す。対称心及び 2 回らせん軸で関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とし、占有率は括弧内に示した。表 3.2 に各構造の吸着サイトの占有率及びその占有率から計算した吸着量を示す。1.4 でも述べたが、ある 1 か所の吸着サイトが完全に占有された場合の吸着量が 4 molecules / unit cell に対応する。

Low-loaded の構造では CO₂ は straight channel 内にもみ吸着していた。この構造での CO₂ 同士の距離は最も近い酸素原子の核間距離で 4.97 Å と大きく、吸着質同士の相互作用は無視できる。CO₂ は細孔表面との相互作用により straight channel を最も安定な吸着サイトとし、吸着は straight channel から進行していくことが明らかとなった。

表 3.2 CO₂ の吸着サイトの占有率及び吸着量

	SIN	STR	INT	吸着量 ^a
Low-loaded	—	0.14 0.24	—	1.5
Mid-loaded	0.18	0.47 0.53	—	4.7
High-loaded	0.19	0.21 0.40	0.53	5.4

^a molecules / unit cell.

3.3.2 重量法による CO₂ 吸着量測定

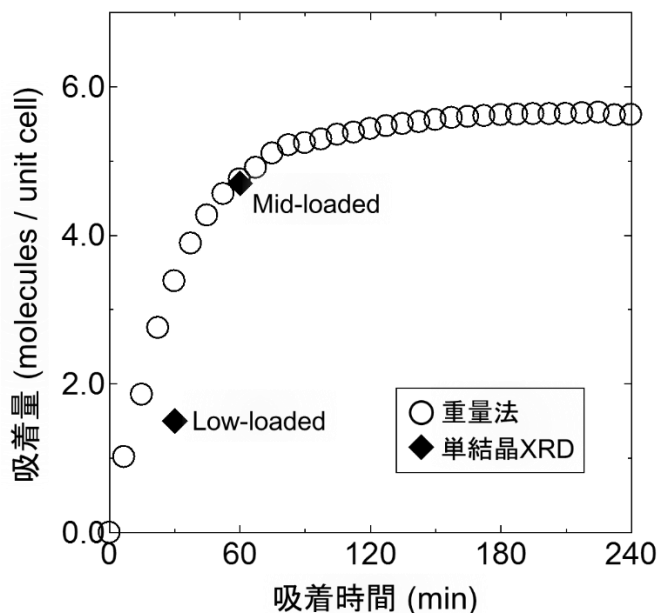


図 3.5 重量法によるシリカライト-1 への CO₂ の吸着量及び単結晶 XRD での占有率から計算した吸着量 (80 kPa, 298 K)

図 3.5 に重量法によるシリカライト-1 への CO₂ の吸着量及び単結晶 XRD での占有率から計算した吸着量を示す。重量法による吸着量は時間とともに増加し、5.62 molecules / unit cell で平衡吸着量となった。

重量法で測定した吸着量と、low-loaded CO₂-シリカライト-1 の占有率から計算した吸着量とには 1.8 molecules / unit cell 程度の差がある。一方、さらに吸着量を増加させた mid-loaded では両者は一致し、吸着時間 12 h の high-loaded の構造でも占有率から計算した吸着量は 5.4 molecules / unit cell となり重量法で測定した平衡吸着量と一致している。これは、細孔内の CO₂ の量が少ない段階では細孔内に進入した CO₂ の全ての吸着位置を単結晶 XRD で決定できていないが、吸着量が増加するにつれて細孔内の CO₂ の位置を決定できるようになることを意味している。これは次のように考えることができる。細孔内での吸着位置は無数にあるが、実際どれくらいの吸着質がそれらの位置に存在するかは、その吸着位置の安定性によって決まる。吸着質はより安定な吸着位置に偏って存在しており、その分布が各吸着サイトの占有率の違いとして観測される。当然、占有率が小さすぎると単結晶 XRD では捉えられない。細孔内の CO₂ の量が少ない段階では観測できない吸着サイトに存在する CO₂ の割合が多く、重量法の結果との差になるものと考えられる。Low-loaded では観測できない CO₂ が 1.8 molecules / unit cell 程度存在するものの、straight channel 内に吸着サイトが観測できており、ここが占有率が最大となる最も安定な吸着位置であるという結論に変わりはない。また、mid-loaded 及び high-loaded では重量法及び単結晶 XRD による吸着量は一致しており、得られた吸着構造の正確さが改めて支持されたといえる。

3.3.3 DME の吸着構造

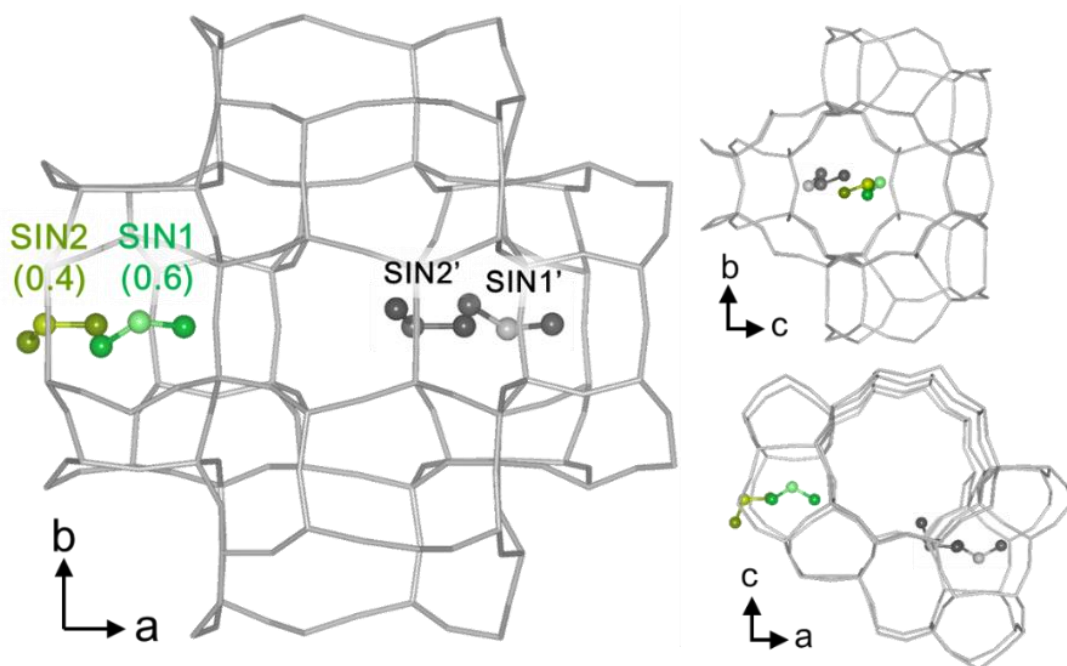


図 3.6 Low-loaded DME-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.96\text{C}_2\text{O}$, $R = 0.0492$ for 6100 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.74, -0.60$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

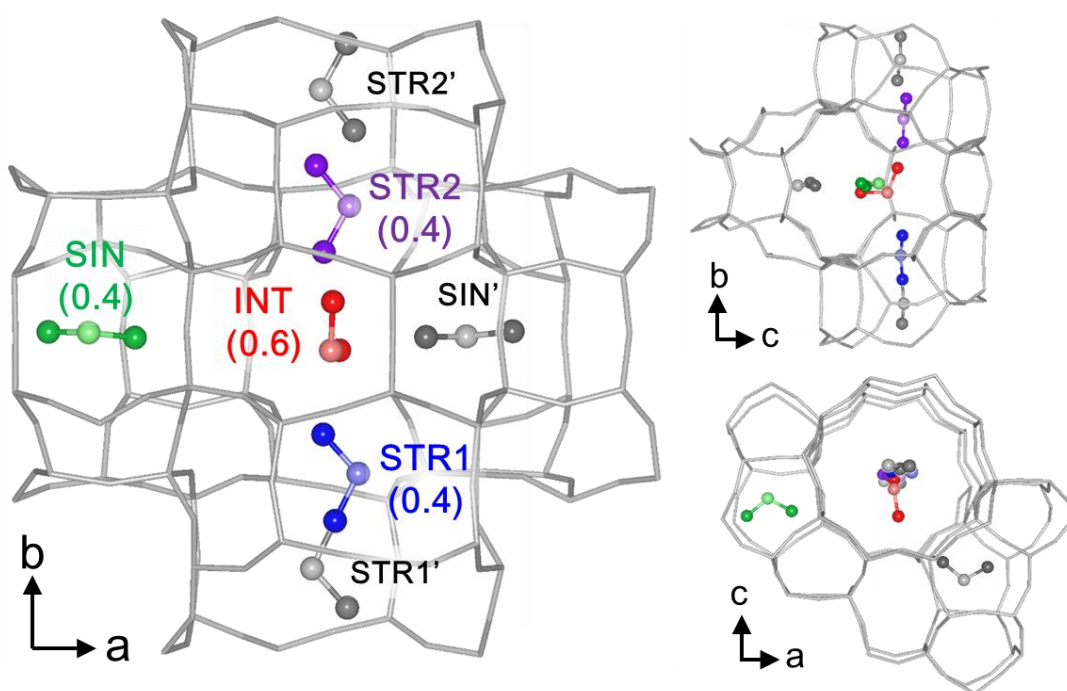


図 3.7 High-loaded DME-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.82\text{C}_2\text{O}$, $R = 0.0535$ for 5947 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.63, -0.50$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

図 3.6、3.7 に DME-シリカライト-1 の構造を示す。対称心及び 2 回らせん軸で関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とし、占有率は括弧内に示した。表 3.3 に各構造の吸着サイトの占有率及びその占有率から計算した吸着量を示す。ある 1 か所の吸着サイトが完全に占有された場合の吸着量が 4 molecules / unit cell に対応する。

Low-loaded の構造では DME は sinusoidal channel 内のみ吸着していた。この構造での DME 同士の距離は最も近い酸素原子の核間距離で 5.98 Å と大きく、吸着質同士の相互作用は無視できる。そのため、DME は細孔表面との相互作用により sinusoidal channel を最も安定な吸着サイトとし、吸着は sinusoidal channel から進行していくことが明らかとなった。

表 3.3 DME の吸着サイトの占有率及び吸着量

	SIN	STR	INT	吸着量 ^a
Low-loaded	0.59 0.38	—	—	3.9
High-loaded	0.41	0.39 0.42	0.60	7.3

^a molecules / unit cell.

3.3.4 TG-DTA による DME 吸着量測定

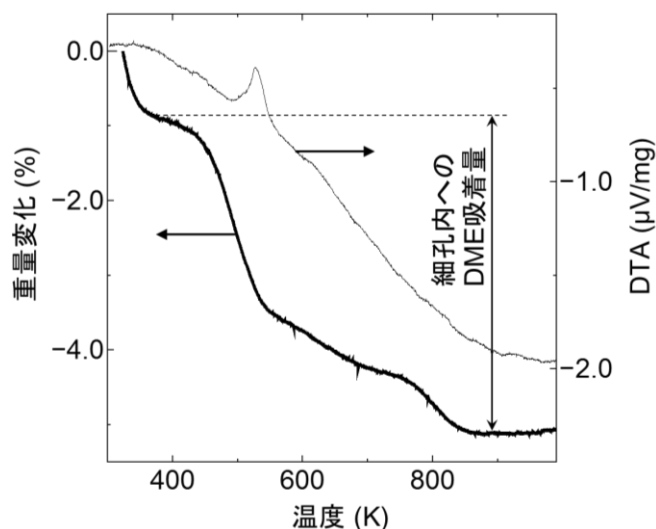


図 3.8 DME-シリカライト-1 の TG-DTA 曲線 (吸着時間 168 h)

図 3.8 に DME-シリカライト-1 の TG-DTA 曲線を示す。温度 400 K 以下での試料の重量減少は結晶の外表面等の細孔外に吸着した DME の脱離によるものと考えられ、細孔内への DME 吸着量は図中に示した TG 曲線の示す試料重量の減少分とした。実際、温度 400 K 以下では DTA 曲線は下向き吸熱ピークを示さず、吸着熱の小さい不安定なサイトからの脱離であることが分かる。

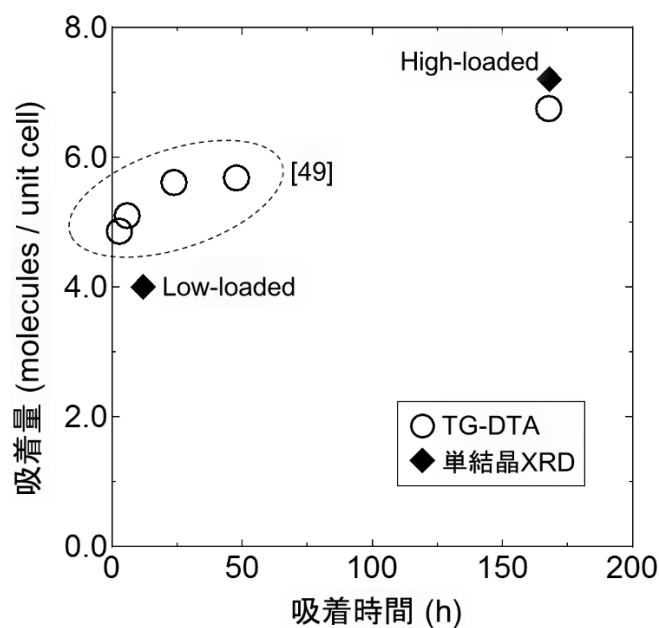


図 3.9 TG-DTA によるシリカライト-1 への DME の吸着量及び単結晶 XRD での占有率から計算した吸着量 (90 kPa, 298 K)

図 3.9 に TG-DTA によるシリカライト-1 への DME の吸着量及び単結晶 XRD での占有率から計算した吸着量を示す。吸着時間 3, 6, 24, 48 h のプロットは清野ら[49]による結果で、実験方法は吸着時間を除き 3.2.3 で示したものと同一である。TG-DTA による吸着量は時間とともに増加し、吸着時間 168 h で 6.74 molecules / unit cell に達した。これらは単結晶 XRD による吸着量と概ね一致しており、得られた吸着構造が正確であることを支持している。

3.4 考 察

Low-loaded CO₂-シリカライト-1 及び low-loaded DME-シリカライト-1 より、CO₂ と DME はそれぞれ straight channel と sinusoidal channel とを安定な吸着サイトとすることが分かった。これらの構造では吸着質同士の相互作用は無視できるため、細孔表面との相互作用のみを考えればよい。まず、次に述べる 2 点について考察する。1 点目は吸着構造の先行研究である芳香族化合物との違いである。芳香族化合物はまず intersection から吸着していくが、CO₂ 及び DME はいずれも channel が初期の吸着位置である。2 点目は CO₂ と DME との違いである。これらの立体構造に注目し、安定な吸着サイトの違いを考察する。さらに、吸着量を増加させた構造から吸着質同士の相互作用を考察し、CO₂ 及び DME の吸着過程をそれぞれ考察する。

3.4.1 細孔表面との相互作用 (吸着質のかさ高さ と細孔径)

1.5.1 で述べたように芳香族化合物は比較的広い intersection から吸着が進行するが、CO₂ や DME は channel を初期の安定な吸着サイトとしている。芳香族化合物と CO₂ や DME の

大きな違いはそのかさ高さである。また、channel と intersection の違いはその細孔径にある。1.4 で述べたように、channel は直径約 8 Å であるのに対し、intersection には直径約 10 Å の球が収まる空間が存在する。ここで、吸着質のかさ高さや安定な吸着サイトとの関係を式 1.1 で示した Lennard-Jones ポテンシャルの円筒積分モデル $U_{cylindrical}$ (式 3.1) [9] を使って考察する。図 3.10 にモデルの概要を示す。このモデルでは、細孔を均一な円筒、吸着質を球と近似している。ここで、 R は円筒の半径、 x は円筒表面と相互作用する吸着質の円筒中心からの距離、 n は円筒表面の原子密度、 dS は円筒表面の微小面積である。 n 及び ε は求めた $U_{cylindrical}$ を標準化することでキャンセルできる。また σ は式 3.2 より得た。ここで、 r_{guest} 及び $r_{framework}$ は吸着質及び細孔表面の骨格原子の van der Waals 半径である。 r_{guest} は、CO₂ や DME 程度のかさ高さ、また芳香族化合物程度のかさ高さを想定して 2.0 Å または 3.0 Å とし、骨格原子については酸素原子とした ($r_{framework} = 1.52$ (Å))。なお、式 3.1 中の F は超幾何関数といわれるもので、式 3.3 のように書ける。

$$U_{cylindrical}(R, x) = \int_S n U_{LJ} dS$$

$$= \pi \varepsilon n \sigma^2 \left[\frac{63}{32} \left[\frac{1-(x/R)^2}{\sigma} \right]^{-10} \times F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(\frac{x}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[\frac{1-(x/R)^2}{\sigma} \right]^{-4} \times F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(\frac{x}{R} \right)^2 \right] \right] \quad \text{式 3.1}$$

$$\sigma = (r_{guest} + r_{framework}) \times 2^{-1/6} \quad \text{式 3.2}$$

$$F[\alpha, \beta; \gamma; z] = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\alpha+i)\Gamma(\beta+i)}{\Gamma(\gamma+i)} z^i \quad \text{式 3.3}$$

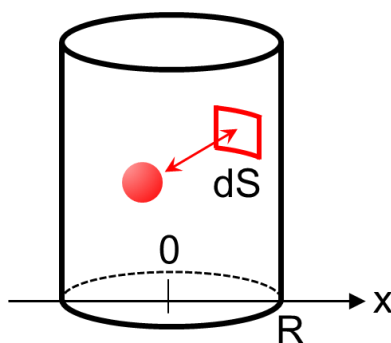


図 3.10 円筒モデルの概要

R を概ね channel の半径である 4.0 Å 及びそれよりも大きい 4.5 Å とした計算結果を図 3.11 に示す。 $r_{guest} = 2.0$ Å では、細孔半径が 4.0 Å の方がそれよりも広い 4.5 Å の場合よりも安定となる。これは、CO₂ や DME 程度のかさ高さであれば channel の方がそれよりも広い

intersection よりも安定となることを示している。一方、 $r_{\text{guest}} = 3.0 \text{ \AA}$ では細孔半径が 4.5 \AA の方が安定となる。これは芳香族化合物程度のかさ高さであれば広い intersection の方が安定となることを示している。これは実際の芳香族化合物の初期の吸着構造[29-32]と合っている。物理吸着において吸着サイトの安定性は細孔表面との距離が重要であり、吸着質のかさ高さで安定に吸着できる細孔の大きさは直接関係している。表 3.4 に low-loaded での吸着質と細孔表面との距離を示す。いずれも最も短いものを核間距離で示した。芳香族化合物については intersection にのみ吸着している吸着初期の構造のものである。これらの距離は全て同程度の大きさであり、この $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 程度の距離が細孔表面との安定な距離であると考えられる。この安定な距離を保つため、吸着質はそのかさ高さに応じて広い intersection あるいは狭い channel を初期の安定な吸着サイトとしている。芳香族化合物では channel 内では細孔表面との距離が小さすぎ、逆に CO_2 や DME では intersection 内では細孔表面との距離が大きすぎることになる。

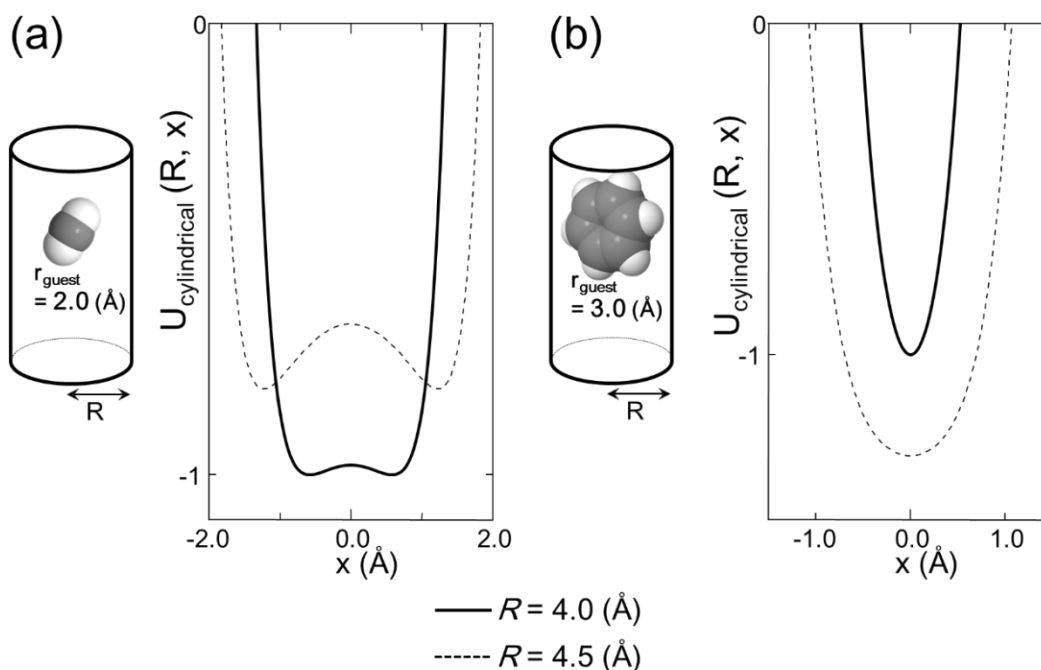


図 3.11 (a) $r_{\text{guest}} = 2.0 \text{ \AA}$ での細孔内ポテンシャル、(b) $r_{\text{guest}} = 3.0 \text{ \AA}$ での細孔内ポテンシャル

表 3.4 Low-loaded での吸着質と細孔表面との距離 (\AA)

吸着サイト	channel		intersection	
	CO_2	DME	<i>p</i> -ジクロロベンゼン [29]	ナフタレン [30]
C 吸着質 - O 細孔表面	3.51	3.42	3.50	3.35
O 吸着質 - O 細孔表面	3.63	3.90	—	—

3.4.2 細孔表面との相互作用（吸着質の立体構造）

細孔表面との相互作用により、CO₂は straight channel を、一方 DME は sinusoidal channel を安定な吸着サイトとする。この違いはそれぞれの channel の構造に起因していると考えられる。両 channel の細孔直径はいずれも約 8 Å と同程度であり、3.4.1 で用いた円筒積分モデルでは粗すぎて不適當である。細孔構造の違いを精確に検討するためには、細孔を均一な円筒等に近似せず、実際の骨格原子の位置一つ一つを直接用いることが適當であろう。細孔表面との相互作用を見積もるため、再び式 1.1 で示した Lennard-Jones ポテンシャルを用いる。一般に、鎖状化合物のシリカライト-1 への吸着熱は吸着質の原子について加成性を有している。実際、*n*-アルカンの吸着熱は炭素数が 1 つ増えるたびに約 10 kJ/mol ずつ増加していく[18]。つまり、吸着サイトの安定性は吸着質を構成する原子の安定性によって決まり、安定な吸着サイトとは、各原子を安定な吸着位置に配置できるサイトであるといえる。シリカライト-1 細孔内に置いた仮想の原子のポテンシャル $U_{structural}(x, y, z)$ を、Lennard-Jones ポテンシャルを用い次のように計算する。ここで、 (x, y, z) は変数で仮想の原子の位置、 (x_j, y_j, z_j) は既知の骨格の酸素原子の位置である。骨格の酸素原子は intersection 付近を中心に 426 個を計算に用いた ($j = 1 \sim 426$)。ε は $U_{structural}$ を標準化することでキャンセルできる。σ は式 3.2 より得た。ここで、 r_{guest} 及び $r_{framework}$ は吸着質及び骨格の酸素原子の van der Waals 半径である。 $r_{framework}$ は 1.52 (Å) とし、 r_{guest} は一般的な吸着質を構成する炭素、窒素や酸素原子を想定し 1.70 (Å) とした。

$$U_{structural}(x, y, z) = \sum_{j=1}^{426} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_j} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_j} \right)^6 \right\} \quad \text{式 3.4}$$

$$r_j = \left\{ (x - x_j)^2 + (y - y_j)^2 + (z - z_j)^2 \right\}^{1/2} \quad \text{式 3.5}$$

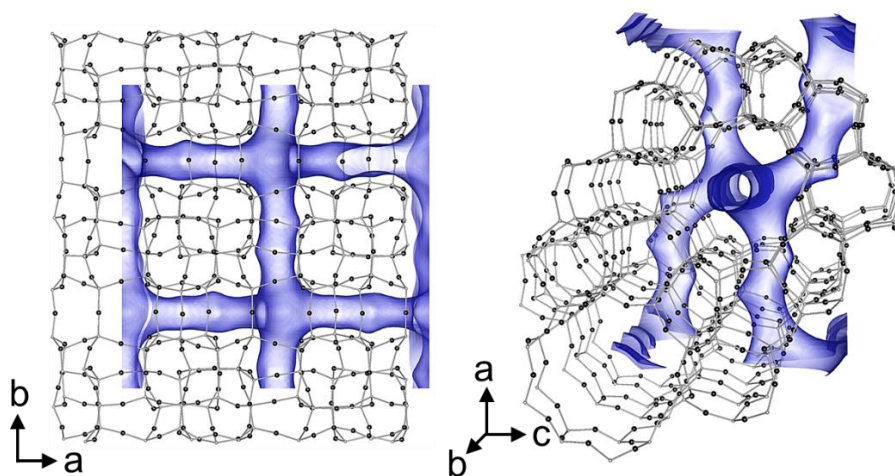


図 3.12 $U_{structural} = 0$ の等値面（青色）及び計算に用いた骨格の酸素原子（黒色）

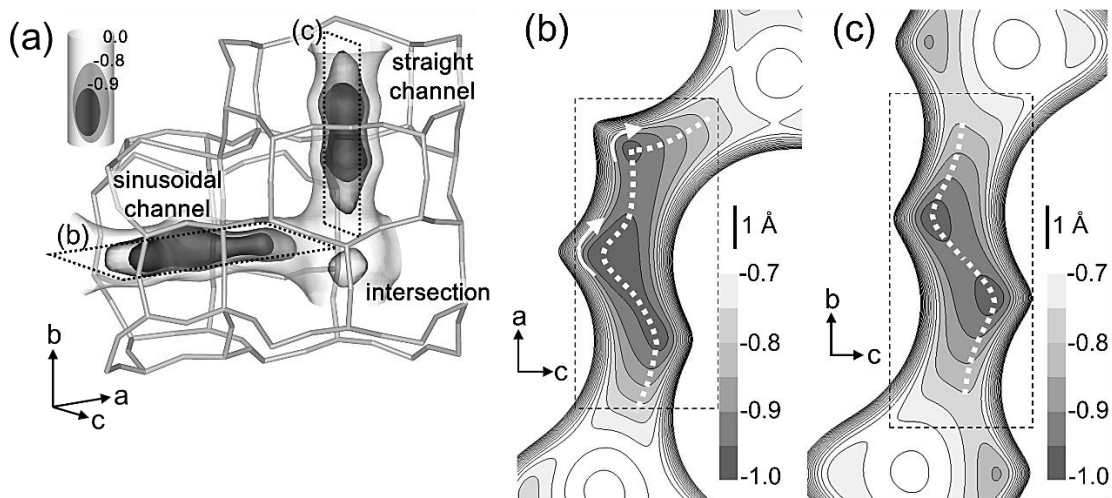


図 3.13 標準化した $U_{structural}$ (a) 概要、(b) sinusoidal channel、(c) straight channel

図 3.12 に $U_{structural} = 0$ の等値面と計算に用いた骨格の酸素原子の構造とを示す。 $U_{structural} = 0$ は細孔に沿った閉じた面で、その内側の空間が $U_{structural}$ が負になる部分である。図 3.13 はその概要と各 channel 内の等高線で、 $U_{structural}$ の最小値が-1 になるように全体を標準化してある。Intersection には $U_{structural} = -0.8$ 程度の浅いポテンシャルの極小があるのみで、その中心付近ではゆるやかな極大をとる。この極大は、図 3.11 (a)での $R = 4.5$ における $x = 0$ 付近の極大と同じ意味であり、intersection は $r_{guest} = 1.70$ (Å)程度の原子にとっては広すぎて不安定であることを示している。一方で、両 channel 内部には深いポテンシャル井戸があり、比較的狭い channel は $r_{guest} = 1.70$ (Å)程度の原子にとって安定な吸着位置となる。両 channel にあるポテンシャル井戸の深さは同程度で、その違いは約 2% しかない。しかしながら、その井戸の形状が大きく異なっている。図 3.13 (b, c) 中の点線はポテンシャルが最小となる経路を示している。Sinusoidal channel のポテンシャル井戸は折れ曲がっているが、straight channel のものは直線的である。この細孔構造の違いに基づくポテンシャル井戸の形状の違いが CO_2 と DME の安定な吸着サイトを決める重要な要因となる。吸着熱の加成性を考えると、安定な吸着サイトとは各原子を安定な吸着位置に配置できるサイトである。Sinusoidal channel は折れ曲がったポテンシャル井戸をもち、折れ曲がった構造の吸着質であれば原子を安定なポテンシャルの小さい位置に配置することができる。また、straight channel は直線的なポテンシャル井戸をもち、直線的な構造の吸着質であれば原子を安定な位置に配置することができるであろう。

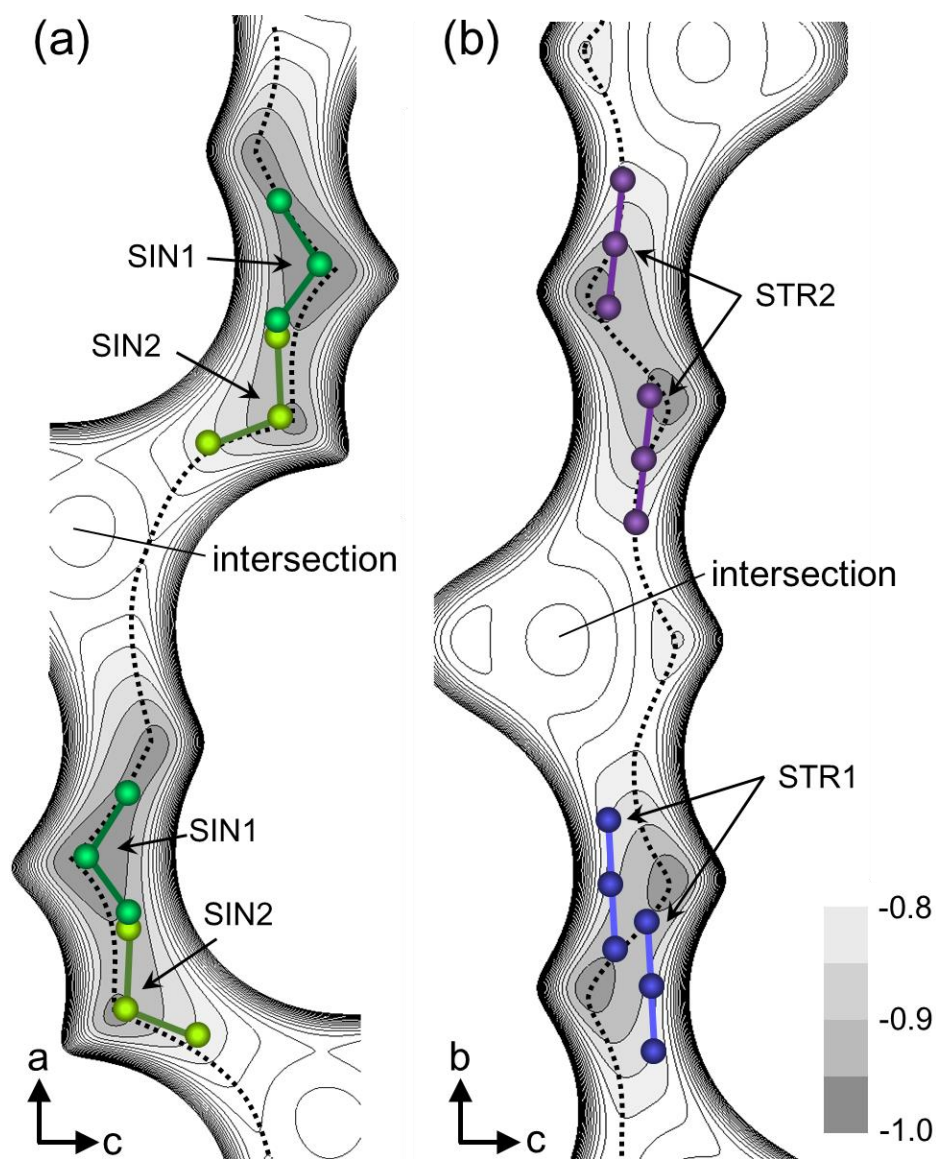


図 3.14 実際の吸着構造と $U_{structural}$

(a) low-loaded DME-シリカライト-1、(b) low-loaded CO₂-シリカライト-1

図 3.14 (a)は図 3.6 で示した low-loaded DME-シリカライト-1 での実際の吸着構造と $U_{structural}$ とを重ねて示したものである。点線はポテンシャルが最小となる経路を示している。折れ曲がった構造の DME は sinusoidal channel の折れ曲がったポテンシャル井戸に適合しており、3 つの原子を安定な位置に配置できている。また、図 3.14 (b)は図 3.2 で示した low-loaded CO₂-シリカライト-1 での実際の吸着構造と $U_{structural}$ とを重ねて示したものである。直線分子の CO₂ は straight channel の直線的なポテンシャル井戸に適合し、3 つの原子を安定な位置に配置できている。吸着構造を決める上では細孔表面との分散相互作用の寄与が最も影響が大きく、 $U_{structural}$ の表すポテンシャル井戸の形状の違いは、吸着質の立体構造の違い（折れ曲がっているか直線的か）による安定な吸着サイトの違いをよく説明している。

実際の骨格原子の位置一つ一つを直接用いて $U_{structural}$ を計算したことにより、両 channel の細孔構造の違いを精確に検討でき、吸着質の立体構造によって吸着サイトとしての安定性が異なることが明らかとなった。

3.4.3 吸着質同士の相互作用

CO_2 及び DME いずれの場合でも、high-loaded では channel 内だけでなく intersection へも吸着が進行していた。細孔表面との相互作用では比較的狭い channel に比べ不安定となる intersection であるが、high-loaded では吸着質同士で相互作用できるため安定して吸着できると考えられる。表 3.5 に吸着質と細孔表面との距離を示す。吸着質の原子それぞれについて最も短いものを核間距離で示した。 CO_2 及び DME いずれの場合でも、channel 内に吸着している STR1, 2 及び SIN は表 3.4 で示した low-loaded の場合と同様に 3 ~ 4 Å 程度の安定な距離を保っている。一方、intersection 内に吸着している INT では CO_2 の 1 つの酸素原子を除き 4 Å を超える距離となり、細孔表面との相互作用で安定化するには遠すぎる。ここで、図 3.15 に吸着質同士の距離を示す。核間距離が 5 Å 未満で、かつ占有率から判断して同時に存在しうる組み合わせのもののみを示した。なお、図中の吸着質の色は、図 3.4 及び図 3.7 と対応している。いずれも相互作用する距離としては妥当なものであり、吸着質同士で相互作用していると考えられる。 CO_2 及び DME にとって intersection は広すぎて細孔表面との相互作用では安定して吸着できないが、隣接する channel 内の吸着質分子との相互作用により安定化し、intersection 内に吸着していると考えられる。

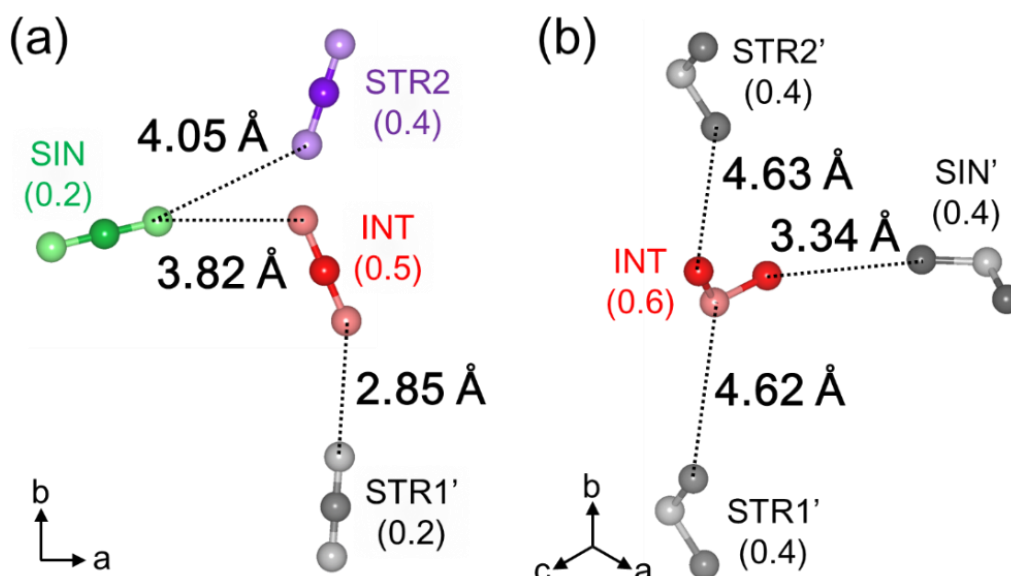


図 3.15 High-loaded での吸着質同士の距離 (a) CO_2 、(b) DME

表 3.5 High-loaded での吸着質と細孔表面との距離 (Å)

	CO ₂				DME			
	STR1	STR2	SIN	INT	STR1	STR2	SIN	INT
C 吸着質 - O 細孔表面	3.75	3.94	3.88	4.22	3.76	3.54	3.84	4.02
O 吸着質 - O 細孔表面	3.67	3.84	3.73	3.62	4.01	3.76	3.87	4.13
	3.68	3.85	3.71	4.14	3.63	3.71	3.59	4.81 ^a

^a Si 細孔表面との距離

3.4.4 CO₂ の吸着過程

CO₂-シリカライト-1 の構造 (図 3.2-3.4) 及び重量法により連続的に測定した吸着量 (図 3.5) から、CO₂ の吸着過程を考察する。まず、low-loaded の構造は、吸着量が少ない初期段階では細孔表面との相互作用により最も安定となる straight channel から吸着していくことを示している。Straight channel にのみ吸着している構造では CO₂ 同士の相互作用は無視できるため、straight channel がすべて CO₂ で占有される (吸着量 4 molecules / unit cell) まではそのまま straight channel へ吸着が進行すると考えられる。そこからさらに CO₂ が細孔内に入ると構造が mid-loaded 及び high-loaded であるが、mid-loaded の構造から次に吸着するサイトは sinusoidal channel であることが分かる。図 3.16 に mid-loaded での CO₂ 同士の距離を示す。核間距離が 5 Å 未満で、かつ占有率から判断して同時に存在しうる組み合わせのもののみを示した。図中の CO₂ の色は、図 3.3 と対応している。いずれも相互作用する距離としては妥当なものであり、吸着質同士で相互作用していると考えられる。つまり straight channel が完全に占有された後は sinusoidal channel へ吸着が進行し、この段階から CO₂ 同士の相互作用が効き始める。Mid-loaded の STR3 は low-loaded の STR1, 2 よりも intersection 側に位置しているが、これは SIN との相互作用によるものだろう。最後に、平衡状態に達した構造が high-loaded である。ここでは両 channel に加え、CO₂ 同士の相互作用により安定化できるため intersection へも吸着している。図 3.17 に CO₂ の吸着過程を示す。

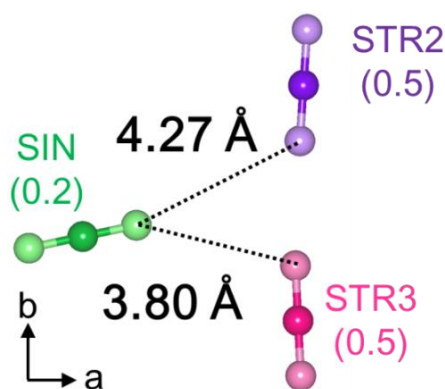


図 3.16 Mid-loaded CO₂-シリカライト-1 での吸着質同士の距離

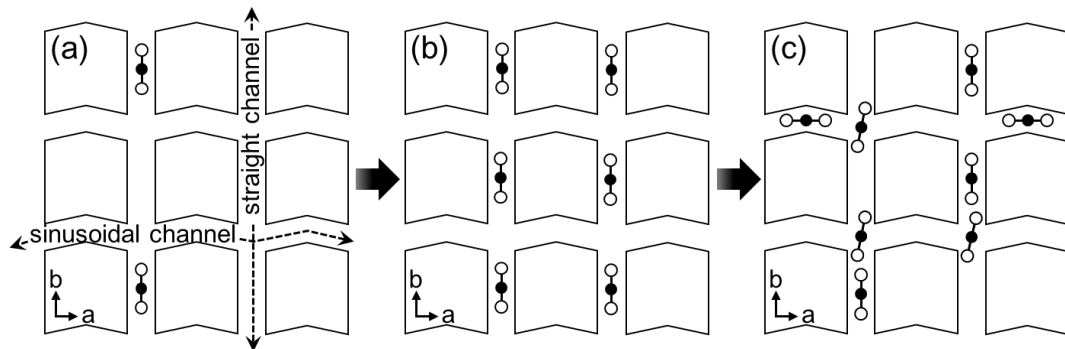


図 3.17 CO₂ の吸着過程モデル (a) 初期段階 (low-loaded)、(b) Straight channel が全て占有された段階、(c) 平衡に達した段階 (high-loaded)

ここで、図 3.5 で示した重量法の結果を Langmuir モデルを用いて解析する。一般に、シリカライト-1 への気体の吸着等温線は I 型吸着等温線 (Langmuir 型吸着等温線) をとり、CO₂ についても I 型が適用できることが分かっている [13,16]。この I 型吸着等温線は Langmuir モデルの仮定から出発し平衡状態を記述したものであり、その仮定とは次の 3 点である。
 ①吸着質は吸着媒の特定のサイトへ吸着する。
 ②一つのサイトには一つの吸着質しか吸着できない。
 ③吸着した吸着質分子間の相互作用は無い。吸着は空いているサイトに吸着質が衝突して起こるため、吸着速度は空いているサイト数に比例する。また、脱着は既に吸着している吸着質がある確率でサイトを離れるものであり、脱着速度は既に吸着している吸着質の数に比例する。このように、Langmuir モデルでは吸着及び脱着をそれぞれ 1 次反応として扱っている。これらの吸着速度と脱着速度を等しいとすると平衡状態を記述した前述の I 型吸着等温線となる。また、吸着速度と脱着速度との差をとると、Langmuir 吸着速度式を導出することができる。吸着時間 t での吸着量を $n(t)$ とすると、 $dn(t)/dt$ は次のように書ける。

$$dn(t)/dt = k_{ad}\{n_{sat} - n(t)\} - k_{de}n(t) = -(k_{ad} + k_{de})n(t) + k_{ad}n_{sat} \quad \text{式 3.6}$$

ここで、 k_{ad} は吸着速度定数、 k_{de} は脱着速度定数、 n_{sat} は飽和吸着量である。また、平衡では吸着速度及び脱着速度が等しくなるため、平衡吸着量を n_{eq} として次の関係が得られる。

$$k_{ad}\{n_{sat} - n_{eq}\} = k_{de}n_{eq} \quad \text{式 3.7}$$

式 3.6 及び式 3.7 から、

$$n(t) = n_{eq}[1 - \exp\{-(k_{ad} + k_{de})t\}] \quad \text{式 3.8}$$

が得られ、さらに積分すると次式のとおり線形化できる。

$$\ln[n_{eq}/\{n_{eq} - n(t)\}] = (k_{ad} + k_{de})t \quad \text{式 3.9}$$

これは Langmuir 吸着速度式と呼ばれ、カーボンモレキュラーシープへの N_2 や O_2 の吸着量の時間変化に合うことが報告されている[50]。この Langmuir モデル (式 3.8) を重量法の結果に最小二乗法でフィットさせたものを図 3.18 (a)に示す。Langmuir モデルは結果を概ね説明している。さらに、線形化された Langmuir モデル (式 3.9) を適用したものが図 3.18 (b) である。吸着量が 4 molecules / unit cell に達するまでは厳密に Langmuir モデルに従っているが、それを超える吸着量ではモデルから僅かながら逸脱している。この結果は、吸着量が 4 molecules / unit cell を超える段階では Langmuir モデルで仮定していないことが吸着挙動に寄与していることを意味し、それは吸着質同士の相互作用であると考えられる。つまり、吸着量が 4 molecules / unit cell に達するまでは細孔内の殆ど全ての CO_2 は straight channel に吸着しており、 CO_2 同士で相互作用しないため Langmuir モデルに従う。そして、4 molecules / unit cell を超える段階では sinusoidal channel への吸着が進行し、徐々に CO_2 同士で相互作用するようになる。そのため Langmuir モデルから逸脱するのである。このように、重量法による CO_2 吸着量の時間変化が吸着量 4 molecules / unit cell 以上で Langmuir モデルに従わなくなることは、図 3.17 で示した吸着構造から得られた CO_2 の吸着過程を支持している。

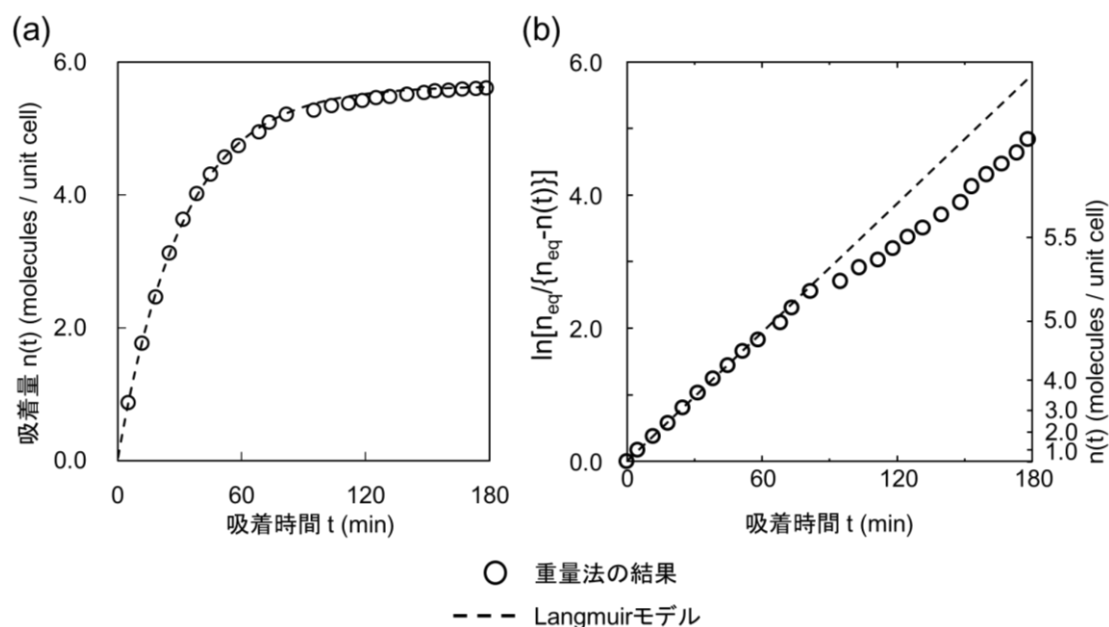


図 3.18 重量法による CO_2 吸着量の時間変化と Langmuir モデル

3.4.5 DME の吸着過程

DME-シリカライト-1 の構造 (図 3.6, 3.7) から DME の吸着過程を考察する。まず、吸着量が少ない初期段階では DME は細孔表面との相互作用により最も安定となる sinusoidal channel から吸着していくと考えられる。Low-loaded での SIN1 及び SIN2 の占有率の和は 1 であり、これは sinusoidal channel が全て占有された (吸着量 4 molecules / unit cell) 構造である。CO₂が straight channel から吸着し始め、そこを全て占有するのと同様、DME は sinusoidal channel から吸着し始め、sinusoidal channel を全て占有する。それ以降は straight channel や intersection へ吸着するようになり、吸着質同士の相互作用が効くようになる。そして、平衡状態に達した構造が high-loaded である。図 3.20 に DME の吸着過程を示す。

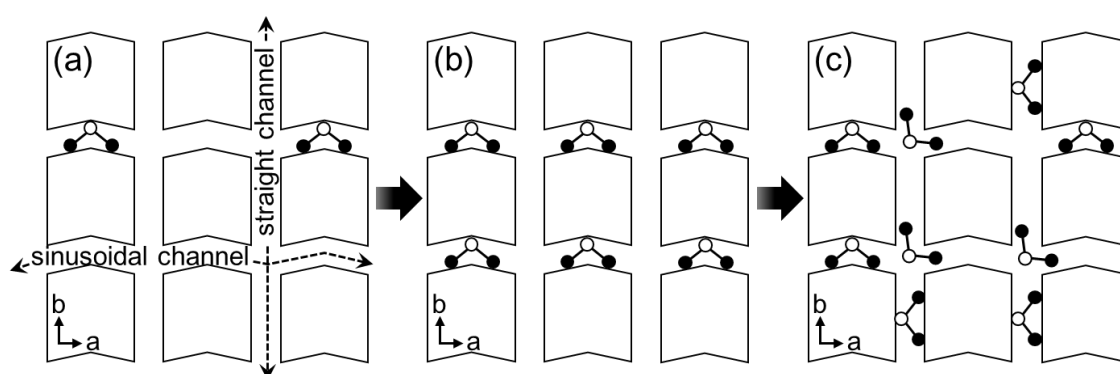


図 3.20 DME の吸着過程モデル (a) 初期段階、(b) Sinusoidal channel が全て占有された段階 (low-loaded)、(c) 平衡に達した段階 (high-loaded)

3.5 結論

様々な吸着量での CO₂-シリカライト-1 及び DME-シリカライト-1 の構造が決定され、その吸着過程が明らかとなった。吸着初期の構造は細孔表面との相互作用によって決まり、CO₂や DME 程度のかさ高さであれば、芳香族化合物と異なり比較的狭い channel 内が安定な吸着サイトとなる。さらに、直線的な構造の CO₂ は直線的なポテンシャル井戸をもつ straight channel を、またくの字に折れ曲がった構造の DME は折れ曲がったポテンシャル井戸をもつ sinusoidal channel を初期の安定な吸着サイトとする。吸着量が 4 molecules / unit cell に達すると初期の吸着サイトが占有され、それ以降は他の吸着サイトへの吸着が進行する。この段階から吸着質同士の相互作用が効いてくる。細孔表面との相互作用では比較的不安定である広い intersection へも、吸着質同士で相互作用することで安定して吸着することができる。

第四章

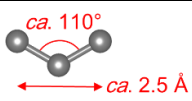
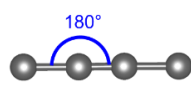

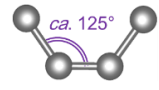
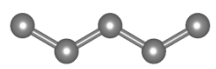
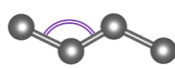
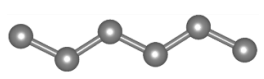
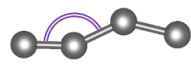
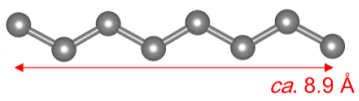
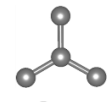
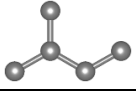
様々な炭化水素の吸着過程

4.1 はじめに

第三章では単純な構造である CO₂ 及び DME の吸着過程を明らかにした。そこで得られた知見をさらに複雑な構造の鎖状化合物へ拡張するため、様々な構造の炭化水素の吸着構造を解析した。表 4.1 に吸着質を示す。まず、直鎖状の炭化水素として飽和炭化水素及び不飽和炭化水素について行った。CO₂ 及び DME の例から、直線的な構造の吸着質は **straight channel** を、またくの字に折れ曲がった構造の吸着質は **sinusoidal channel** を安定な吸着サイトとする傾向が見いだされており、不飽和結合の有無による立体構造の違いに注目した。飽和炭化水素については分子鎖の長さの影響にも注目し、プロパンから *n*-オクタンまでの炭素数の範囲で行った。また、これら直鎖状の炭化水素に加え、枝分かれのある *iso*-ブタン、*iso*-ペンタンについても行った。第三章同様、吸着質と細孔表面との相互作用と吸着質同士との相互作用とを分けて考察するため、吸着量の少ない段階 (**low-loaded**) と吸着量の多い段階 (**high-loaded**) とでの構造をそれぞれ解析した。

ZSM-5 (MFI 型ゼオライト) は 1.3 で述べたようにガソリンの接触改質や水素化脱ロウなどの石油化学工業で使用されていることもあり[11]、MFI 型ゼオライトへの炭化水素の吸着挙動は活発に研究されてきた。吸着等温線や吸着熱等の熱力学的データは多く報告されており、これらとの関連も考察する。

表 4.1 吸着質とした炭化水素

飽和炭化水素		不飽和炭化水素	
プロパン		2-ブチン	
<i>n</i> -ブタン		<i>cis</i> -2-ブテン	
<i>n</i> -ペンタン		<i>trans</i> -2-ブテン	
<i>n</i> -ヘキサン		1-ブテン ^a	
<i>n</i> -オクタン			
<i>iso</i> -ブタン			
<i>iso</i> -ペンタン			

^a 清野らによる回折データ[51]の再計算

4.2 実験

4.2.1 試薬

吸着質である炭化水素は次のとおりである。

プロパン [C ₃ H ₈]	純度 99.5%	ジーエルサイエンス (株)
<i>n</i> -ブタン [C ₄ H ₁₀]	純度 > 98.0%	東京化成工業 (株)
<i>n</i> -ペンタン [C ₅ H ₁₂]	純度 > 99.0%	和光純薬工業 (株)
<i>n</i> -ヘキサン [C ₆ H ₁₄]	純度 96%	関東化学 (株)
<i>n</i> -オクタン [C ₈ H ₁₈]	純度 > 98.5%	東京化成工業 (株)
2-ブチン [C ₄ H ₆]	純度 > 97.0%	東京化成工業 (株)
<i>cis</i> -2-ブテン [C ₄ H ₈]	純度 > 98.8%	東京化成工業 (株)
<i>trans</i> -2-ブテン [C ₄ H ₈]	純度 > 99.0%	東京化成工業 (株)
<i>iso</i> -ブタン [C ₄ H ₁₀]	純度 > 95.0%	東京化成工業 (株)
<i>iso</i> -ペンタン [C ₅ H ₁₂]	純度 > 98.0%	東京化成工業 (株)

4.2.2 単結晶 X線構造解析

シリカライト-1 は 2.2.1 及び 2.2.2 に示すとおり調製した。真空乾燥器（ベルジヤー型バキュームオープン BV-001、柴田科学株式会社）あるいは高精度ガス／蒸気吸着量測定装置（BELSORP-max、日本ベル株式会社）を使用し、得られたシリカライト-1 単結晶に炭化水素を吸着させた。吸着条件は表 4.2 に示す。表中の Low-, High-loaded の表記は、これ以降の解析結果の表記と対応している。

表 4.2 吸着条件 (298 K)

吸着質	Low-loaded		High-loaded	
	圧力 (kPa)	時間 (h)	圧力 (kPa)	時間 (h)
プロパン	90	3	90	70
<i>n</i> -ブタン	90	3	90	70
<i>n</i> -ペンタン	<i>ca.</i> 70 ^a	2	<i>ca.</i> 70 ^a	6
<i>n</i> -ヘキサン	<i>ca.</i> 20 ^a	24	<i>ca.</i> 20 ^a	96
<i>n</i> -オクタン	<i>ca.</i> 2 ^a	24	<i>ca.</i> 2 ^a	168
2-ブチン	20	3	20	168
<i>cis</i> -2-ブテン	20	1	90	96
<i>trans</i> -2-ブテン	20	1	90	96
<i>iso</i> -ブタン	80	6	80	168
<i>iso</i> -ペンタン	<i>ca.</i> 90 ^a	48	<i>ca.</i> 90 ^a	168

^a 298 K での飽和蒸気圧

得られた結晶から X 線回折装置 APEX II、APEX II Ultra (CCD 検出器、X 線源 MoK α 、Bruker AXS) あるいは D8 VENTURE (CMOS 検出器、X 線源 MoK α 、Bruker AXS) を用いて回折データを測定し、ローレンツ偏光因子で補正した後 SHELXTL プログラム[47]で解析した。まず直接法で初期位相を決定した後、差フーリエ合成で解析した。構造の精密化は構造因子の 2 乗に対し最小二乗法で行った。空間群は monoclinic (twin) の $P2_1/n$. 1. 1 とし、2.2.5 に示した手法で”TWIN”及び”BASF”コマンドを使用した。シリカライト-1 骨格の温度因子は異方性、炭化水素の温度因子は等方性とした。

吸着質の構造 (結合距離及び結合角) は、”AFIX”コマンドで固定、あるいは”DFIX”コマンドで拘束した。炭素間結合の回転により分子内の炭素原子の相対位置が変わらないプロパン、2-ブチン、*cis*-、*trans*-2-ブテン及び *iso*-ブタンは、AFIX により分子の構造全体を剛体として固定した。ここでは、分子の並進、回転はパラメーターとして精密化される。炭素間結合の回転によって構造が変化するプロパン以外の *n*-アルカン、1-ブテン及び *iso*-ペンタンでは、1, 2 位及び 1, 3 位の炭素原子間の距離を DFIX で拘束した。例えば *n*-ブタンの場合、図 4.1 に示すようにこれらの距離のターゲットの値は 1, 2 位が 1.53 Å、1, 3 位が 2.54 Å となる。ここでは、分子の並進、回転に加え、分子内の構造も拘束条件下で精密化される。また、吸着質の原子の温度因子は”SIMU”コマンドで拘束した。温度因子は原子の熱振動による平衡位置からの変位を表すが、SIMU は互いに結合する原子は似た方向に、似た大きさで振動するだろうという仮定に基づいている[52]。

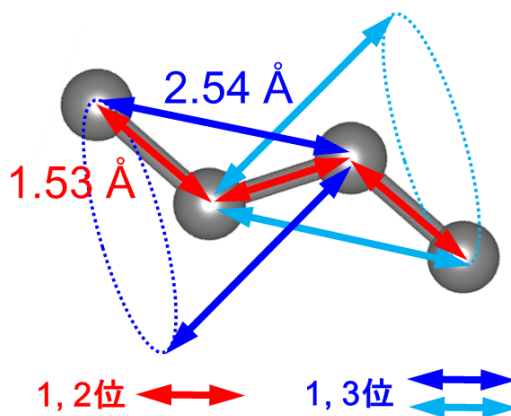


図 4.1 DFIX (原子間距離の拘束) による *n*-ブタンの構造の拘束

4.3 結果

4.3.1 *n*-アルカンの吸着構造

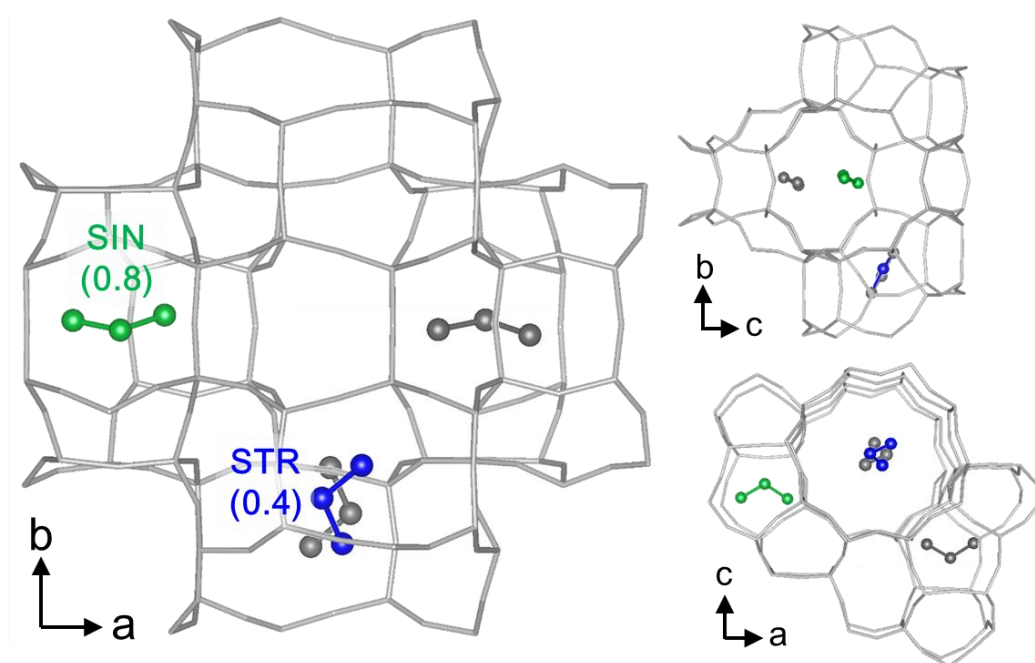


図 4.2 Low-loaded プロパン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.25\text{C}_3$, $R = 0.0472$ for 6658 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.70, -0.50$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

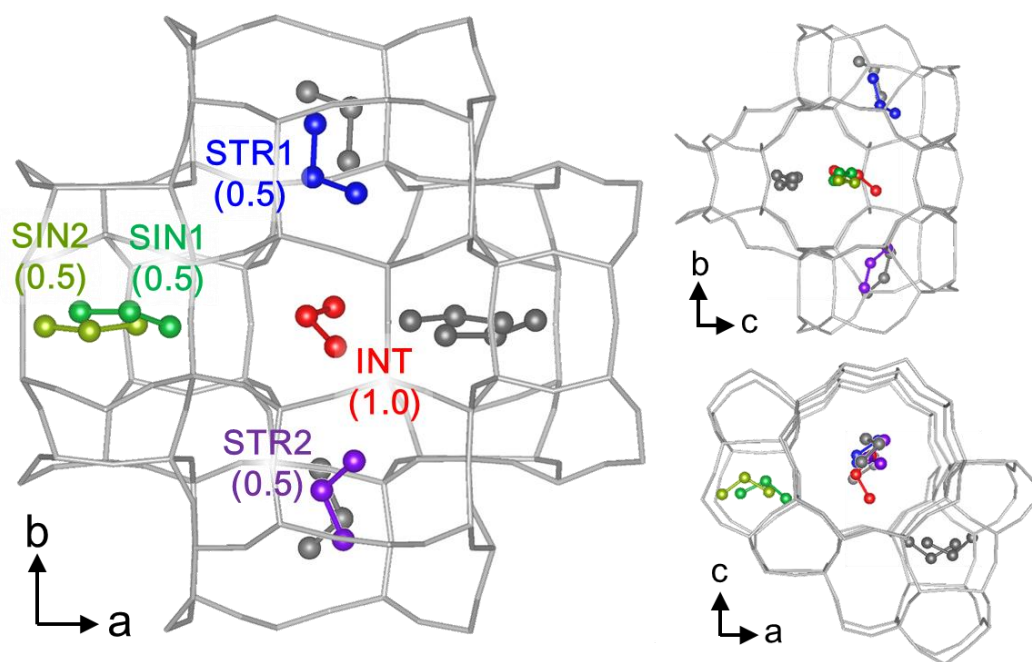


図 4.3 High-loaded プロパン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 3.00\text{C}_3$, $R = 0.0473$ for 5926 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.51, -0.50$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

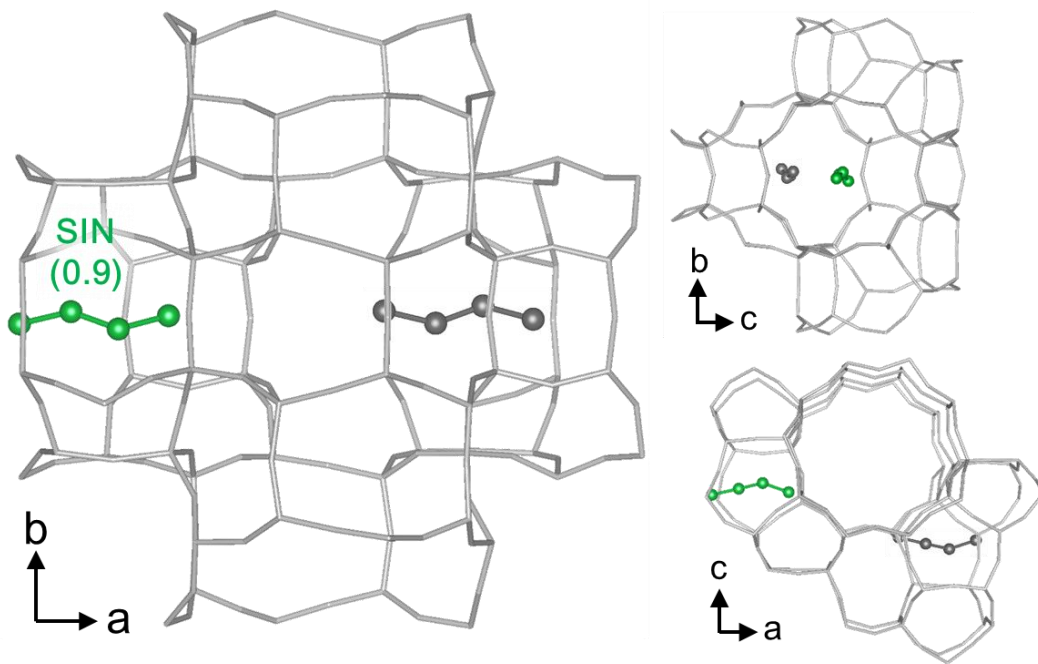


図 4.4 Low-loaded *n*-ブタン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48}\cdot 0.90\text{C}_4$, $R = 0.0555$ for 6076 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 1.15, -0.79$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

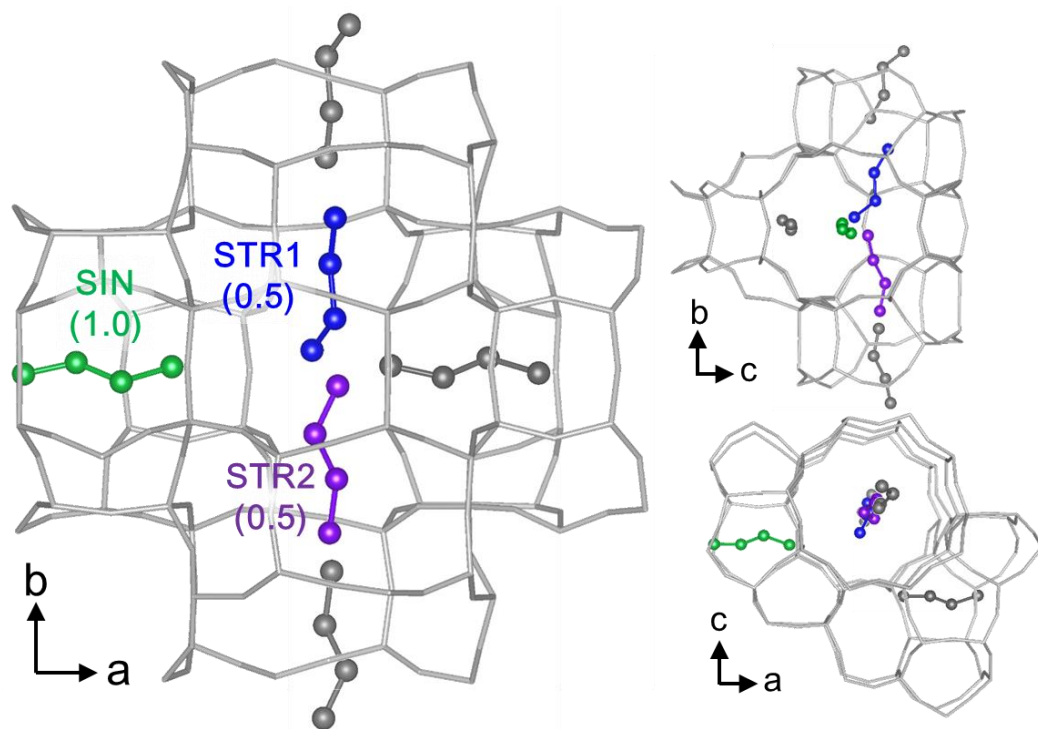


図 4.5 High-loaded *n*-ブタン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48}\cdot 2.00\text{C}_4$, $R = 0.0506$ for 6752 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.64, -0.82$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

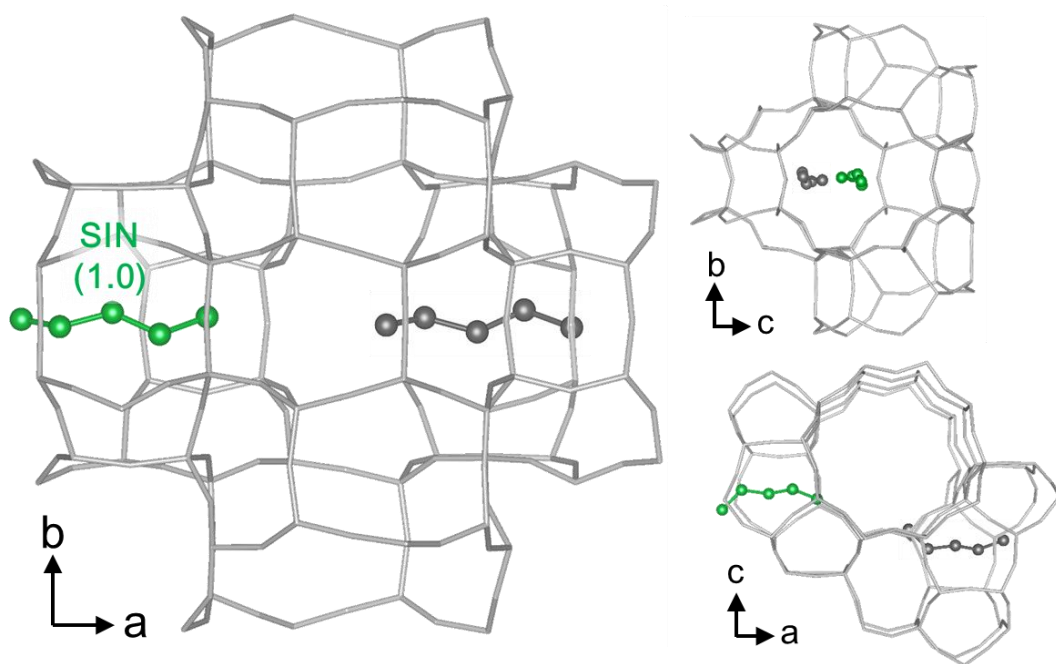


図 4.6 Low-loaded *n*-ペンタン-シリカイト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.00\text{C}_5$, $R = 0.0594$ for 6408 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 1.05, -0.61$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

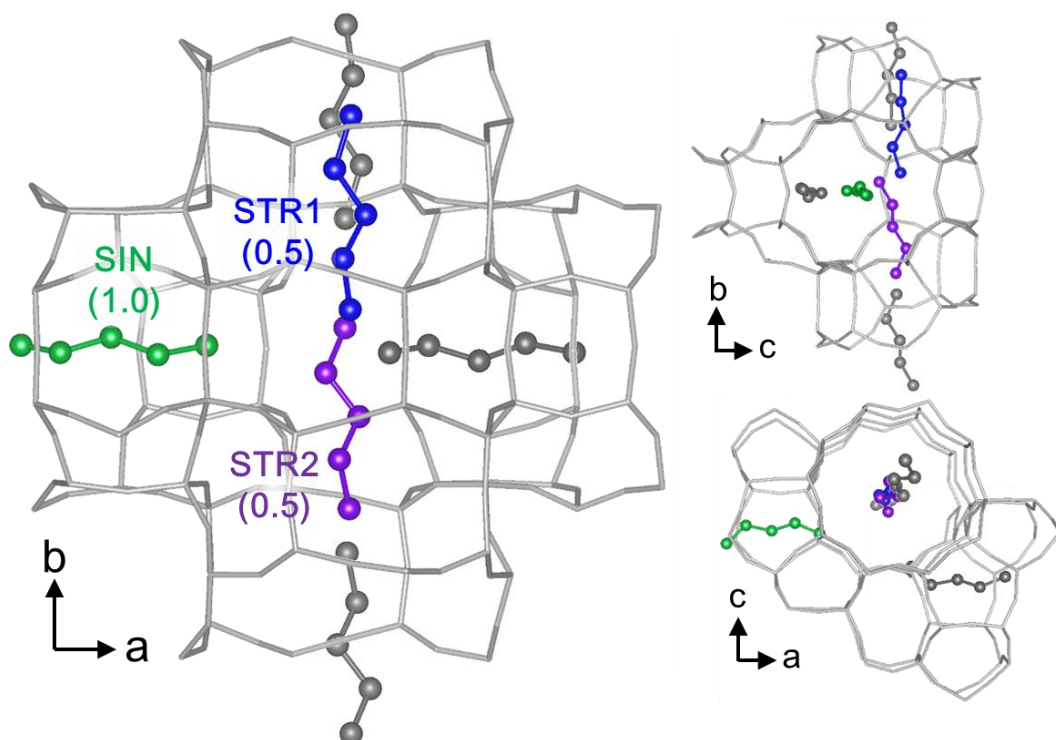


図 4.7 High-loaded *n*-ペンタン-シリカイト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 2.00\text{C}_5$, $R = 0.0492$ for 5585 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.62, -0.57$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

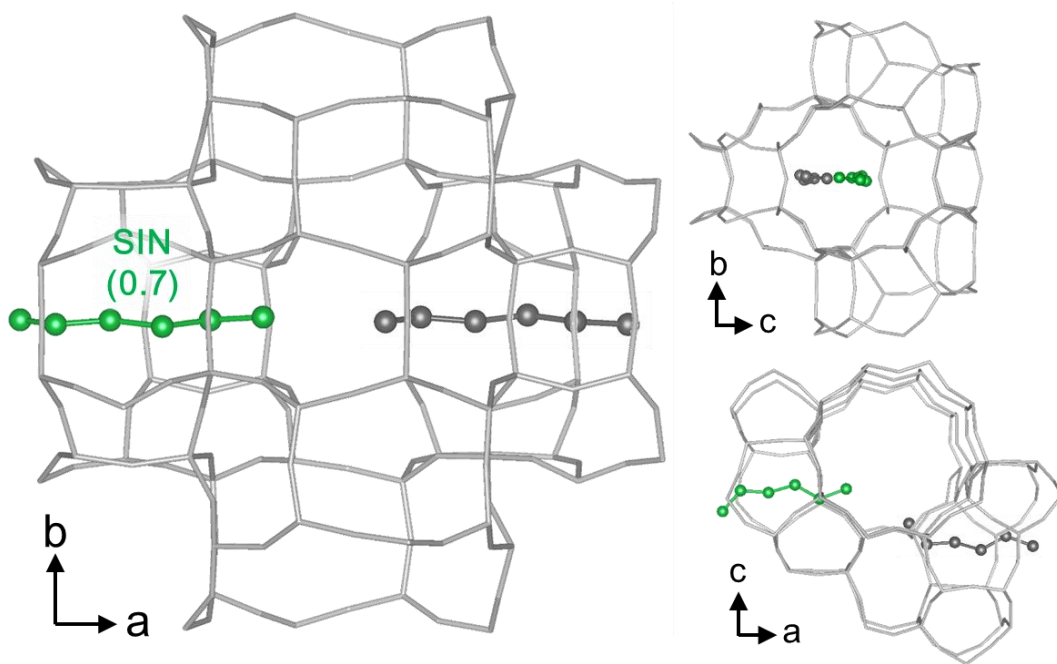


図 4.8 Low-loaded *n*-ヘキサン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.67\text{C}_6$, $R = 0.0416$ for 10366 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.96, -0.55$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

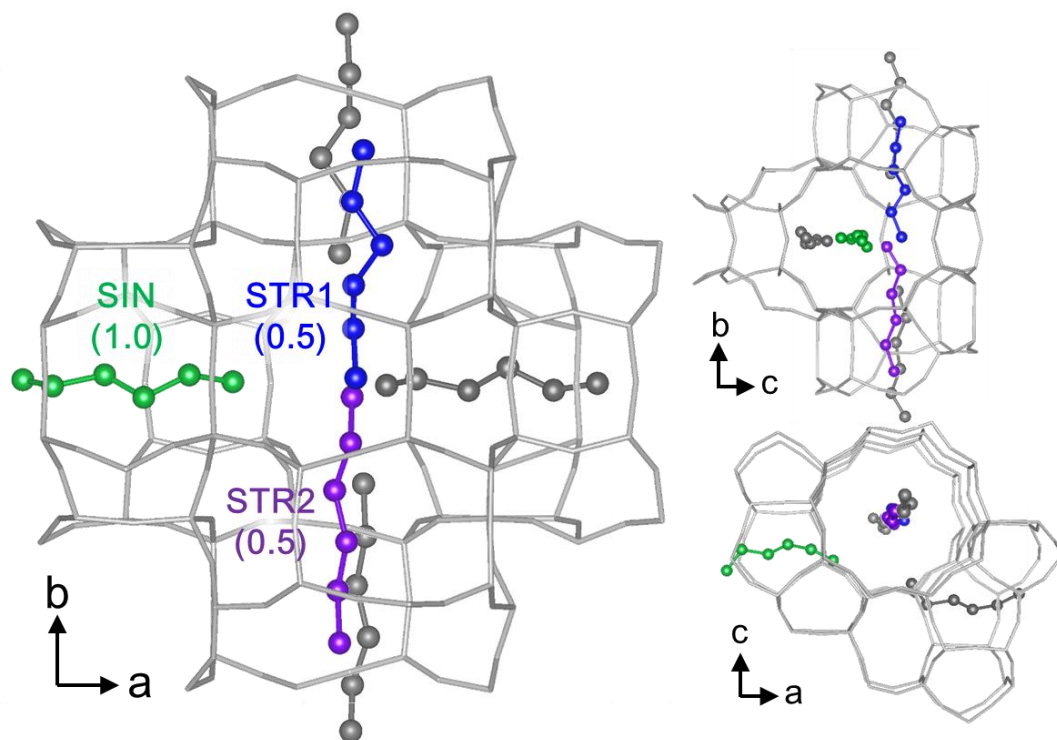


図 4.9 High-loaded *n*-ヘキサン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 2.00\text{C}_6$, $R = 0.0455$ for 9106 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.81, -0.68$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

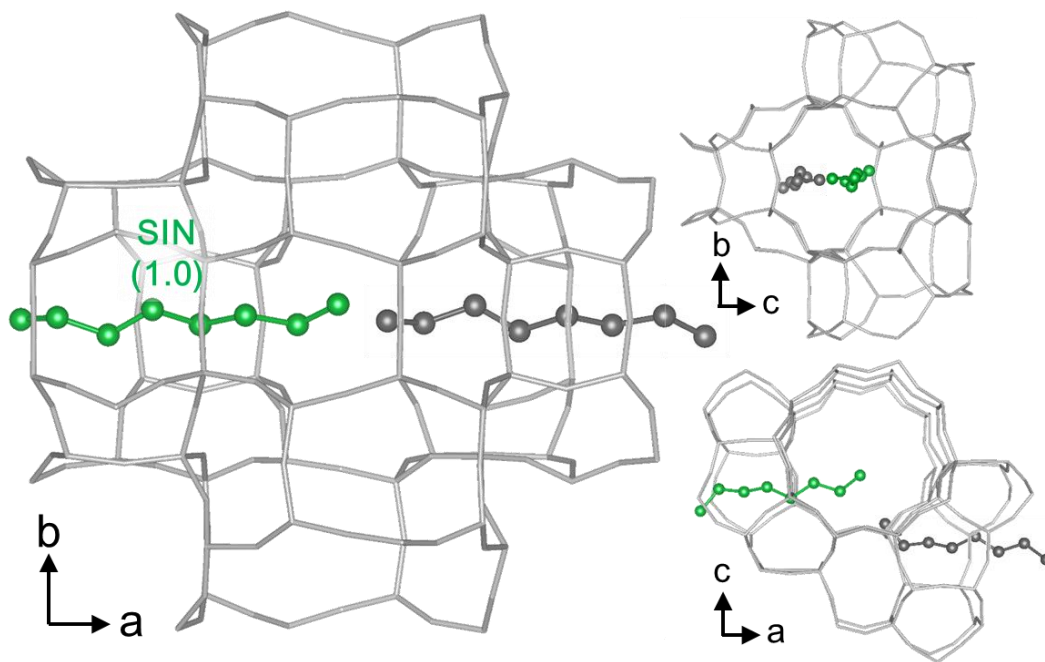


図 4.10 Low-loaded *n*-オクタン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.00\text{C}_8$, $R = 0.0499$ for 5412 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 1.07, -0.53$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

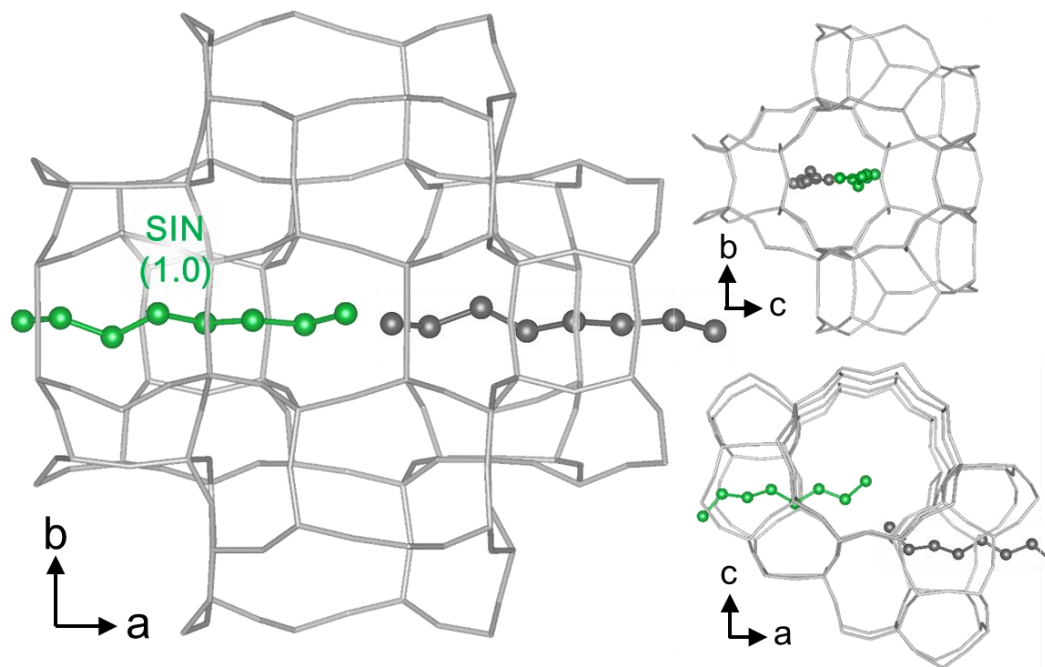


図 4.11 High-loaded *n*-オクタン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.00\text{C}_8$, $R = 0.0493$ for 6019 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 1.04, -0.51$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

図 4.2 ~ 4.11 に low-loaded 及び high-loaded での *n*-アルカンの吸着構造を示す。対称心及び 2 回らせん軸に関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とし、占有率は括弧内に示した。表 4.3 に各構造の吸着サイトの占有率及びその占有率から計算した吸着量を示す。1.4 でも述べたが、ある 1 か所の吸着サイトが完全に占有された場合の吸着量が 4 molecules / unit cell に対応する。

Low-loaded の吸着構造から、*n*-アルカンの吸着初期の安定な吸着サイトは sinusoidal channel と決定された。プロパンは straight channel にも吸着しているが、占有率は sinusoidal channel の方が大きい。またプロパン以外の構造では sinusoidal channel の占有率は 1.0、あるいは 1.0 に近く、sinusoidal channel がほぼ占有された構造となっている。これは sinusoidal channel が突出して安定な吸着サイトであることを示している。

表 4.4 に重量法や容量法により測定された先行研究による吸着容量を示す (298 ~ 308 K)。High-loaded での吸着量はこれらと一致し、吸着容量まで充填された構造が決定された。吸着構造は炭素数によって段階的に変化する。プロパンは両 channel 及び intersection、*n*-ブタンから *n*-ヘキサンまでは両 channel、*n*-オクタンでは sinusoidal channel のみへ吸着していた。

表 4.3 *n*-アルカンの吸着サイトの占有率及び吸着量

吸着質	Low-loaded				High-loaded			
	SIN	STR	INT	吸着量 ^a	SIN	STR	INT	吸着量 ^a
プロパン	0.84	0.41	—	5.0	0.53 0.47	0.50 0.50	1.00	12.0
<i>n</i> -ブタン	0.90	—	—	3.6	1.00	0.50 0.50	—	8.0
<i>n</i> -ペンタン	1.00	—	—	4.0	1.00	0.50 0.50	—	8.0
<i>n</i> -ヘキサン	0.67	—	—	2.7	1.00	0.50 0.50	—	8.0
<i>n</i> -オクタン	1.00	—	—	4.0	1.00	—	—	4.0

^a molecules / unit cell.

表 4.4 先行研究による吸着容量 (molecules / unit cell)

プロパン	10.66 ^a [18]、	10.5[53]、	11.77[23]
<i>n</i> -ブタン	9.27 ^a [18]、	8.83[19]、	9.42[23]、 8[22]
<i>n</i> -ペンタン	9.9 ^a [17]、	8.37[20]、	8[22]
<i>n</i> -ヘキサン	7.9 ^a [17]、	8.26[20]、	7.85 ^a [18]、 8.10[22]
<i>n</i> -オクタン	5.14[20]、	5[22]	

^a ZSM-5 (MFI 型ゼオライト) への吸着容量

4.3.2 2-ブチン、*cis*-, *trans*-2-ブテン及び 1-ブテンの吸着構造

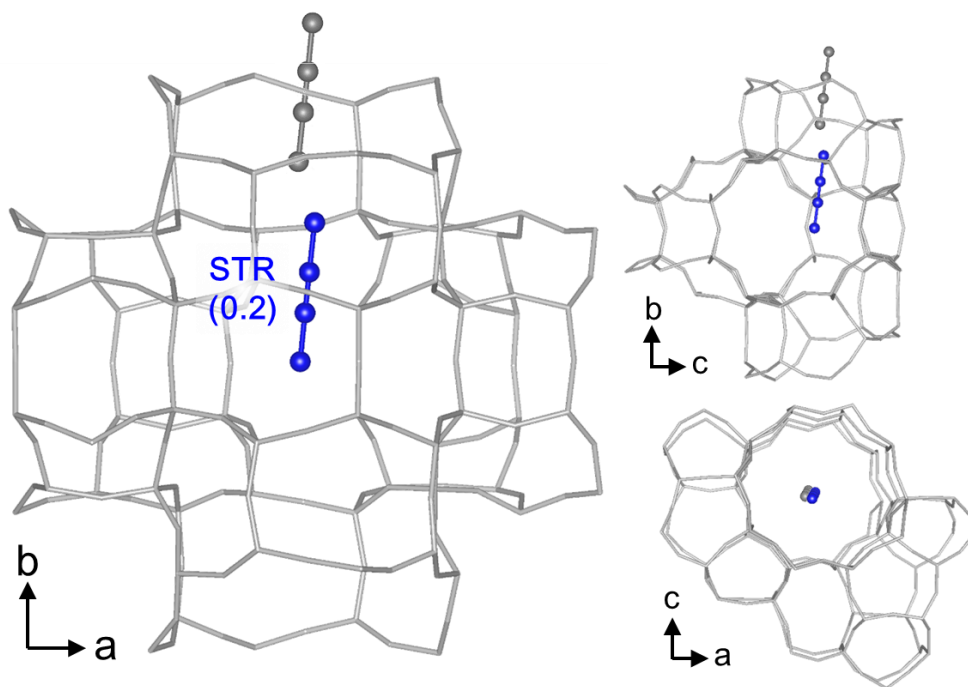


図 4.12 Low-loaded 2-ブチン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.24\text{C}_4$, $R = 0.0534$ for 6505 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.57, -0.60$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

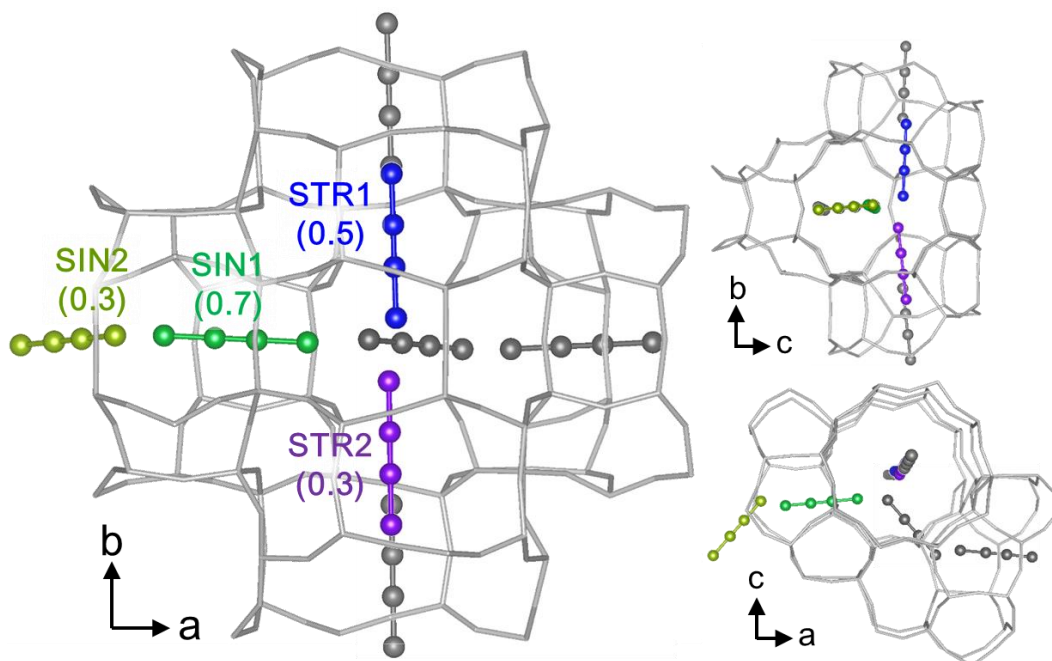


図 4.13 High-loaded 2-ブチン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.78\text{C}_4$, $R = 0.0550$ for 5423 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.69, -0.68$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

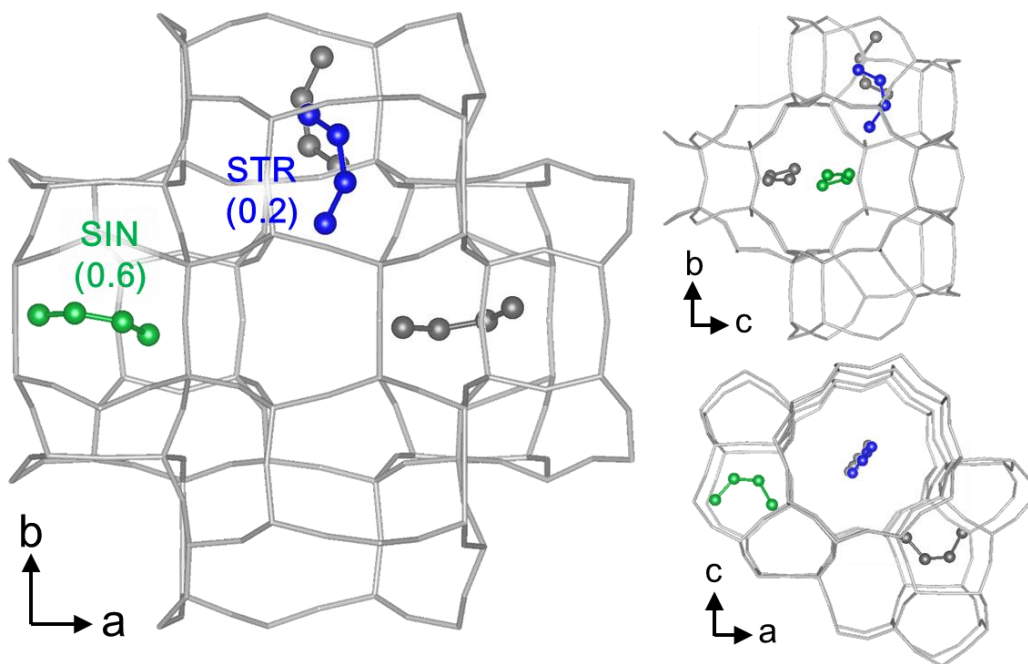


図 4.14 Low-loaded *cis*-2-ブテン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48}\cdot 0.76\text{C}_4$, $R = 0.0484$ for 5784 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.88, -0.49$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

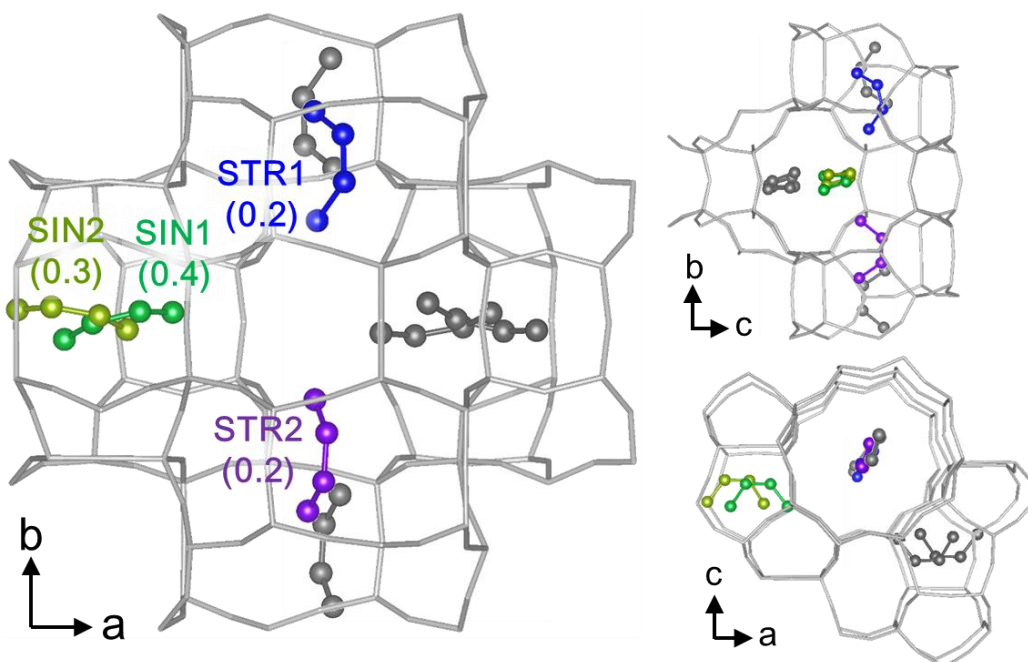


図 4.15 High-loaded *cis*-2-ブテン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48}\cdot 1.11\text{C}_4$, $R = 0.0486$ for 5411 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.86, -0.57$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

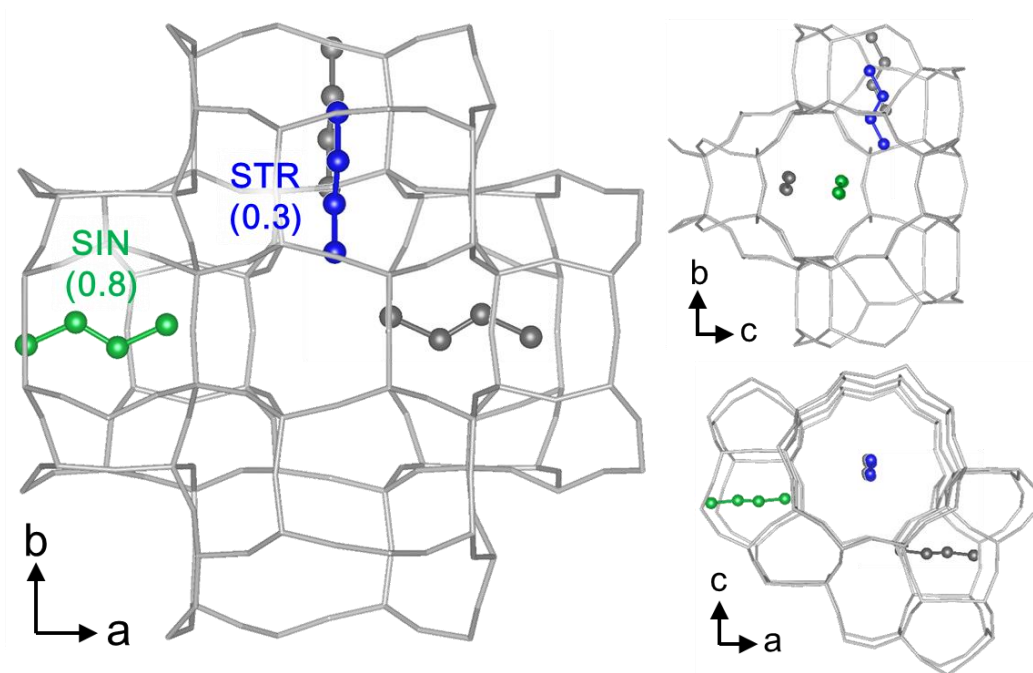


図 4.16 Low -loaded *trans*-2-ブテン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.13\text{C}_4$, $R = 0.0513$ for 5390 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.92, -0.47$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

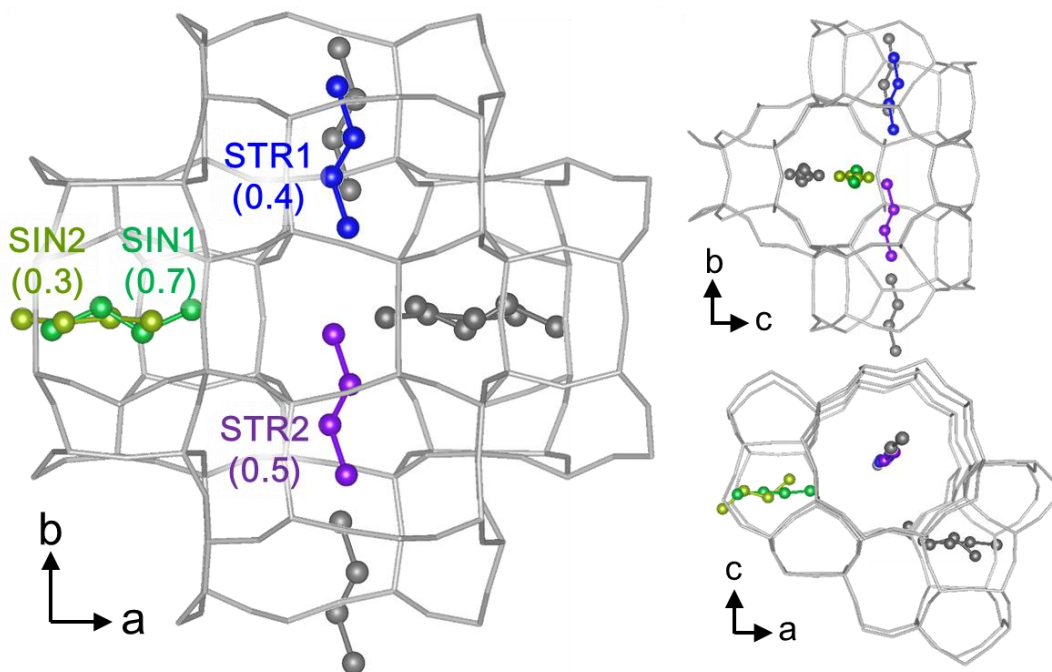


図 4.17 High-loaded *trans*-2-ブテン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.90\text{C}_4$, $R = 0.0464$ for 6609 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.92, -0.44$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

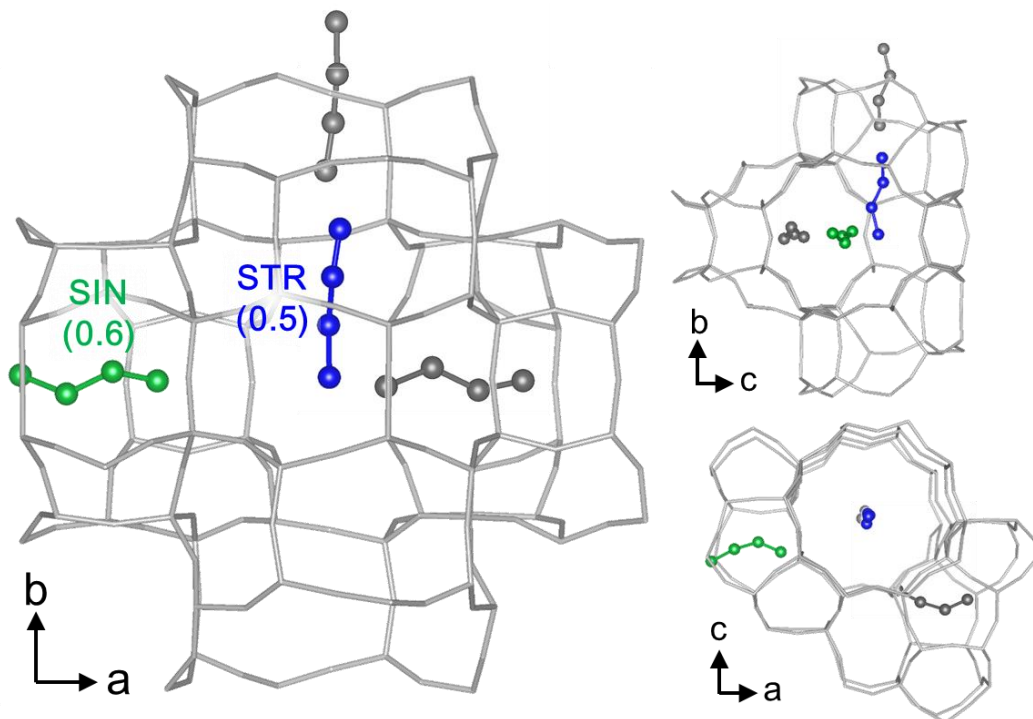


図 4.18 Low -loaded 1-ブテン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.10\text{C}_4$, $R = 0.0525$ for 4054 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.64, -0.57$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

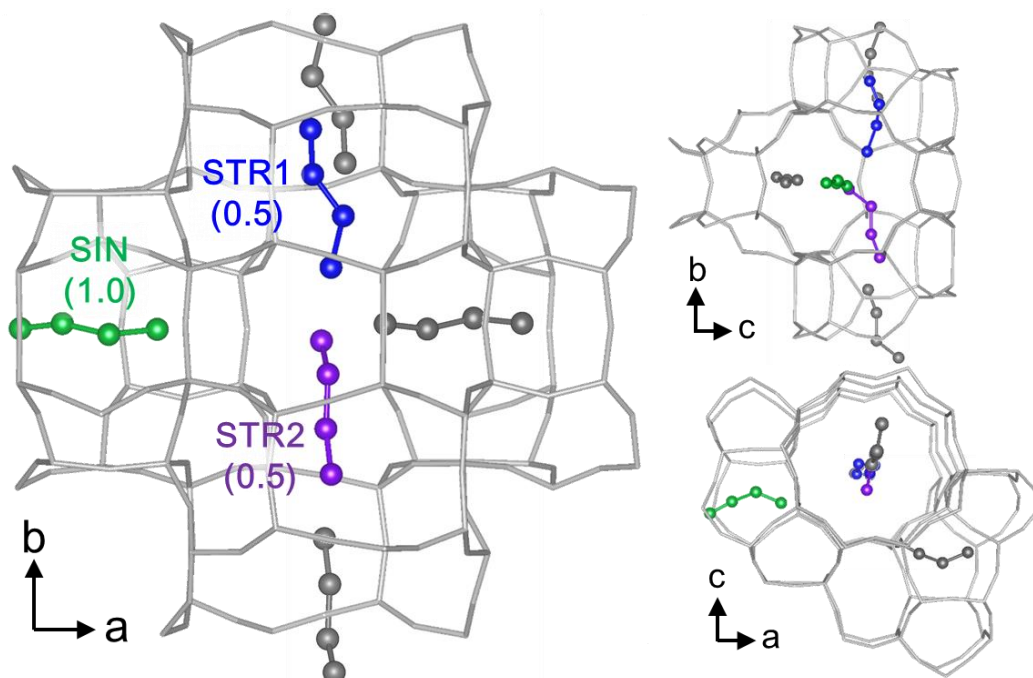


図 4.19 High-loaded 1-ブテン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 2.00\text{C}_4$, $R = 0.0498$ for 5700 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.54, -0.50$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

図 4.12 ~ 4.19 に low-loaded 及び high-loaded での 2-ブチン、*cis*-, *trans*-2-ブテン及び 1-ブテンの吸着構造を示す。対称心及び 2 回らせん軸で関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とし、占有率は括弧内に示した。表 4.5 に各構造の吸着サイトの占有率及びその占有率から計算した吸着量を示す。

Low-loaded での 2-ブチン-シリカライト-1 の構造から、2-ブチンは *straight channel* を吸着初期の安定な吸着サイトとしていることが分かった。一方、*n*-ブタンでは *sinusoidal channel* が安定な吸着サイトであった。これら low-loaded の構造での 2-ブチン及び *n*-ブタン同士の距離はそれぞれ 12.46 及び 6.46 Å と大きく、吸着質同士の相互作用は無視できる。そのため、この 2-ブチンと *n*-ブタンとの初期の吸着サイトの違いは、立体構造の違い（折れ曲がっているか直線的か）が細孔表面との相互作用による安定な吸着サイトを決める上で重要な要因となることを示している。Low-loaded での *cis*-, *trans*-2-ブテン及び 1-ブテンの吸着構造では両 *channel* への吸着が進行していた。占有率の大きさから *sinusoidal channel* の方が安定であることが分かる。しかし、プロパン以外の *n*-アルカンが占有率 1 あるいは 1 に近くなるまで *sinusoidal channel* のみへ吸着していくことと比較すると、明らかにより *straight channel* を好む傾向を示している。

High-loaded での構造では全て両 *channel* へ吸着していた。これは *n*-ブタンから *n*-ヘキサンまでの *n*-アルカンと同じ吸着挙動である。先行研究による 2-ブチンの吸着容量は 9.35 molecules / unit cell (重量法、298 K) [19]である。High-loaded での吸着量 (7.2 molecules / unit cell) はこれと比較するとやや少ないが、概ね吸着容量まで充填された構造として良いだろう。両者の差は、重量法では結晶粒子の外表面への吸着の影響があることに加え、占有率が小さすぎる吸着サイトは単結晶 XRD では決定できないためである。3.3.2 で述べた low-loaded での CO₂ と同様の理由である。

表 4.5 2-ブチン、*cis*-, *trans*-2-ブテン及び 1-ブテンの吸着サイトの占有率及び吸着量

吸着質	Low-loaded				High-loaded			
	SIN	STR	INT	吸着量 ^a	SIN	STR	INT	吸着量 ^a
2-ブチン	—	0.24	—	1.0	0.66 0.32	0.48 0.33	—	7.2
<i>cis</i> -2-ブテン	0.56	0.20	—	3.0	0.38 0.29	0.23 0.21	—	4.4
<i>trans</i> -2-ブテン	0.81	0.32	—	4.5	0.73 0.27	0.50 0.40	—	7.6
1-ブテン	0.60	0.50	—	4.4	1.00	0.50 0.50	—	8.0

^a molecules / unit cell.

4.3.3 *iso*-ブタン及び *iso*-ペンタンの吸着構造

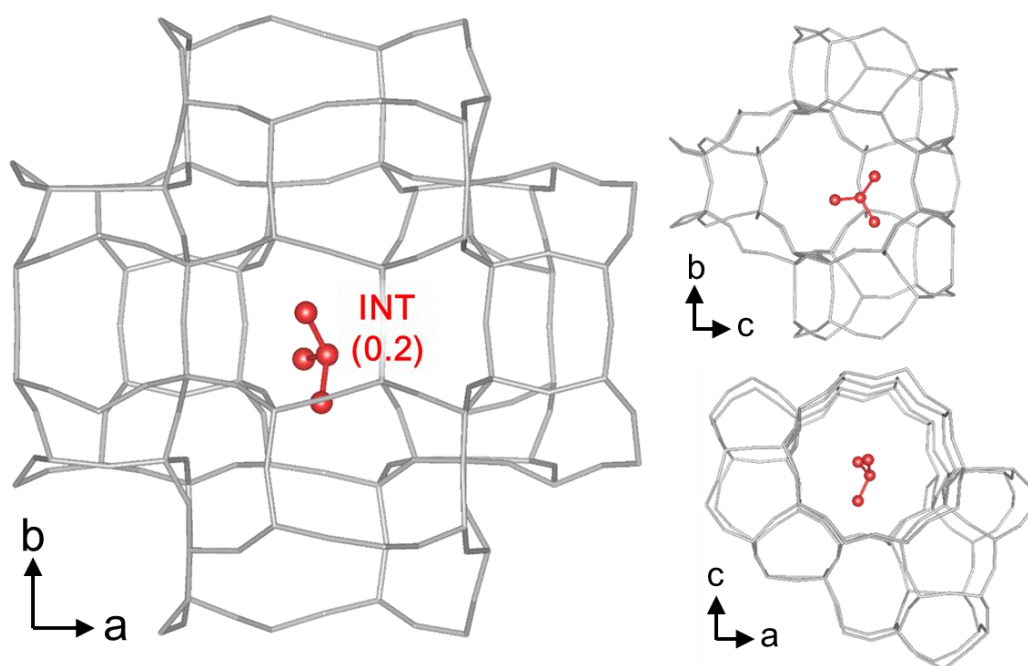


図 4.20 Low-loaded *iso*-ブタン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.23\text{C}_4$, $R = 0.0602$ for 5330 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 1.25, -0.63$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

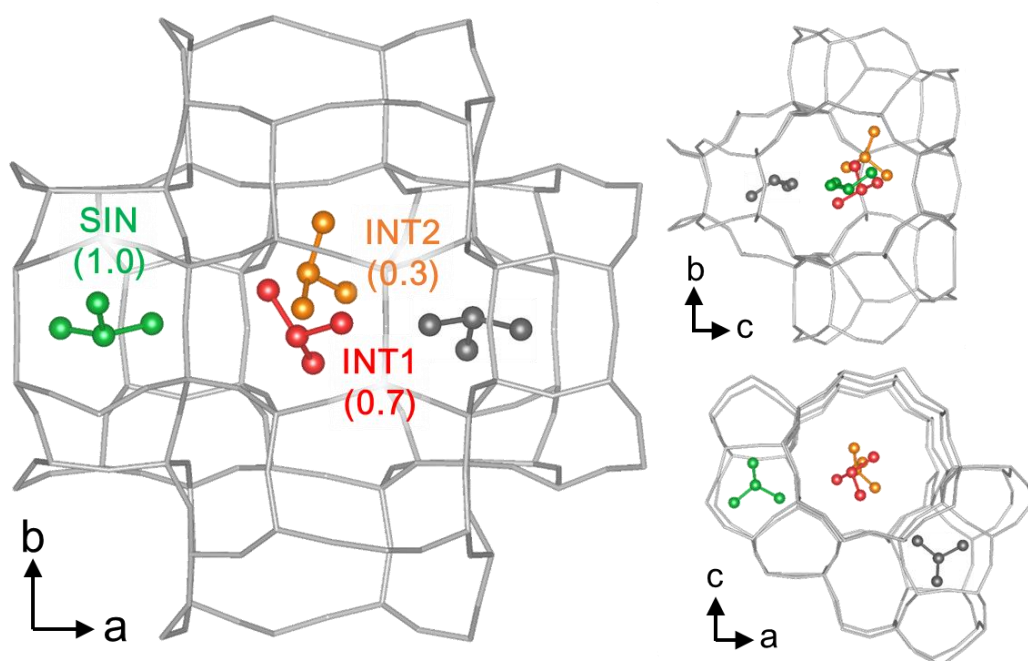


図 4.21 High-loaded *iso*-ブタン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 1.99\text{C}_4$, $R = 0.0540$ for 5898 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 1.04, -0.59$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

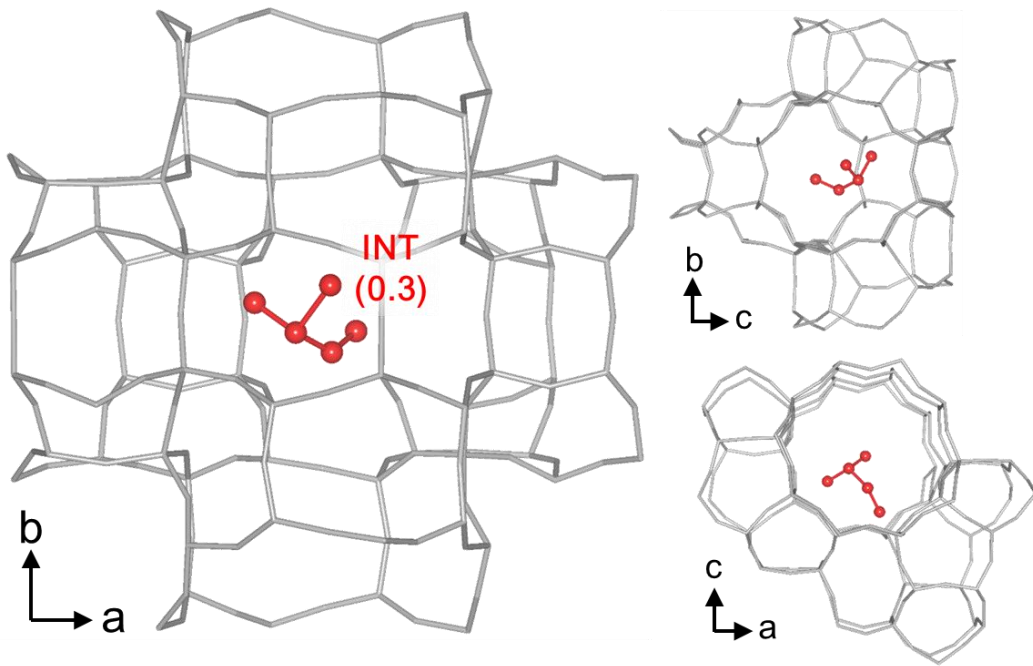


図 4.22 Low -loaded *iso*-ペンタン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.26\text{C}_5$ $R = 0.0549$ for 6589 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.55, -0.60$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

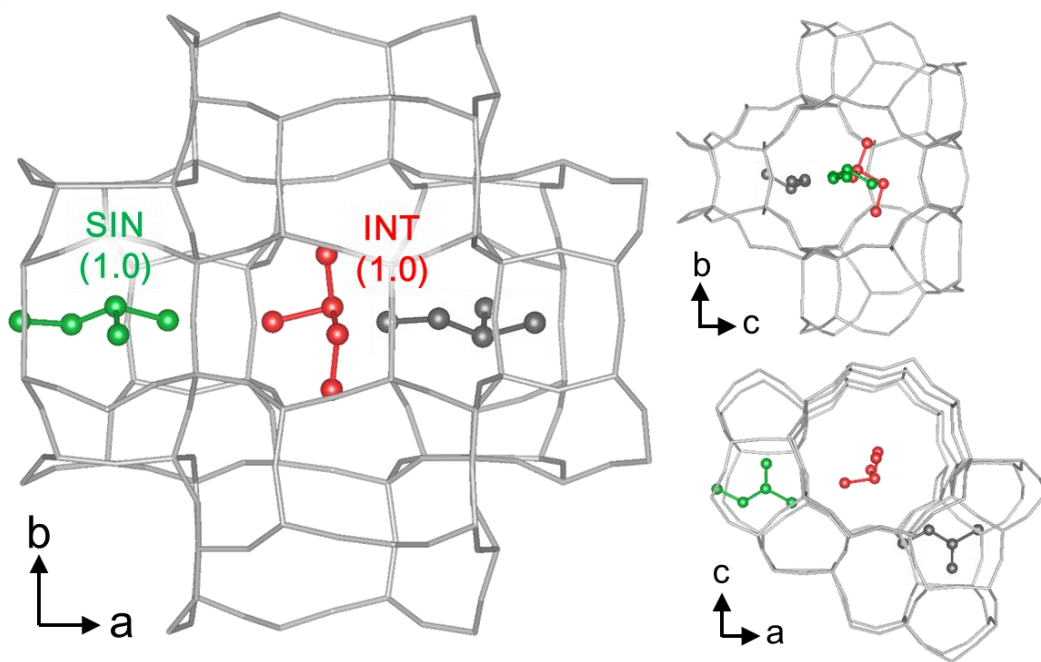


図 4.23 High-loaded *iso*-ペンタン-シリカライト-1

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 2.00\text{C}_5$ $R = 0.0520$ for 5815 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.90, -0.57$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

図 4.20 ~ 4.23 に low-loaded 及び high-loaded での *iso*-ブタン及び *iso*-ペンタンの吸着構造を示す。2 回らせん軸で関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とし、占有率は括弧内に示した。表 4.6 に各構造の吸着サイトの占有率及びその占有率から計算した吸着量を示す。

Low-loaded の吸着構造から、細孔表面との相互作用による *iso*-ブタン及び *iso*-ペンタンの安定な吸着サイトは **intersection** と決定された。これらの構造での *iso*-ブタン及び *iso*-ペンタン同士の距離はそれぞれ 5.70 及び 7.55 Å と大きく、吸着質同士の相互作用は無視できる。細孔表面との相互作用において、*n*-アルカンや 2-ブチン等の直鎖状炭化水素は **sinusoidal channel** や **straight channel** といった **channel** に吸着することと比較すると、立体構造における枝分かれの有無も吸着サイトを定める重要な要因となることが明らかとなった。

表 4.7 に重量法や容量法により測定された先行研究による吸着容量を示す (298 ~ 308 K)。High-loaded での吸着量はこれらと一致しており、吸着容量まで充填された構造が決定された。吸着構造は *iso*-ブタン及び *iso*-ペンタンいずれも同じ挙動を示し、**intersection** に加えて **sinusoidal channel** へと吸着が進行していた。

表 4.6 *iso*-ブタン及び *iso*-ペンタンの吸着サイトの占有率及び吸着量

吸着質	Low-loaded				High-loaded			
	SIN	STR	INT	吸着量 ^a	SIN	STR	INT	吸着量 ^a
<i>iso</i> -ブタン	—	—	0.23	0.9	1.00	—	0.68 0.30	7.9
<i>iso</i> -ペンタン	—	—	0.26	1.0	1.00	—	1.00	8.0

^a molecules / unit cell.

表 4.7 先行研究による吸着容量 (molecules / unit cell)

<i>iso</i> -ブタン	7.9[23]、	6[24]
<i>iso</i> -ペンタン	9.6 ^a [17]、	8[24]

^a ZSM-5 (MFI 型ゼオライト) への吸着

4.4 考 察

吸着質同士の相互作用が無視できる low-loaded での各構造から、*n*-ブタンは sinusoidal channel、2-ブチンは straight channel、また *iso*-ブタン及び *iso*-ペンタンは intersection を安定な吸着サイトとすることが分かった。*cis*-, *trans*-2-ブテンは両 channel に協奏的に吸着が進行していくため、*n*-ブタンと 2-ブチンとの中間的な傾向を示すと考えてよいだろう。図 4.24 に吸着質同士の相互作用が無視できる構造での吸着サイトを示す。まず、第三章で得られた知見をこれらの炭化水素に拡張し、吸着質のかさ高さや立体構造（折れ曲がっているか直線的か）と、細孔表面との相互作用による安定な吸着サイトとについて考察する。さらに、吸着量を増加させた構造から吸着質同士の相互作用を考察し、様々な炭化水素について吸着過程を考察する。また、先行研究で報告されている吸着熱や吸着等温線、吸着サイトの予想との関連も検討する。

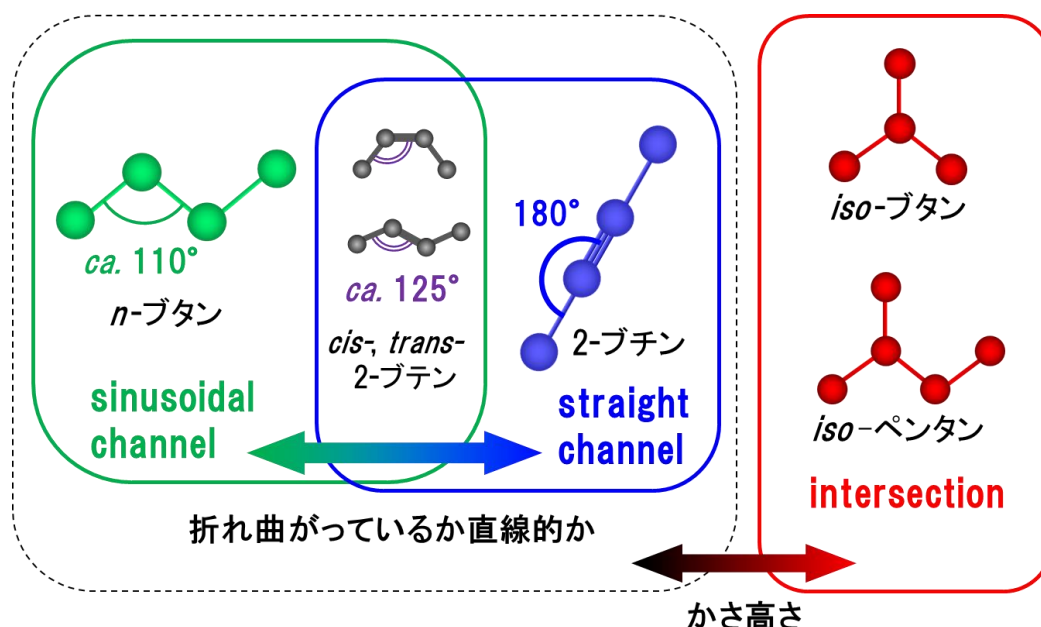


図 4.24 細孔表面との相互作用による安定な吸着サイト

4.4.1 細孔表面との相互作用（吸着質のかさ高さと細孔径）

3.4.1 で述べたように、吸着質のかさ高さと安定な細孔径とは直接関係している。これについては Lennard-Jones ポテンシャルの円筒積分モデル $U_{cylindrical}$ (式 3.1) を使って図 3.11 で考察した。吸着質の構造を球と近似したとき、その van der Waals 半径 r_{guest} が 2.0 Å 程度であれば狭い channel が、一方 r_{guest} が 3.0 Å 程度であれば比較的広い intersection が安定な吸着サイトとなる。これは CO₂、DME 及び芳香族化合物の安定な吸着サイトを良く説明していた。*iso*-ブタンや *iso*-ペンタンは枝分かれによりかさ高い構造となっており、 $r_{guest} = 3.0$ (Å) に該当すると考えられる。また直鎖状の炭化水素については、分子鎖は CO₂ や DME より長いものの channel に対し平行に配向するため、細孔表面との距離を考えると $r_{guest} = 2.0$ (Å) に

該当すると考えられる。表 4.8 に low-loaded での吸着質と細孔表面との距離を示す。いずれも最も短いものを核間距離で示した。CO₂、DME 及び芳香族化合物の場合 (表 3.4) と同程度の距離であり、細孔表面と安定な距離を保っている。この安定な距離を保つため、枝分かれのあるかさ高い炭化水素は広い intersection を安定な吸着サイトとし、直鎖状の炭化水素は比較的狭い channel を安定な吸着サイトとしているのである。枝分かれの有無が intersection と channel とでどちらが安定なのかを決める重要な要因であることが明らかとなった。

表 4.8 Low-loaded での吸着質と細孔表面との距離 (Å)

吸着サイト	channel			intersection		
	<i>n</i> -ブタン	<i>cis</i> -2-ブテン	<i>trans</i> -2-ブテン	2-ブチン	<i>iso</i> -ブタン	<i>iso</i> -ペンタン
C _{吸着質} -O _{細孔表面}	3.75	3.30 ^a 3.69 ^b	3.51 ^a 3.52 ^b	3.79	3.48	3.68

^a SIN、^b STR

4.4.2 細孔表面との相互作用 (吸着質の立体構造)

3.4.2 で述べたように、吸着質の立体構造 (折れ曲がっているか直線的か) と、いずれの channel がより安定な吸着サイトとなるかは直接関係している。これについては実際の細孔骨格の酸素原子の座標を用いて Lennard-Jones ポテンシャルを計算した $U_{structural}$ (式 3.4、図 3.13) を使って考察した。Sinusoidal channel は折れ曲がったポテンシャル井戸をもっているため、折れ曲がった構造の吸着質が安定に吸着でき、また straight channel は直線的なポテンシャル井戸をもっているため、直線的な構造の吸着質が安定に吸着できる。これは CO₂ 及び DME がどちらの channel に安定に吸着するのかを良く説明していた。図 4.25 は low-loaded の *n*-ブタン-シリカライト-1 及び 2-ブチン-シリカライト-1 での実際の吸着構造と $U_{structural}$ とを重ねて示したものである。点線はポテンシャルが最小となる経路を示している。折れ曲がった構造の *n*-ブタンは sinusoidal channel の折れ曲がったポテンシャル井戸に適合しており、それぞれの原子を安定な位置に配置できている。一方、直線分子の 2-ブチンは straight channel の直線的なポテンシャル井戸に適合しており、それぞれの原子を安定な位置に配置できている。直鎖状炭化水素についても、CO₂ や DME 同様、立体構造 (折れ曲がっているか直線的か) がいずれの channel が安定な吸着サイトかを定める重要な要因となっている。*cis*-、*trans*-2-ブテンは炭素間の結合角が 125°程度で、くの字に折れ曲がった *n*-ブタンと直線分子の 2-ブチンとの中間的な構造である。吸着挙動もそれらの中間的な性質を示し、両 channel へ協奏的に吸着が進行していく。

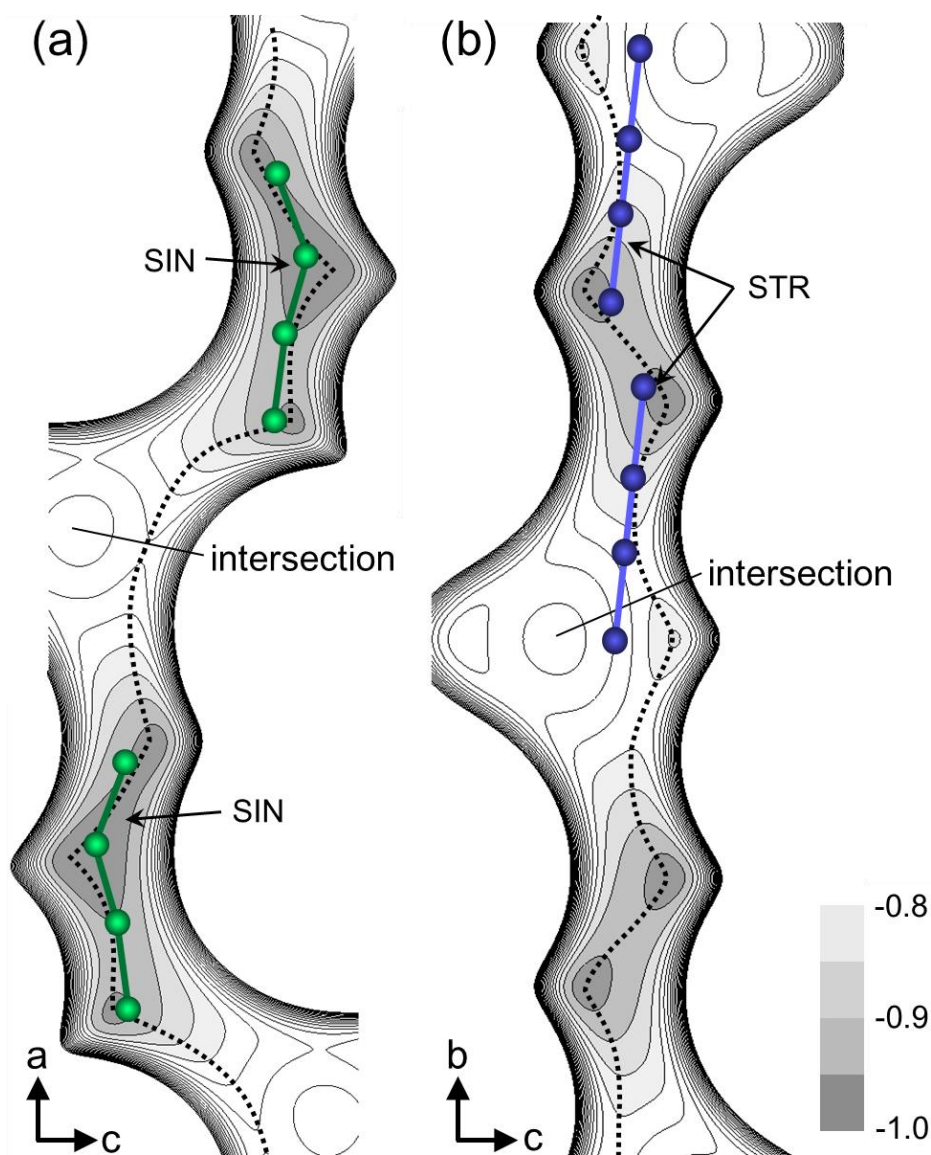


図 4.25 実際の吸着構造と $U_{structural}$

(a) low-loaded n -ブタン-シリカライト-1、(b) low-loaded 2-ブチン-シリカライト-1

4.4.3 吸着質同士の相互作用

4.4.3.1 Low-loaded での n -アルカン同士の相互作用

Low-loaded の n -ブタンの吸着構造では n -ブタン同士が 6.46 \AA 離れており、これらの相互作用は無視できることは既に述べた。しかし、炭素数の増加により分子鎖が長くなってくると、low-loaded でも吸着質同士の距離が小さくなっていく。図 4.26 に low-loaded における n -アルカン同士の距離を最も近い炭素原子の核間距離で示す。 n -ヘキサンより分子鎖が短い場合は 5 \AA 以上離れており、これらの相互作用は無視できる。しかし、 n -ヘキサンでは 3.91 \AA 、 n -オクタンでは 2.81 \AA と近く、吸着質同士で相互作用していると考えられる。この吸着初期の n -アルカン同士の相互作用は、Richards *et al.* が測定した吸着熱[18]にも表れてい

図 4.27 に、吸着等温線から求めた ZSM-5 / シリカライト-1 (Si/Al 比 132) への n -アルカンの吸着熱を示す (298 ~ 308 K)。縦軸が吸着熱で、横軸が吸着量 (molecules / unit cell) である。吸着量が 4 molecules / unit cell に達するまでの範囲が sinusoidal channel が完全に占有されるまでの段階であり、low-loaded に対応する。この段階において、プロパンや n -ブタンの吸着熱は吸着量に依存せずほぼ横ばいとなっている。これはプロパンや n -ブタンでは吸着質間の距離は十分離れており、吸着質同士で相互作用できないからである。一方、 n -ヘキサン、 n -ヘキサン、 n -ヘキサン、 n -ヘキサン、 n -ヘキサンの吸着熱は吸着量の増加とともに増大していく。これは、 n -ヘキサン同士は距離が 3.91 Å と小さく、吸着の初期段階においても n -ヘキサン同士で相互作用できるからである。Low-loaded での n -アルカンの吸着構造は、このような吸着熱の吸着量依存性を良く説明している。

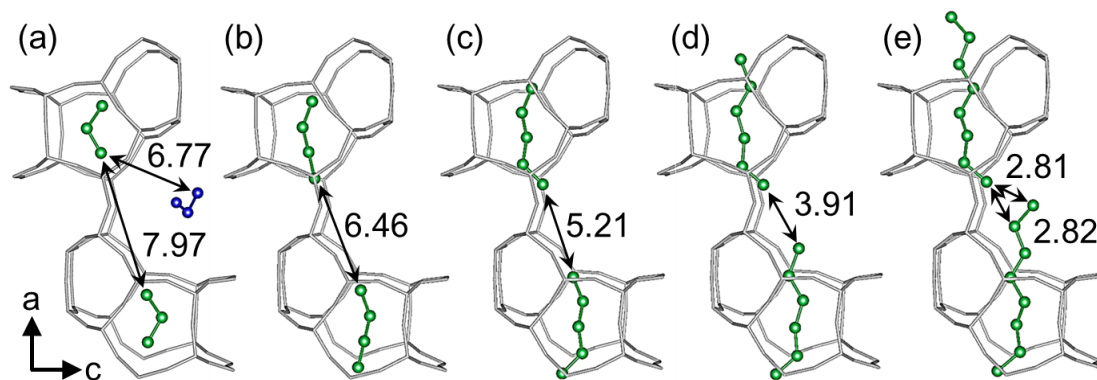


図 4.26 Low-loaded での n -アルカン同士の距離 (Å)

(a) プロパン、(b) n -ブタン、(c) n -ペンタン、(d) n -ヘキサン、(e) n -オクタン

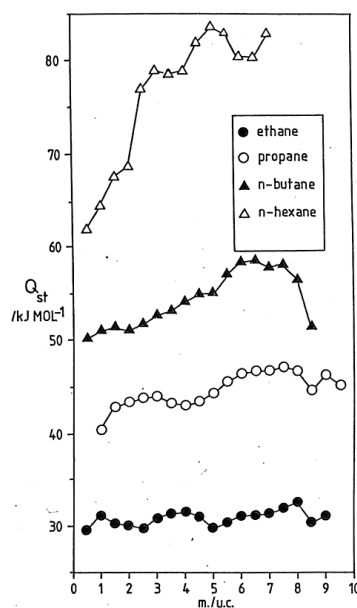


図 4.27 ZSM-5 / シリカライト-1 への n -アルカンの吸着熱[18]

4.4.3.2 High-loaded での吸着質同士の相互作用

High-loaded での吸着質同士の距離を表 4.9 に示す。最も近い炭素原子間の核間距離とし、5 Å 未満でかつ占有率から判断して同時に存在しうる組み合わせのもののみとした。最も短いもので2-ブチンの2.91 Å で、概ね3 ~ 4 Å であった。これらは相互作用する距離として妥当なものであり、吸着容量まで充填された構造では吸着質同士で相互作用していることを示している。前述の図 4.27 において、吸着量が 4 molecules / unit cell を超える段階になるとプロパンや *n*-ブタンでも吸着熱が増大していく。これは high-loaded の構造にみられる吸着質同士の相互作用によるものである。

表 4.9 High-loaded での吸着質同士の距離 (Å)

プロパン		<i>n</i> -ブタン		<i>n</i> -ペンタン		<i>n</i> -ヘキサン	
SIN1-INT	3.94	SIN-STR1	3.91	SIN-STR1	4.49	SIN-SIN	3.44
SIN2-INT	3.13	SIN-STR2	4.44	SIN-STR2	3.35	SIN-STR1	3.97
STR1-INT	4.04			STR1-STR2	3.18	STR1-STR2	2.94
STR2-INT	3.27						
<i>n</i> -オクタン		2-ブチン		<i>cis</i> -2-ブテン		<i>trans</i> -2-ブテン	
SIN-SIN	2.81	SIN1-STR1	3.09	SIN2-STR2	4.58	SIN1-STR2	4.31
		SIN1-STR2	2.91	STR1-STR2	4.97	SIN2-STR1	4.82
						SIN2-STR2	3.95
						STR1-STR2	3.01
1-ブテン		<i>iso</i> -ブタン		<i>iso</i> -ペンタン			
SIN-INT1	4.39	SIN-INT1	3.48	SIN-INT	3.07		
SIN-INT2	3.32	SIN-INT2	3.82				

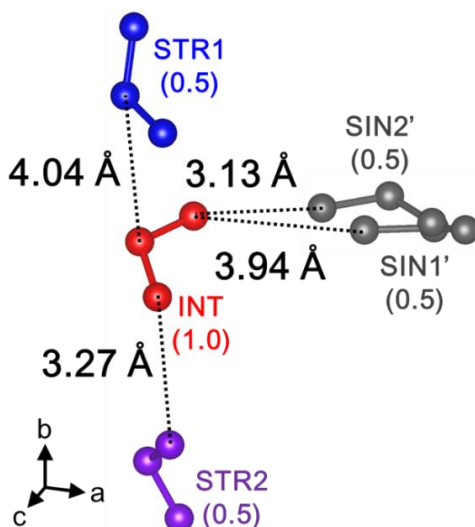


図 4.28 High-loaded でのプロパンの同士の距離

n -アルカンの吸着容量は炭素数によって段階的に変化する（表 4.3）。まず、プロパンは両 channel に加え intersection へも吸着し、12.0 molecules / unit cell となる。（1 か所のサイトが完全に占有された場合の吸着量が 4 molecules / unit cell に対応する。）細孔表面との相互作用を考えると intersection は広すぎて不安定であるが、吸着質同士の相互作用により安定化することで intersection へも吸着できていると考えられる。実際の構造を図 4.28 に示す。図中の吸着質の色は図 4.3 と対応している。これは CO_2 や DME と同様の挙動である（図 3.16）。分子鎖がプロパンや CO_2 、DME 程度の長さであれば、両 channel へ吸着してもなお intersection には空間があるため、吸着質同士で相互作用することで intersection へも吸着が進行していくのである。 n -ブタンから n -ヘキサンまでは両 channel に吸着し、吸着容量は 8.0 molecules / unit cell となる。 n -オクタンでは sinusoidal channel が占有されたところで吸着容量に達し、それ以上は吸着が進行しない（4.0 molecules / unit cell）。図 4.29 に high-loaded の n -オクタンのパッキング構造を示す。図 4.26 (e)でも分かるように、 n -オクタンの分子の端が intersection の中央付近まで突き出しており、端同士で相互作用している。Straight channel 内に吸着質の存在しない空間はあるものの、その長さは図 4.29 に示すように n -オクタンの炭素原子の核間距離で 9.77 Å であり、 n -オクタン分子が 1 つ進入するには狭い。既に sinusoidal channel に吸着している n -オクタンが脱着し再配列することによってこの空間内に吸着することは可能だが、sinusoidal channel は n -アルカンにとって非常に安定な吸着サイトであり、そのような再配列は起きない。そのため、sinusoidal channel に吸着している n -オクタンが straight channel へのさらなる n -オクタンの進入をブロックすることになり、sinusoidal channel が占有されたところで吸着容量に達するのである。

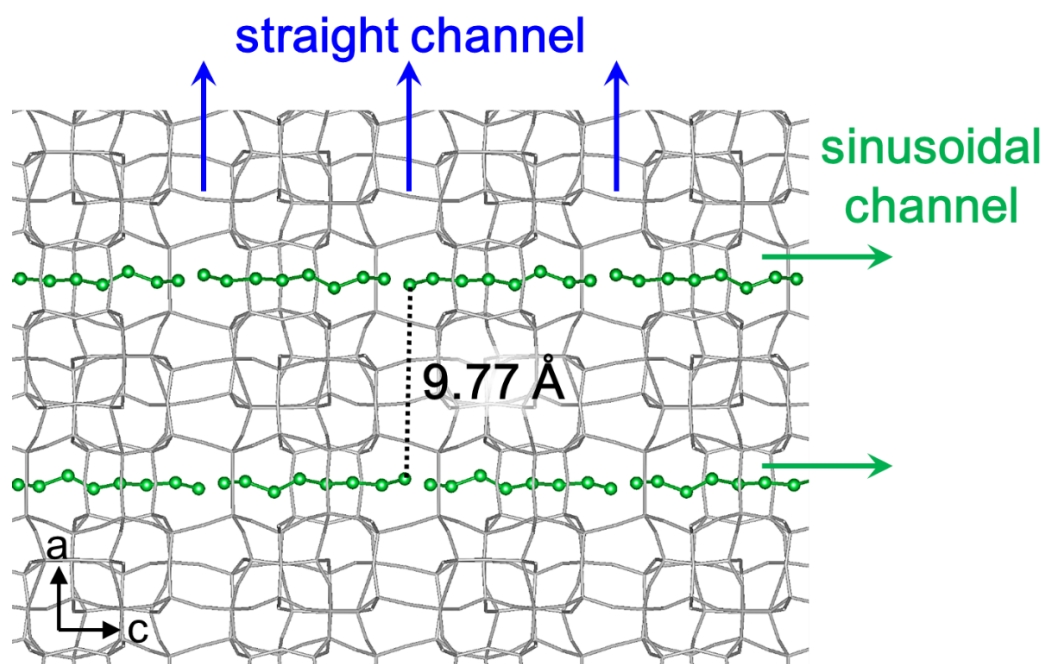


図 4.29 High-loaded での n -オクタンのパッキング構造

4.4.4 先行研究（吸着等温線、吸着位置の予想）との関連

図 4.30 に先行研究の n -アルカンの吸着等温線を示す（303、308 K）。いずれも上に凸で単調に増加していく I 型（Langmuir 型）である。I 型吸着等温線は式 4.1 で表される。ここで、 $N(p)$ は圧力 p での平衡吸着量、 N_{sat} は吸着容量、 K は吸着平衡定数である。この平衡定数 K は、吸着を気相の吸着質分子と吸着サイトとの反応と見なせば、一般的な化学反応と同様に考えてよい。実際、式 4.1 は、 K を原系（何も吸着していない細孔表面及び気相の吸着質）と生成系（細孔表面とそこに吸着した吸着質）との分配関数の比で表して導出することもできる[54]。

$$N(p) = N_{sat} \frac{Kp}{1+Kp} \quad \text{式 4.1}$$

さて、 n -アルカンの吸着量は圧力の増加とともに吸着容量へと近づいていく。 n -アルカンの吸着容量が炭素数により 12、8、4 molecules / unit cell と段階的に変化することは 4.4.3.2 で述べた。一方、図 4.31(a) に示す *iso*-ブタンの吸着等温線（303 K）は I 型ではなく、吸着量 4 molecules / unit cell を境に吸着挙動が変化しているように見える。しかし、その低圧側（図 4.31(b)）及び高圧側はそれぞれ吸着容量 4 molecules / unit cell の I 型吸着等温線となっており、*iso*-ブタンの吸着等温線は式 4.2 及び式 4.3 で表す dual site モデルで説明できるであろう。つまり、吸着平衡定数 K の異なる 2 種のサイトが存在すると考えるのである。Low-loaded 及び high-loaded での *iso*-ブタンの吸着構造から、吸着はまず intersection から進行していくことが分かっている。吸着量が 4 molecules / unit cell となって intersection が完全に占有された後は、sinusoidal channel への吸着が進行し吸着量は吸着容量に達する（8 molecules / unit cell）。吸着量が 4 molecules / unit cell に達する前の吸着等温線は大きな傾きを示しており、intersection への吸着平衡はかなり吸着相側に偏っていると考えられる。一方、吸着量が 4 molecules / unit cell を超えた後ではその傾きは小さく、sinusoidal channel への吸着平衡は気相側に偏っているといえる。*iso*-ブタンではこれら平衡の偏りの差（ K_1 と K_2 の差）が intersection と sinusoidal channel とで非常に大きいため、吸着等温線の挙動が 4 molecules / unit cell を境に変化するように見えるのである。これは、初期の吸着サイトである intersection が、そこが占有された後に吸着が進行する sinusoidal channel に比べ著しく安定であることを示している。

$$N'(p) = N_{1,sat} \frac{K_1 p}{1+K_1 p} + N_{2,sat} \frac{K_2 p}{1+K_2 p} \quad \text{式 4.2}$$

$$N_{1,sat} = N_{2,sat} = 4 \text{ (molecules/unit cell)} \quad \text{式 4.3}$$

n -オクタン以外の n -アルカンにも iso -ブタン同様に複数の吸着サイトが存在するものの、それらの吸着等温線は1種の吸着サイトを示す単純なI型となっていた。これは、最初に吸着する sinusoidal channel と、そこが占有された後に吸着が進行する straight channel (プロパンの場合はさらに intereseccion) との安定性の差が、吸着等温線に表れるほど大きくないためと考えられる。

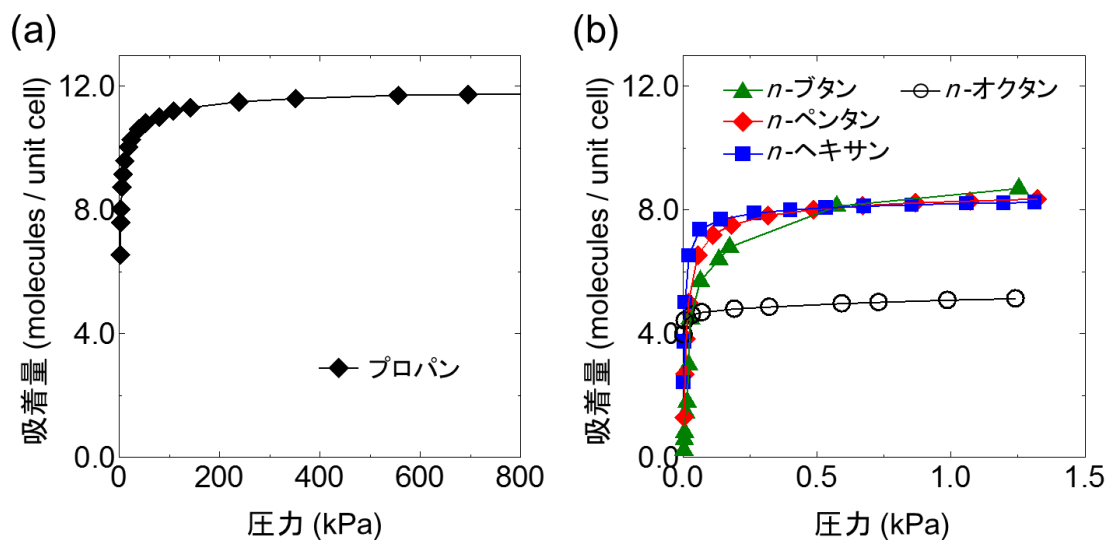


図 4.30 シリカライト-1 への n -アルカンの吸着等温線

(a) プロパン[23]、(b) n -ブタン[23]、 n -ペンタン[20]、 n -ヘキサン[20]、 n -オクタン[20]

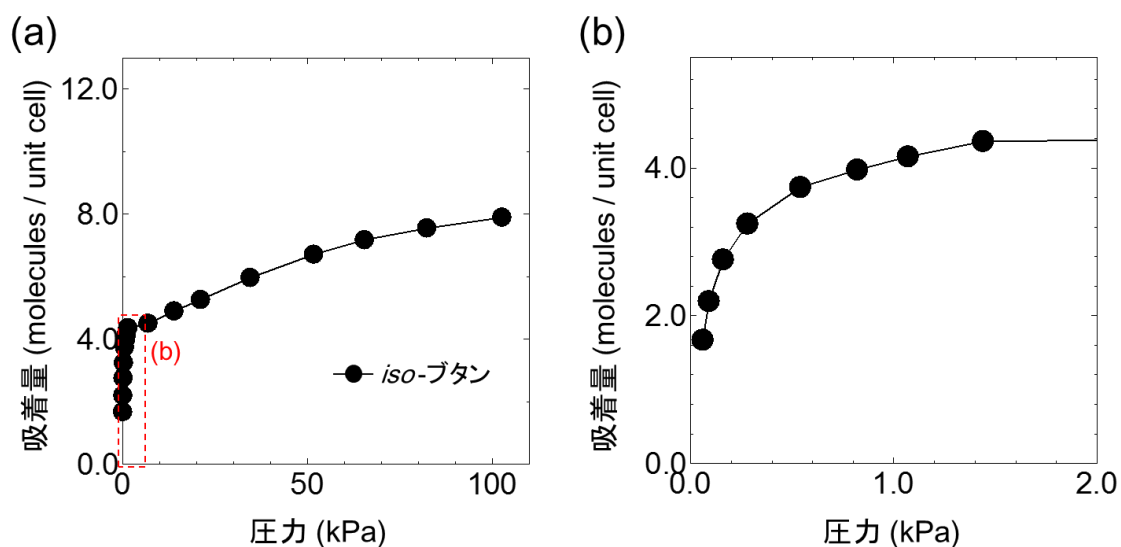


図 4.31 シリカライト-1 への iso -ブタンの吸着等温線[23]

MFI 型ゼオライトへの炭化水素の吸着挙動は活発に研究されており、その吸着位置についても多くの予想がなされてきた。Jacobs *et al.*[17]は、吸着等温線を測定し「*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*iso*-ブタン及び *iso*-ペンタンは **straight channel** が安定である」とした。一方、Stach *et al.*[55]や Eder *et al.*[21]は吸着等温線及び吸着熱の測定結果から「特定の吸着サイトは無い」と結論付けた。Sun *et al.*[20]は、*n*-アルカンの吸着容量が単純に分子鎖の長さに反比例せず *n*-オクタンを境に不連続的に変化することに注目し、分子のパッキングは均一ではないことを指摘している。しかし、具体的な構造には言及していない。Richards *et al.*[18]は吸着等温線及び吸着熱を測定し、詳細な吸着構造モデルを提案した。そのモデルは、「プロパンはまず両 **channel** を占有した後さらに **intersection** へ吸着する。また *n*-ブタンは **sinusoidal channel** から吸着していき、両 **channel** を占有する。*n*-ヘキサンは *n*-ブタン同様 **sinusoidal channel** から吸着していくが、吸着容量に達した構造では一つの分子が両 **channel** に跨って吸着する」というものである。Richards のモデルは *n*-ヘキサンの吸着容量まで充填された構造以外は正確で、本研究の結果と一致している。しかしながら、**channel** を均一な円筒と近似し **sinusoidal channel** と **straight channel** との違いをそれらの長さのみ求めるなど、その根拠はやや希薄である。また、理論計算の分野でも *n*-アルカンの安定な吸着位置がモンテカルロ法等で検討されてきたが、その結論は両 **channel** 同程度とするもの[56,57]や、**straight channel** とするもの[58]、また **sinusoidal channel** とするもの[59]など様々である。

4.3.1 で述べたように、本研究により *n*-アルカンと細孔表面との相互作用では **sinusoidal channel** が突出して安定な吸着サイトであり、さらに吸着容量まで充填させた場合はプロパンは両 **channel** に加え **intersection**、*n*-ブタンから *n*-ヘキサンまでは両 **channel**、そして *n*-オクタンは **sinusoidal channel** にのみ吸着するということが明らかとなっている。

4.4.5 様々な炭化水素の吸着過程

4.4.5.1 *n*-アルカン

n-アルカンの吸着過程モデルを図 4.32 に示す。吸着量が少ない初期段階では、*n*-アルカンは細孔表面との相互作用により最も安定となる sinusoidal channel から吸着が進行していく。プロパンを除き、low-loaded の構造では sinusoidal channel のみへ占有率 1.0 あるいは 1.0 に近い値で吸着しており、sinusoidal channel が突出して安定な吸着サイトである。プロパンは low-loaded の構造において straight channel へも吸着が進行していたが、占有率を比較するとやはり sinusoidal channel の方が大きい。Sinusoidal channel が占有された以降の吸着過程は炭素数によって変わる。プロパンは両 channel に加え intersection、*n*-ブタンから *n*-ヘキサンまでは両 channel、*n*-オクタンでは sinusoidal channel のみが占有されたところで吸着容量に達する。

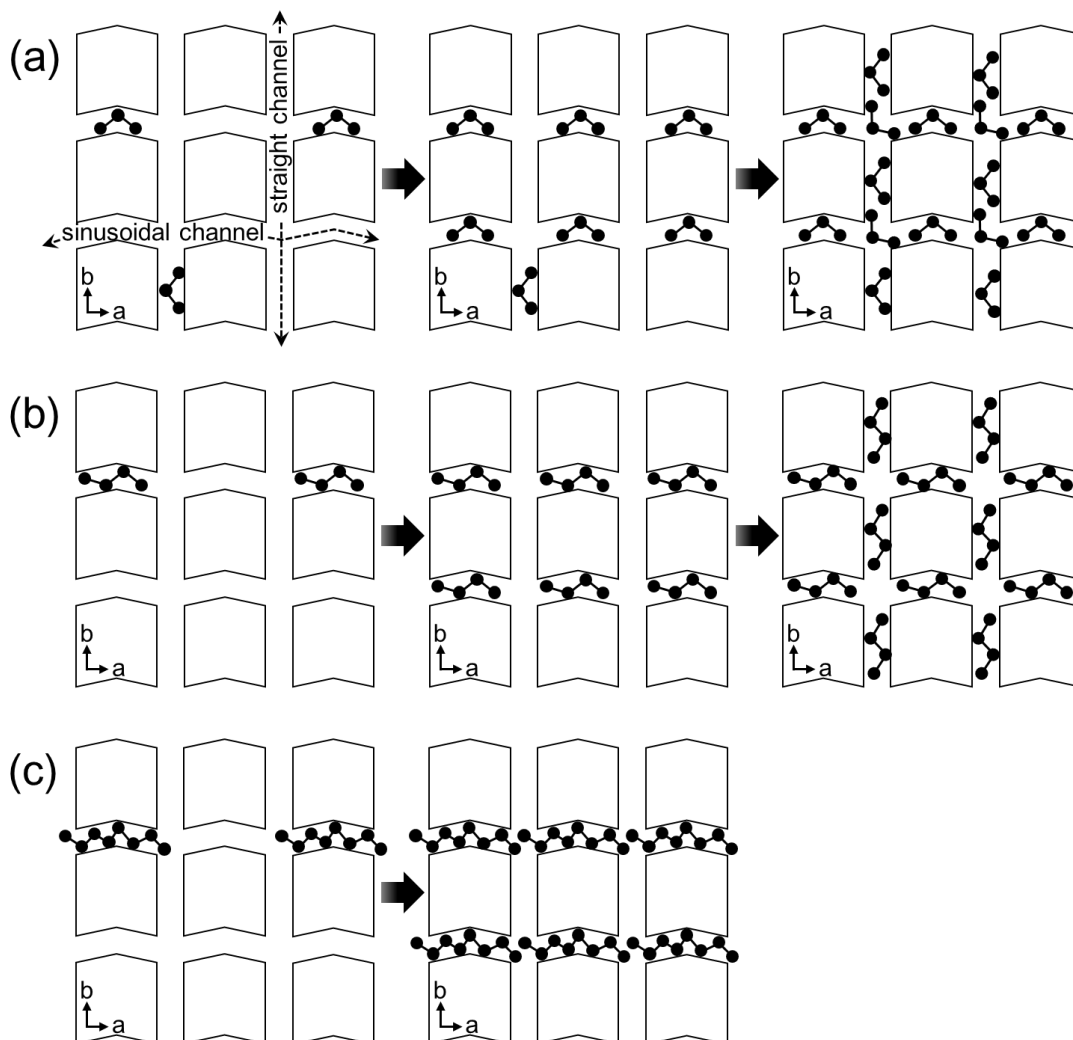


図 4.32 *n*-アルカンの吸着過程モデル

(a) プロパン、(b) *n*-ブタン、*n*-ペンタン及び *n*-ヘキサン、(c) *n*-オクタン

4.4.5.2 2-ブチン

2-ブチンの吸着過程モデルを図 4.33 に示す。初期の吸着サイトが **straight channel** であること以外は *n*-ブタンから *n*-ヘキサンまでの吸着過程と同じである。吸着量が少ない段階では 2-ブチンは細孔表面との相互作用により最も安定となる **straight channel** から吸着が進行していく。直鎖状の炭化水素の場合、初期の吸着サイトがいずれの **channel** になるかは立体構造（折れ曲がっているか直線的か）によって決まる。**Straight channel** が占有された以降は **sinusoidal channel** への吸着が進行し、両 **channel** が占有されたところで吸着容量に達する。*n*-アルカンと 2-ブチンの中間的な立体構造である *cis*-, *trans*-2-ブテンでは、吸着量が少ない段階で両 **channel** へ協奏的に吸着していく他は同様の吸着挙動である。

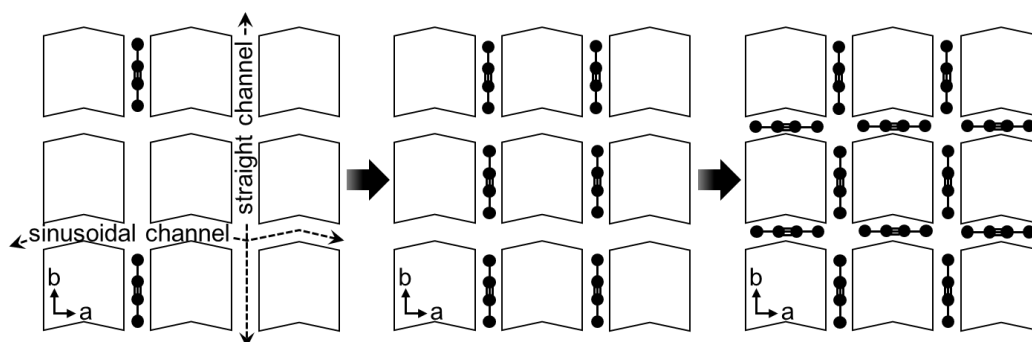


図 4.33 2-ブチンの吸着過程モデル

High-loaded の構造では 2-ブチンは **sinusoidal channel** 内で **disorder** して吸着している（図 4.13 **SIN1**, **SIN2**）。これは、直線分子の 2-ブチンは **sinusoidal channel** の折れ曲がったポテンシャル井戸と適合しづらいためである。図 4.34 にその構造と $U_{structural}$ とを重ねて示す。2-ブチンは折れ曲がった井戸の直線的な部分を選ぶように吸着している。一般に、直鎖状の鎖状化合物にとって狭い **channel** 内は安定な吸着サイトであるが、さらにその立体構造（折れ曲がっているか直線的か）が安定な吸着サイトを定める上で重要であり、吸着挙動に大きな影響を与えている。

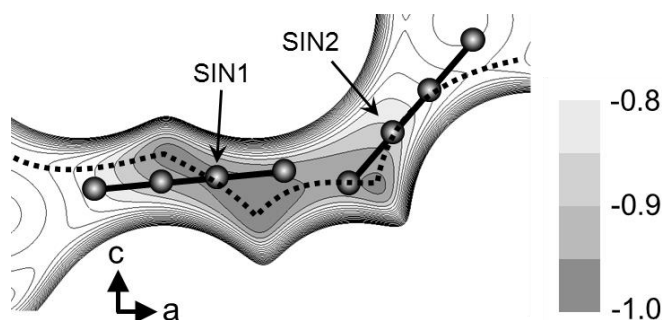


図 4.34 **High-loaded** での 2-ブチンの **sinusoidal channel** 内吸着構造と $U_{structural}$

4.4.5.3 iso-ブタン及び iso-ペンタン

iso-ブタン及び iso-ペンタンの吸着過程モデルを図 4.35 に示す。吸着量が少ない初期段階では、iso-ブタン及び iso-ペンタンは細孔表面との相互作用により最も安定となる intersection から吸着が進行していく。枝分かれした炭化水素の場合、そのかさ高さから初期の吸着サイトは広い intersection となる。Intersection が占有された以降は sinusoidal channel への吸着が進行し、両 channel が占有されたところで吸着容量に達する。

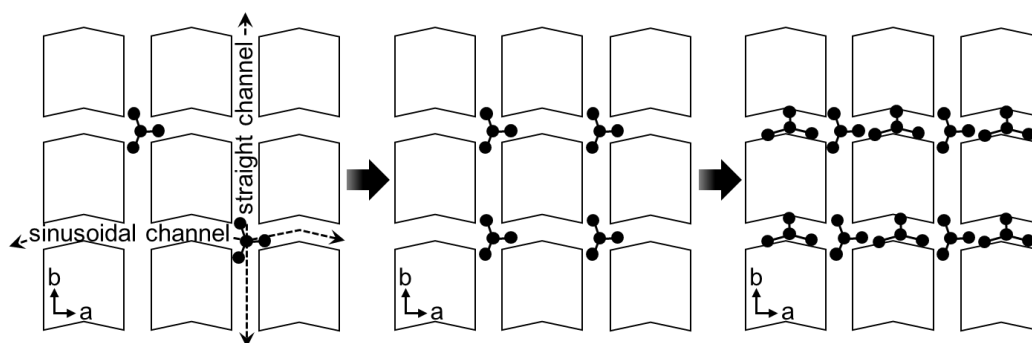


図 4.35 iso-ブタン及び iso-ペンタンの吸着過程モデル

かさ高い iso-ブタン及び iso-ペンタンが吸着容量まで充填される際、intersection の次は straight channel ではなく sinusoidal channel に吸着する。これは、枝分かれした炭化水素は sinusoidal channel のポテンシャル井戸の方がより適合できるからと考えられる。図 4.36 に sinusoidal channel 内の吸着構造と $U_{structural}$ とを重ねて示す。両者ともかさ高い枝分かれの部分に sinusoidal channel の折れ曲がったポテンシャル井戸の範囲内に収めており、各炭素原子を安定な位置に配置できている。一般に channel 内は枝分かれした構造をもつ炭化水素にとっては狭すぎて不安定となるが、channel 同士を比較すると sinusoidal channel の方が比較的安定な吸着サイトになるといえる。もっとも、広い intersection に比べると不安定であることに変わり無く、その差は 4.4.4 で述べたように吸着等温線に表れるほどである。

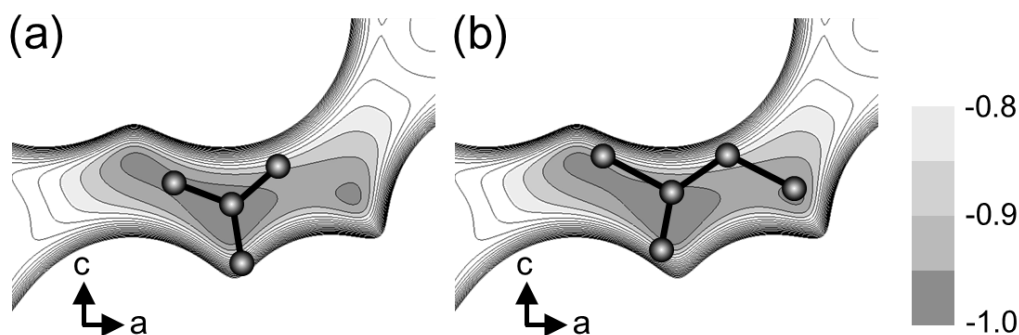


図 4.36 High-loaded での (a) iso-ブタン及び (b) iso-ペンタンの sinusoidal channel 内吸着構造と $U_{structural}$

4.5 結 論

様々な炭化水素の吸着構造が **low-loaded** 及び **high-loaded** で決定され、その吸着過程が明らかとなった。**Low-loaded** の構造により第三章で得た吸着質のかさ高さや立体構造（折れ曲がっているか直線的か）と安定な吸着サイトとの関係は拡張され、より一般的な知見となった。**High-loaded** の構造では吸着容量まで充填された構造が明らかとなり、特に *n*-アルカンではその炭素数が吸着挙動を決める上で重要であることが明らかとなった。

本研究で決定された様々な炭化水素の吸着構造はこれまで報告されてきた吸着熱や吸着等温線等と密接に関係しており、それらの吸着挙動を理解する上で極めて重要な情報を提供している。

第五章

CO₂ 及び DME のシリカライト-1

細孔への吸着経路の検討

5.1 はじめに

ゼオライト等のマイクロ細孔内への吸着は、図 5.1 に示すように多くの段階にわたっている。吸着質分子はまず結晶の外表面へ吸着し、その表面を移動して細孔内へ進入していくであろう。細孔内ではさらに脱着、吸着を繰り返しながら輸送されていき、やがて熱力学的に安定な吸着サイトを占有するようになる。第三章及び第四章ではこの熱力学的に安定な吸着サイトを明らかにしてきた。さて、MFI 型ゼオライトには直交する 2 種類の channel があるが、これらへの吸着挙動は全く異なっている。細孔表面との相互作用により、鎖状化合物の立体構造（折れ曲がっているか直線的か）によって sinusoidal channel が安定な吸着サイトとなったり、straight channel が安定な吸着サイトとなったりする。Channel によって吸着挙動が異なるのであるから、細孔への進入、輸送という段階についてもその挙動は channel によって異なるはずである。

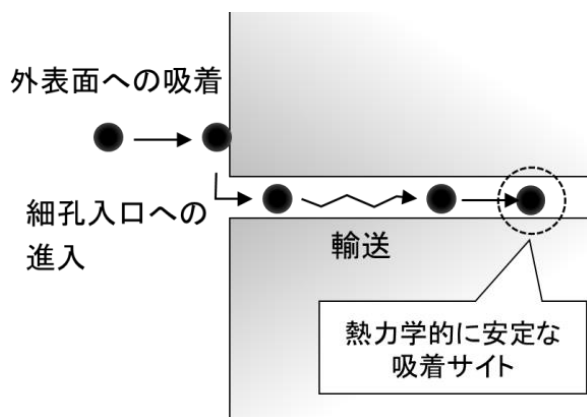


図 5.1 細孔への吸着の各段階

このような MFI 型ゼオライトへの吸着の異方性は多くの興味を引き付けており、様々な方法で検討されてきた。Caro *et al.*[25]は配向させた ZSM-5 結晶に銅をスパッタすることで異方性の観測を試みているし、他にも Hong *et al.*[26,27]によるパルス磁場勾配 NMR 法、また Gueudré *et al.*[28]による干渉顕微鏡法での検討も報告されている。これらの検討では channel が走っている a 軸あるいは b 軸方向に対し、 c 軸方向の拡散が遅いことは確かめられているが、肝心の a 軸方向と b 軸方向との違いを直接観測することはできていない。その理由の一つは、試料の調製の際に大量の単結晶を軸を揃えて配列しなければならないという実験上の困難さであろう。MFI 型ゼオライトの単結晶の形状は c 軸方向が最も長く a 軸及び b 軸方向は概ね同程度の長さであることが多い。そのため、単結晶を配列する際に c 軸を揃えることは比較的容易だが、 a 軸あるいは b 軸を揃えることは困難なのである。

第五章では、細孔への進入及び輸送という段階に注目し、シリカライト-1 への吸着経路を検討した。本実験では、図 5.2(a)、(b)に示すようにシリコーン樹脂で結晶面を直接封鎖することで吸着経路を一方の channel に制限した。(100)には sinusoidal channel 入口が、(010)

には straight channel 入口があるため、これらの面のみを残し封鎖することで、それぞれ図 5.2(c)に示すような sinusoidal channel 経路、及び straight channel 経路での吸着実験が可能となるのである。シリカライト-1 単結晶の外形は”coffin shape”と言われる特徴的な形状であり、(100)と(010)とを見分けることは容易である。吸着質には CO₂ 及び DME を用いた。これらの分子はそれぞれ straight channel 及び sinusoidal channel を安定な吸着サイトとしており、吸着経路と安定な吸着サイトとの関連を検討する上で適当である。また、第三章で様々な吸着量での熱力学的に安定な吸着構造は既に明らかとなっており、試料の吸着構造を解析すればどの程度吸着が進行したかが分かる。それら吸着サイトの占有率から吸着量を算出すれば、図 5.1 に示した様々な段階全体を含む吸着速度が明らかとなるだろう。本実験手法的特徴は大きく質の良い単結晶を用いている点にある。その大きさから結晶面を直接封鎖する操作が可能であるし、さらに単結晶 XRD で吸着構造を決定することも可能なのである。

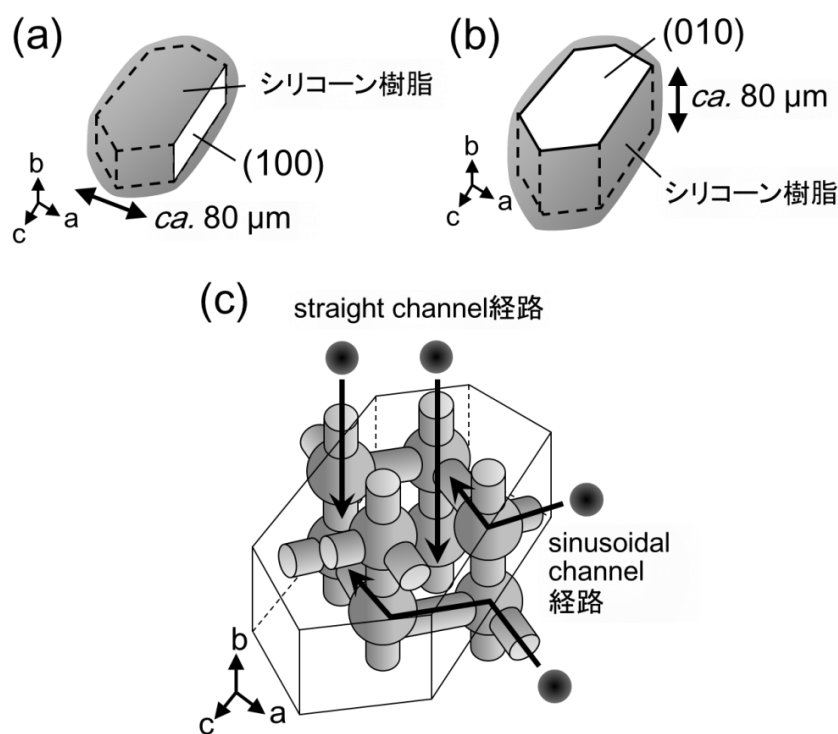


図 5.2 シリコン樹脂による結晶面の封鎖と吸着経路
(a) (100)以外の封鎖、(b) (010)以外の封鎖、(c) 各吸着経路

5.2 実験

5.2.1 結晶面を封鎖した試料の調整及び吸着

シリカライト-1 は 2.2.1 及び 2.2.2 に示すとおり調製した。得られたシリカライト-1 単結晶をガラスキャピラリーの先端に接着し、(100)あるいは(010)のみを残し無溶剤シリコン樹脂を塗布した。結晶面を封鎖した試料を図 5.3 に示す。吸着経路となる channel 入口があ

る面のみが気相に曝され、それ以外の面は完全に封鎖されている。その後試料を真空乾燥器（ベルジャー型バキュームオープン BV-001、柴田科学株式会社）内に入れ、ロータリーポンプを用いて系内を脱気した後、CO₂（純度：99.99%、小松川酸素株式会社）あるいはDME（純度：99%、東京化成工業株式会社）を導入した。吸着条件は表 5.1 に示す。

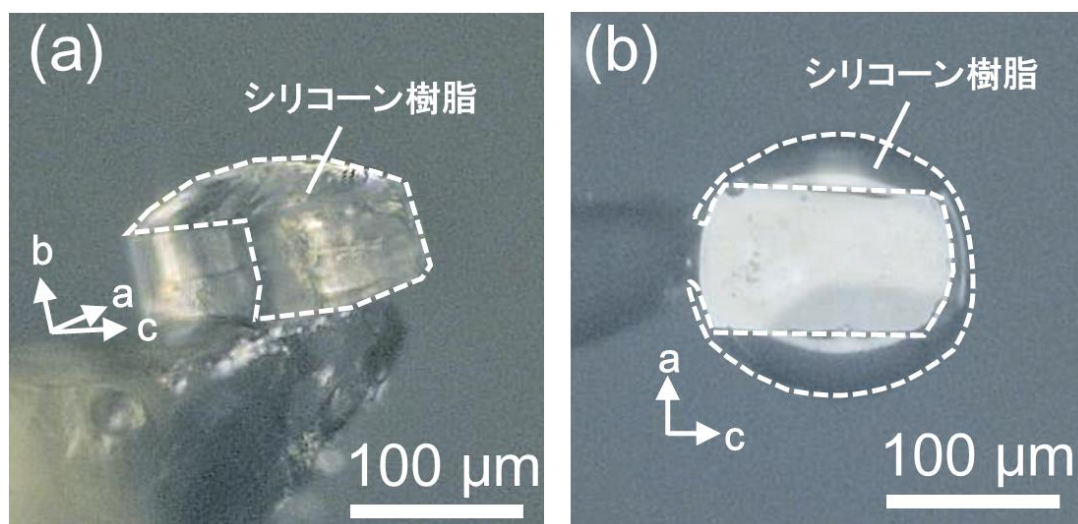


図 5.3 シリコン樹脂により結晶面を封鎖した試料
(a) (100)以外の封鎖、(b) (010)以外の封鎖

表 5.1 吸着条件 (298 K)

吸着質	圧力 (kPa)	封鎖していない結晶面	吸着経路	時間 (h)
CO ₂	80	(100)	sinusoidal channel	0.5, 3.0
		(010)	straight channel	0.5, 3.0
DME	90	(100)	sinusoidal channel	12, 24
		(010)	straight channel	12, 24

5.2.2 単結晶 X 線構造解析

X 線回折データの測定中における CO₂ や DME の脱着を防ぐため、封鎖していない結晶面も吸着実験後にシリコン樹脂で封鎖した。得られた結晶から CCD X 線回折装置 APEX II（X 線源 MoK α 、Bruker AXS）を用いて回折データを測定し、ローレンツ偏光因子で補正した後 SHELXTL プログラム[47]で解析した。構造はまず直接法で解析した後、差フーリエ合成で解析した。構造の最適化は構造因子の 2 乗に対し最小二乗法で行った。空間群は monoclinic (twin) の $P2_1/n$ 。1. 1 とし、2.2.5 に示した手法で”TWIN”及び”BASF”コマンドを使用した。CO₂ の結合距離 (C-O 間) 及び結合角 (O-C-O 間) はそれぞれ 1.16 Å、180° に固定し、DME の結合距離 (C-O 間) 及び結合角 (C-O-C 間) はそれぞれ 1.41 Å、111.7° に固定した。シリカライト-1 骨格の温度因子は異方性、CO₂ 及び DME の温度因子は等方性とし

た。

5.2.3 吸着量 (molecules / unit cell) への結晶の大きさの影響

構造解析結果の占有率の和から得られる吸着量 (molecules / unit cell) は、各吸着経路で直接比較できる。まず、気相に曝される channel 入口は単位面積あたり同じ数で、sinusoidal channel、straight channel いずれも $ca. 20 \times 13 \text{ \AA}^2$ あたり 2 か所である。また、その面と垂直方向の結晶の大きさも $ca. 80 \text{ \mu m}$ と同じとなるように結晶を選んでいる (図 5.2 (a)、(b))。つまり、シリカライト-1 単位体積 (単位格子) に対する吸着条件は経路が sinusoidal channel か straight channel か以外は同じであり、吸着量 (molesuels / unit cell) への結晶の大きさの影響はキャンセルされている。

5.2.4 シリコーン樹脂による封鎖の有効性

一般にシリコーン材料は酸素や窒素分子を透過する性質があるといわれている。CO₂ あるいは DME がシリコーン樹脂による封鎖を透過していないことを確認するため、予備実験を行った。2.2.1 及び 2.2.2 に示すとおり調製したシリカライト-1 単結晶をガラスキャピラリーの先端に接着し、全ての結晶面を無溶剤シリコーン樹脂で封鎖した。その後試料を真空乾燥器内に入れ、ロータリーポンプを用いて系内を脱気した後、CO₂ を 80 kPa、あるいは DME を 90 kPa とするまで導入した。それぞれ 298 K で 24 h 吸着させた後、得られた結晶から CCD X 線回折装置 APEX II を用いて回折データを測定し、SHELXTL プログラム[47]で解析した。空間群は monoclinic (twin) の $P2_1/n. 1. 1$ とした。骨格構造を決定した構造での差フーリエ合成では細孔内に 0.7 e\AA^3 以下のピークが存在するのみで、吸着質は観測されなかった。これにより、シリコーン樹脂を用いた本手法が細孔の封鎖に有効であることが確認された。

5.3 結果

5.3.1 CO₂の吸着経路

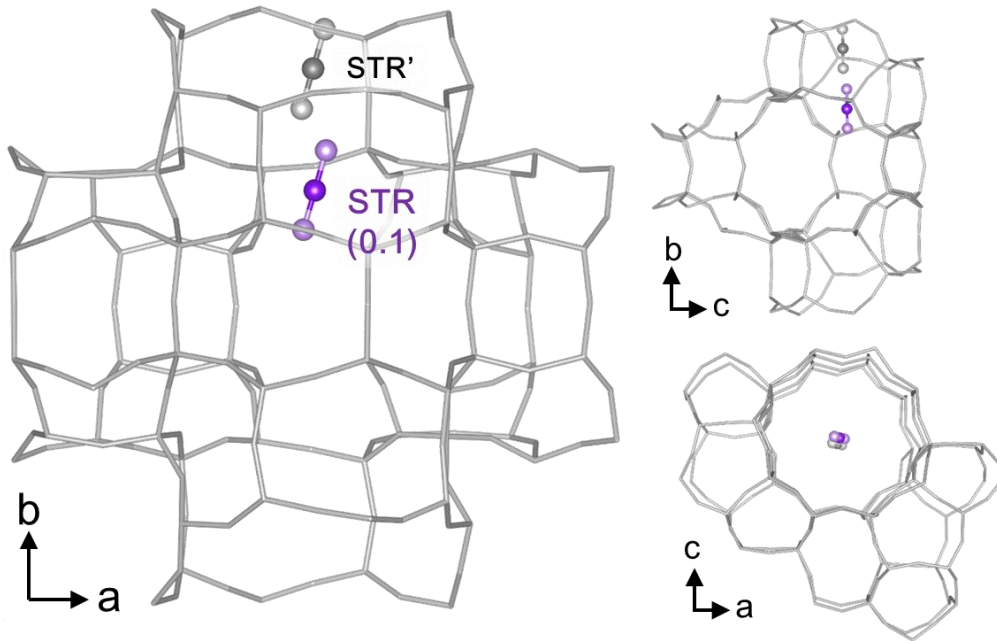


図 5.4 CO₂、Sinusoidal channel 経路 (吸着時間 0.5 h)

(Si₂₄O₄₈·0.14CO₂, R = 0.0583 for 6047 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\max, \min} = 0.89, -0.84$ (eÅ⁻³))

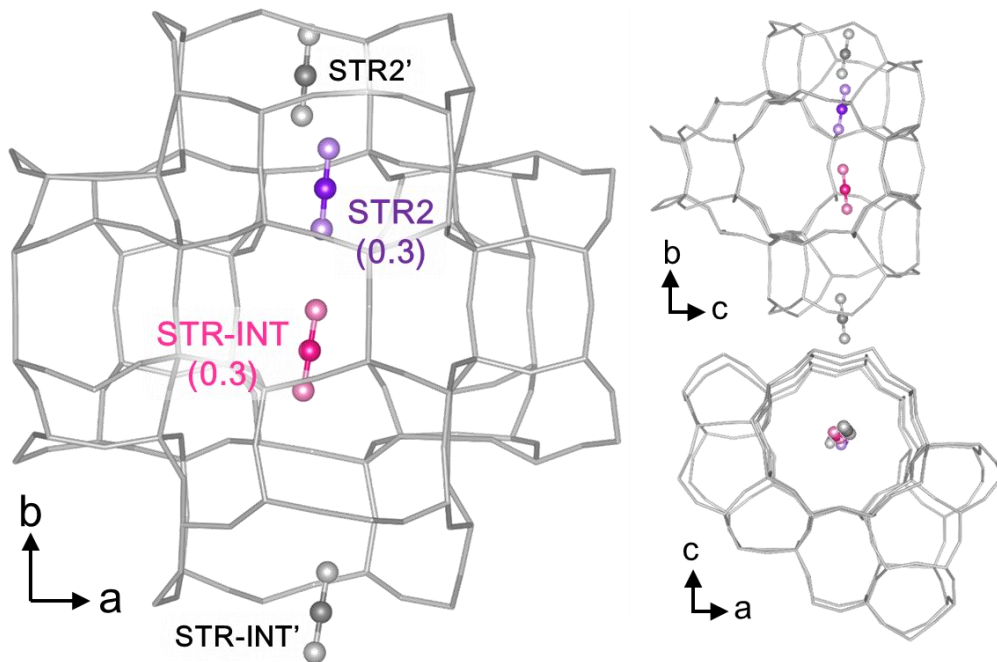


図 5.5 CO₂、Sinusoidal channel 経路 (吸着時間 3 h)

(Si₂₄O₄₈·0.59CO₂, R = 0.0534 for 5397 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\max, \min} = 0.56, -0.63$ (eÅ⁻³))

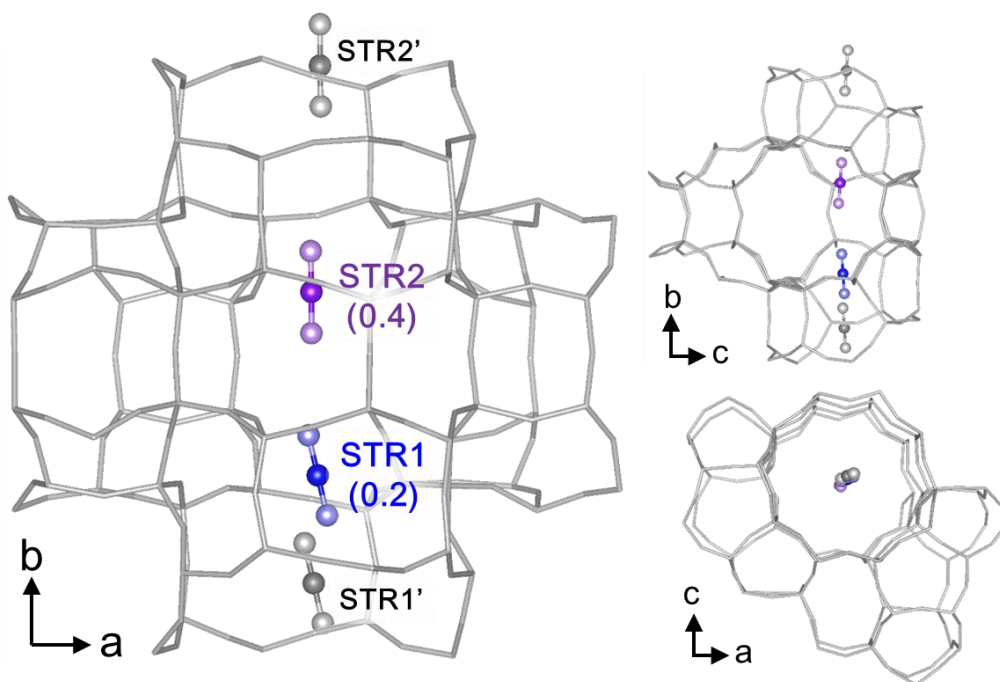


図 5.6 CO₂、Straight channel 経路 (吸着時間 0.5 h)

(Si₂₄O₄₈·0.58CO₂, R = 0.0923 for 6435 reflections with I > 2σ(I), Δρ_{max, min} = 0.89, -1.10 (eÅ⁻³))

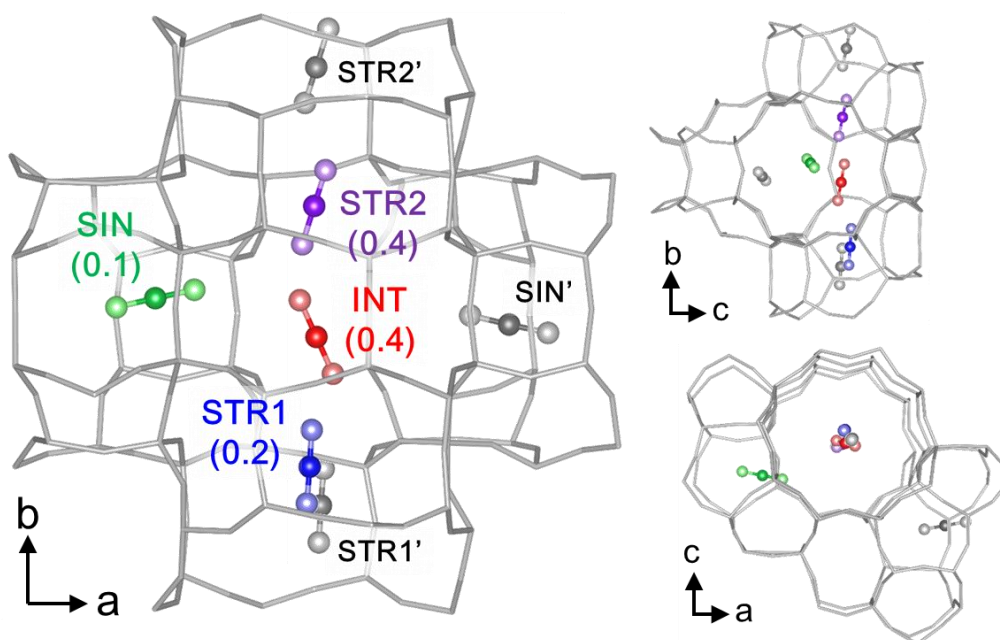


図 5.7 CO₂、Straight channel 経路 (吸着時間 3 h)

(Si₂₄O₄₈·1.11CO₂, R = 0.0739 for 6968 reflections with I > 2σ(I), Δρ_{max, min} = 0.88, -0.96 (eÅ⁻³))

図 5.4 ~ 5.7 に CO₂-シリカライト-1 の構造を示す。対称心及び 2 回らせん軸で関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とし、占有率は括弧内に示した。表 5.2 に各構造の吸着サイトの占有率及びその占有率から計算した吸着量を示す。ある 1 か所の吸着サイトが完全に占有された場合の吸着量が 4 molecules / unit cell に対応する。

表 5.2 CO₂ の吸着サイトの占有率及び吸着量

吸着時間 (h)	Sinusoidal channel 経路				Straight channel 経路			
	SIN	STR	INT	吸着量 ^a	SIN	STR	INT	吸着量 ^a
0.5	—	0.14	—	0.6	—	0.20 0.38	—	2.3
3	—	0.28 0.31 ^b	—	2.4	0.10	0.20 0.37	0.44	4.4

^a molecules / unit cell.

^b STR-INT

これら CO₂-シリカライト-1 の構造は第三章で明らかにした吸着過程に従っている。図 3.17 に示したように、CO₂ はまず細孔表面との相互作用により straight channel から吸着していく。Straight channel が完全に占有された (4 molecules / unit cell) 後は sinusoidal channel や intersection へも吸着が進行するが、この段階では吸着量の増加に伴い CO₂ 同士の相互作用が効いてくる。本実験で得られた構造でも、吸着量が 4 molecules / unit cell に満たない構造では全て straight channel に吸着していた。Sinusoidal channel 経路、3 h の構造に限り intersection 寄りの吸着サイト (STR-INT) が観測されたが、これは CO₂ 同士の相互作用の影響であると考えられる。Straight channel 経路、3 h の構造は第三章の high-loaded での構造 (図 3.4) と殆ど同じであった。これらの吸着構造は吸着経路には依存しておらず、吸着量にのみ依存している。Sinusoidal channel 経路の吸着であっても、初期の吸着サイトは straight channel である (図 5.4、図 5.5)。これらの構造はそれぞれの吸着量における定常状態に達していると考えられ、そこから速度論的に安定なトラップサイトや輸送の速さ等の情報は得られない。しかし、その吸着量の時間変化から吸着速度を得ることができる。ここでいう吸着速度とは、図 5.1 に示した様々な吸着段階全体を含むものである。

ここで得られた結果から、吸着経路による吸着速度の違いが明らかとなった。Sinusoidal channel 経路に比べ straight channel 経路の方が速く、CO₂ は straight channel 経路を主な吸着経路としている。

5.3.3 DME の吸着経路

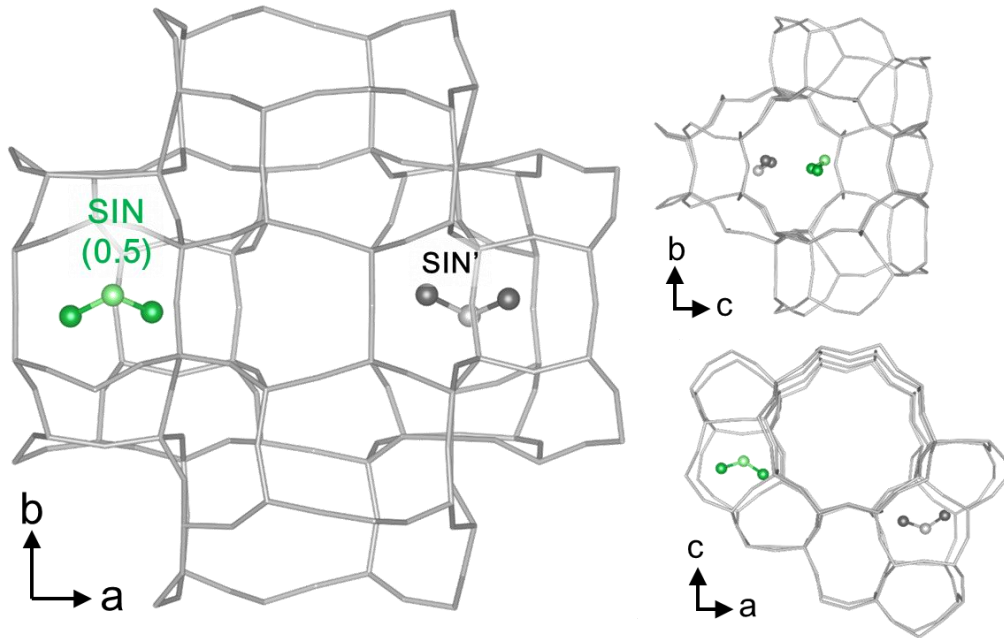


図 5.8 DME、Sinusoidal channel 経路 (吸着時間 12 h)

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.54\text{C}_2\text{O}$, $R = 0.0554$ for 5131 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.90, -0.69$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

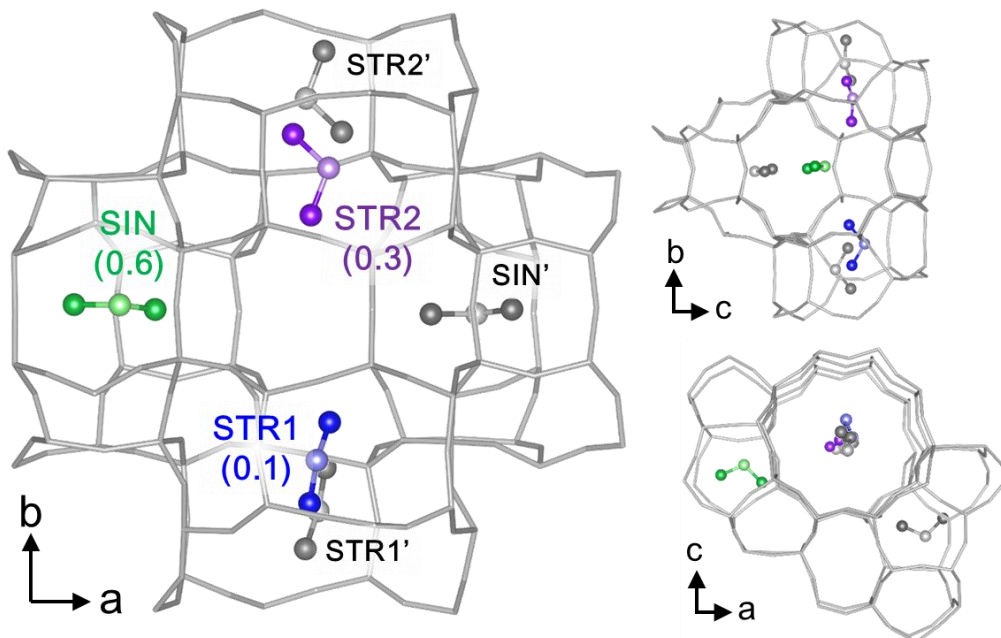


図 5.9 DME、Sinusoidal channel 経路 (吸着時間 24 h)

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.98\text{C}_2\text{O}$, $R = 0.0588$ for 5103 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.77, -0.73$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

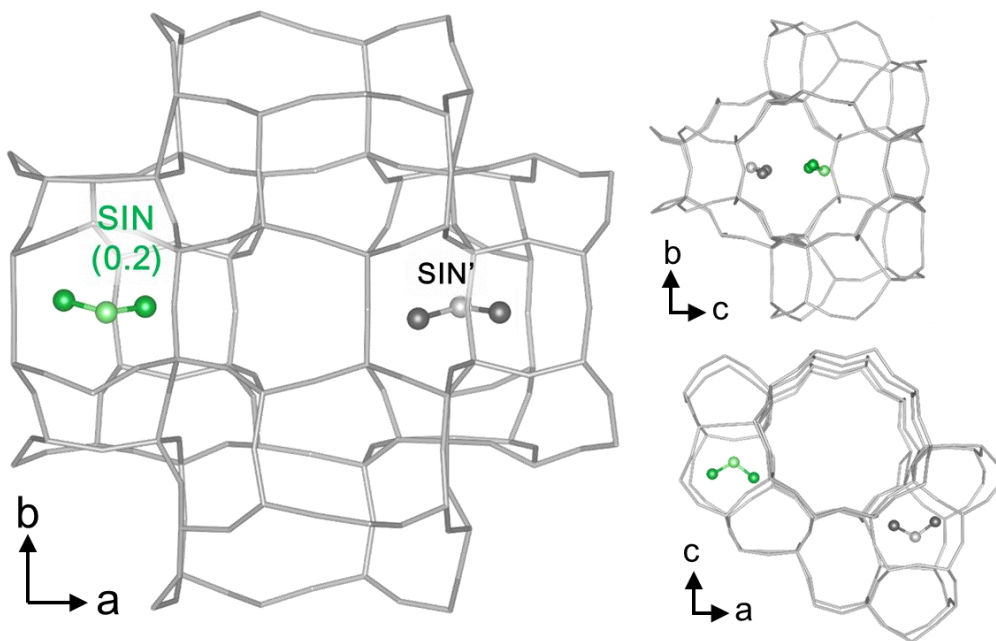


図 5.10 DME、Straight channel 経路 (吸着時間 12 h)

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.17\text{C}_2\text{O}$, $R = 0.0604$ for 9577 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.94, -1.00$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

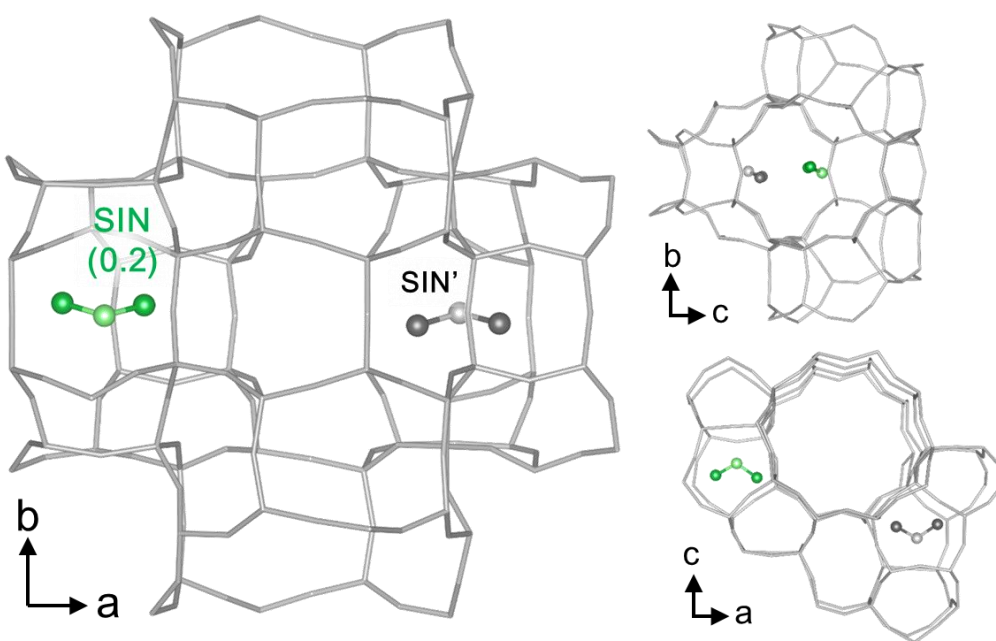


図 5.11 DME、Straight channel 経路 (吸着時間 24 h)

($\text{Si}_{24}\text{O}_{48} \cdot 0.24\text{C}_2\text{O}$, $R = 0.0591$ for 10178 reflections with $I > 2\sigma(I)$, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 0.87, -0.98$ ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$))

図 5.8 ~ 5.11 に DME-シリカライト-1 の構造を示す。対称心及び 2 回らせん軸で関連付けられる独立でない吸着位置は灰色とし、占有率は括弧内に示した。表 5.3 に各構造の吸着サイトの占有率及びその占有率から計算した吸着量を示す。ある 1 か所の吸着サイトが完全に占有された場合の吸着量が 4 molecules / unit cell に対応する。

表 5.3 DME の吸着サイトの占有率及び吸着量

吸着時間 (h)	Sinusoidal channel 経路				Straight channel 経路			
	SIN	STR	INT	吸着量 ^a	SIN	STR	INT	吸着量 ^a
12	0.54	—	—	2.2	0.17	—	—	0.7
24	0.58	0.12 0.28	—	3.9	0.24	—	—	1.0

^a molecules / unit cell.

これら DME-シリカライト-1 の構造は第三章で明らかにした吸着過程に従っている。図 3.20 に示したとおり、DME はまず細孔表面との相互作用により sinusoidal channel から吸着していく。Sinusoidal channel が完全に占有された (4 molecules / unit cell) 後は straight channel や intersection へも吸着が進行していき、この段階では吸着量の増加に伴い DME 同士の相互作用が効いてくる。本実験で得られた構造でも、吸着量が 4 molecules / unit cell に満たない構造では全て sinusoidal channel に吸着していた。Sinusoidal channel 経路、24 h の構造は、sinusoidal channel にのみ吸着している初期状態の構造と、第三章の high-loaded での構造 (図 3.7) との中間の構造といえる。CO₂ 同様、これらの吸着構造は吸着経路には依存していない。いずれの channel 入口から進入しても吸着構造は吸着量にのみ依存しており、それぞれの吸着量における定常状態に達していると考えられる。

DME においても吸着経路による吸着速度の違いが明らかとなった。CO₂ とは逆の傾向を示し、straight channel 経路に比べ sinusoidal channel 経路の方が明らかに速い。DME は sinusoidal channel 経路を主な吸着経路としている。

主な吸着経路と安定な吸着サイトとの関連が明らかとなった。Straight channel を安定な吸着サイトとする CO₂ は straight channel を主な吸着経路とし、sinusoidal channel を安定な吸着サイトとする DME は sinusoidal channel を主な吸着経路としている。

5.4 考 察

5.2.3 で述べたように吸着量 (molecules / unit cell) への結晶の大きさの影響はキャンセルされており、単位体積 (単位格子) に対する吸着条件は、経路が sinusoidal channel か straight channel か以外は同じである。また、吸着構造は吸着経路には依存せず各々の吸着量における定常状態に達している。そのため、本吸着実験は図 5.12 のようにモデル化することができる。ここで、 $n(t)$ は吸着時間 t における吸着量である。シリコーン樹脂での封鎖により 2 つある吸着経路を一方のみに制限し、吸着時間による吸着量の増加を測定することで、両経路の吸着速度を比較できるのである。なお、既に述べたようにここでの吸着速度とは図 5.1 に示した様々な吸着段階全体を含むものである。

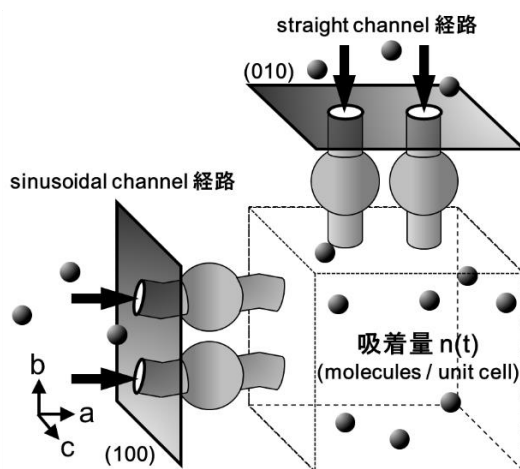


図 5.12 吸着実験モデル

本実験では図 5.1 に示した様々な吸着段階を分離して考察することはできない。そのため、複雑さを避けるため吸着を最も単純である可逆 1 次反応と仮定する。具体的には吸着及び脱着を 1 次反応と仮定している Langmuir 吸着速度式を用いる (式 3.8' 及び式 3.9')。なお、式 3.9' は式 3.8' を線形化したものである。ここで、 n_{eq} は平衡吸着量、 k は速度定数である。このモデルでは、様々な吸着段階での情報は全て速度定数 k に含まれていると解釈できる。

$$n(t) = n_{eq} \{1 - \exp(-kt)\} \quad \text{式 3.8'}$$

$$\ln \left[\frac{n_{eq}}{n_{eq} - n(t)} \right] = kt \quad \text{式 3.9'}$$

図 5.13 は各吸着経路での吸着量の時間変化で、吸着量は吸着構造の占有率の和から算出した。図中の点線は式 3.8' 及び式 3.9' で示した可逆 1 次反応モデルである。 n_{eq} は、CO₂ 及び DME それぞれ第三章での重量法 (図 3.5) 及び TG-DTA (図 3.9) での測定結果とし、5.62 及び 6.74 (molecules / unit cell) とした。吸着量の時間変化は Langmuir 吸着速度式に概ね合っており、この単純な可逆 1 次反応モデルが適応できることが分かる。表 5.4 に回帰分析で

得た速度定数 k の値を示す。CO₂ は sinusoidal channel 経路に比べ straight channel 経路の方が約 4 倍速く、DME は逆に sinusoidal channel 経路の方が約 5 倍速いことが明らかとなった。この結果は、channel による吸着速度の違いを定量的に明らかにした初めての例である。

なぜこのような吸着速度の違いが生じるのかという理由は明確には分からないが、straight channel を安定な吸着サイトとする CO₂ は straight channel を、また sinusoidal channel を安定な吸着サイトとする DME は sinusoidal channel を主な吸着経路としていることから、経路となる channel の吸着サイトとしての安定性が重要な要因となっていることが分かる。

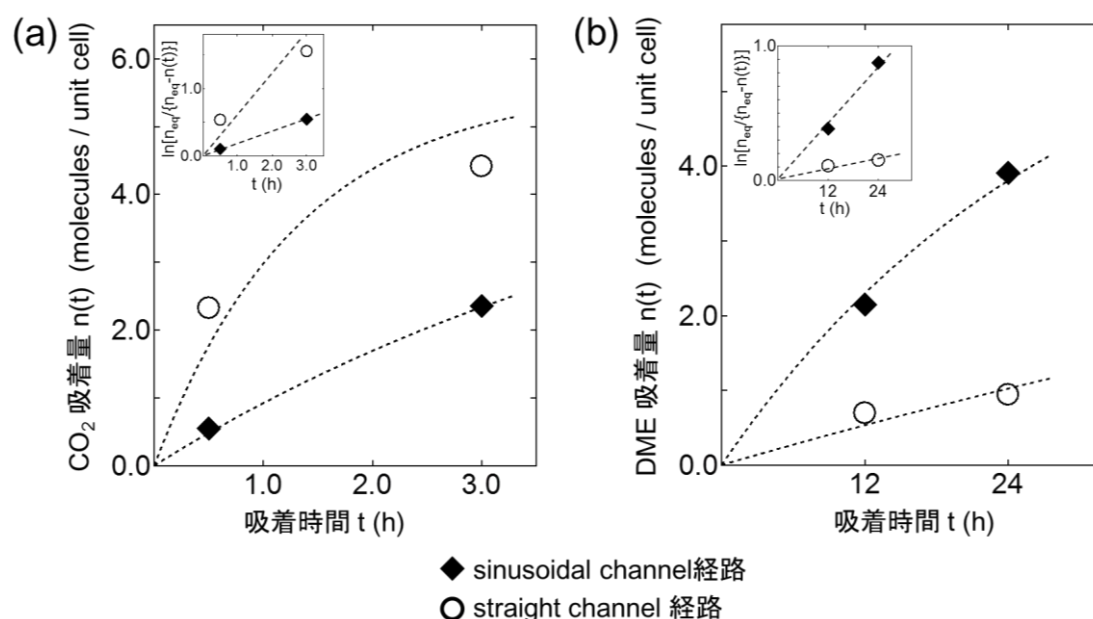


図 5.13 各吸着経路での吸着量の時間変化、(a) CO₂、(b) DME

表 5.4 可逆 1 次反応モデルでの速度定数 k (h⁻¹) と主な吸着経路

	k_{sin}^a	k_{str}^b	主な吸着経路
CO ₂	0.18	0.76	straight channel 経路 (約 4 倍)
DME	0.035	0.0069	sinusoidal channel 経路 (約 5 倍)

^a sinusoidal channel 経路での k

^b straight channel 経路での k

5.5 結論

シリコン樹脂によりシリカライト-1 単結晶の結晶面を直接封鎖するという手法により、CO₂ 及び DME の主な吸着経路が明らかとなった。Straight channel を安定な吸着サイトとする CO₂ は straight channel を主な吸着経路とし、sinusoidal channel を安定な吸着サイトとする DME は sinusoidal channel を主な吸着経路としている。吸着経路による吸着速度の違いを定量的に検討し、可逆 1 次反応モデルでの速度定数で 4 ~ 5 倍程度異なると明らかとなった。

第六章

結 言

シリカライト-1 への様々な鎖状化合物の吸着過程が単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。本研究で得られた様々な知見は、今後のマイクロ細孔への吸着、分離、貯蔵、触媒等の研究・開発において重要な情報を提供することになるだろう。

鎖状化合物が吸着したシリカライト-1 は室温で *monoclinic* の双晶となっている。各相からの回折ピークは高角側の一部を除き重なってしまうが、測定した強度を計算処理で分離することで解析が可能である。

吸着量の少ない *low-loaded* での構造では、CO₂ 及び DME の吸着構造から安定な吸着サイトはまずかさ高さによって広い *intersection* か比較的狭い *channel* かが決まり、さらに立体構造（折れ曲がっているか直線的か）によって *sinusoidal channel* か *straight channel* かが決まることが分かった。この知見は様々な炭化水素へも拡張され、一般的な傾向であることが確かめられた。枝分かれしたかさ高いものは *intersection* が安定な吸着サイトとなり、直鎖状のものは *channel* を安定な吸着サイトとする。さらに、直鎖状のものでも DME や *n*-アルカンといった折れ曲がった構造の吸着質は *sinusoidal channel* を、CO₂ や 2-ブチンといった直線分子は *straight channel* を安定な吸着サイトとする。さらに吸着量を増加させていくと、初期の吸着サイト以外のサイトへも吸着が進行していく。吸着容量程度まで細孔内に充填された *high-loaded* の構造では、分子鎖の長さが重要な要因となる。CO₂ やプロパンなどの分子鎖が短いものは両 *channel* に加え *intersection* へ、炭素数 4~6 の炭化水素程度の分子鎖の長さの場合は両 *channel* へと吸着が進行していく。*n*-オクタンは分子鎖が長く、その端が *straight channel* の入口をブロックするため、*sinusoidal channel* のみに吸着したところで吸着容量に達する。枝分かれしたかさ高い *iso*-ブタン及び *iso*-ペンタンは、*intersection* に加え *sinusoidal channel* へも吸着する。本研究で明らかとなった炭化水素の吸着構造は先行研究による吸着熱や吸着等温線等と密接に関係しており、これら熱力学的な挙動を理解するうえで重要である。

MFI 型ゼオライトは 2 種の *channel* を有しており、細孔への進入、輸送という段階に注目すると、吸着経路は各 *channel* それぞれに存在する。シリコーン樹脂によりシリカライト-1 の結晶面を直接封鎖し、吸着経路を一方の *channel* に制限することで、CO₂ 及び DME の主な吸着経路が明らかとなった。CO₂ は *straight channel* を、DME は *sinusoidal channel* を主な吸着経路としており、その吸着速度は可逆 1 次反応の速度定数で 4~5 倍異なる。このような MFI 型ゼオライトへの吸着挙動の異方性は様々な方法で検討されてきたが、本研究は *channel* による吸着速度の違いを定量的に検討した初めての例である。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、始終懇切丁寧なご指導を受け賜りました横森慶信教授に厚く御礼申し上げます。横森研究室で過ごした五年間では快適な環境のもと研究に集中することができました。ここで得た学識や研究能力は私の大きな財産です。西宏二准教授、神谷奈津美講師、そして同じ研究室で机を並べた同僚の皆様につきましても日頃より様々な議論や相談に応じて下さり、ありがとうございました。Bruker社の与座博士には実験データ測定で多大なご支援を頂きました。細かい測定条件にも快く応じて下さり、大変感謝しています。また、応用化学科教官各位、理工学研究科学生の皆様にも本当にお世話になりました。良い仲間にも恵まれ、楽しく実りある学生生活を過ごすことができました。この場をお借りして感謝申し上げます。

参考文献

- 1 H. Marsh and F. R. Reinoso, "Activated Carbon", p.9, Elsevier (2006)
- 2 小野嘉夫, 八嶋建明 編, "ゼオライトの科学と工学", p.119, 講談社サイエンティフィク (2000)
- 3 W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature*, **347**, 354 (1990)
- 4 篠原久典, 齋藤弥八, "フラーレンとナノチューブの科学", p.247, 名古屋大学出版会 (2011)
- 5 O. M. Yaghi and H. Li, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10401 (1995)
- 6 M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka and S. Kitagawa, Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M₂(4, 4'-bpy)₃(NO₃)₄]·xH₂O}_n (M = Co, Ni, Zn), *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 1725 (1997)
- 7 日本化学会 編, "革新的な多孔質材料", p.22, 化学同人 (2010)
- 8 W. A. Steele, "The Interface of Gases with Solid Surfaces", p.14, Pergamon Press (1974)
- 9 G. J. Tjatjopoulos, D. L. Feke and J. A. Mann, Jr., Molecule-Micropore Interaction Potentials, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4006 (1988)
- 10 <http://www.iza-structure.org/databases/> (International Zeolite Association ウェブサイト)
- 11 辰巳敬, 西村陽一 監修, "ゼオライト触媒開発の新展開", p.30, 55, シーエムシー出版 (2004)
- 12 V. R. Choudhary and S. Mayadevi, Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-1, *Zeolites*, **17**, 501 (1996)
- 13 T. Yamazaki, M. Katoh, S. Ozawa and Y. Ogino, Adsorption of CO₂ over univalent cation - exchanged ZSM-5 zeolites, *Mol. Phys.*, **80**, 313 (1993)
- 14 S. K. Wirawan and D. Creaser, CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **91**, 196 (2006)
- 15 C. G. Pope, Adsorption of methanol and related molecules on zeolite H-ZSM-5 and silicalite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1139 (1993)
- 16 T. C. Golden and S. Sircar, Gas Adsorption on Silicalite, *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 182 (1994)
- 17 P. A. Jacobs, H. K. Beyer and J. Valyon, Properties of the end members in the Pentasil-family of zeolites: characterization as adsorbents, *Zeolites*, **1**, 161 (1981)
- 18 R. E. Richards and L. V. C. Rees, Sorption and packing of *n*-alkane molecules in ZSM-5, *Langmuir*, **3**, 335 (1987)
- 19 D. Shen and L. V. C. Rees, Adsorption and diffusion of *n*-butane and 2-butyne in silicalite-1, *Zeolites*, **11**, 684 (1991)
- 20 M. S. Sun, O. Talu and D. B. Shah, Adsorption Equilibria of C₅-C₁₀ Normal Alkanes in Silicalite Crystals, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17276 (1996)
- 21 F. Eder and J. A. Lercher, Alkane sorption in molecular sieves: The contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Brønsted acid sites, *Zeolites*, **18**, 75 (1997)
- 22 B. Millot, A. Methivier and H. Jobic, Adsorption of *n*-Alkanes on Silicalite Crystals. A Temperature-Programmed Desorption Study, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3210 (1998)
- 23 M. S. Sun, D. B. Shah, H. H. Xu and O. Talu, Adsorption Equilibria of C₁ to C₄ Alkanes, CO₂, and SF₆ on Silicalite, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1466 (1998)
- 24 B. Millot, A. Méthivier, H. Jobic, I. Cléménçon and B. Rebours, Adsorption of Branched Alkanes in Silicalite-1: A Temperature-Programmed-Equilibration Study, *Langmuir*, **15**, 2534 (1999)
- 25 J. Caro, M. Noack, J. Richter-Mendau, F. Marlow, D. Petersohn, M. Griepentrog and J. Kornatowski, Selective sorption uptake kinetics of *n*-hexane on ZSM 5 - a new method for measuring anisotropic diffusivities, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13685 (1993)
- 26 U. Hong, J. Kärger, R. Kramer, H. Pfeifer and G. Seiffert, U. Müller, K. K. Unger, H.-B. Lück and T. Ito, PFG n.m.r. study of diffusion anisotropy in oriented ZSM-5 type zeolite crystallites,

-
- Zeolites*, **11**, 816 (1991)
- 27 U. Hong, J. Kärger, H. Pfeifer, U. Müller and K. K. Unger, Observing Diffusion Anisotropy in Zeolites by Pulsed Field Gradient NMR, *Z. Phys. Chem.*, **173**, 225 (1991)
 - 28 L. Gueudré, T. Binder, C. Chmelik, F. Hibbe, D. M. Ruthven and J. Kärger, Micro-Imaging by Interference Microscopy: A Case Study of Orientation-Dependent Guest Diffusion in MFI-Type Zeolite Host Crystals, *Materials*, **5**, 721 (2012)
 - 29 H. van Koningsveld, J.C. Jansen and A.J.M. de Man, Single-Crystal Structure Analysis and Energy Minimizations of a MFI-Type Zeolite at Low *p*-Dichlorobenzene Sorbate Loading, *Acta Cryst.*, **B52**, 131 (1996)
 - 30 H. van Koningsveld and J. C. Jansen, Single crystal structure analysis of zeolite H-ZSM-5 loaded with naphthalene, *Micropor. Mater.*, **6**, 159 (1996)
 - 31 H. van Koningsveld and J. H. Koegler, Preparation and structure of crystals of zeolite H-ZSM-5 loaded with *p*-nitroaniline, *Micropor. Mater.*, **9**, 71 (1997)
 - 32 岩間渉, 神谷奈津美, 西宏二, 横森慶信, 第 25 回ゼオライト研究発表会, C24 (2009)
 - 33 H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Bekkum and J. C. Jansen, The Location of *p*-Xylene in Single Crystal of Zeolite H-ZSM-5 with a New, Sorbate-Induced, Orthorhombic Framework Symmetry, *Acta Cryst.*, **B45**, 423 (1989)
 - 34 K. Nishi, A. Hidaka and Y. Yokomori, Structure of toluene 6.4-ZSM-5 and the toluene disproportionation reaction on ZSM-5, *Acta Cryst.*, **B61**, 160 (2005)
 - 35 N. Kamiya, T. Oshiro, S. Tan, K. Nishi and Y. Yokomori, Adsorption process of phenol on silicalite-1 and crystal structure of phenol8.0–silicalite-1 using a single crystal X-ray diffraction method, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **169**, 168 (2013)
 - 36 N. Kamiya, W. Iwama, T. Kudo, T. Nasuno, S. Fujiyama, K. Nishi and Y. Yokomori, Determining the structure of a benzene7.2-silicalite-1 zeolite using a single-crystal X-ray method, *Acta Cryst.*, **B67**, 508 (2011)
 - 37 K. J. Chao, J.C. Lin, Y. Wang and G.H. Lee, Single crystal structure refinement of TPA ZSM-5 zeolite, *Zeolites*, **6**, 35 (1986)
 - 38 Y. Yokomori and S. Idaka, The structure of TPA-ZSM-5 with Si/Al = 23, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28**, 405 (1999)
 - 39 H. van Koningsveld, High-temperature (350 K) Orthorhombic Framework Structure of Zeolite H-ZSM-5, *Acta Cryst.*, **B46**, 731 (1990)
 - 40 N. Kamiya, M. Yano, H. Matsuno, W. Iwama, K. Nishi and Y. Yokomori, Simple Method for Preparing Monoclinic Single Crystals of Zeolite ZSM-5 and Analysis of their Structure, *Z. Kristallogr.*, **225**, 139 (2010)
 - 41 R. von Ballmoos and W. M. Meier, Zoned aluminium distribution in synthetic zeolite ZSM-5, *Nature*, **289**, 782 (1981)
 - 42 H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum, The orthorhombic/monoclinic transition in single crystals of zeolite ZSM-5, *Zeolites*, **7**, 564 (1987)
 - 43 H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum, The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5, *Zeolites*, **10**, 235 (1990)
 - 44 D. G. Hay and H. Jaeger, Orthorhombic-monoclinic phase changes in ZSM-5 zeolite/silicalite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1433 (1984)
 - 45 D. G. Hay, H. Jaeger and G. W. West, Examination of the monoclinic/orthorhombic transition in silicalite using XRD and silicon NMR, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1070 (1985)
 - 46 H. Lermer, M. Draeger, J. Steffen and K. K. Unger, Synthesis and structure refinement of ZSM-5 single crystals, *Zeolites*, **5**, 131 (1985)
 - 47 G. M. Sheldrick, A short history of *SHELX*, *Acta Cryst.*, **A64**, 112 (2008)
 - 48 N. Kamiya, M. Yano, H. Matsuo, W. Iwama, K. Nishi and Y. Yokomori, Simple Method for Preparing Monoclinic Single Crystals of Zeolite ZSM-5 and Analysis of their Structure, *Z. Kristallogr.*, **225**, 139 (2010)
 - 49 清野慎太郎, 神谷奈津美, 西宏二, 横森慶信, 第 25 回ゼオライト研究発表会, C23 (2009)
 - 50 I. P. O'koye, M. Benham and K. M. Thomas, Adsorption of Gases and Vapors on Carbon

-
- Molecular Sieves, *Langmuir*, **13**, 4054 (1997)
- 51 清野慎太郎, 矢野翠, 神谷奈津美, 西宏二, 横森慶信, 第 24 回ゼオライト研究発表会, C8 (2008)
- 52 P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider and M. R. Sawaya, “*Crystal Structure Refinement A Crystallographer’s Guide to SHELXL*”, p.19, Oxford University Press (2006)
- 53 J. A. Hampson and L. V. C. Rees, Adsorption of ethane and propane in silicalite-1 and zeolite NaY: determination of single components, mixture and partial adsorption data using an isosteric system, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3169 (1993)
- 54 R. Fowler and E. A. Guggenheim, “*Statistical Thermodynamics*”, p.426, Cambridge University Press (1960)
- 55 H. Stach, U. Lohse, H. Thamm and W. Schirmer, Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites, *Zeolites*, **6**, 74 (1986)
- 56 R. L. June, A. T. Bell and D. N. Theodorou, Prediction of low occupancy sorption of alkanes in silicalite, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1508 (1990)
- 57 B. Smit, J. I. Siepmann, Computer Simulations of the Energetics and Siting of *n*-Alkanes in Zeolites, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8442 (1994)
- 58 J. O. Titiloye, S. C. Parker, F. S. Stone and C. R. A. Catlow, Simulation studies of the structure and energetics of sorbed molecules in high-silica zeolites. 1. Hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4038 (1991)
- 59 E. J. Maginn, A. T. Bell and D. N. Theodorou, Sorption Thermodynamics, Siting, and Conformation of Long *n*-Alkanes in Silicalite As Predicted by Configurational-Bias Monte Carlo Integration, *J. Phys. Chem.*, **99**, 2057 (1995)

Appendix

内 容

各構造解析結果の結晶学的データ及び骨格構造

pp. A3

Check cif でのアラート A、B 及びその説明

pp. A73

各解析結果の結晶学的データ及び骨格構造についてまとめた。

骨格構造については、Si-O 結合距離、Si-O-Si 及び O-Si-O 結合角を示した。また、Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性も図示した。これは骨格全体の歪みを評価する手法であり、骨格の酸素原子それぞれについて隣のケイ素原子との結合距離の和 ($2d\langle\text{Si-O}\rangle$) とその酸素原子周りの結合角の正弦値 ($\sin\{1/2(\angle\text{Si-O-Si})\}$) とをプロットしたもので、回帰直線の傾きの絶対値が大きいほど骨格全体の歪みが大きいといわれている。これらを線形回帰させる明確な理論的根拠は無いが、MFI 型ゼオライトの骨格構造を評価する経験的なモデルとして用いられており、他の報告例との比較が可能である。

また、channel の局所的な歪みを評価するため、channel を構成する酸素 10 員環 (図 1.5) での向かい合う酸素原子間の距離で示した。各酸素 10 員環について、最も長いものと短いものととの比 (l/s) は channel がどの程度歪んでいるかを表し、大きくなるほど扁平な楕円であることを示している。

各構造解析結果への”check cif”のアラート及びそれについての説明を示した。結晶構造解析結果は国際結晶学連合 (IUCr) の奨励する Crystallographic Information File (CIF) フォーマットに従って示すことが標準となっている。これには IUCr が出版している Acta Crystallographica 誌の投稿規定で必要となる情報が全て含まれている。Check cif とは IUCr が研究者への助言の目的で web 上 (<http://checkcif.iucr.org/index.html>) で提供しているプログラムで、CIF フォーマットで示された構造解析結果の整合性や完全性を確認する。出力されるアラートは重要な順に A, B, C, G に分かれ、特に A 及び B は深刻な問題である可能性があるため、解決するか説明する必要がある。

A1. Low-loaded CO₂-シリカライト-1 (図 3.2)

表 A1.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.38CO ₂
Formula weight	1458.84
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.00(3) Å b = 19.77(3) Å c = 13.32(2) Å α = 90.03(3)° β = 90° γ = 90°
Volume	5267(13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.874 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.689 mm ⁻¹
F(000)	2968
Crystal size	0.21 x 0.12 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.02 to 28.70°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	61299
Independent reflections	12800 [R(int) = 0.1474]
Completeness to theta = 28.70°	94.20%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9456 and 0.8699
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12800 / 0 / 664
Goodness-of-fit on F ²	0.897
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0636, wR ₂ = 0.1278 [6433 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1349, wR ₂ = 0.1499
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.762 e.Å ⁻³

表 A1.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.563 – 1.612
		average	1.586
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.3 – 112.2
		average	109.5
	Si-O-Si	range	141.5 – 173.0
		average	153.6

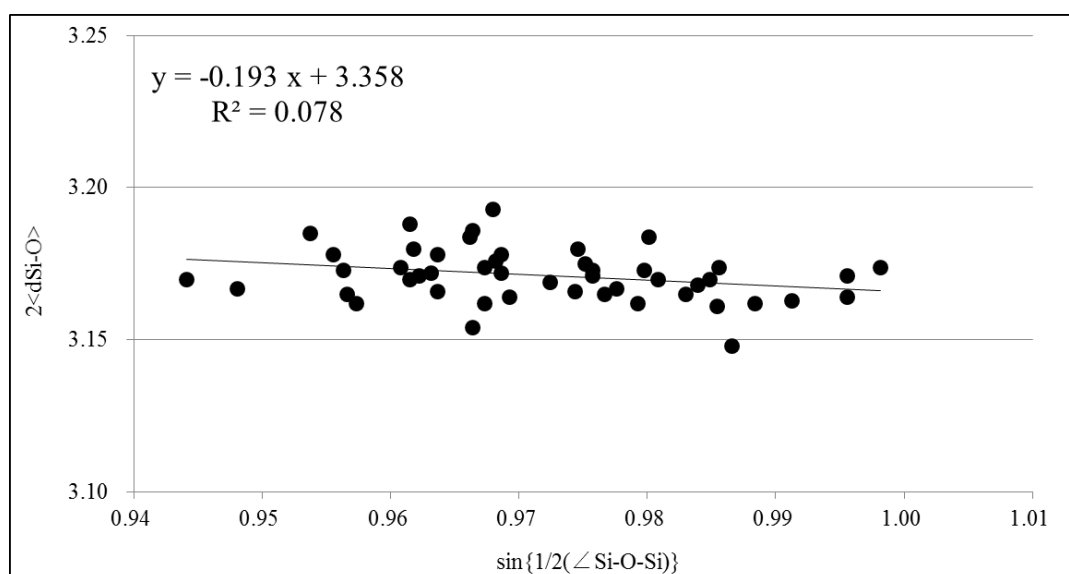


図 A1.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A1.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.11	O18-O17	7.79	O5-O11	8.11	O31-O37	8.37
O1-O28	8.04	O5-O30	8.40	O18-O20	8.40	O44-O46	8.43
O2-O27	8.06	O4-O31	7.68	O34-O28	7.87	O8-O2	8.15
O46-O41	8.46	O43-O44	8.07	O33-O27	8.13	O7-O1	8.02
O24-O26	8.09	O23-O25	8.37	O22-O21	8.05	O48-O47	7.98
l/s	1.05	l/s	1.09	l/s	1.07	l/s	1.06

A2. Mid-loaded CO₂-シリカライト-1 (図 3.3)

表 A2.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.18CO ₂
Formula weight	1493.83
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.03(2) Å b = 19.83(2) Å c = 13.339(18) Å α = 90.01(2)° β = 90° γ = 90°
Volume	5298(11) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.863 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.685 mm ⁻¹
F(000)	2968
Crystal size	0.17 x 0.12 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	1.03 to 28.67°.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	61646
Independent reflections	12659 [R(int) = 0.1103]
Completeness to theta = 28.67°	92.90%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9390 and 0.8912
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12659 / 6 / 667
Goodness-of-fit on F ²	0.815
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0541, wR ₂ = 0.1149 [5450 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1331, wR ₂ = 0.1334
Largest diff. peak and hole	0.678 and -0.566 e.Å ⁻³

表 A2.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.552 – 1.614
		average	1.586
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.3 – 111.8
		average	109.5
	Si-O-Si	range	141.8 – 176.1
		average	154.5

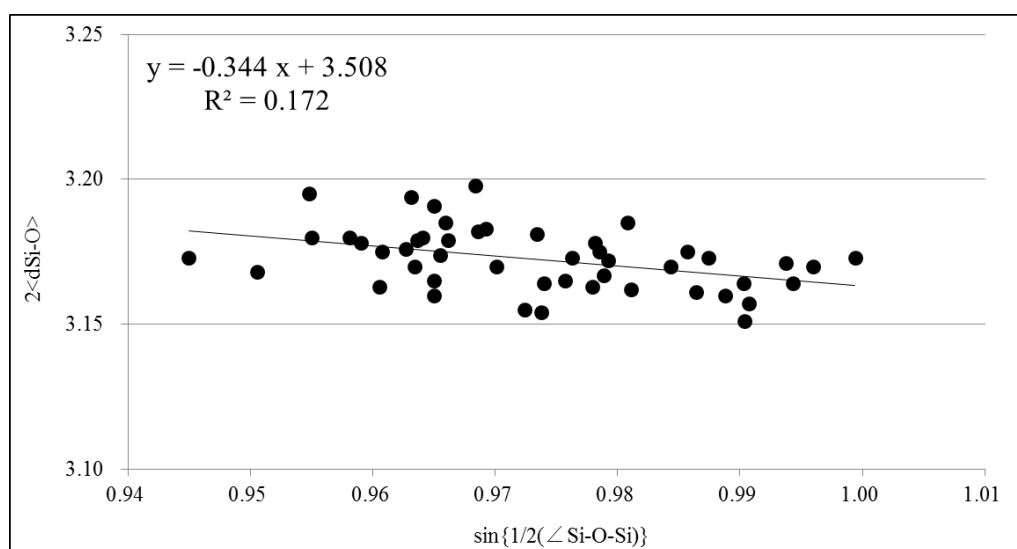


図 A2.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A2.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.14	O18-O17	7.83	O5-O11	8.06	O31-O37	8.28
O1-O28	8.05	O5-O30	8.35	O18-O20	8.37	O44-O46	8.39
O2-O27	8.09	O4-O31	7.73	O34-O28	7.93	O8-O2	8.22
O46-O41	8.47	O43-O44	8.06	O33-O27	8.25	O7-O1	8.11
O24-O26	8.11	O23-O25	8.38	O22-O21	8.07	O48-O47	8.01
1/s	1.05	1/s	1.08	1/s	1.06	1/s	1.05

A3. High-loaded CO₂-シリカライト-1 (図 3.4)

表 A3.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.34CO ₂
Formula weight	1500.87
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.10(4) Å b = 19.83(4) Å c = 13.36(2) Å α = 90.33(3)° β = 90° γ = 90°
Volume	5325(17) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.854 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.682 mm ⁻¹
F(000)	2968
Crystal size	0.16 x 0.09 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.67°.
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	62210
Independent reflections	12837 [R(int) = 0.1772]
Completeness to theta = 28.67°	93.50%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9500 and 0.9136
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12837 / 9 / 667
Goodness-of-fit on F ²	0.838
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0654, wR ₂ = 0.1094 [5075 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1849, wR ₂ = 0.1401
Largest diff. peak and hole	0.655 and -0.736 e.Å ⁻³

表 A3.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.558 – 1.619
		average	1.591
結合角 (°)	O-Si-O	range	105.8 – 112.4
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.0 – 173.7
		average	153.7

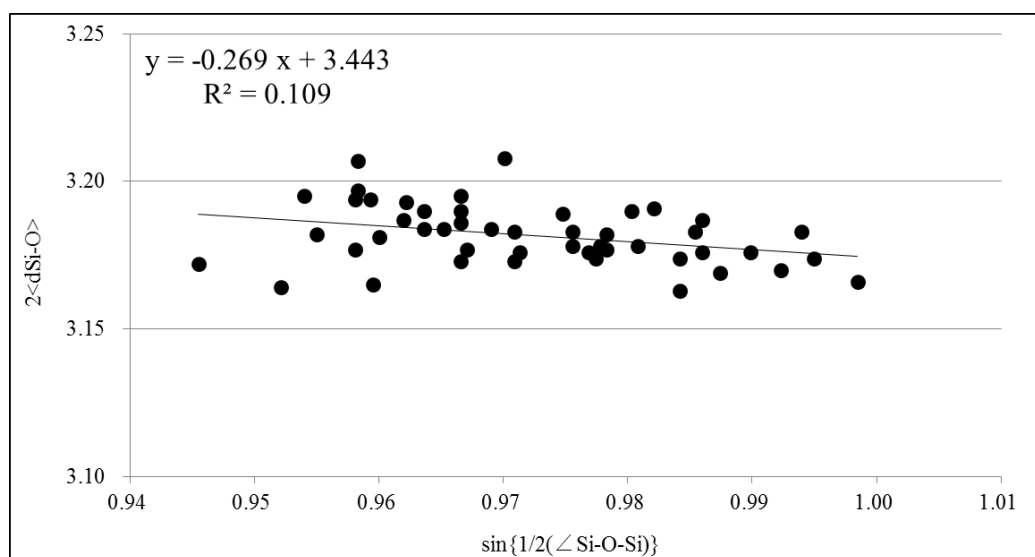


図 A3.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A3.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.14	O18-O17	7.81	O5-O11	8.16	O31-O37	8.34
O1-O28	8.03	O5-O30	8.40	O18-O20	8.46	O44-O46	8.46
O2-O27	8.12	O4-O31	7.68	O34-O28	7.91	O8-O2	8.21
O46-O41	8.53	O43-O44	8.08	O33-O27	8.20	O7-O1	8.07
O24-O26	8.12	O23-O25	8.40	O22-O21	8.10	O48-O47	7.99
1/s	1.06	1/s	1.09	1/s	1.07	1/s	1.06

A4. Low-loaded DME-シリカライト-1 (図 3.6)

表 A4.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.96C ₂ O
Formula weight	1480.74
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.186(15) Å b = 19.990(14) Å c = 13.435(10) Å α = 90.012(13)° β = 90° γ = 90°
Volume	5421(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.823 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.668 mm ⁻¹
F(000)	2984
Crystal size	0.16 x 0.11 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.43 to 28.71°.
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 25, -26 ≤ k ≤ 25, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	63627
Independent reflections	13249 [R(int) = 0.0906]
Completeness to theta = 28.71°	94.40%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9503 and 0.8994
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13249 / 4 / 664
Goodness-of-fit on F ²	0.845
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0492, wR ₂ = 0.1070 [6100 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1210, wR ₂ = 0.1241
Largest diff. peak and hole	0.743 and -0.598 e.Å ⁻³

表 A4.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.562 – 1.620
		average	1.597
結合角 (°)	O-Si-O	range	105.8 – 112.4
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.0 – 173.7
		average	153.7

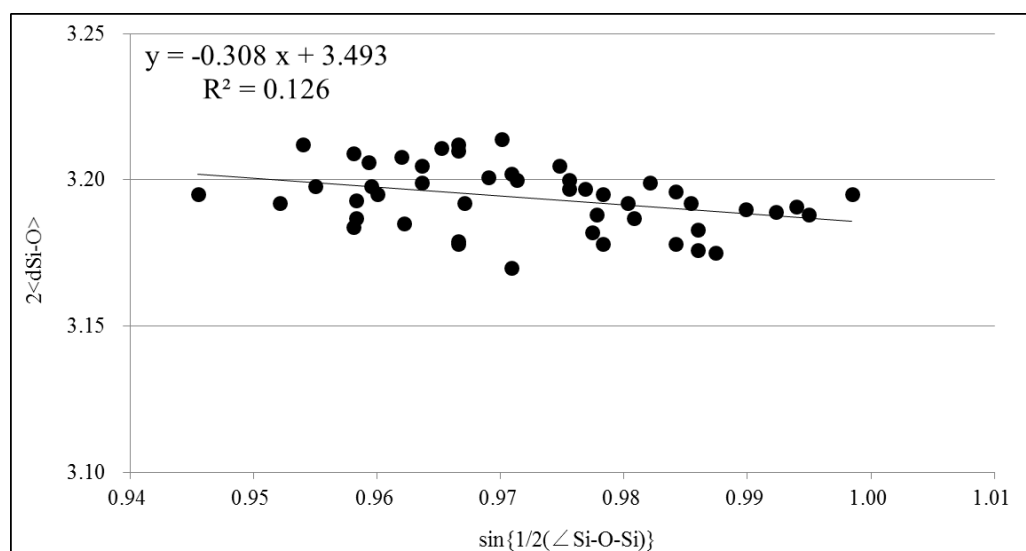


図 A4.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A4.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.21	O18-O17	7.90	O5-O11	8.08	O31-O37	8.31
O1-O28	8.14	O5-O30	8.34	O18-O20	8.43	O44-O46	8.40
O2-O27	8.12	O4-O31	7.86	O34-O28	8.05	O8-O2	8.27
O46-O41	8.50	O43-O44	8.11	O33-O27	8.32	O7-O1	8.24
O24-O26	8.16	O23-O25	8.45	O22-O21	8.11	O48-O47	8.07
1/s	1.05	1/s	1.08	1/s	1.05	1/s	1.04

A5. High-loaded DME-シリカライト-1 (図 3.7)

表 A5.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.82C ₂ O
Formula weight	1514.89
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.169(14) Å b = 19.951(14) Å c = 13.427(10) Å α = 90.130(13)° β = 90° γ = 90°
Volume	5403(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.810 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.668 mm ⁻¹
F(000)	2952
Crystal size	0.14 x 0.12 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.44 to 28.71°.
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -26 ≤ k ≤ 26, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	63444
Independent reflections	13209 [R(int) = 0.1149]
Completeness to theta = 28.71°	94.40%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9510 and 0.9122
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13209 / 10 / 669
Goodness-of-fit on F ²	0.83
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0535, wR ₂ = 0.1037 [5947 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1374, wR ₂ = 0.1237
Largest diff. peak and hole	0.634 and -0.502 e.Å ⁻³

表 A5.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.562 – 1.623
		average	1.598
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.6 – 112.6
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.8 – 174.9
		average	154.0

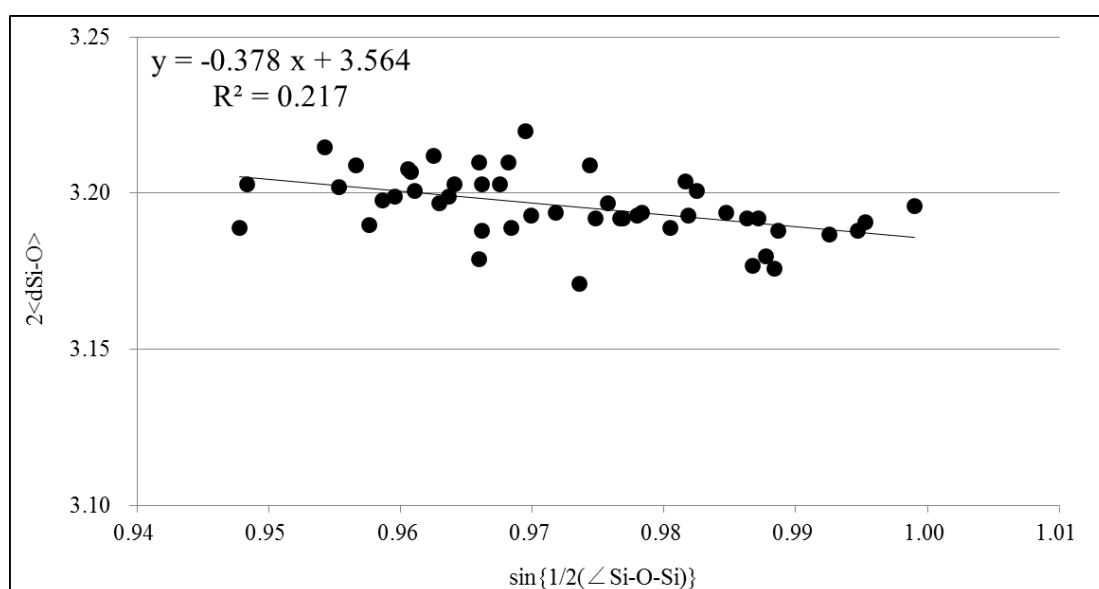


図 A5.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A5.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.18	O18-O17	7.88	O5-O11	8.14	O31-O37	8.39
O1-O28	8.08	O5-O30	8.46	O18-O20	8.47	O44-O46	8.46
O2-O27	8.14	O4-O31	7.76	O34-O28	7.95	O8-O2	8.24
O46-O41	8.56	O43-O44	8.13	O33-O27	8.26	O7-O1	8.14
O24-O26	8.15	O23-O25	8.42	O22-O21	8.12	O48-O47	8.05
l/s	1.06	l/s	1.09	l/s	1.07	l/s	1.05

A6. Low-loaded プロパン-シリカライト-1 (図 4.2)

表 A6.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.25C ₃
Formula weight	1487.49
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.201(11) Å b = 13.452(7) Å c = 19.962(10) Å α = 89.957(10)° β = 90° γ = 90°
Volume	5425(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.810 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.666 mm ⁻¹
F(000)	2952
Crystal size	0.13 x 0.13 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.56°
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	62666
Independent reflections	12959 [R(int) = 0.0664]
Completeness to theta = 28.71°	93.60%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9425 and 0.9154
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12959 / 0 / 664
Goodness-of-fit on F ²	0.933
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0472, wR ₂ = 0.1352 [6658 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1016, wR ₂ = 0.1521
Largest diff. peak and hole	0.701 and -0.503 e.Å ⁻³

表 A6.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.561 – 1.619
		average	1.596
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.3 – 112.1
		average	109.5
	Si-O-Si	range	144.0 – 176.5
		average	155.4

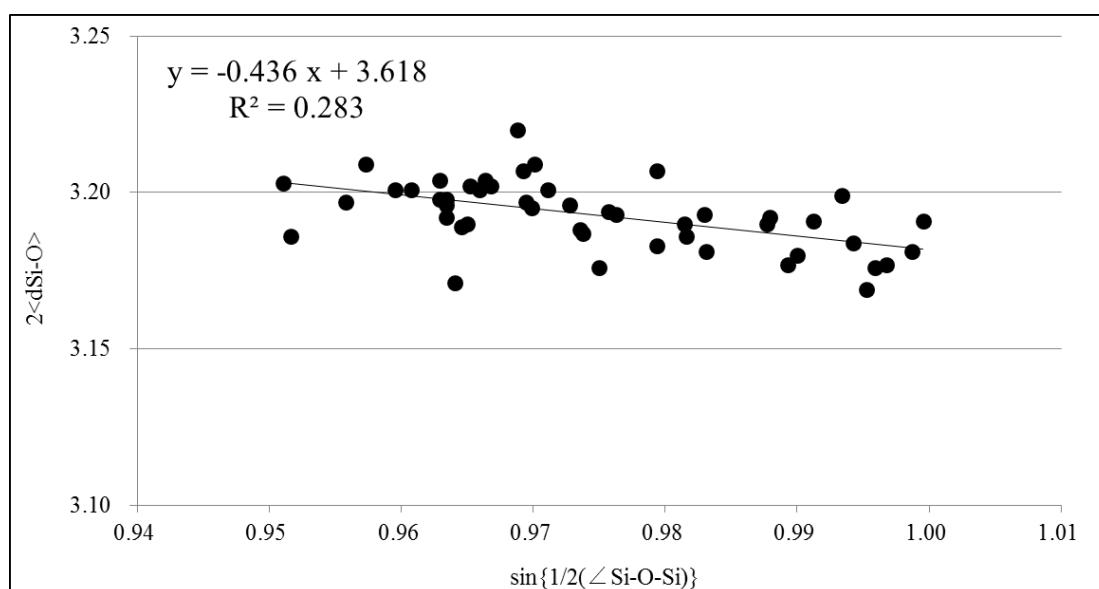


図 A6.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A6.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.20	O18-O17	7.95	O5-O11	8.07	O31-O37	8.24
O1-O28	8.08	O5-O30	8.32	O18-O20	8.41	O44-O46	8.35
O2-O27	8.15	O4-O31	7.86	O34-O28	8.06	O8-O2	8.27
O46-O41	8.49	O43-O44	8.09	O33-O27	8.36	O7-O1	8.28
O24-O26	8.15	O23-O25	8.46	O22-O21	8.12	O48-O47	8.07
1/s	1.05	1/s	1.08	1/s	1.04	1/s	1.03

A7. High-loaded プロパン-シリカライト-1 (図 4.3)

表 A7.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 3.00C ₃
Formula weight	1550.25
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.251(11) Å b = 20.032(11) Å c = 13.477(8) Å α = 90.057(10)° β = 90° γ = 90°
Volume	5467(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.796 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.661 mm ⁻¹
F(000)	2952
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.54°
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -26 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	63189
Independent reflections	13059 [R(int) = 0.0857]
Completeness to theta = 28.71°	93.80%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9558 and 0.9231
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13059 / 0 / 672
Goodness-of-fit on F ²	0.836
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0473, wR ₂ = 0.1066 [5926]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1260, wR ₂ = 0.1277
Largest diff. peak and hole	0.507 and -0.495 e.Å ⁻³

表 A7.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.565 – 1.626
		average	1.600
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.7 – 111.8
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.9 – 173.9
		average	155.7

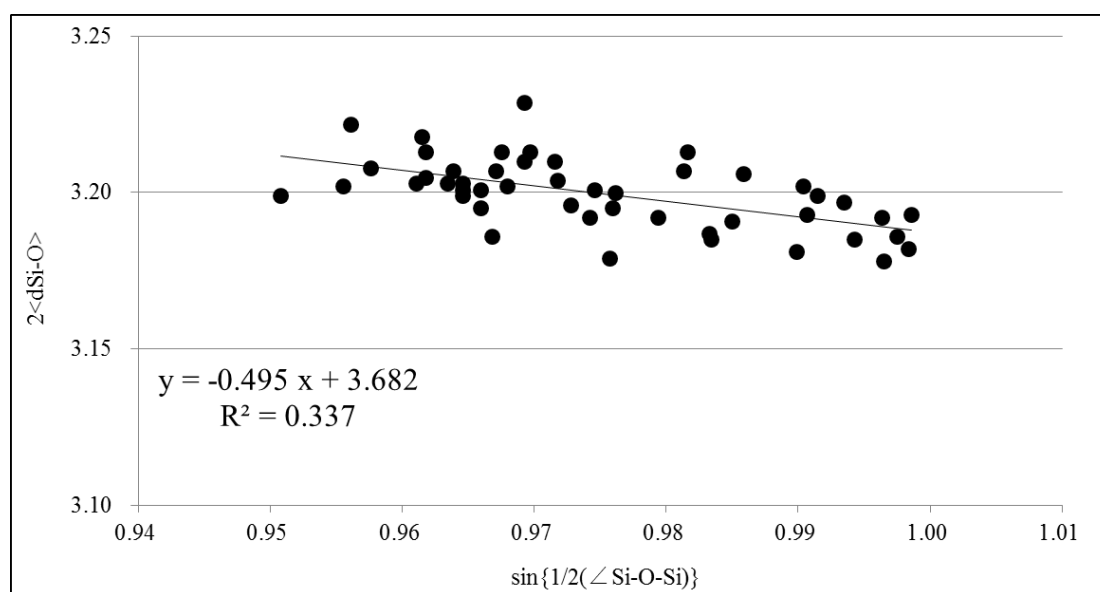


図 A7.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A7.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.25	O18-O17	7.97	O5-O11	8.08	O31-O37	8.24
O1-O28	8.15	O5-O30	8.31	O18-O20	8.41	O44-O46	8.38
O2-O27	8.16	O4-O31	7.92	O34-O28	8.10	O8-O2	8.30
O46-O41	8.48	O43-O44	8.09	O33-O27	8.40	O7-O1	8.32
O24-O26	8.16	O23-O25	8.49	O22-O21	8.13	O48-O47	8.08
l/s	1.04	l/s	1.07	l/s	1.04	l/s	1.04

A8. Low-loaded *n*-ブタン-シリカライト-1 (図 4.4)

表 A8.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.90C ₄
Formula weight	1485.30
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.198(8) Å b = 19.990(9) Å c = 13.462(6) Å α = 90.091(12)° β = 90° γ = 90°
Volume	5435(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.833 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.666 mm ⁻¹
F(000)	3016
Crystal size	0.17 x 0.09 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.51 to 29.09°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 27, -27 ≤ k ≤ 27, -18 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	63654
Independent reflections	13290 [R(int) = 0.1482]
Completeness to theta = 28.71°	91.20%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9574 and 0.8963
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13290 / 5 / 667
Goodness-of-fit on F ²	0.942
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0555, wR ₂ = 0.1356 [6076 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1646, wR ₂ = 0.1593
Largest diff. peak and hole	1.152 and -0.791 e.Å ⁻³

表 A8.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.573 – 1.627
		average	1.598
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.2 – 112.2
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.8 – 178.8
		average	155.1

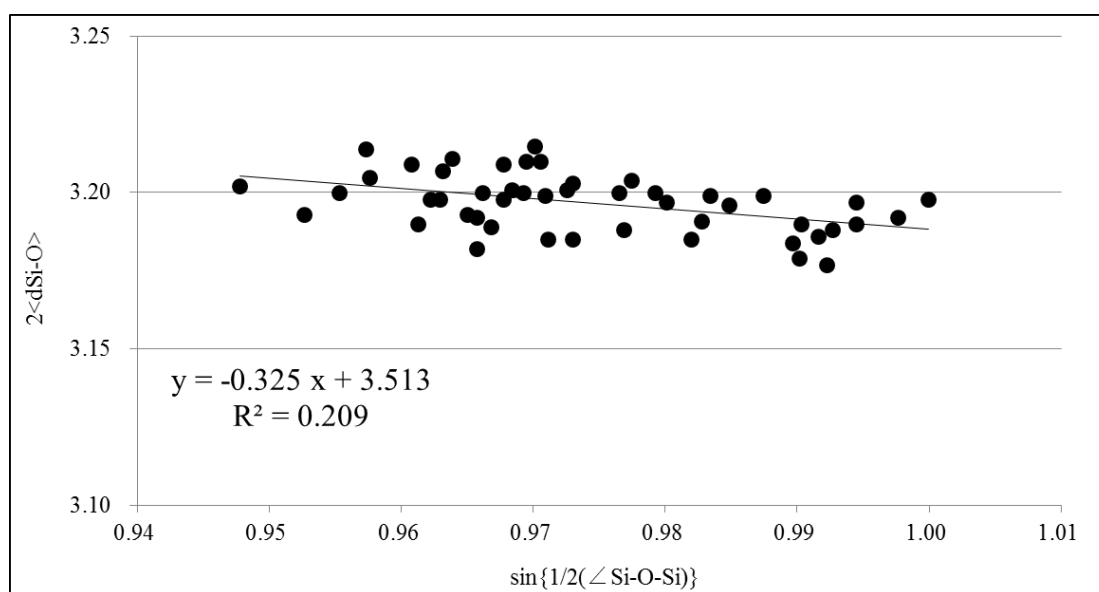


図 A8.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A8.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.24	O18-O17	7.91	O5-O11	8.11	O31-O37	8.35
O1-O28	8.14	O5-O30	8.37	O18-O20	8.42	O44-O46	8.40
O2-O27	8.12	O4-O31	7.89	O34-O28	8.05	O8-O2	8.29
O46-O41	8.50	O43-O44	8.15	O33-O27	8.30	O7-O1	8.23
O24-O26	8.17	O23-O25	8.47	O22-O21	8.13	O48-O47	8.08
1/s	1.05	1/s	1.07	1/s	1.05	1/s	1.04

A9. High-loaded *n*-ブタン-シリカライト-1 (図 4.5)

表 A9.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 2.00C ₄
Formula weight	1538.24
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.131(7) Å b = 19.924(7) Å c = 13.418(5) Å α = 90.060(13)° β = 90° γ = 90°
Volume	5382(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.852 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.673 mm ⁻¹
F(000)	3016
Crystal size	0.23 x 0.11 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.52 to 29.58°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 25, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	63839
Independent reflections	12710 [R(int) = 0.1438]
Completeness to theta = 28.71°	84.00%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9538 and 0.8623
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12710 / 15 / 701
Goodness-of-fit on F ²	0.925
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0506, wR ₂ = 0.1171 [6752 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1245, wR ₂ = 0.1337
Largest diff. peak and hole	0.638 and -0.823 e.Å ⁻³

表 A9.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.571 – 1.619
		average	1.593
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.6 – 111.8
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.9 – 178.1
		average	155.2

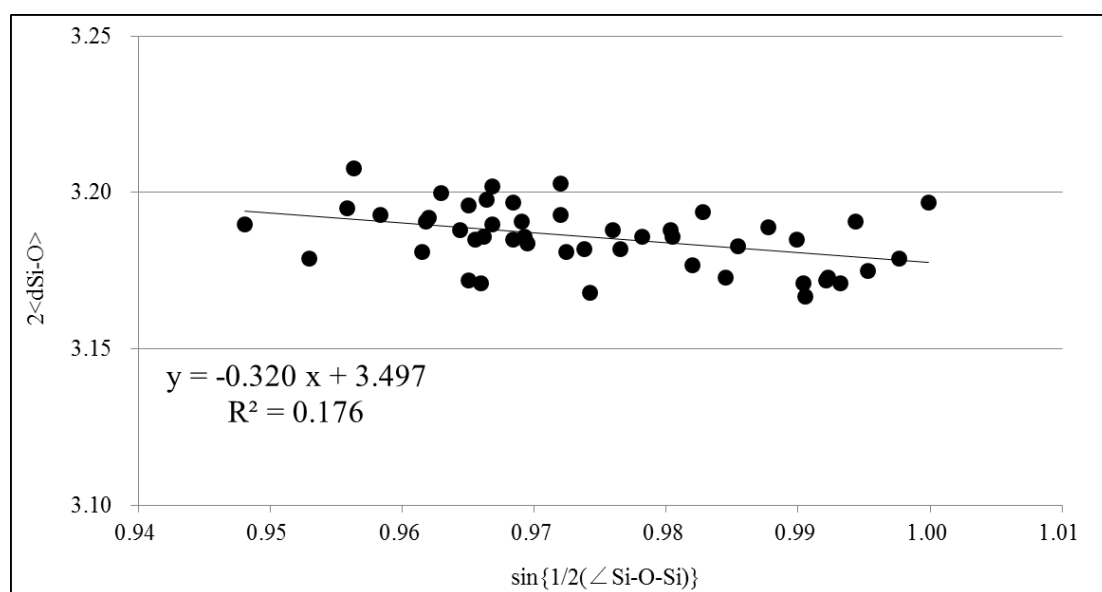


図 A9.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A9.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.20	O18-O17	7.90	O5-O11	8.09	O31-O37	8.30
O1-O28	8.10	O5-O30	8.35	O18-O20	8.37	O44-O46	8.37
O2-O27	8.11	O4-O31	7.84	O34-O28	8.03	O8-O2	8.26
O46-O41	8.48	O43-O44	8.10	O33-O27	8.29	O7-O1	8.20
O24-O26	8.14	O23-O25	8.43	O22-O21	8.11	O48-O47	8.07
1/s	1.05	1/s	1.08	1/s	1.04	1/s	1.04

A10. Low-loaded *n*-ペンタン-シリカライト-1 (図 4.6)

表 A10.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.00C ₅
Formula weight	1502.21
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.148(8) Å b = 19.921(9) Å c = 13.431(6) Å α = 90.116(12)° β = 90° γ = 90°
Volume	5391(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.866 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.673 mm ⁻¹
F(000)	3048
Crystal size	0.16 x 0.07 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.83 to 28.75°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 24, -26 ≤ k ≤ 26, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	63551
Independent reflections	12993 [R(int) = 0.1466]
Completeness to theta = 28.71°	92.80%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9755 and 0.8994
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12993 / 7 / 671
Goodness-of-fit on F ²	0.975
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0594, wR ₂ = 0.1484 [6408 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1623, wR ₂ = 0.1791
Largest diff. peak and hole	1.047 and -0.608 e.Å ⁻³

表 A10.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.567 – 1.618
		average	1.593
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.9 – 111.6
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.3 – 177.7
		average	155.4

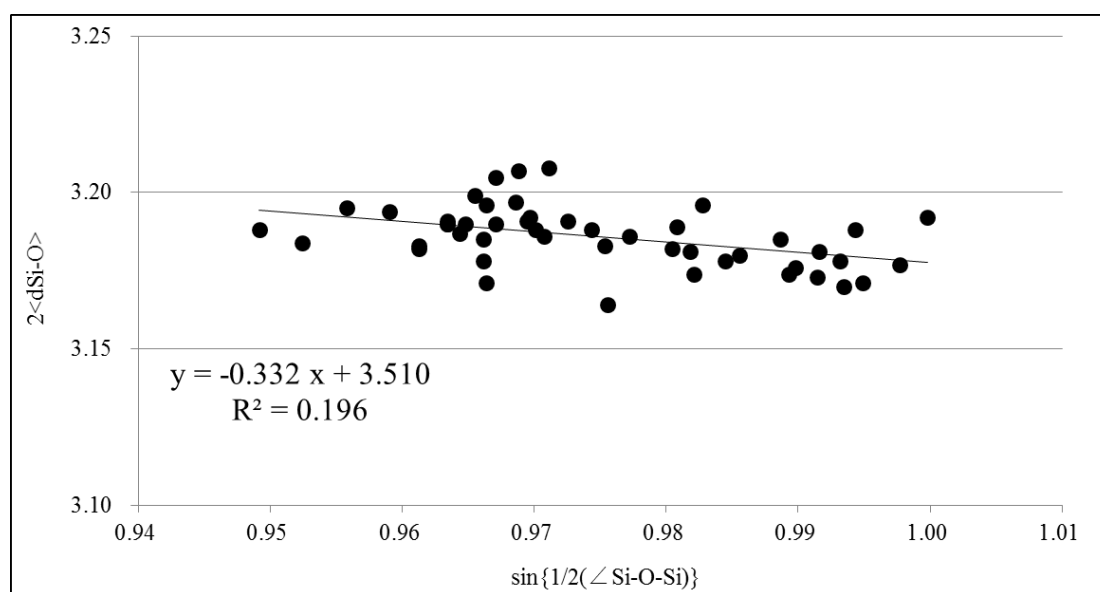


図 A10.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A10.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.20	O18-O17	7.91	O5-O11	8.12	O31-O37	8.32
O1-O28	8.10	O5-O30	8.37	O18-O20	8.39	O44-O46	8.38
O2-O27	8.11	O4-O31	7.87	O34-O28	8.03	O8-O2	8.26
O46-O41	8.47	O43-O44	8.12	O33-O27	8.27	O7-O1	8.21
O24-O26	8.15	O23-O25	8.43	O22-O21	8.12	O48-O47	8.07
1/s	1.05	1/s	1.07	1/s	1.04	1/s	1.04

A11. High-loaded *n*-ペンタン-シリカライト-1 (図 4.7)

表 A11.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 2.00C ₅
Formula weight	1562.26
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.190(10) Å b = 19.980(7) Å c = 13.47(2) Å α = 90.020(7)° β = 90° γ = 90°
Volume	5434(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.851 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.667 mm ⁻¹
F(000)	3048
Crystal size	0.13 x 0.09 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.65°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 25, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	63363
Independent reflections	13092 [R(int) = 0.1096]
Completeness to theta = 28.71°	93.50%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9661 and 0.9200
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13092 / 21 / 713
Goodness-of-fit on F ²	0.82
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0492, wR ₂ = 0.1060 [5585 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1371, wR ₂ = 0.1281
Largest diff. peak and hole	0.623 and -0.572 e.Å ⁻³

表 A11.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.570 – 1.620
		average	1.597
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.3 – 112.4
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.6 – 178.2
		average	155.4

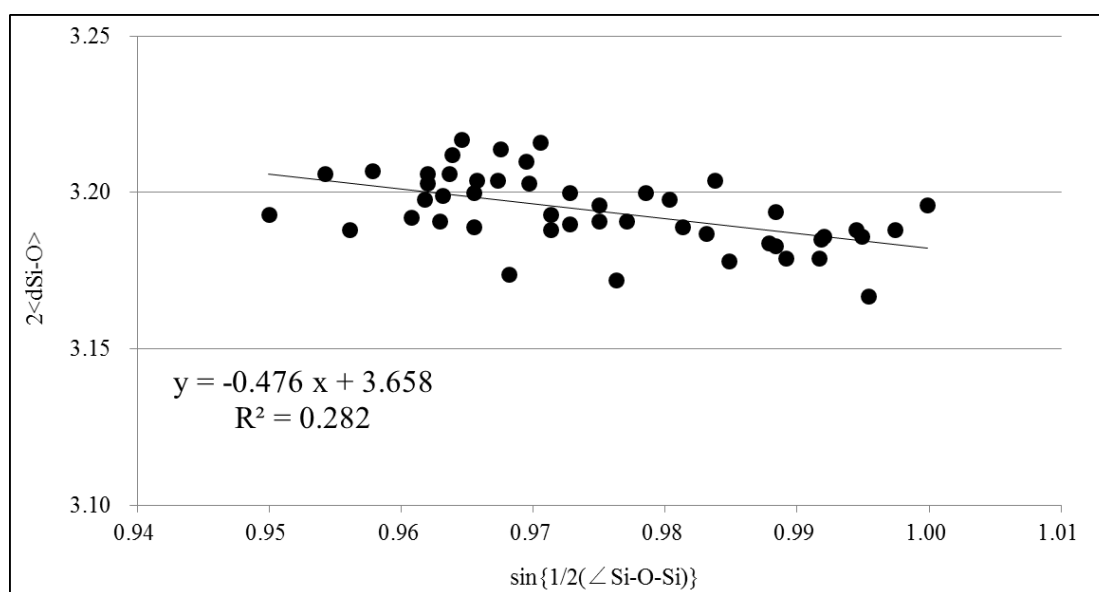


図 A11.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A11.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.25	O18-O17	7.97	O5-O11	8.14	O31-O37	8.34
O1-O28	8.11	O5-O30	8.42	O18-O20	8.40	O44-O46	8.41
O2-O27	8.15	O4-O31	7.85	O34-O28	8.03	O8-O2	8.28
O46-O41	8.50	O43-O44	8.10	O33-O27	8.31	O7-O1	8.23
O24-O26	8.16	O23-O25	8.45	O22-O21	8.15	O48-O47	8.09
1/s	1.05	1/s	1.08	1/s	1.05	1/s	1.04

A12. Low-loaded *n*-ヘキサン-シリカライト-1 (図 4.8)

表 A12.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.67C ₆
Formula weight	1490.44
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.307(10) Å b = 20.071(9) Å c = 13.517(6) Å α = 89.998(6)° β = 90° γ = 90°
Volume	5509(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.843 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.659 mm ⁻¹
F(000)	3080
Crystal size	0.26 x 0.13 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.00 to 27.61°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 25, -25 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	59220
Independent reflections	12034 [R(int) = 0.0886]
Completeness to theta = 28.71°	94.00%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9547 and 0.8468
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12034 / 9 / 675
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0416, wR ₂ = 0.1302 [10366 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.0501, wR ₂ = 0.1357
Largest diff. peak and hole	0.961 and -0.548 e.Å ⁻³

表 A12.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.591 – 1.623
		average	1.607
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.7 – 111.9
		average	109.4
	Si-O-Si	range	142.7 – 176.2
		average	154.6

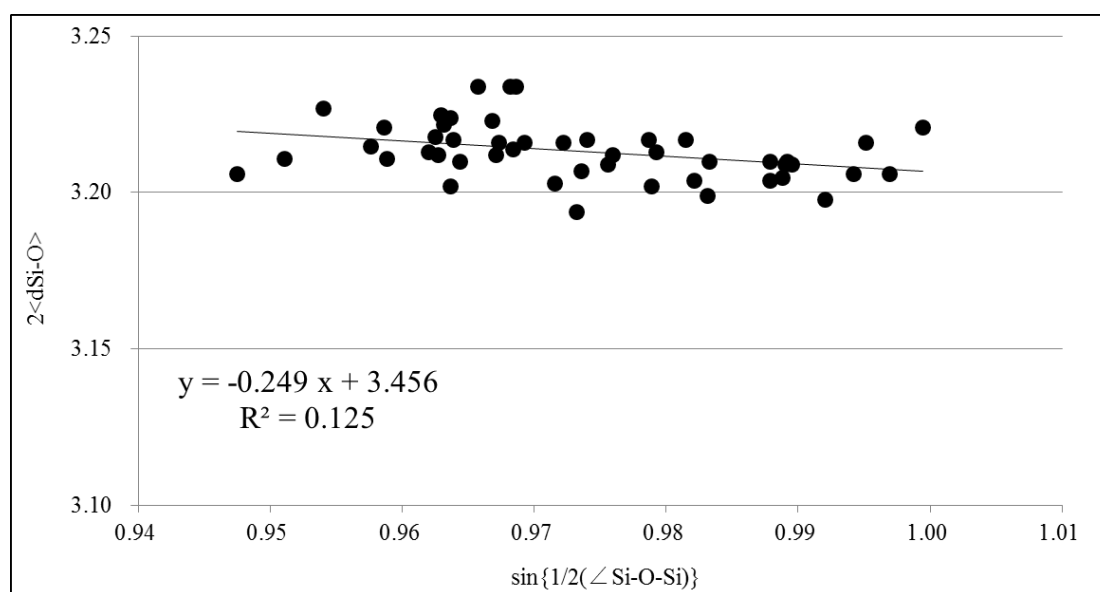


図 A12.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A12.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.25	O18-O17	7.94	O5-O11	8.17	O31-O37	8.39
O1-O28	8.15	O5-O30	8.45	O18-O20	8.46	O44-O46	8.47
O2-O27	8.19	O4-O31	7.86	O34-O28	8.05	O8-O2	8.30
O46-O41	8.56	O43-O44	8.15	O33-O27	8.33	O7-O1	8.25
O24-O26	8.22	O23-O25	8.48	O22-O21	8.15	O48-O47	8.10
l/s	1.05	l/s	1.08	l/s	1.05	l/s	1.05

A13. High-loaded *n*-ヘキサン-シリカライト-1 (図 4.9)

表 A13.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 2.00C ₆
Formula weight	1586.28
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.319(5) Å b = 20.104(5) Å c = 13.534(3) Å α = 90.045(4)° β = 90° γ = 90°
Volume	5528(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.836 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.657 mm ⁻¹
F(000)	3080
Crystal size	0.18 x 0.10 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.00 to 27.68°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	59806
Independent reflections	12094 [R(int) = 0.1521]
Completeness to theta = 28.71°	93.40%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9567 and 0.8909
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12094 / 43 / 722
Goodness-of-fit on F ²	1.003
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0455, wR ₂ = 0.1362 [9106 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.0593, wR ₂ = 0.1449
Largest diff. peak and hole	0.805 and -0.678 e.Å ⁻³

表 A13.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.579 – 1.624
		average	1.604
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.8 – 111.9
		average	109.4
	Si-O-Si	range	144.7 – 175.6
		average	156.3

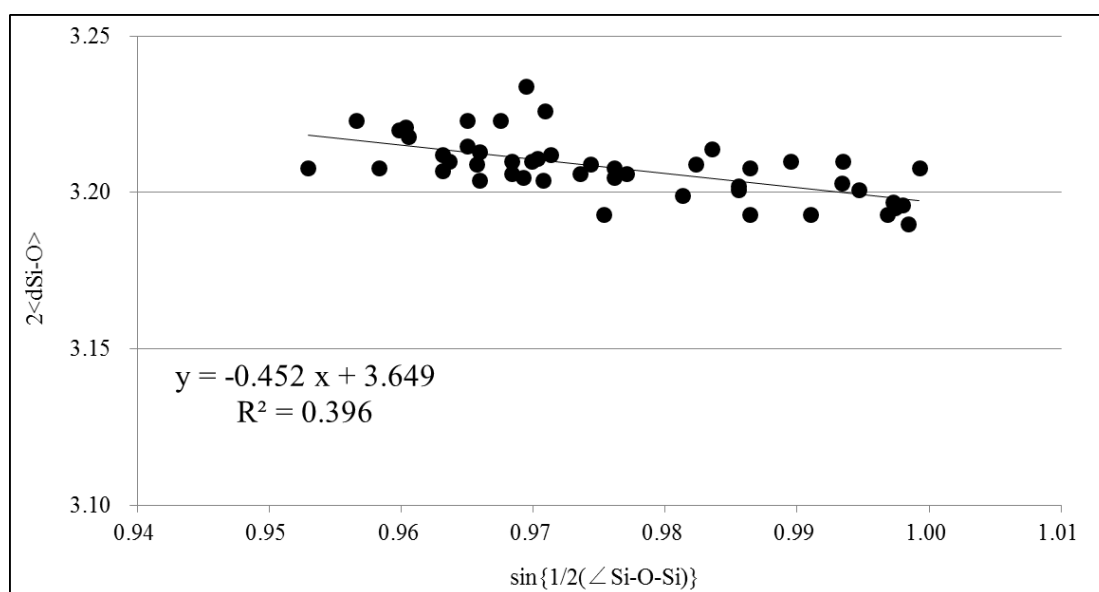


図 A13.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A13.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.30	O18-O17	8.01	O5-O11	8.15	O31-O37	8.28
O1-O28	8.18	O5-O30	8.33	O18-O20	8.41	O44-O46	8.38
O2-O27	8.20	O4-O31	8.03	O34-O28	8.16	O8-O2	8.29
O46-O41	8.47	O43-O44	8.13	O33-O27	8.39	O7-O1	8.35
O24-O26	8.20	O23-O25	8.49	O22-O21	8.18	O48-O47	8.15
l/s	1.04	l/s	1.06	l/s	1.03	l/s	1.03

A14. Low-loaded *n*-オクタン-シリカライト-1 (図 4.10)

表 A14.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.00C ₈
Formula weight	1538.24
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.274(15) Å b = 20.047(15) Å c = 13.511(10) Å α = 90.104(12)° β = 90° γ = 90°
Volume	5491(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.861 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.662 mm ⁻¹
F(000)	3072
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.00 to 28.52°.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 26, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	62998
Independent reflections	13036 [R(int) = 0.1002]
Completeness to theta = 28.71°	93.30%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9601 and 0.9236
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13036 / 13 / 683
Goodness-of-fit on F ²	0.871
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0499, wR ₂ = 0.1338 [5412 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1395, wR ₂ = 0.1545
Largest diff. peak and hole	1.069 and -0.530 e.Å ⁻³

表 A14.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.580 – 1.627
		average	1.604
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.7 – 112.2
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.7 – 179.0
		average	154.9

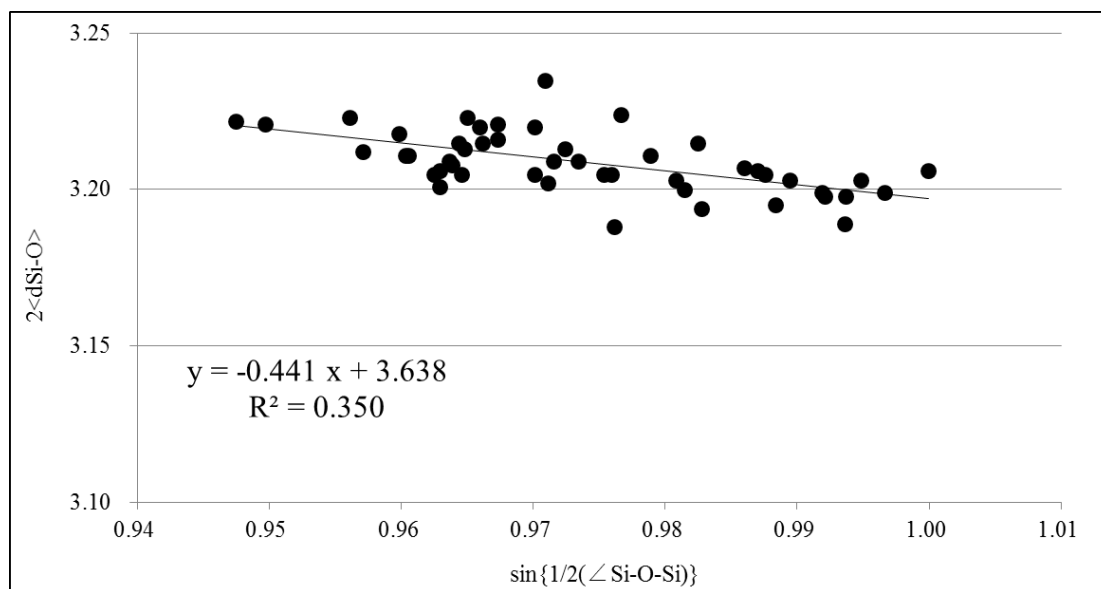


図 A14.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A14.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.23	O18-O17	7.93	O5-O11	8.13	O31-O37	8.35
O1-O28	8.14	O5-O30	8.39	O18-O20	8.45	O44-O46	8.44
O2-O27	8.16	O4-O31	7.88	O34-O28	8.05	O8-O2	8.30
O46-O41	8.56	O43-O44	8.16	O33-O27	8.37	O7-O1	8.28
O24-O26	8.19	O23-O25	8.50	O22-O21	8.16	O48-O47	8.11
l/s	1.05	l/s	1.08	l/s	1.05	l/s	1.04

A15. High-loaded *n*-オクタン-シリカライト-1 (図 4.11)

表 A15.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.00C ₈
Formula weight	1534.24
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.171(17) Å b = 19.944(17) Å c = 13.444(12) Å α = 90.138(11)° β = 90° γ = 90°
Volume	5408(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.889 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.672 mm ⁻¹
F(000)	3072
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.60°
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	62586
Independent reflections	12887 [R(int) = 0.0871]
Completeness to theta = 28.71°	93.10%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9582 and 0.9213
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12887 / 13 / 683
Goodness-of-fit on F ²	0.857
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0493, wR ₂ = 0.1277 [6019 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1225, wR ₂ = 0.1471
Largest diff. peak and hole	1.038 and -0.506 e.Å ⁻³

表 A15.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.568 – 1.618
		average	1.596
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.5 – 111.9
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.6 – 178.5
		average	155.0

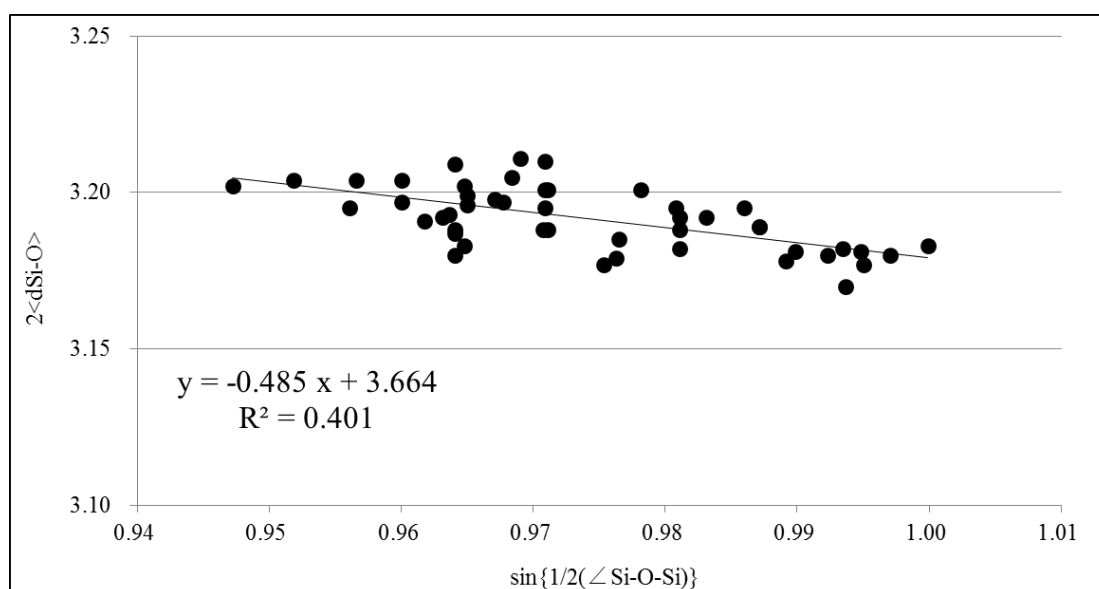


図 A15.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A15.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.20	O18-O17	7.90	O5-O11	8.07	O31-O37	8.26
O1-O28	8.11	O5-O30	8.32	O18-O20	8.40	O44-O46	8.39
O2-O27	8.11	O4-O31	7.85	O34-O28	8.03	O8-O2	8.24
O46-O41	8.50	O43-O44	8.10	O33-O27	8.33	O7-O1	8.28
O24-O26	8.15	O23-O25	8.46	O22-O21	8.11	O48-O47	8.07
1/s	1.05	1/s	1.08	1/s	1.05	1/s	1.04

A16. Low-loaded 2-ブチン-シリカライト-1 (図 4.12)

表 A16.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.24C ₄
Formula weight	1453.88
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.13(2) Å b = 19.90(2) Å c = 13.375(17) Å α = 90.10(3)° β = 90° γ = 90°
Volume	5358(11) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.855 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.676 mm ⁻¹
F(000)	3000
Crystal size	0.23 x 0.11 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.54°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	61691
Independent reflections	12810 [R(int) = 0.0941]
Completeness to theta = 28.71°	94.10%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9593 and 0.8596
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12810 / 0 / 661
Goodness-of-fit on F ²	0.862
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0534, wR ₂ = 0.1119 [6505 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1164, wR ₂ = 0.1280
Largest diff. peak and hole	0.579 and -0.597 e.Å ⁻³

表 A16.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.565 – 1.616
		average	1.595
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.8 – 111.9
		average	109.5
	Si-O-Si	range	141.2 – 172.5
		average	153.6

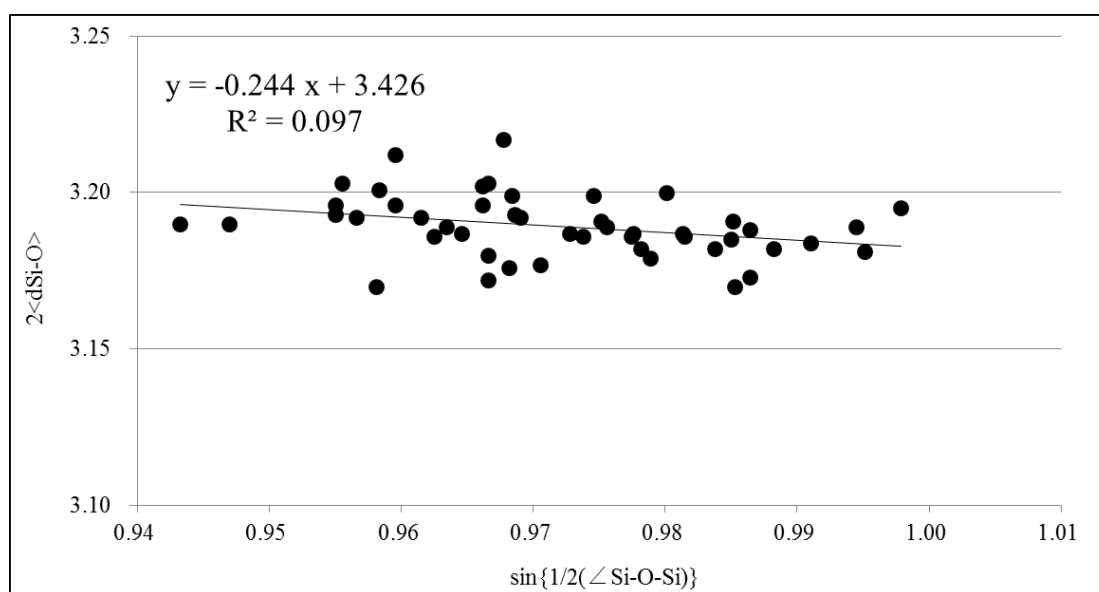


図 A16.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A16.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.14	O18-O17	7.82	O5-O11	8.17	O31-O37	8.41
O1-O28	8.10	O5-O30	8.45	O18-O20	8.48	O44-O46	8.48
O2-O27	8.11	O4-O31	7.71	O34-O28	7.90	O8-O2	8.19
O46-O41	8.55	O43-O44	8.12	O33-O27	8.18	O7-O1	8.07
O24-O26	8.15	O23-O25	8.40	O22-O21	8.08	O48-O47	8.03
l/s	1.06	l/s	1.10	l/s	1.07	l/s	1.06

A17. High-loaded 2-ブチン-シリカライト-1 (図 4.13)

表 A17.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.78C ₄
Formula weight	1527.82
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.04(4) Å b = 19.81(4) Å c = 13.33(3) Å α = 89.97(4)° β = 90° γ = 90°
Volume	5292(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.878 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.684 mm ⁻¹
F(000)	3000
Crystal size	0.16 x 0.09 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.02 to 28.70°.
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	62211
Independent reflections	12818 [R(int) = 0.1316]
Completeness to theta = 28.71°	93.90%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9653 and 0.8990
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12818 / 15 / 676
Goodness-of-fit on F ²	0.835
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0550, wR ₂ = 0.1114 [5423 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1506, wR ₂ = 0.1353
Largest diff. peak and hole	0.686 and -0.675 e.Å ⁻³

表 A17.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.565 – 1.612
		average	1.586
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.9 – 112.4
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.7 – 176.4
		average	154.2

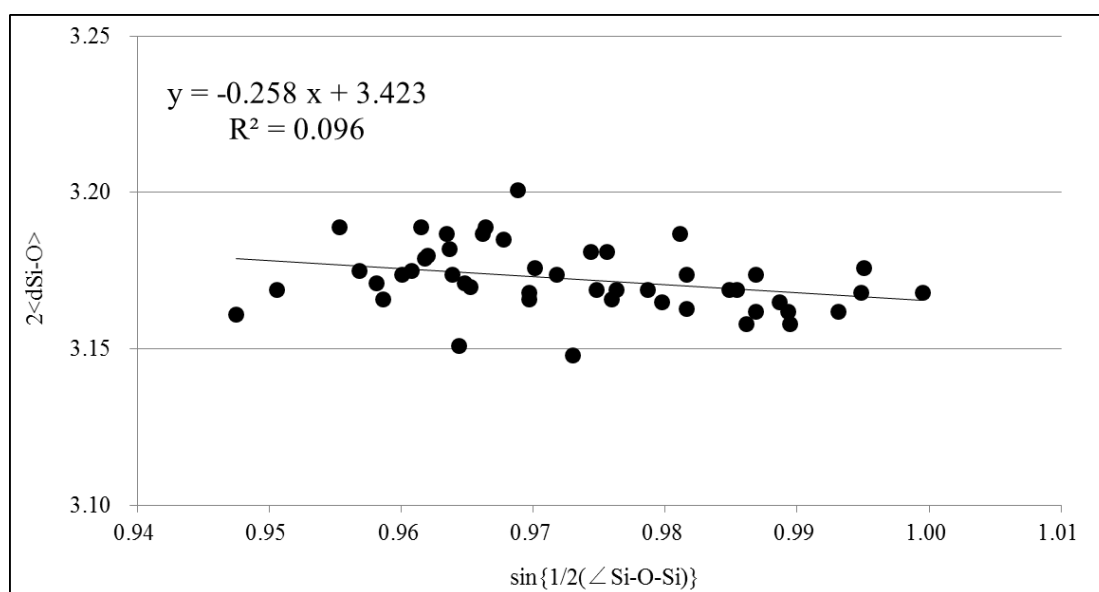


図 A17.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A17.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.14	O18-O17	7.84	O5-O11	8.06	O31-O37	8.30
O1-O28	8.03	O5-O30	8.38	O18-O20	8.40	O44-O46	8.38
O2-O27	8.07	O4-O31	7.71	O34-O28	7.92	O8-O2	8.21
O46-O41	8.47	O43-O44	8.05	O33-O27	8.22	O7-O1	8.13
O24-O26	8.10	O23-O25	8.38	O22-O21	8.06	O48-O47	8.00
1/s	1.05	1/s	1.09	1/s	1.06	1/s	1.05

A18. Low-loaded *cis*-2-ブテン-シリカライト-1 (図 4.14)

表 A18.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.76C ₄
Formula weight	1478.77
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.160(9) Å b = 19.990(9) Å c = 13.465(6) Å α = 89.983(8)° β = 90° γ = 90°
Volume	5426(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.834 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.667 mm ⁻¹
F(000)	3008
Crystal size	0.17 x 0.11 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.66°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	63454
Independent reflections	13037 [R(int) = 0.0813]
Completeness to theta = 28.71°	93.20%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9517 and 0.8973
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13037 / 0 / 666
Goodness-of-fit on F ²	0.874
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0484, wR ₂ = 0.1365 [5784 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1217, wR ₂ = 0.1605
Largest diff. peak and hole	0.882 and -0.488 e.Å ⁻³

表 A18.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.542 – 1.654
		average	1.596
結合角 (°)	O-Si-O	range	104.0 – 115.0
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.5 – 175.2
		average	155.9

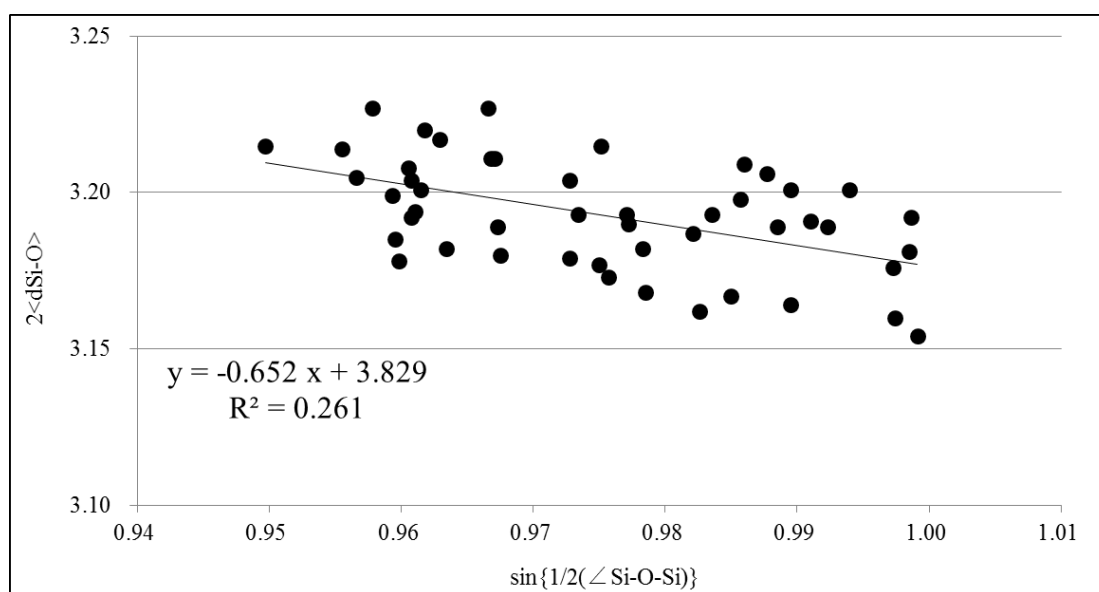


図 A18.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A18.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.37	O18-O17	8.04	O5-O11	7.79	O31-O37	7.89
O1-O28	8.22	O5-O30	8.04	O18-O20	8.20	O44-O46	8.13
O2-O27	8.01	O4-O31	8.13	O34-O28	8.27	O8-O2	8.35
O46-O41	8.32	O43-O44	7.99	O33-O27	8.65	O7-O1	8.67
O24-O26	8.11	O23-O25	8.51	O22-O21	8.13	O48-O47	8.12
1/s	1.04	1/s	1.07	1/s	1.11	1/s	1.10

A19. High-loaded *cis*-2-ブテン-シリカライト-1 (図 4.15)

表 A19.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.11C ₄
Formula weight	1495.34
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.223(6) Å b = 20.059(6) Å c = 13.549(4) Å α = 90.103(4)° β = 90° γ = 90°
Volume	5496(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.811 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.659 mm ⁻¹
F(000)	3008
Crystal size	0.16 x 0.10 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.75°
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -25 ≤ k ≤ 27, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	65301
Independent reflections	13365 [R(int) = 0.0845]
Completeness to theta = 28.71°	93.60%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9634 and 0.9025
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13365 / 0 / 676
Goodness-of-fit on F ²	0.887
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0486, wR ₂ = 0.1409 [5411 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1353, wR ₂ = 0.1682
Largest diff. peak and hole	0.862 and -0.573 e.Å ⁻³

表 A19.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.545 – 1.661
		average	1.603
結合角 (°)	O-Si-O	range	104.2 – 114.0
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.7 – 178.1
		average	156.0

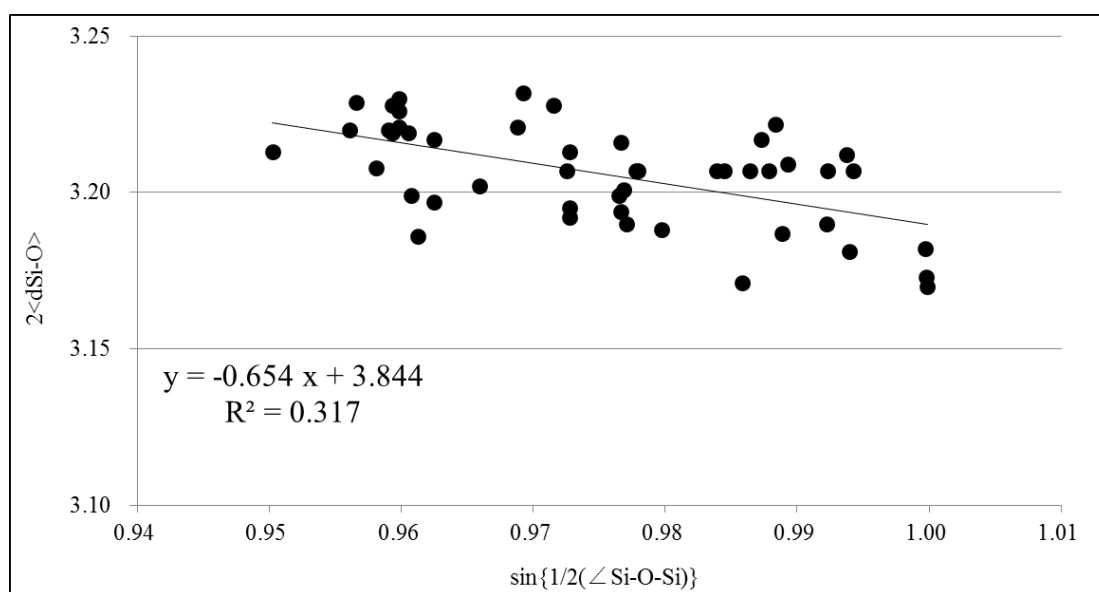


図 A19.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A19.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.42	O18-O17	8.04	O5-O11	7.77	O31-O37	7.96
O1-O28	8.19	O5-O30	8.10	O18-O20	8.14	O44-O46	8.20
O2-O27	8.09	O4-O31	8.14	O34-O28	8.33	O8-O2	8.38
O46-O41	8.35	O43-O44	8.08	O33-O27	8.68	O7-O1	8.74
O24-O26	8.15	O23-O25	8.55	O22-O21	8.17	O48-O47	8.22
1/s	1.04	1/s	1.06	1/s	1.12	1/s	1.10

A20. Low-loaded *trans*-2-ブテン-シリカライト-1 (図 4.16)

表 A20.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.13C ₄
Formula weight	1496.59
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.156(14) Å b = 19.971(14) Å c = 13.448(9) Å α = 89.962(7)° β = 90° γ = 90°
Volume	5413(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.838 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.669 mm ⁻¹
F(000)	3008
Crystal size	0.14 x 0.09 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.60°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	63116
Independent reflections	13015 [R(int) = 0.0844]
Completeness to theta = 28.71°	93.90%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9572 and 0.9122
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13015 / 0 / 666
Goodness-of-fit on F ²	0.887
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0513, wR ₂ = 0.1423 [5390 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1332, wR ₂ = 0.1649
Largest diff. peak and hole	0.920 and -0.473 e.Å ⁻³

表 A20.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.546 – 1.646
		average	1.595
結合角 (°)	O-Si-O	range	105.5 – 113.0
		average	109.5
	Si-O-Si	range	145.3 – 176.2
		average	155.8

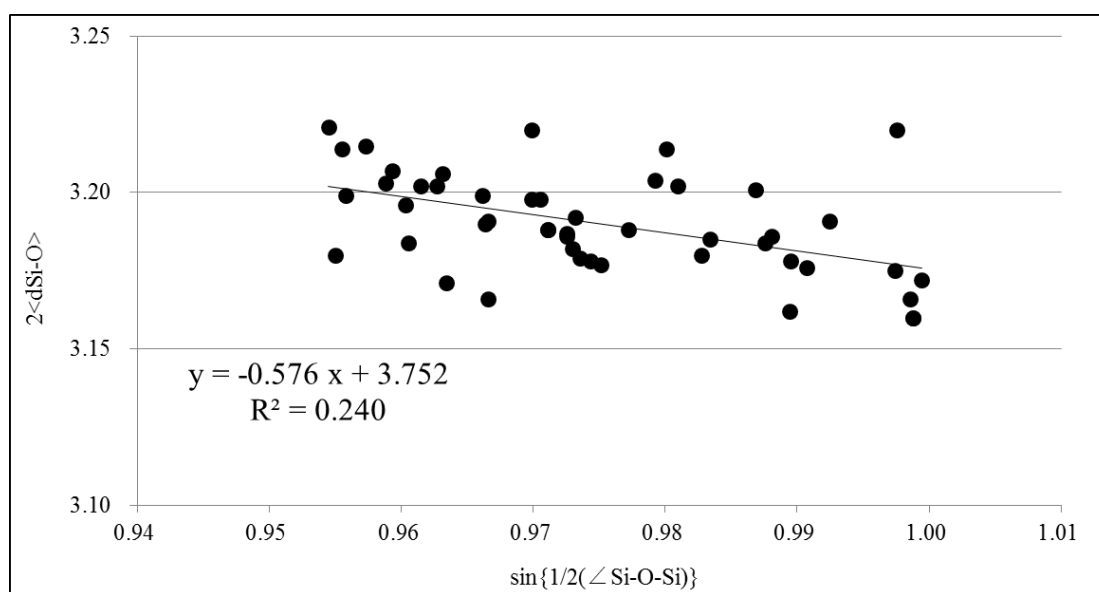


図 A20.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A20.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.28	O18-O17	7.95	O5-O11	7.91	O31-O37	8.09
O1-O28	8.12	O5-O30	8.14	O18-O20	8.32	O44-O46	8.26
O2-O27	8.07	O4-O31	8.00	O34-O28	8.16	O8-O2	8.30
O46-O41	8.40	O43-O44	8.07	O33-O27	8.50	O7-O1	8.46
O24-O26	8.13	O23-O25	8.51	O22-O21	8.13	O48-O47	8.06
1/s	1.04	1/s	1.07	1/s	1.07	1/s	1.05

A21. High-loaded *trans*-2-ブテン-シリカライト-1 (図 4.17)

表 A21.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.90C ₄
Formula weight	1533.39
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.177(11) Å b = 19.962(11) Å c = 13.465(7) Å α = 90.052(6)° β = 90° γ = 90°
Volume	5423(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.835 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.668 mm ⁻¹
F(000)	3008
Crystal size	0.17 x 0.13 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.55°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 27, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	62855
Independent reflections	12984 [R(int) = 0.0640]
Completeness to theta = 28.71°	93.90%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9461 and 0.8950
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12984 / 0 / 674
Goodness-of-fit on F ²	0.92
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0464, wR ₂ = 0.1244 [6609 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1043, wR ₂ = 0.1404
Largest diff. peak and hole	0.920 and -0.443 e.Å ⁻³

表 A21.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.568 – 1.631
		average	1.596
結合角 (°)	O-Si-O	range	105.8 – 111.8
		average	109.5
	Si-O-Si	range	144.0 – 173.3
		average	155.5

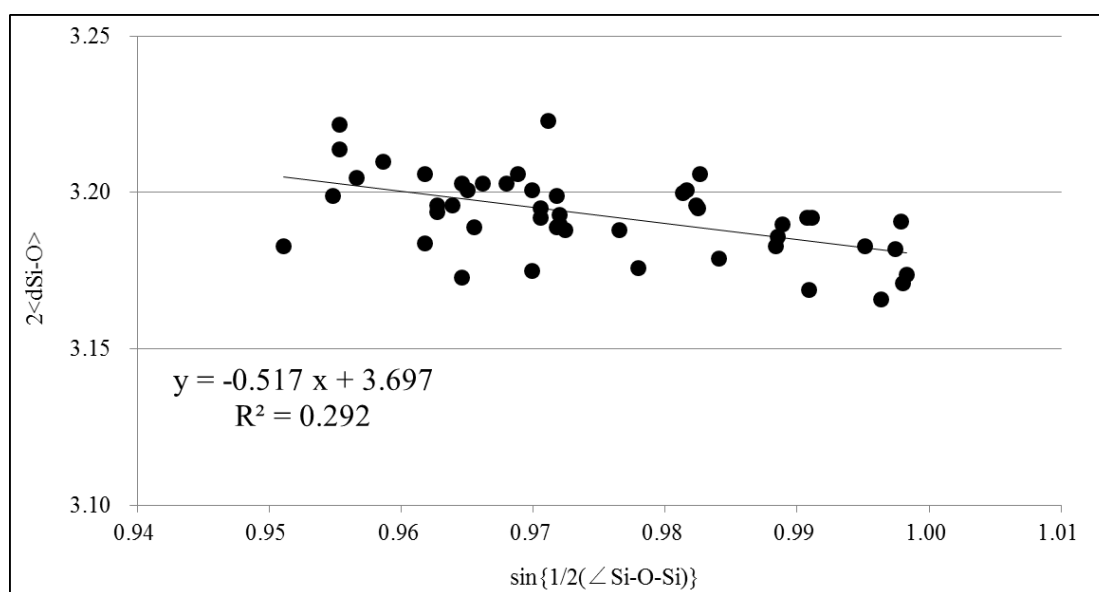


図 A21.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A21.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.25	O18-O17	7.94	O5-O11	7.94	O31-O37	8.11
O1-O28	8.13	O5-O30	8.20	O18-O20	8.30	O44-O46	8.31
O2-O27	8.06	O4-O31	7.94	O34-O28	8.15	O8-O2	8.32
O46-O41	8.47	O43-O44	8.09	O33-O27	8.47	O7-O1	8.48
O24-O26	8.15	O23-O25	8.50	O22-O21	8.11	O48-O47	8.08
1/s	1.05	1/s	1.07	1/s	1.07	1/s	1.05

A22. Low-loaded 1-ブテン-シリカライト-1 (図 4.18)

表 A22.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.10C ₄
Formula weight	1494.96
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.190(4) Å b = 19.950(4) Å c = 13.455(3) Å α = 90.16(3)° β = 90° γ = 90°
Volume	5419.5(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.836 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.668 mm ⁻¹
F(000)	3008
Crystal size	0.16 x 0.10 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.51 to 28.71°
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	63783
Independent reflections	13278 [R(int) = 0.1704]
Completeness to theta = 28.71°	94.70%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9642 and 0.9030
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13278 / 10 / 684
Goodness-of-fit on F ²	0.738
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0525, wR ₂ = 0.0983 [4054 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1963, wR ₂ = 0.1281
Largest diff. peak and hole	0.641 and -0.565 e.Å ⁻³

表 A22.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.571 – 1.631
		average	1.598
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.4 – 112.4
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.0 – 177.1
		average	154.6

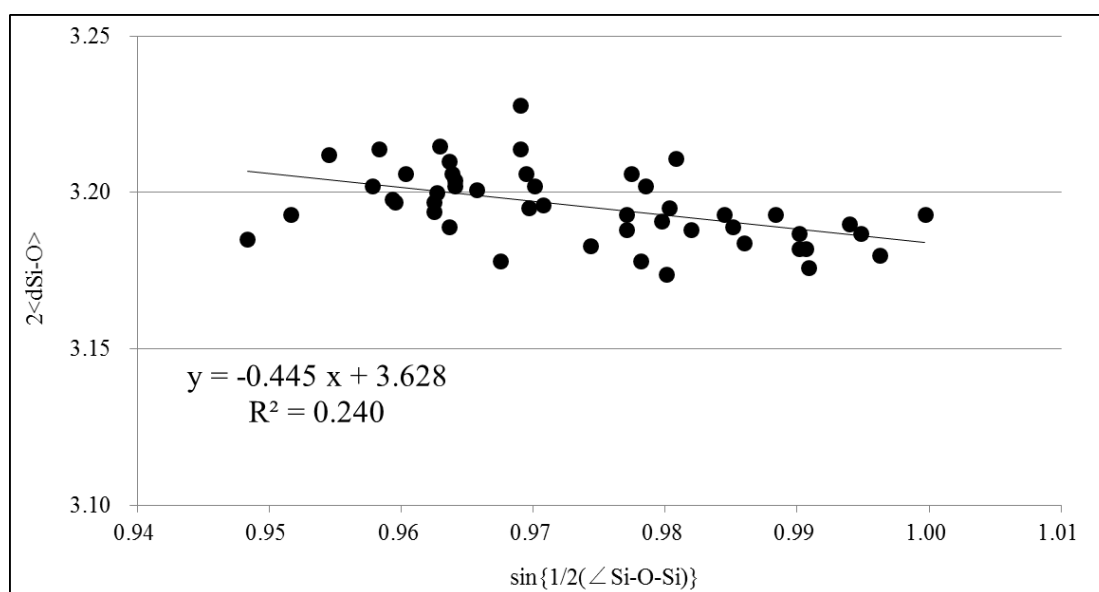


図 A22.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A22.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.19	O18-O17	7.93	O5-O11	8.17	O31-O37	8.34
O1-O28	8.07	O5-O30	8.37	O18-O20	8.45	O44-O46	8.49
O2-O27	8.16	O4-O31	7.79	O34-O28	7.98	O8-O2	8.27
O46-O41	8.59	O43-O44	8.10	O33-O27	8.32	O7-O1	8.20
O24-O26	8.17	O23-O25	8.47	O22-O21	8.15	O48-O47	8.04
1/s	1.06	1/s	1.09	1/s	1.06	1/s	1.06

A23. High-loaded 1-ブテン-シリカライト-1 (図 4.19)

表 A23.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 2.00C ₄
Formula weight	1538.24
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.219(11) Å b = 19.994(11) Å c = 13.467(8) Å α = 90.088(8)° β = 90° γ = 90°
Volume	5444(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.896 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.669 mm ⁻¹
F(000)	3136
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.43 to 28.71°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 25, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	64115
Independent reflections	13341 [R(int) = 0.1028]
Completeness to theta = 28.71°	94.80%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9478 and 0.9087
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13341 / 15 / 698
Goodness-of-fit on F ²	0.835
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0498, wR ₂ = 0.1125 [5700 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1345, wR ₂ = 0.1347
Largest diff. peak and hole	0.538 and -0.499 e.Å ⁻³

表 A23.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.570 – 1.635
		average	1.598
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.4 – 112.4
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.9 – 178.6
		average	155.4

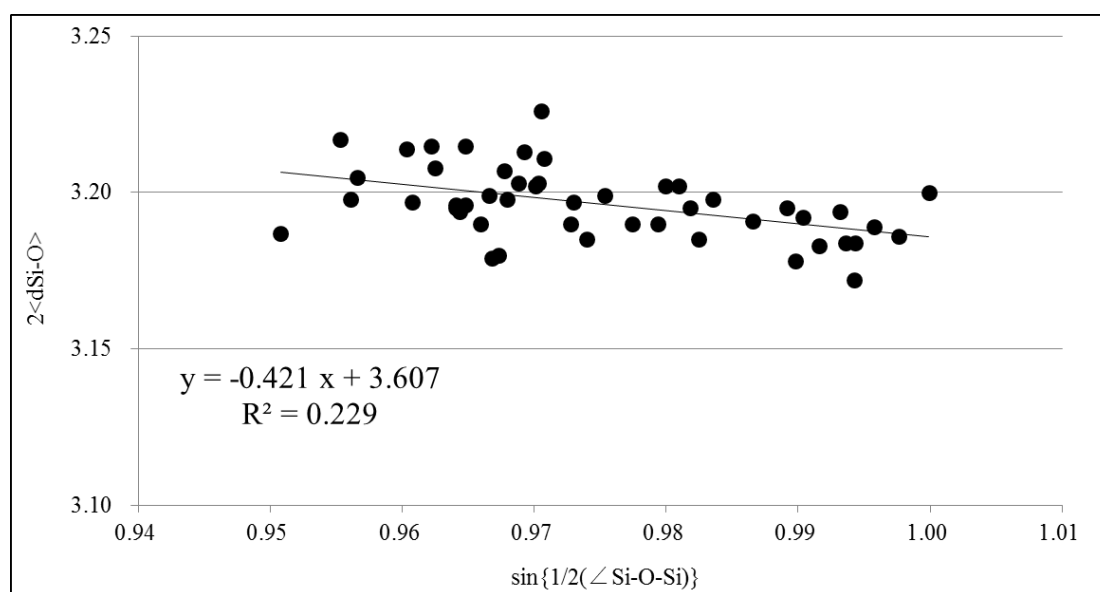


図 A23.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A23.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.25	O18-O17	7.96	O5-O11	8.10	O31-O37	8.28
O1-O28	8.15	O5-O30	8.31	O18-O20	8.43	O44-O46	8.37
O2-O27	8.12	O4-O31	7.89	O34-O28	8.07	O8-O2	8.29
O46-O41	8.49	O43-O44	8.11	O33-O27	8.36	O7-O1	8.28
O24-O26	8.17	O23-O25	8.46	O22-O21	8.15	O48-O47	8.09
1/s	1.05	1/s	1.07	1/s	1.04	1/s	1.03

A24. Low-loaded *iso*-ブタン-シリカライト-1 (図 4.20)

表 A24.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.23C ₄
Formula weight	1453.35
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.276(11) Å b = 20.031(11) Å c = 13.499(8) Å α = 90.015(13)° β = 90° γ = 90°
Volume	5483(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.818 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.660 mm ⁻¹
F(000)	3016
Crystal size	0.14 x 0.11 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.00 to 28.52°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	63009
Independent reflections	13057 [R(int) = 0.1263]
Completeness to theta = 28.71°	93.70%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9602 and 0.9115
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13057 / 0 / 661
Goodness-of-fit on F ²	0.881
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0602, wR ₂ = 0.1676 [5330 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1594, wR ₂ = 0.1995
Largest diff. peak and hole	1.249 and -0.633 e.Å ⁻³

表 A24.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.559 – 1.642
		average	1.603
結合角 (°)	O-Si-O	range	105.6 – 112.7
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.4 – 178.2
		average	155.1

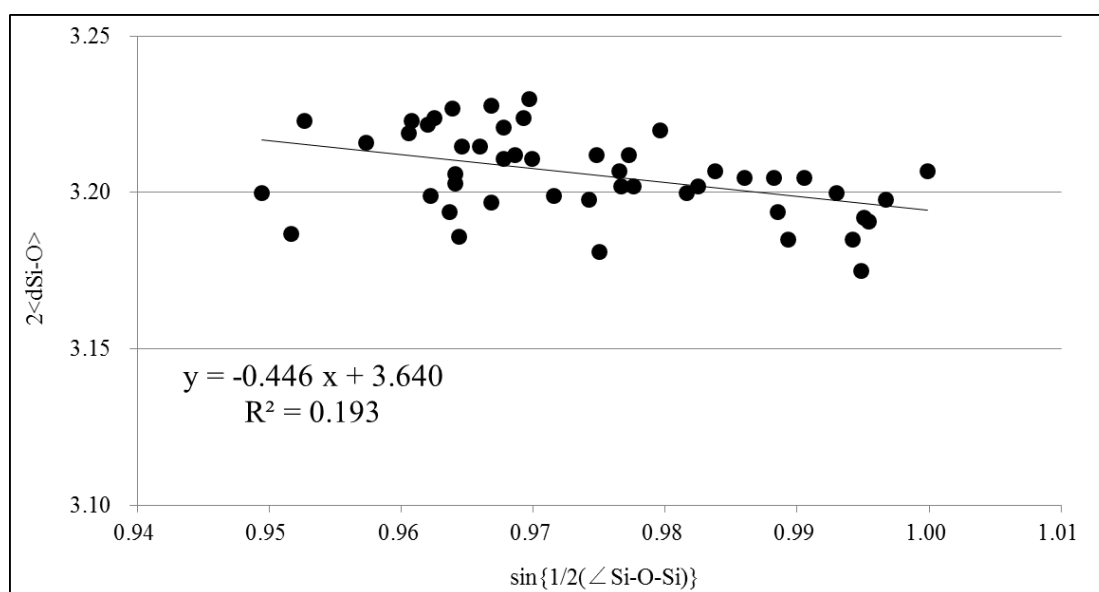


図 A24.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A24.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.21	O18-O17	7.99	O5-O11	8.14	O31-O37	8.40
O1-O28	8.16	O5-O30	8.42	O18-O20	8.46	O44-O46	8.43
O2-O27	8.12	O4-O31	7.84	O34-O28	8.03	O8-O2	8.30
O46-O41	8.58	O43-O44	8.16	O33-O27	8.30	O7-O1	8.20
O24-O26	8.19	O23-O25	8.49	O22-O21	8.14	O48-O47	8.12
1/s	1.06	1/s	1.08	1/s	1.05	1/s	1.04

A25. High-loaded *iso*-ブタン-シリカライト-1 (図 4.21)

表 A25.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.99C ₄
Formula weight	1537.52
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.238(18) Å b = 20.026(18) Å c = 13.491(12) Å α = 90.130(16)° β = 90° γ = 90°
Volume	5468(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.823 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.662 mm ⁻¹
F(000)	3016
Crystal size	0.16 x 0.11 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.52°.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 27, -26 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	62671
Independent reflections	12999 [R(int) = 0.1041]
Completeness to theta = 28.71°	93.50%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9526 and 0.9032
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12999 / 12 / 671
Goodness-of-fit on F ²	0.868
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0540, wR ₂ = 0.1323 [5898 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1332, wR ₂ = 0.1543
Largest diff. peak and hole	1.042 and -0.591 e.Å ⁻³

表 A25.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.577 – 1.631
		average	1.602
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.3 – 112.3
		average	109.5
	Si-O-Si	range	143.1 – 177.0
		average	154.9

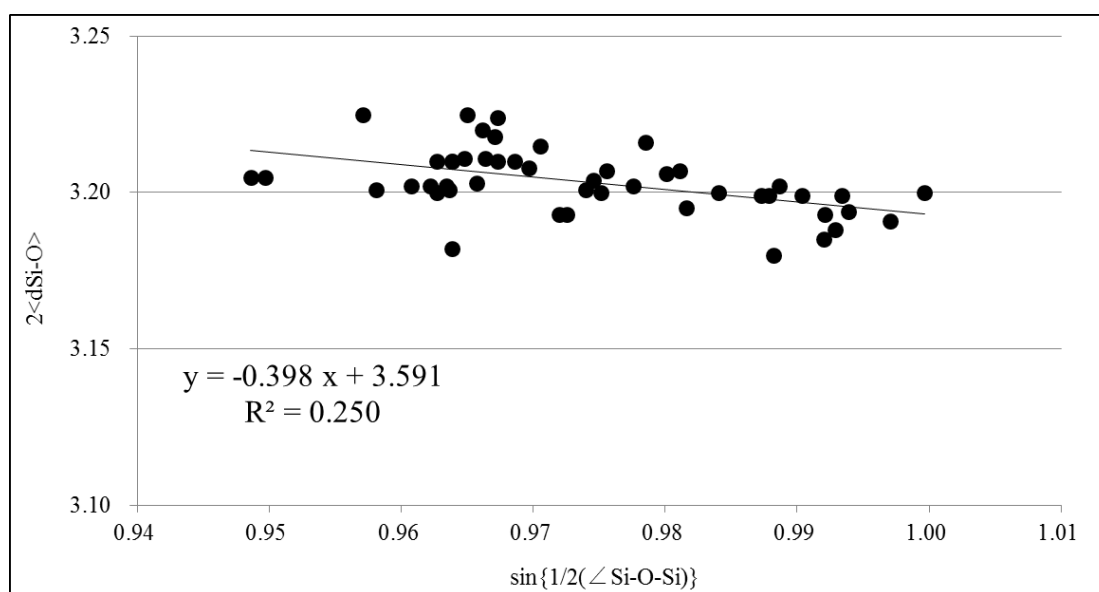


図 A25.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A25.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.18	O18-O17	7.96	O5-O11	8.16	O31-O37	8.39
O1-O28	8.12	O5-O30	8.40	O18-O20	8.46	O44-O46	8.44
O2-O27	8.14	O4-O31	7.84	O34-O28	8.03	O8-O2	8.30
O46-O41	8.58	O43-O44	8.17	O33-O27	8.29	O7-O1	8.16
O24-O26	8.19	O23-O25	8.50	O22-O21	8.15	O48-O47	8.09
1/s	1.06	1/s	1.08	1/s	1.05	1/s	1.04

A26. Low-loaded *iso*-ペンタン-シリカライト-1 (図 4.22)

表 A26.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.26C ₅
Formula weight	1457.83
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.02(3) Å b = 19.79(3) Å c = 13.29(2) Å α = 90.04(3)°. β = 90°. γ = 90°.
Volume	5265(13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.910 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.689 mm ⁻¹
F(000)	3048
Crystal size	0.17 x 0.12 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.02 to 28.75°.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	61824
Independent reflections	12864 [R(int) = 0.1062]
Completeness to theta = 28.71°	94.20%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9534 and 0.8902
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12864 / 8 / 671
Goodness-of-fit on F ²	0.872
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0549, wR ₂ = 0.1102 [6589 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1203, wR ₂ = 0.1273
Largest diff. peak and hole	0.549 and -0.599 e.Å ⁻³

表 A26.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.560 – 1.608
		average	1.585
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.5 – 112.3
		average	109.5
	Si-O-Si	range	141.9 – 174.8
		average	153.8

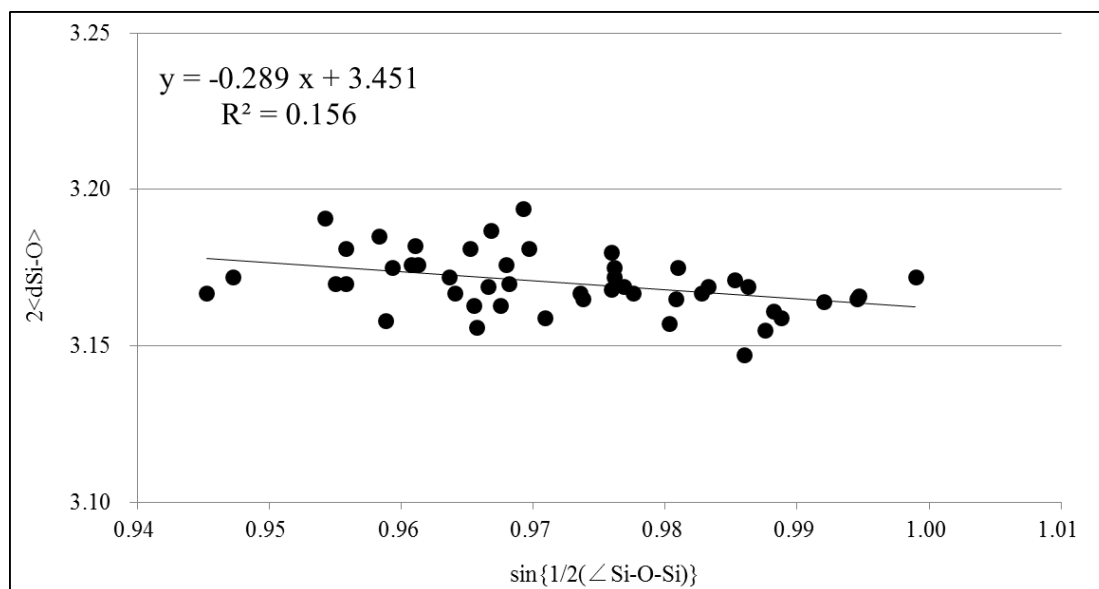


図 A26.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A26.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.10	O18-O17	7.77	O5-O11	8.08	O31-O37	8.34
O1-O28	8.05	O5-O30	8.37	O18-O20	8.44	O44-O46	8.44
O2-O27	8.07	O4-O31	7.68	O34-O28	7.87	O8-O2	8.14
O46-O41	8.46	O43-O44	8.05	O33-O27	8.13	O7-O1	8.04
O24-O26	8.08	O23-O25	8.35	O22-O21	8.02	O48-O47	7.96
1/s	1.05	1/s	1.09	1/s	1.07	1/s	1.06

A27. High-loaded *iso*-ペンタン-シリカライト-1 (図 4.23)

表 A27.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 2.0C ₅
Formula weight	1562.26
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.16(3) Å b = 19.90(3) Å c = 13.435(19) Å α = 90.00(4)° β = 90° γ = 90°
Volume	5390(13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.866 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.673 mm ⁻¹
F(000)	3048
Crystal size	0.21 x 0.10 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.63°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 27, -26 ≤ k ≤ 26, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	62763
Independent reflections	13020 [R(int) = 0.1070]
Completeness to theta = 28.71°	94.00%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9563 and 0.8722
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13020 / 16 / 692
Goodness-of-fit on F ²	0.821
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0520, wR ₂ = 0.1144 [5815 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1269, wR ₂ = 0.1336
Largest diff. peak and hole	0.904 and -0.566 e.Å ⁻³

表 A27.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.566 – 1.614
		average	1.593
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.4 – 111.8
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.5 – 175.8
		average	155.2

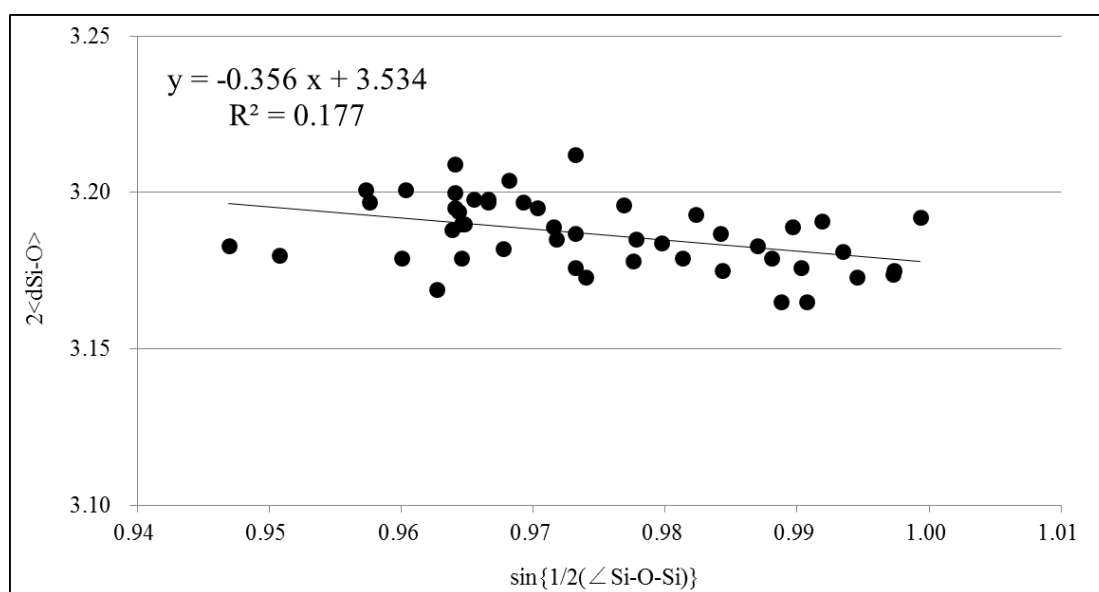


図 A27.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A27.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.14	O18-O17	7.93	O5-O11	8.03	O31-O37	8.23
O1-O28	8.08	O5-O30	8.29	O18-O20	8.34	O44-O46	8.29
O2-O27	8.08	O4-O31	7.83	O34-O28	8.08	O8-O2	8.35
O46-O41	8.49	O43-O44	8.12	O33-O27	8.38	O7-O1	8.30
O24-O26	8.16	O23-O25	8.49	O22-O21	8.11	O48-O47	8.07
1/s	1.05	1/s	1.08	1/s	1.04	1/s	1.03

A28. CO₂-シリカライト-1, sinusoidal channel 経路, 0.5 h (図 5.4)

表 A28.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.14CO ₂
Formula weight	1448.19
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.05(6) Å b = 19.81(6) Å c = 13.31(4) Å α = 90.08(5)° β = 90° γ = 90°
Volume	5287(27) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.867 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.687 mm ⁻¹
F(000)	2968
Crystal size	0.17 x 0.09 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.02 to 28.69°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	61320
Independent reflections	12808 [R(int) = 0.1229]
Completeness to theta = 28.71°	93.90%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9535 and 0.8934
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12808 / 2 / 660
Goodness-of-fit on F ²	0.915
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0583, wR ₂ = 0.1278 [6047 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1521, wR ₂ = 0.1590
Largest diff. peak and hole	0.889 and -0.839 e.Å ⁻³

表 A28.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.560 – 1.621
		average	1.588
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.5 – 112.0
		average	109.5
	Si-O-Si	range	141.6 – 173.1
		average	153.6

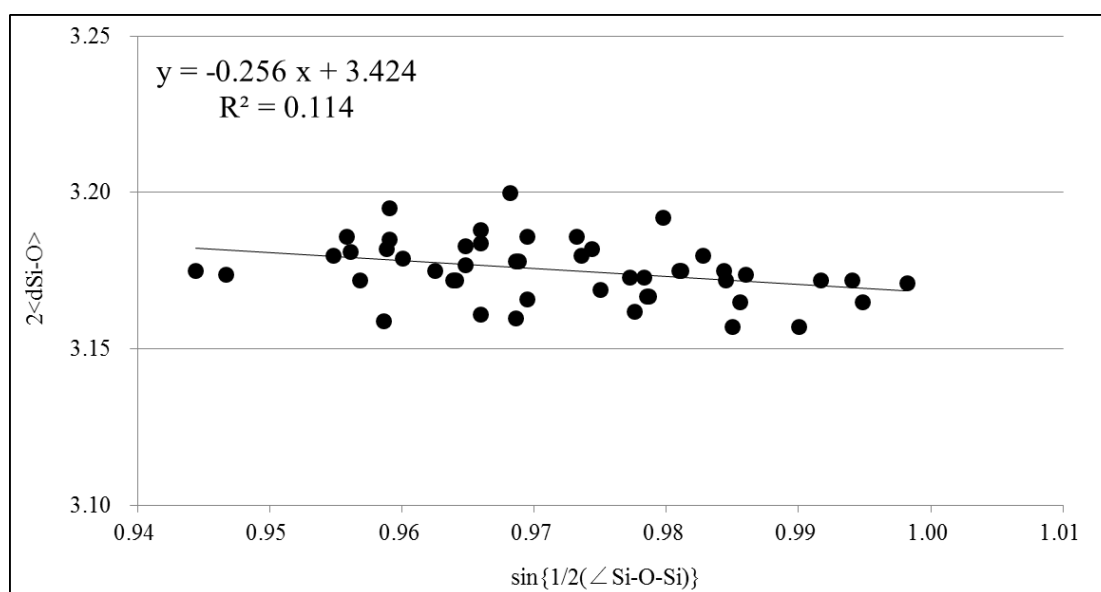


図 A28.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A28.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.11	O18-O17	7.79	O5-O11	8.11	O31-O37	8.38
O1-O28	8.05	O5-O30	8.40	O18-O20	8.43	O44-O46	8.44
O2-O27	8.09	O4-O31	7.66	O34-O28	7.88	O8-O2	8.16
O46-O41	8.49	O43-O44	8.08	O33-O27	8.15	O7-O1	8.04
O24-O26	8.11	O23-O25	8.38	O22-O21	8.04	O48-O47	7.98
1/s	1.05	1/s	1.10	1/s	1.07	1/s	1.06

A29. CO₂-シリカライト-1, sinusoidal channel 経路, 3 h (図 5.5)

表 A29.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.59CO ₂
Formula weight	1468.17
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.05(4) Å b = 19.79(4) Å c = 13.33(3) Å α = 90.07(4)° β = 90° γ = 90°
Volume	5289(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.866 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.686 mm ⁻¹
F(000)	2968
Crystal size	0.14 x 0.08 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.02 to 28.67°.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	62011
Independent reflections	12862 [R(int) = 0.1429]
Completeness to theta = 28.71°	94.50%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9548 and 0.9082
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12862 / 4 / 664
Goodness-of-fit on F ²	0.829
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0534, wR ₂ = 0.0959 [5397 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1617, wR ₂ = 0.1219
Largest diff. peak and hole	0.556 and -0.625 e.Å ⁻³

表 A29.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.556 – 1.618
		average	1.588
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.6 – 112.6
		average	109.5
	Si-O-Si	range	141.4 – 173.2
		average	153.6

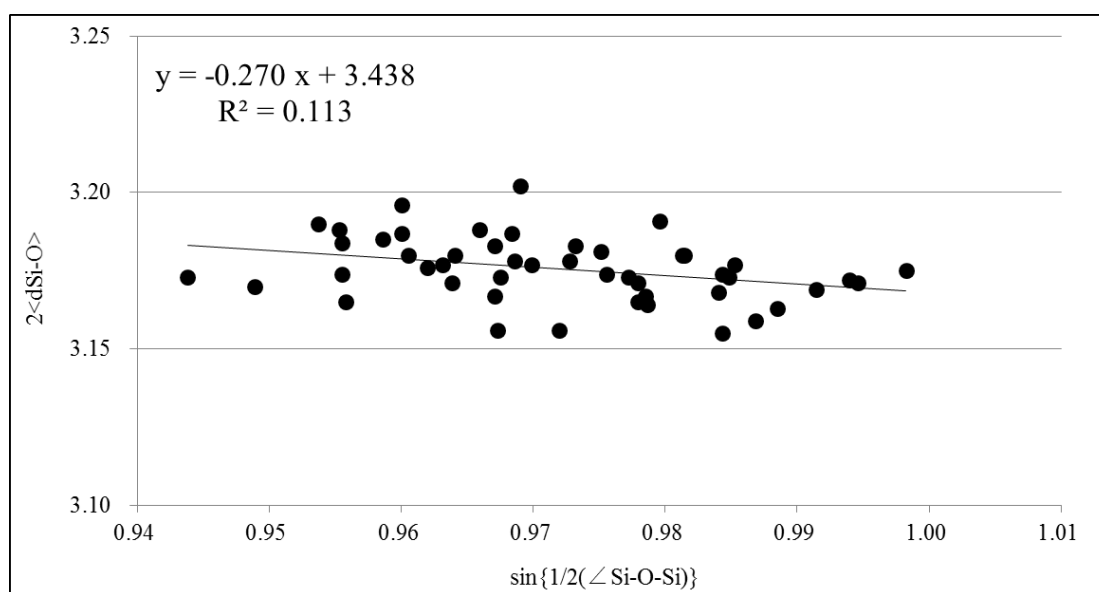


図 A29.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A29.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.13	O18-O17	7.78	O5-O11	8.13	O31-O37	8.38
O1-O28	8.03	O5-O30	8.40	O18-O20	8.45	O44-O46	8.46
O2-O27	8.08	O4-O31	7.67	O34-O28	7.88	O8-O2	8.17
O46-O41	8.51	O43-O44	8.09	O33-O27	8.15	O7-O1	8.04
O24-O26	8.11	O23-O25	8.38	O22-O21	8.06	O48-O47	7.99
1/s	1.06	1/s	1.10	1/s	1.07	1/s	1.06

A30. CO₂-シリカライト-1, straight channel 経路, 0.5 h (図 5.6)

表 A30.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.58CO ₂
Formula weight	1467.69
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.08(3) Å b = 19.82(3) Å c = 13.34(2) Å α = 90.11(3)° β = 90° γ = 90°
Volume	5309(14) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.859 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.684 mm ⁻¹
F(000)	2968
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.64°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	61406
Independent reflections	12765 [R(int) = 0.1746]
Completeness to theta = 28.71°	93.60%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9499 and 0.9044
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12765 / 4 / 664
Goodness-of-fit on F ²	1.012
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0923, wR ₂ = 0.1535 [6435 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1949, wR ₂ = 0.1873
Largest diff. peak and hole	0.891 and -1.098 e.Å ⁻³

表 A30.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.567 – 1.626
		average	1.591
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.8 – 112.4
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.2 – 171.9
		average	153.3

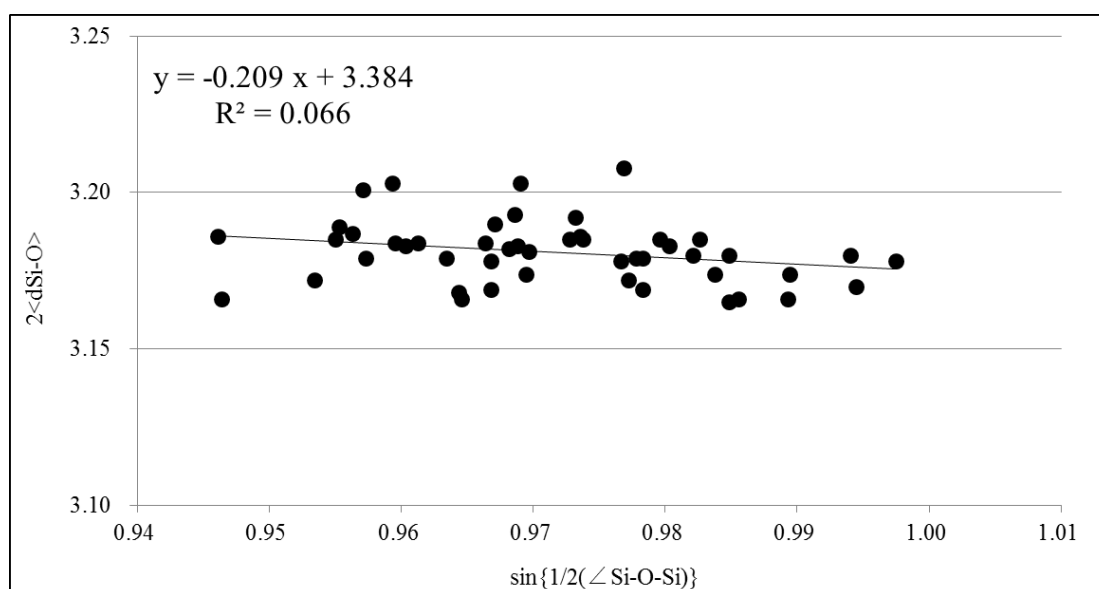


図 A30.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A30.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.12	O18-O17	7.81	O5-O11	8.15	O31-O37	8.42
O1-O28	8.03	O5-O30	8.43	O18-O20	8.46	O44-O46	8.47
O2-O27	8.11	O4-O31	7.66	O34-O28	7.88	O8-O2	8.20
O46-O41	8.54	O43-O44	8.10	O33-O27	8.14	O7-O1	8.03
O24-O26	8.12	O23-O25	8.37	O22-O21	8.06	O48-O47	8.00
1/s	1.06	1/s	1.10	1/s	1.07	1/s	1.06

A31. CO₂-シリカライト-1, straight channel 経路, 3 h (図 5.7)

表 A31.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 1.11CO ₂
Formula weight	1491.10
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.10(4) Å b = 19.83(4) Å c = 13.36(2) Å α = 90.33(3)° β = 90° γ = 90°
Volume	5325(17) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.854 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.682 mm ⁻¹
F(000)	2968
Crystal size	0.13 x 0.09 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 28.65°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 25, -26 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	61855
Independent reflections	12802 [R(int) = 0.1299]
Completeness to theta = 28.71°	93.60%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9500 and 0.9136
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12802 / 9 / 672
Goodness-of-fit on F ²	0.993
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0739, wR ₂ = 0.1453 [6968 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1511, wR ₂ = 0.1723
Largest diff. peak and hole	0.877 and -0.957 e.Å ⁻³

表 A31.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.567 – 1.616
		average	1.592
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.6 – 112.6
		average	109.5
	Si-O-Si	range	141.5 – 172.1
		average	153.5

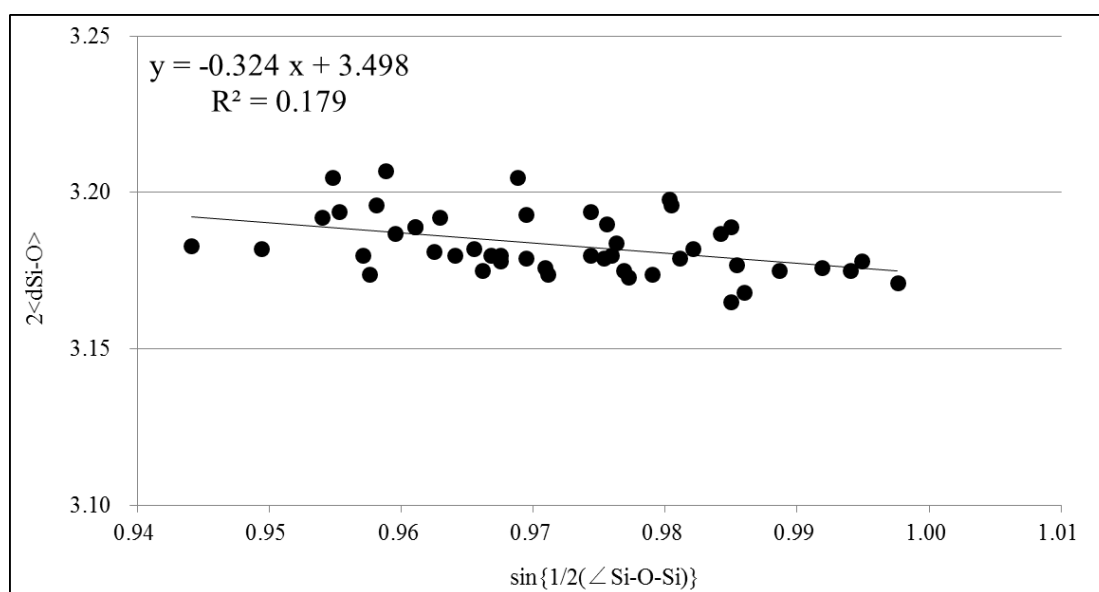


図 A31.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A31.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.12	O18-O17	7.78	O5-O11	8.13	O31-O37	8.39
O1-O28	8.05	O5-O30	8.39	O18-O20	8.44	O44-O46	8.46
O2-O27	8.10	O4-O31	7.68	O34-O28	7.90	O8-O2	8.20
O46-O41	8.52	O43-O44	8.12	O33-O27	8.19	O7-O1	8.07
O24-O26	8.12	O23-O25	8.40	O22-O21	8.08	O48-O47	8.00
1/s	1.06	1/s	1.09	1/s	1.07	1/s	1.06

A32. DME-シリカライト-1, sinusoidal channel 経路, 12 h (図 5.8)

表 A32.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.54C ₂ O
Formula weight	1463.65
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.057(18) Å b = 19.826(18) Å c = 13.350(14) Å α = 90.025(16)° β = 90° γ = 90°
Volume	5309(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.855 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.682 mm ⁻¹
F(000)	2960
Crystal size	0.23 x 0.08 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.02 to 28.65°
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 27, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	61647
Independent reflections	12821 [R(int) = 0.1133]
Completeness to theta = 28.71°	94.10%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9621 and 0.8605
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12821 / 2 / 660
Goodness-of-fit on F ²	0.822
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0554, wR ₂ = 0.1291 [5131 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1431, wR ₂ = 0.1478
Largest diff. peak and hole	0.896 and -0.689 e.Å ⁻³

表 A32.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.566 – 1.617
		average	1.589
結合角 (°)	O-Si-O	range	105.9 – 111.8
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.4 – 175.3
		average	154.1

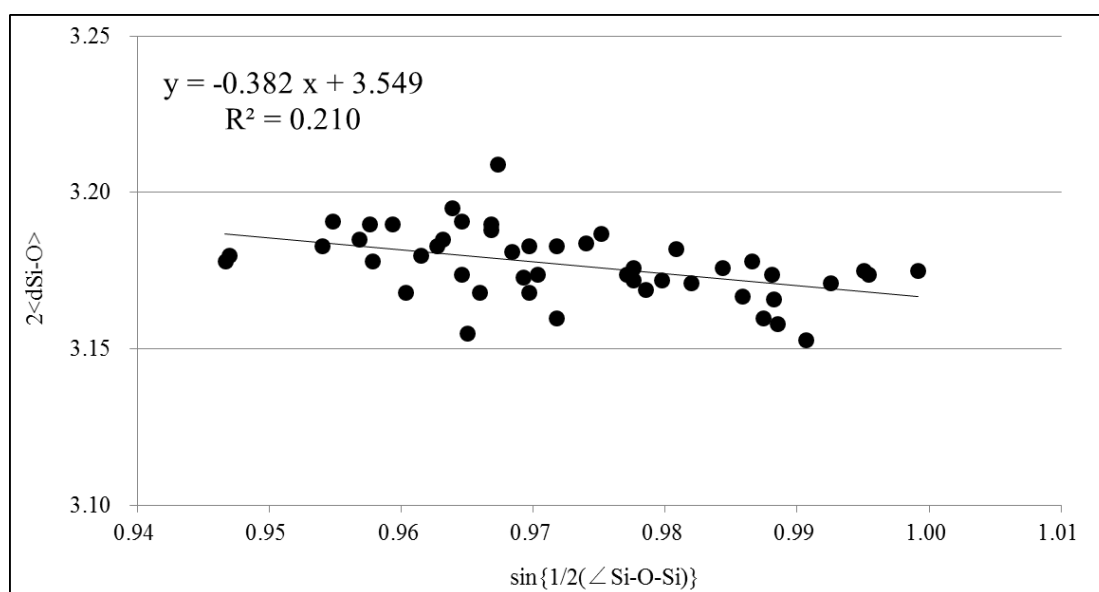


図 A32.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A32.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.14	O18-O17	7.84	O5-O11	8.09	O31-O37	8.34
O1-O28	8.03	O5-O30	8.40	O18-O20	8.41	O44-O46	8.41
O2-O27	8.06	O4-O31	7.72	O34-O28	7.90	O8-O2	8.16
O46-O41	8.49	O43-O44	8.07	O33-O27	8.20	O7-O1	8.12
O24-O26	8.13	O23-O25	8.39	O22-O21	8.06	O48-O47	8.02
1/s	1.06	1/s	1.09	1/s	1.06	1/s	1.05

A33. DME-シリカライト-1, sinusoidal channel 経路, 24 h (図 5.9)

表 A33.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.98C ₂ O
Formula weight	1481.30
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 19.96(3) Å b = 19.720(19) Å c = 13.28(2) Å α = 90.360(18)° β = 90° γ = 90°
Volume	5227(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.891 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.693 mm ⁻¹
F(000)	2984
Crystal size	0.18 x 0.08 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.02 to 28.97°
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 25, -26 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	61933
Independent reflections	12898 [R(int) = 0.1443]
Completeness to theta = 28.71°	93.00%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9688 and 0.8854
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12898 / 6 / 668
Goodness-of-fit on F ²	0.838
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0588, wR ₂ = 0.1167 [5103 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.1610, wR ₂ = 0.1391
Largest diff. peak and hole	0.769 and -0.728 e.Å ⁻³

表 A33.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.550 – 1.611
		average	1.580
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.8 – 111.6
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.2 – 174.8
		average	154.0

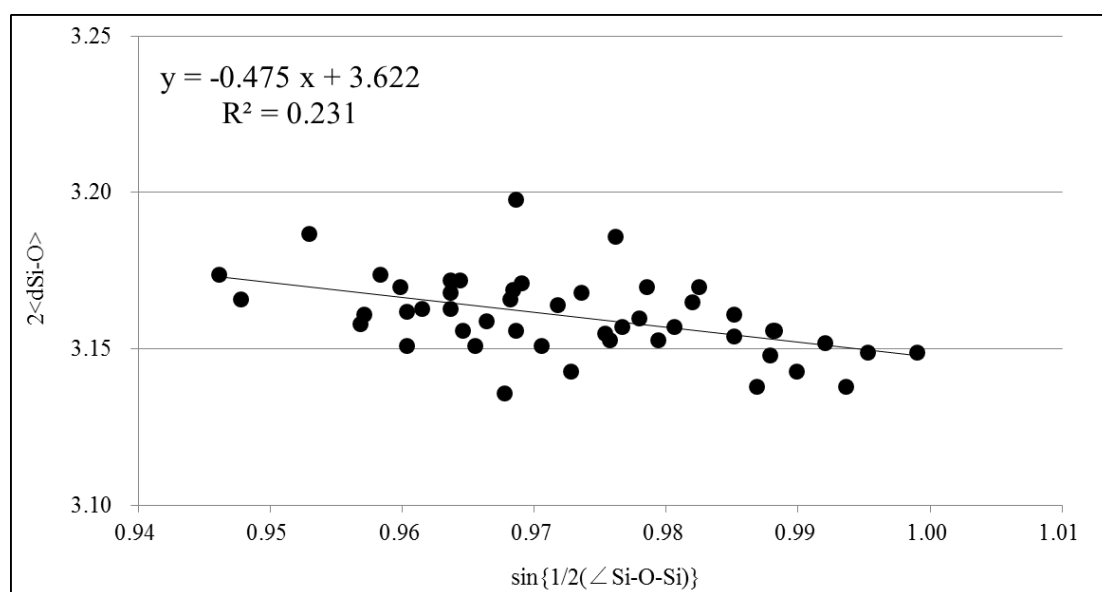


図 A33.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A33.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.09	O18-O17	7.77	O5-O11	8.06	O31-O37	8.28
O1-O28	7.97	O5-O30	8.34	O18-O20	8.38	O44-O46	8.40
O2-O27	8.04	O4-O31	7.68	O34-O28	7.87	O8-O2	8.15
O46-O41	8.46	O43-O44	8.06	O33-O27	8.19	O7-O1	8.05
O24-O26	8.08	O23-O25	8.34	O22-O21	8.04	O48-O47	7.97
1/s	1.06	1/s	1.09	1/s	1.06	1/s	1.05

A34. DME-シリカライト-1, straight channel 経路, 12 h (図 5.10)

表 A34.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.17C ₂ O
Formula weight	1449.12
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.123(4) Å b = 19.909(4) Å c = 13.390(3) Å α = 90.218(2)° β = 90° γ = 90°
Volume	5364.3(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.843 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.676 mm ⁻¹
F(000)	2984
Crystal size	0.23 x 0.13 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 27.82°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	58608
Independent reflections	12004 [R(int) = 0.1145]
Completeness to theta = 28.71°	94.40%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9479 and 0.8601
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12004 / 2 / 660
Goodness-of-fit on F ²	1.11
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0604, wR ₂ = 0.1817 [9577 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.0742, wR ₂ = 0.1982
Largest diff. peak and hole	0.935 and -1.001 e.Å ⁻³

表 A34.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.576 – 1.614
		average	1.595
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.7 – 111.9
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.0 – 172.7
		average	153.7

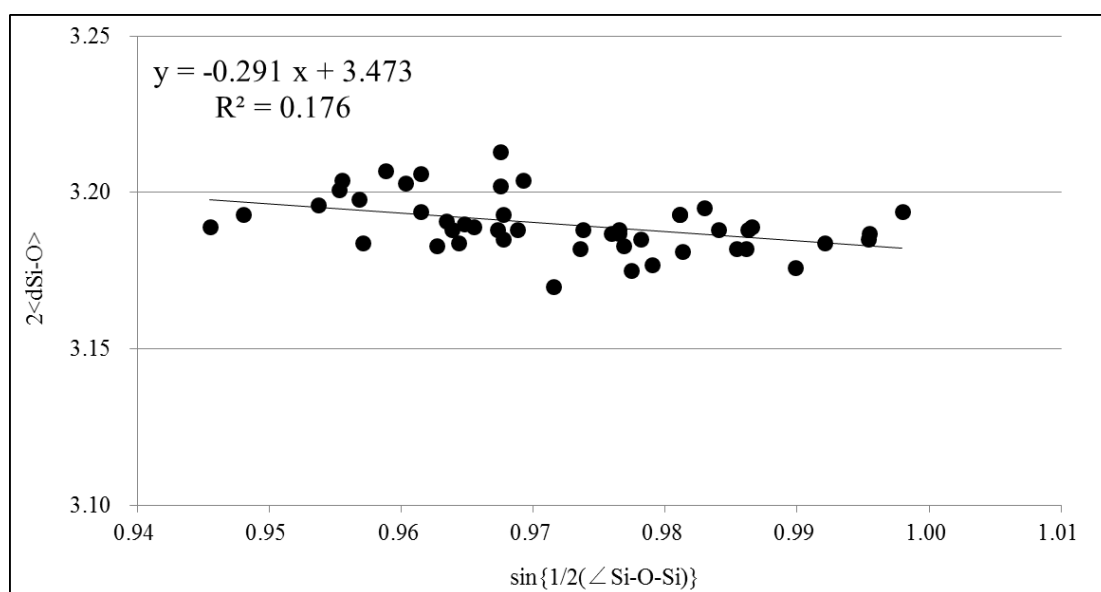


図 A34.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A34.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.15	O18-O17	7.83	O5-O11	8.16	O31-O37	8.41
O1-O28	8.09	O5-O30	8.41	O18-O20	8.46	O44-O46	8.47
O2-O27	8.13	O4-O31	7.73	O34-O28	7.91	O8-O2	8.19
O46-O41	8.56	O43-O44	8.13	O33-O27	8.18	O7-O1	8.07
O24-O26	8.14	O23-O25	8.40	O22-O21	8.08	O48-O47	8.01
1/s	1.06	1/s	1.09	1/s	1.07	1/s	1.06

A35. DME-シリカライト-1, straight channel 経路, 24 h (図 5.11)

表 A35.1 結晶学的データ

Empirical formula	Si ₂₄ O ₄₈ 0.24C ₂ O
Formula weight	1451.76
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . 1. 1
Unit cell dimensions	a = 20.092(4) Å b = 19.852(4) Å c = 13.371(3) Å α = 90.253(2)° β = 90° γ = 90°
Volume	5333.3(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.853 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.679 mm ⁻¹
F(000)	2984
Crystal size	0.25 x 0.09 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 27.55°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	58291
Independent reflections	11904 [R(int) = 0.1114]
Completeness to theta = 28.71°	96.50%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9414 and 0.8485
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11904 / 2 / 660
Goodness-of-fit on F ²	1.1
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0591, wR ₂ = 0.1777 [10178 reflections]
R indices (all data)	R ₁ = 0.0683, wR ₂ = 0.1915
Largest diff. peak and hole	0.865 and -0.980 e.Å ⁻³

表 A35.2 骨格構造の結合距離及び結合角

結合距離 (Å)	Si-O	range	1.579 – 1.611
		average	1.592
結合角 (°)	O-Si-O	range	106.7 – 111.7
		average	109.5
	Si-O-Si	range	142.3 – 173.0
		average	153.8

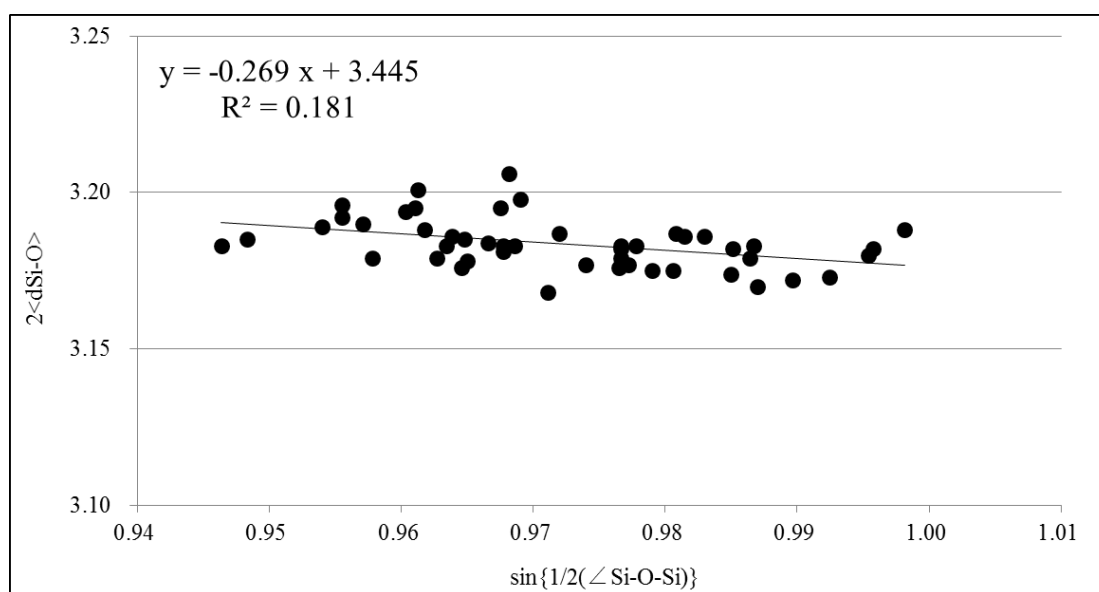


図 A35.1 Si-O 結合距離の Si-O-Si 結合角依存性

表 A35.3 酸素 10 員環での向かい合う酸素原子間の距離

Sinusoidal channel				Straight channel			
O15-O20	8.13	O18-O17	7.81	O5-O11	8.15	O31-O37	8.39
O1-O28	8.06	O5-O30	8.39	O18-O20	8.44	O44-O46	8.46
O2-O27	8.11	O4-O31	7.71	O34-O28	7.91	O8-O2	8.18
O46-O41	8.53	O43-O44	8.11	O33-O27	8.16	O7-O1	8.06
O24-O26	8.14	O23-O25	8.39	O22-O21	8.07	O48-O47	7.99
1/s	1.06	1/s	1.09	1/s	1.07	1/s	1.06

Check cif プログラムによる全ての結晶解析結果のアラート (A、B) の内容とその説明を以下にまとめる。

PLAT601_ALERT_2 Structure Contains Solvent Accessible VOIDS

PLAT602_ALERT_2 VERY LARGE Solvent Accessible VOID(S) in Structure

内容：溶媒等がアクセス可能な空間が存在する。

説明：低分子の単結晶と異なりシリカライト-1 は多孔性物質であるため、構造に空隙が存在することに問題は無い。

PLAT181_ALERT_1 All angles exactly 90 degrees in monoclinic cell

内容：晶系が monoclinic ($\alpha \neq 90^\circ, \beta = \gamma = 90^\circ$) であるにも関わらず、単位格子の角度が全て 90° となっている ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)。

説明：一般的な monoclinic に比べ α 角が 90° に非常に近いため、本アラートが出力されることがある。第二章で明らかにしたように、鎖状化合物が吸着したシリカライト-1 試料は monoclinic ($\alpha \neq 90^\circ$) となっている。実際、orthorhombic ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) で解析しても R 因子が大きく不適である。

PLAT029_ALERT_3 _diffn_measured_fraction_theta_full Low

内容：理論上得られる回折ピーク数に対し観測された回折ピーク数が少ない。

説明：2.4.3 で述べたように、本研究で採用した”TWIN”コマンドを用いた解析には高角側の分裂した回折ピークを測定できないという欠点がある。しかし、決定しなければならぬパラメータ数は概ね 700 であるのに対し、回折ピークは 6000 程度得られており、結果の信頼性は十分である。

PLAT934_ALERT_3 Number of $(I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})/\text{SigmaW} > 10$ Outliers

内容：観測された回折ピークのなかで、その強度が解析結果の構造から計算した強度と大きく異なるものが存在する。

説明：アラートの対象となった回折ピークの数、最も多いもので high-loaded 1-ブテン-シリカライト-1 の 7 である。構造解析計算には 6000 程度の回折ピークを用いており、結果への影響は殆ど無視できる。この原因には、何らかの理由で回折ピーク強度が正確に測定できなかったためと考えられる。

PLAT340_ALERT_3 Low Bond Precision on C-C Bonds

内容：炭素間結合距離の標準偏差が大きく、精度が低い。

説明：この炭素間結合は物理吸着した炭化水素のものである。物理吸着による吸着質の原子は共有結合等で固定された原子に比べ大きな温度因子（熱振動による平衡位置からの変位）をもつ。つまり、炭素原子の位置の標準偏差が大きいため、原子間の距離の標準偏差も大きくなるのである。アラートの対象となった炭素間距離の標準偏差は 0.02 ~ 0.03 Å 程度であり、本研究の吸着質の構造では小数点第二位までは有効と考えて良いだろう。

X 線回折データ測定を低温で行えばこの標準偏差を小さくできる可能性があるが、第二章で述べたように 273 K では結晶秩序が失われるため解析は成功しない。

PLAT213_ALERT_2 Atom O has ADP max/min Ratio

PLAT241_ALERT_2 Check High U_{eq} as Compared to Neighbors for O

内容：方向によって温度因子が大きく異なっている（骨格の）酸素原子がある。

隣接する原子に比べ温度因子が不自然に大きい（骨格の）酸素原子がある。

説明：1.5.2 で述べたようにシリカライト-1 骨格は温度、機械的応力及びかさ高い吸着質の存在により相転移する柔軟な構造である。そのような柔軟性による一部の構造の不規則さ（disorder）が、一般的でない温度因子として表れていると考えられる。