

《解説》

固体高分解能NMRによるゼオライトのキャラクタリゼーション

千代田化工建設(株)総合研究所

中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光

1. はじめに

従来, 固体試料に対しての核磁気共鳴(NMR)は広幅NMRと呼ばれ, それから得られる情報は通常幅の広い吸収帯からのものであり, 分子の微細構造については有力な情報を提供しなかった。しかし, 近年開発された固体高分解能NMRによれば, マジック角回転(magic angle spinning: MAS)法, 交差分極(cross polarization: CP)法などを併用することにより, 固体試料に対して吸収線幅が狭い感度の良いスペクトルが測定できるようになった。従って分子の電子状態や分子反応性と化学シフトのかわりなども詳細に議論できるようになった。

筆者らも, 最近固体NMRによる触媒研究を試み始めており, 固体NMRのゼオライトに対する応用例や, 問題点などを紹介している^{1~4)}。本稿では, 特に触媒としてのゼオライトに対する固体NMRの最近の応用例を幾つか紹介したい。

ゼオライトは固体酸触媒として従来のシリカ-アルミナに代って多くの反応に用いられており, しかもシリカ-アルミナに比べてはるかに高い活性と選択性を有する。ゼオライトの固体酸性はAlとSiの協同作用によって発現すると考えられている。すなわち, ゼオライトは, シリカ-アルミナと比べて整然と AlO_4 と SiO_4 四面体が三次元的配列を成すところに特徴があり, その酸性質を定量的に把握するには, この配置, 特に $(\text{AlO}_4)^-$ 周りの配位状況を理解する必要がある。

2. ^{29}Si -MASNMR

ゼオライトでは, 触媒としてその機能に着目するとき, Si/Al比と, 固体酸性, 及び形状選択性とそのゼオライトを特徴付ける主要因子となる。ゼオライトの同定は, 従来から粉末X線回折法に負う所がほとんどであるが, 構造中のSiとAlのマイクロな配置は通常のX線回折からは解らない。しかし, ^{29}Si

-MASNMRを用いれば, ゼオライト構造中の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体に隣接する4個の四面体(TO_4 : T=Si, Al)の種類及び結合様式などが解りSiとAlの位置関係の識別, ゼオライト骨格のSi/Al比の算出が可能である。

2.1 アルミノ珪酸塩の ^{29}Si 化学シフトとSi/Al配列

ゼオライトのようなアルミノ珪酸塩では $(\text{SiO}_4)^{4-}$ に隣接する TO_4 のうちT=Alである割合が ^{29}Si 化学シフト範囲を支配し, Alが多く占めるにつれて ^{29}Si 化学シフトは低磁場側に移行する。アルミノ珪酸塩のマイクロな配置についてSiを核に考えると, 図1に示すように5通りあり, それらに対する ^{29}Si 化学シフト範囲が報告されている⁵⁾。

この ^{29}Si 化学シフト(範囲)に関しては, 珪酸塩のSi-O-Si結合角度^{6,7)}や, 各種ゼオライトのSi-O-T(T=Al, Si)結合角度^{8,9)}, X線スペクトルからの分子軌道エネルギー差¹⁰⁾などとの関連で最近議

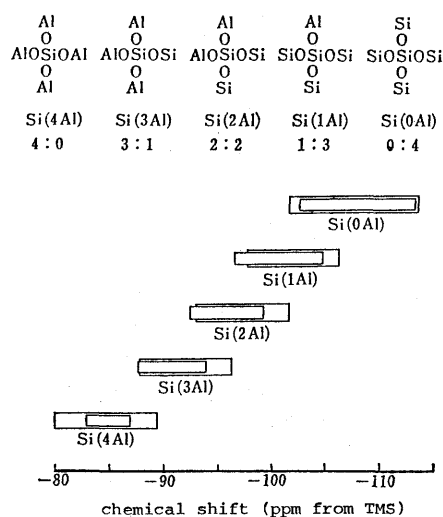


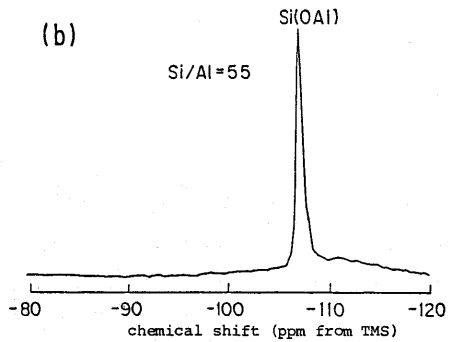
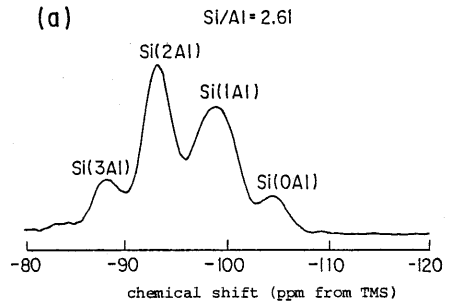
図1 アルミノ珪酸塩の5つの配位形態と ^{29}Si 化学シフト⁵⁾

論されている。

2.2 faujasiteと mordenite の ²⁹Si-MASNMR

faujasite は、Si/Al 比の違いにより X 型あるいは Y 型ゼオライトと呼ばれる。図 2 には Y 型ゼオライトの ²⁹Si-MASNMR スペクトルを示す¹¹⁾。主要な 4 つのピークを図中に示すように帰属し、コンピューターによりガウス型の波形解離を施しその面積比から Si/Al 比を算出すると 2.6 となり、化学分析値 2.5 とほぼ一致している。すなわちここでは、ゼオライト骨格の Si/Al 比とゼオライト全体を反映する Si/Al 比が同じであることを意味している。

Y 型ゼオライトの脱アルミニウムによる Si と Al のマイクロ配列の変化についての検討例もあり^{12~14)}、脱アルミニウムに伴い ²⁹Si 化学シフトは高磁場側に移行し、配列は Si(0Al) が多く含む結果となっている。例として、クロルシラン(SiCl₄)を用いての脱アルミニウム-シリコン置換過程の ²⁹Si-MASNMR スペクトルの変化を図 3 に示す⁵⁾。a) は Si/Al = 2.61 の Na-Y 型ゼオライトであり、これがクロルシランにより b) の様な Si/Al = 55 で Si(0Al) タイプの構造体に変化する。また、Y 型ゼオライトのプロトン交換においても、その操作条件によっては脱アルミニウムが起こることがわかっている^{15,16)}。図 4



(a) Parent Materials
(b) after "Complete" Dealumination

図 3 Na-Y 型ゼオライトの脱アルミニウムに伴う ²⁹Si-MASNMR スペクトルの変化⁵⁾

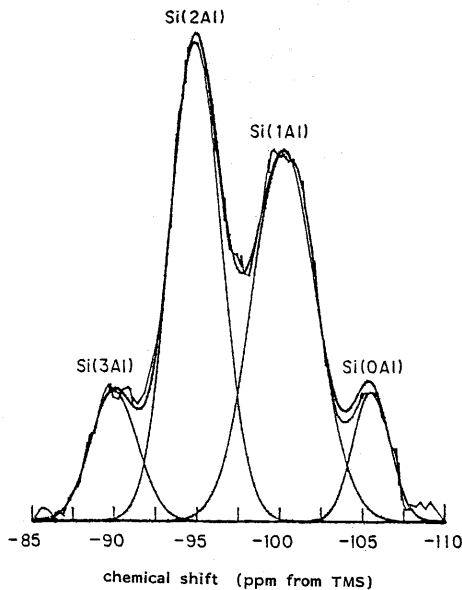


図 2 Y 型ゼオライトの ²⁹Si-MASNMR スペクトルとコンピューターによる波形解離処理¹¹⁾

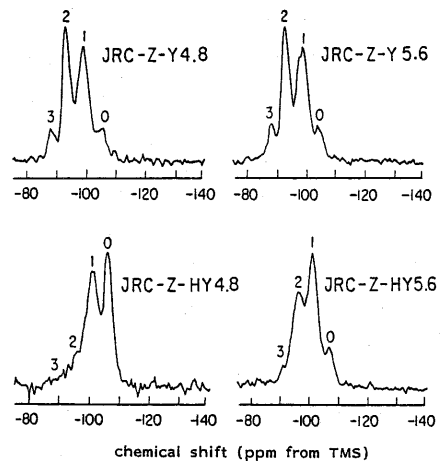


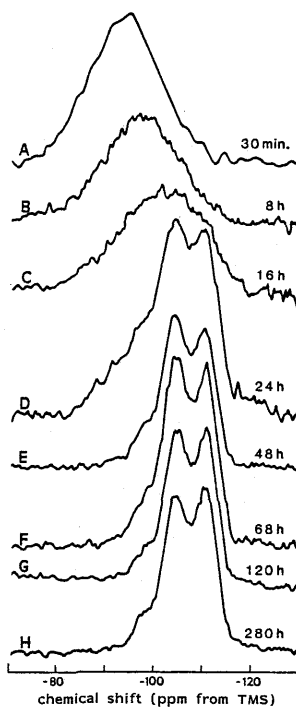
図 4 Y 型ゼオライトのプロトン交換前後のスペクトルの変化¹⁵⁾

上段のスペクトルはプロトン交換前、下段はプロトン交換後。ピーク上の数字は Si(nAl) における n を表す。

表1 図4の ^{29}Si -MASNMR スペクトルから求められるゼオライト骨格のSi/Al比¹⁵⁾

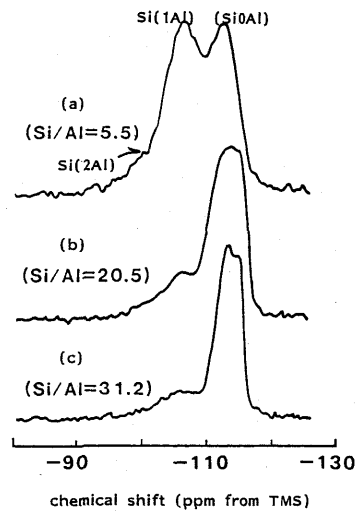
zeolite	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ref}}^{\text{a)}}$	normalized peak area ($\sum_{n=0}^4 A_{\text{Si}}(n\text{Al})=100$)					$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{nmr}}^{\text{b)}}$
		Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)	
JRC-Z-Y4.8	2.4	—	7.5	42.0	40.1	10.4	2.7
JRC-Z-HY4.8	2.6	—	4.9	11.2	45.6	38.3	4.8
JRC-Z-Y5.6	2.8	—	9.0	37.5	43.7	9.8	2.7
JRC-Z-HY5.6	2.8	—	5.0	36.6	46.9	11.5	3.0

a) Given by the Catalysis Society of Japan.

b) Determined from the ^{29}Si -MASNMR Spectrum.図5 mordeniteの結晶化過程における ^{29}Si -MASNMR スペクトルの変化¹⁷⁾

および表1に示すように、プロトン交換操作で骨格のSi/Al比が明らかに大きくなっている。

またmordeniteについての ^{29}Si -MASNMRも報告されており、例えば図5に示すような結晶化過程でのスペクトルの変化¹⁷⁾や、単純脱アルミニウムに伴うスペクトルの挙動¹⁸⁾などが検討されている。mordeniteの単純脱アルミニウムに関しては、その ^{29}Si -MASNMR スペクトルが図6のような変化をする¹⁸⁾。このスペクトルの変化より、Si(1Al)の構造が消失するにも拘わらずSi(0Al)の構造は保

図6 mordeniteの単純脱アルミニウムに伴う ^{29}Si -MASNMR スペクトルの変化¹⁸⁾

(a)はNaタイプ。

(b)は(a)を4MHNO₃で90℃、1日処理したもの。(c)は14MHNO₃で90℃、1日処理したもの。

たれていることがわかる。

2.3 ペンタシル構造ゼオライトの ^{29}Si -MASNMR

酸素10員環から成るZSM-5, ZSM-11, Silicaliteなどのペンタシル構造ゼオライトに対しても ^{29}Si -MASNMRを基にそのマイクロ構造が検討されている^{5,19~23)}。

第二次構造単位がT₈O₁₆(complex 5-1)で酸素10員環から成るZSM-5, ZSM-11などのペンタシル構造物に対しても ^{29}Si -NMRスペクトルを基にそのマイクロ構造が検討されている^{5,19~23)}。

Boxhoornら²³⁾は、合成ZSM-5におけるカチオン種、熱処理温度などが骨格構造のマイクロ配列に

どのような影響を及ぼすかを調べ、 ^{29}Si -MASNMR スペクトルの吸収線幅、化学シフトの変化として検討している。また戴ら²⁴⁾は合成時に有機塩基を用いずに結晶化させた ZSM-5 に関して ^{29}Si -MASNMR を用いて結晶化の挙動を解析している。

図 7 には ZSM-5 の ^{29}Si -MASNMR スペクトルを示す²⁵⁾。主要なピークは -112.2 ppm であり、ほかに -115 ppm に shoulder として、また -105 ppm には Si(1Al) に帰属されるピークが現れている。 -112.2 ppm と -115 ppm のピークはいずれも Si(0Al) に帰属される。Nagy ら²¹⁾はこの Si(0Al) に帰属されるピークと、ZSM-5 の骨格のユニットセルの基本構造との関係を ZSM-11 との比較で検討している。ZSM-5 と ZSM-11 の ^{29}Si -MASNMR スペクトルで Si(0Al) に帰属されるピークのうち、弱いピークとして現れる -115 ppm の方は、ZSM-5 及び ZSM-11 のユニットセル中で 4 員環に組み込まれている Si に起因するとしている。すなわち、 -115 ppm の ZSM-11 と ZSM-5 におけるピーク強度比 $I_{(-115)\text{ZSM-11}}/I_{(-115)\text{ZSM-5}}$ はどの Si/Al 比の場合でもおよそ 2 に収束しており、ZSM-5 と ZSM-11 の骨格のユニットセル中に 4 員環構造が、それぞれ 4 個と 8 個存在することとよく対応すると論証している。

この ZSM-5 と ZSM-11 の骨格、空孔構造の差異と反応選択性の違いについては最近のトピックス

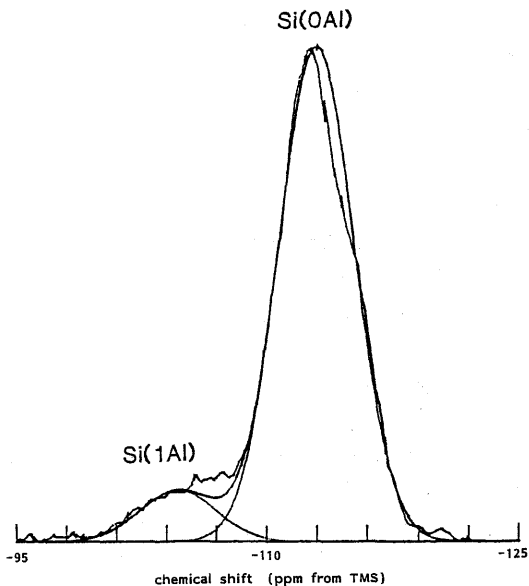


図 7 ZSM-5 の ^{29}Si -MASNMR スペクトル²⁵⁾

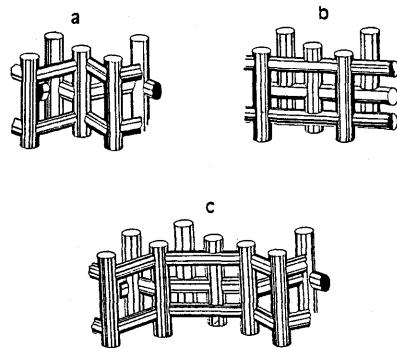


図 8 ペンタシル構造ゼオライトの空孔構造モデル²⁶⁾

a, ZSM-5; b, ZSM-11;
c, ZSM-5 と ZSM-11 の中間体

の一つでもある。Kokotailo と Meier²⁶⁾によれば、ZSM-5/ZSM-11 中間体も存在し、その空孔構造として図 8 に示すように ZSM-5 と ZSM-11 を合わせたような空孔構造が提唱されている。このような ZSM-5/ZSM-11 の中間体は Thomas ら²⁷⁾によって高分解能電子顕微鏡で直接観察され、その存在が確認されている。将来的にはこのような中間体の同定、確認も NMR によって行われるようになる。

Silicalite は ZSM-5 と同じく酸素 10 員環より成る骨格構造をもつ²⁸⁾。それは実質的に Al を全く含まない化学組成を有するが、他方 ZSM-5 も合成時にその Si/Al 比を 10~約 30000 まで制御可能である⁵⁰⁾ので、Si と Al の組成比だけでの両者の判別(定義)が難しい。Fyfe ら¹⁹⁾は ^{29}Si -MASNMR 及び後述の ^{27}Al -MASNMR による検討結果より、Silicalite は、ZSM-5 に帰属せざるを得ないとしている。

2.4 その他のゼオライトの ^{29}Si -MASNMR

ZSM-39 は、Schlenker ら²⁹⁾により報告された高シリカ型で Fd 3m 空間群に属する合成ゼオライトであるが、Si/Al 比の異なる 2 種類の試料について ^{29}Si -MASNMR の化学シフト、各吸収ピークの面積比、スピン-格子緩和時間 (T_1) などが調べられている³⁰⁾。

また ZSM-34³¹⁾と ZKU-2³²⁾はいずれも、メタノールを原料とし低分子オレフィンを選択的に生成せしめるゼオライト触媒として報告されており、通常の X 線回折では両者は極めて類似した offretite 系ゼオライトのパターンを与え、区別が難しい。しかし両試料の ^{29}Si -MASNMR スペクトルは、図 9 に

示す如く、SiとAlのマイクロ環境が明らかに異なっていることがわかる³⁸⁾。

さらに、Ga-faujasiteやGa-sodaliteについても、²⁹Si-NMRによる構造解析例が報告されている^{34, 35)}。ゼオライトのframework中のAl³⁺は同族元素であるGa³⁺で比較的容易に置換され、GaはAlの場合と同様にSiと一定の秩序度 (ordering) を保

つことになる。

その他、A型ゼオライトの合成過程における²⁹Si-MASNMRの挙動³⁶⁾、各種ゼオライトのSi/Al比の違いと²⁹Si-MASNMRスペクトルの変化^{37~39)}などの研究がある。図10には、offretite, erionite, ゼオライトΩの低Si/Al比と高Si/Al比における²⁹Si-MASNMRスペクトルの変化を示す³⁹⁾。

2.5 ²⁹Si-MASNMRの測定に関して

一般にゼオライト系では観測核²⁹Siに¹Hが直接結合していない構造をもつ場合が多く、またシラノール基Si-OHも極めて少ないと考えられ、このような場合は、CP (Cross Polarization) 法を併用しない方が良い。参考までに図11に、CP法を併用した場合と併用しない場合のZSM-5の²⁹Si-MASNMRスペクトルを示す⁴⁰⁾。

また、²⁹Si-NMRの測定では、²⁹Siスピン-格子緩和時間 (T_1) がスペクトルの定量性に対し、重要な因子となる。通常の合成ゼオライトでは常磁性物質が含まれないので、 T_1 は比較的長い値をもつ。しかし、渡部ら⁴¹⁾も報告しているように、天然ゼオライト、あるいは故意に常磁性金属カチオンを含有させた合成ゼオライトでは、常磁性物質が T_1 を短くする役割を果たす。したがって T_1 測定によりあるいはESR (電子スピン共鳴) の併用により、逆にゼオライト中の常磁性物質の挙動を検査することができよう。

²⁹Si-MASNMR測定における T_1 について、水和ゼオライトを対象にした検討例⁴²⁾もある。

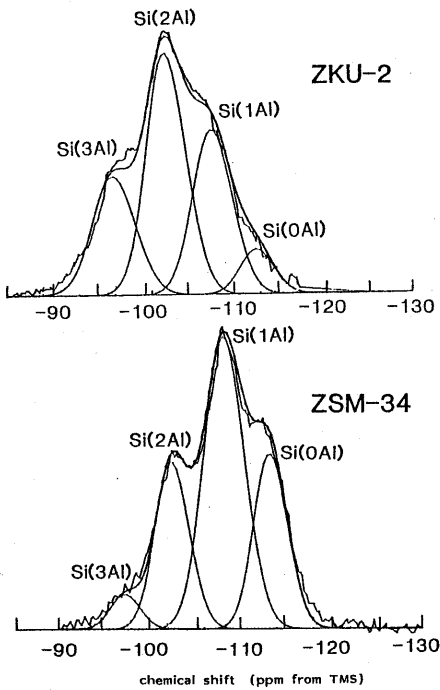


図9 2種類の offretite 系ゼオライトの²⁹Si-MASNMR スペクトル³⁸⁾

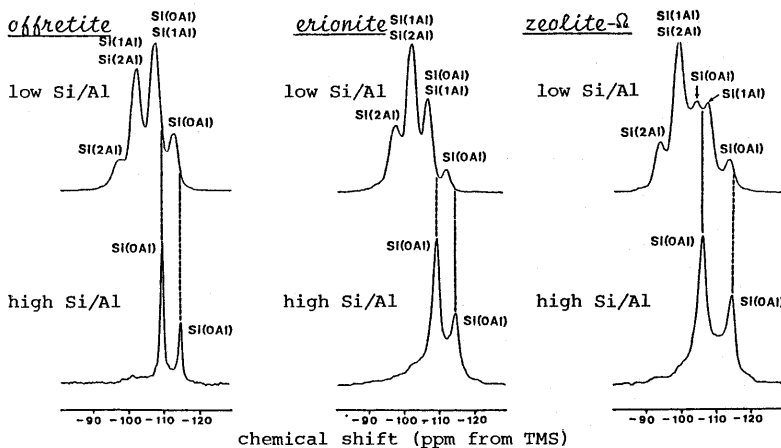


図10 offretite, erionite およびゼオライトΩの²⁹Si-MASNMR スペクトル³⁹⁾

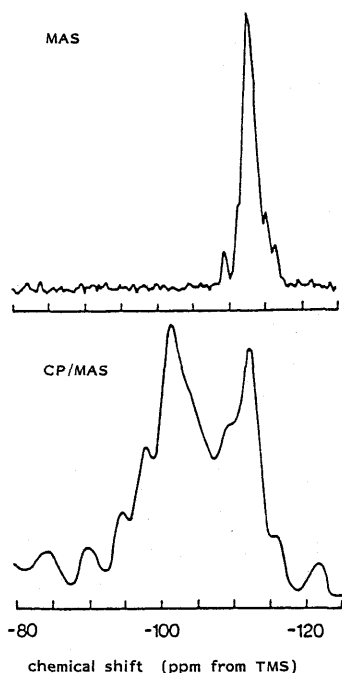


図11 ZSM-5 (Si/Al=1000)の ^{29}Si -MASNMRにおけるCPの影響⁴⁰⁾

3. ^{27}Al -MASNMR

3.1 ^{27}Al -NMRスペクトルより得られる情報

ゼオライトの骨格にはLoewenstein則⁴⁸⁾のため、Al(4Si)タイプのAlしか存在しないので骨格のAl(tetrahedral site)に起因する ^{27}Al -MASNMRピークは只一本しか現れない。したがって ^{27}Al -NMRからはAl原子に関する配位状態や量的な情報が得られるが、 ^{29}Si -MASNMRとは異なり、ゼオライト骨格におけるSiとAlの配置に関しては、Loewenstein則を確認するにとどまる。しかし ^{27}Al の共鳴吸収は非常に感度が良く、微量のAlでも検出できる特徴がある。化学シフト値は“配位状態”に対し、通常51.5~65.0 ppmにはAlが4配位状態でしかもframework構造に組み込まれる正四面体(tetrahedral)構造、0 ppm近辺にはAlが6配位状態の解離型正八面体(octahedral)構造、また100 ppm近辺には、 $\text{Na}^+(\text{AlCl}_4)^-$ などのような解離型正四面体構造にそれぞれ起因するピークが現れる。また試料によっては含有Alの濃度が同じであっても、 Al^{3+} 周りの相互作用の相違により、異なった化学シフト値をもつことがある。

3.2 各種ゼオライトの ^{27}Al -NMRスペクトル

^{27}Al -NMRスペクトルは、ゼオライトの結晶成長過程^{44~47)}、脱アルミニウム処理による構造変化^{13, 46, 48)}、また熱処理などによる挙動^{20, 22)}の検討に適用されている。図12はH-ZSM-5の各種処理による ^{27}Al -NMRスペクトルの変化である²²⁾。(d)においてoctahedral構造に起因するピークが顕著に現れている。また、プロトン交換前後でのY型ゼオライト^{15, 16)}(図13)や、ZSM-5²⁴⁾(図14)の ^{27}Al -MASNMRスペクトルの挙動、仙洞田ら⁴⁹⁾による酸を用いた脱アルミニウムに伴う ^{27}Al -MASNMRスペクトルの変化などの報告もある。

^{27}Al -NMRをゼオライトの同定、区別に用いた例も報告されている。Fyfeら¹⁹⁾はSilicalite²⁸⁾の ^{27}Al -MASNMRスペクトルを測定したところ、Alのtetrahedral構造(ゼオライト骨格中に存在)に起因する吸収ピークが明瞭に現れると報告している。これは合成時に意図的に混入させたものでないにしても実際にはゼオライト骨格にAlが組み込まれていることになりこのSilicaliteはSi/Al比の高いZSM-5ということになる。

Haagら⁵⁰⁾は、*n*-ヘキサンのクラッキング反応活性の指標となる α 値とHZSM-5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

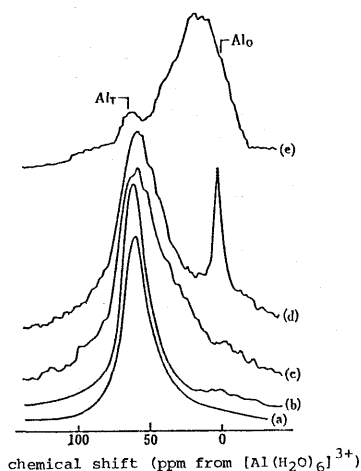


図12 HZSM-5と各種処理されたHZSM-5の ^{27}Al -MASNMRスペクトル²²⁾

(a) HZSM-5 (parent), (b) 550°C, 空気雰囲気下で焼成したHZSM-5, (c) 650°C, スチーム雰囲気下で焼成したHZSM-5, (d) 550°C, 12時間クロロシラン処理したHZSM-5, (e) Si/Al=30, 550°C, クロロシラン処理したHZSM-5. Al_O はoctahedral, Al_T はtetrahedralを表す。

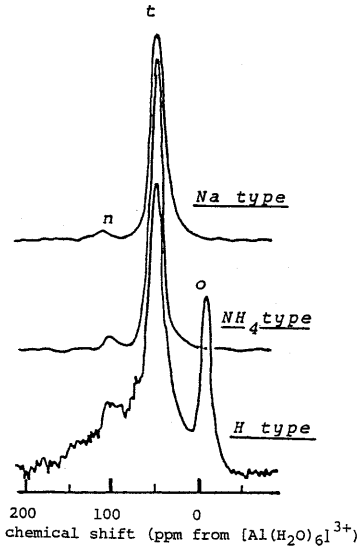


図13 Y型ゼオライトの脱アルミニウムに伴う²⁷Al-MASNMR スペクトルの変化¹⁶⁾

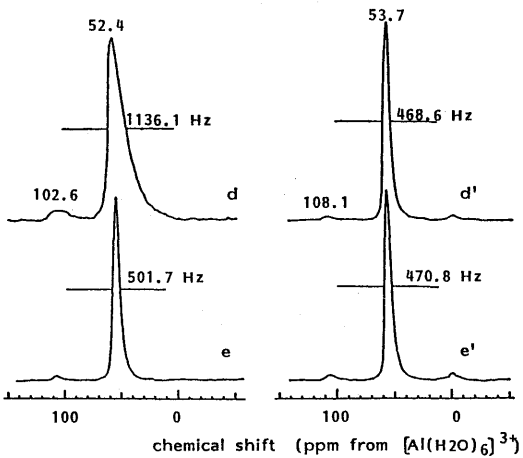


図14 Na-ZSM-5 (d, e) と H-ZSM-5 (d', e') の²⁷Al-MASNMR スペクトル²⁴⁾

比の関係を論じており、図15のように α 値はAlの濃度に依存すると共に、ゼオライト骨格中の4配位のAlに起因する²⁷Al共鳴吸収ピークの強度と良い比例関係(図16)にあることを報告している。そしてこのような4配位のAlは含有量が100万分の1以下でも触媒機能として有効であるので触媒活性の解釈に際しては注意が必要であるとしている。

その他、ZSM-5の水和/脱水に伴う²⁷Al四重極核周りのマイクロ環境を調べ、Alの配位状態、Al-O

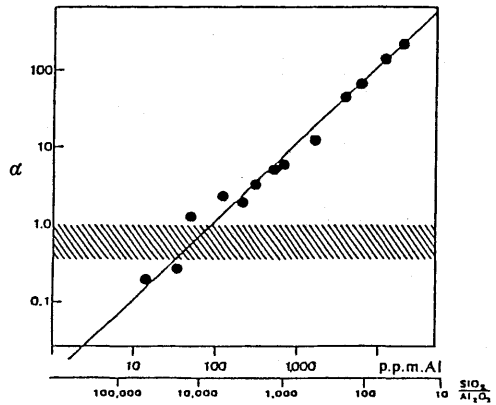


図15 HZSM-5中のアルミニウム濃度に対するヘキサクラッキング活性(α)⁵⁰⁾

斜線部の領域は $\alpha \approx 1$ で、クラッキングプロセスでの活性レベル。

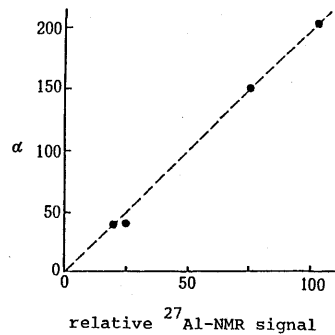


図16 HZSM-5の活性と四配位のAlに帰属される²⁷Al-NMR信号強度⁵⁰⁾

結合距離などを論じている例⁵¹⁾や、各種カチオンで交換されたA型ゼオライトについて²⁷Al-MASNMRを測定、格子外のAl(OH)⁻やAlO₂・2H₂Oの状態を調べている例⁵²⁾もある。

4. ¹³C-MASNMR

これまで述べてきたようにゼオライトの骨格構造の解析に対しては、²⁹Si-及び²⁷Al-MASNMRが有効である。これに対し、¹³C-MASNMRは、ゼオライト合成時に有機化合物を添加した場合、ゼオライト骨格中のゲスト分子としての有機化合物のconfigurationなどの相互作用⁵³⁾、有機化合物そのものの量的、質的变化の様子⁵⁴⁾を知るのに有効であるし、またゼオライトを触媒として用いた時のゼオライト表面に吸着した物質の同定、動的変化の検討

にも欠かせない。触媒表面種の NMR については、篠田らによる詳しい総説⁵⁵⁾がある。

Gabelicaら⁵⁴⁾は, tetrapropylammoniumbromide (TPABr)とそれを添加して合成した ZSM-5 の ¹³C-MASNMR を測定して, TPABr とゼオライト骨格との相互作用を検討している。図 17 に示すように, 結晶成長と共に C₁, C₂ の共鳴吸収ピークが鋭くなっており, また C₃ (TPABr の末端メチル

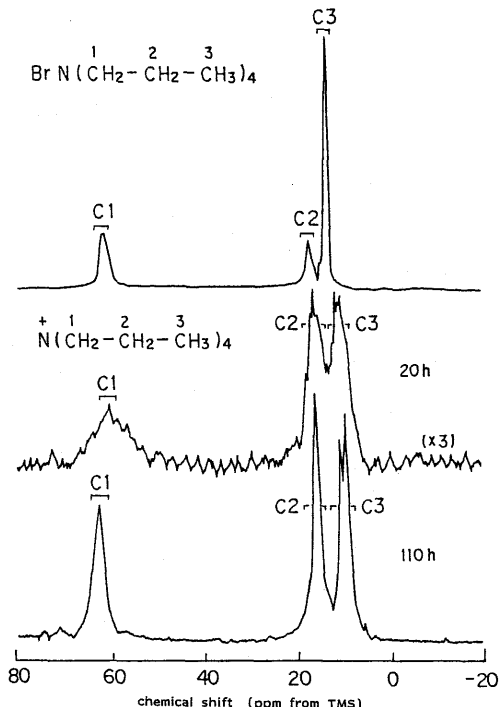


図 17 TPABr と, TPABr 添加 ZSM-5 の CP/MAS-¹³C-NMR スペクトル⁵⁴⁾
図中の時間は合成時間を表わす。

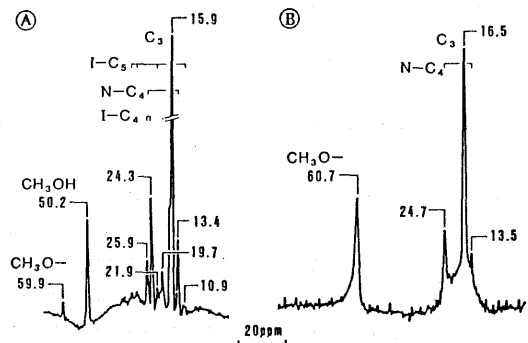


図 18 HZSM-5 (A) と H-モルデナイト (B) 上でのメタノール転換反応後の CP/MAS-¹³C-NMR スペクトル⁵⁷⁾

基)の共鳴吸収ピーク強度が相対的に弱くなっている。また生成物や中間生成物の同定にも ¹³C-MASNMR は利用されており, Derouaneら^{56, 57)}による HZSM-5, H-モルデナイト上でのメタノール転換反応後の触媒上の炭素質の同定例(図 18)や, Nagyら⁵⁸⁾による K⁺, Cs⁺交換の ZSM-5 とモルデナイト上での *i*-プロパノールの反応を検討している例などがある。

5. ¹H-MASNMR

Thomas の紹介²⁷⁾によれば, Pfeifer と Freude⁵⁹⁾は, ¹H-MASNMR により NH₄⁺-Y 型ゼオライト中の OH の結合形態を検討しており, 3 つの結合タイプに分けられるとしている。すなわち最高磁場側 (1.8 ppm) には骨格中の Si に結合する non-acidic OH (いわゆる terminal OH), 3.9~5.6 ppm には acidic OH (structural OH) が, さらに最低磁場側 (7.7~7.5 ppm) には主として NH₄⁺ イオンにそれぞれ帰属されるプロトンが共鳴吸収される。

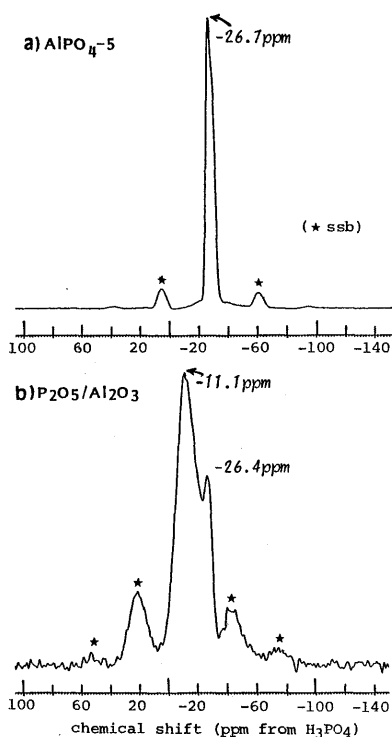
また Scholleら⁶⁰⁾は, Si/Al 比, イオン交換率の異なる各種 HZSM-5 に対して, ¹H-MASNMR を測定, 2 つの共鳴吸収ピークをもつスペクトルを得て, 低磁場側ピークを Si-OH-Al, 高磁場側ピークを ≡SiOH としている。さらに Scholleら⁶¹⁾は, ¹H-MASNMR と NH₃ 昇温脱離法を併用し, Brønsted 酸点が, H-borolite に比べ, HZSM-5 の方で強いことを論じている。

6. ³¹P-MASNMR

³¹P は ²⁷Al と同様 100% isotopic abundance であるので, 低濃度の試料でも比較的検知し易い。しかし ³¹P 化学シフトは約 700 ppm の広範囲に及ぶことなどから一般に化学シフトの帰属が難しい。

³¹P-MASNMR による興味深い研究例としては, Shinodaら⁶²⁾による表面を Ph₂P(CH₂)₈-Si≡基で修飾したシリカゲルのキャラクタリゼーションや, Bemira⁶³⁾による Ni(II), Pd(II), Pt(II) 錯体の解析などがある。しかし完全な無機リン化合物についての固体高分解能 NMR による研究例はほとんどない。

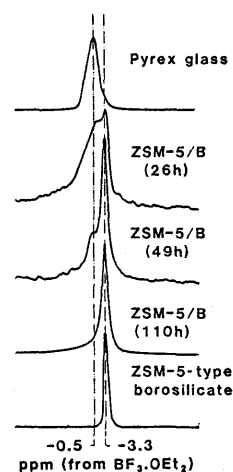
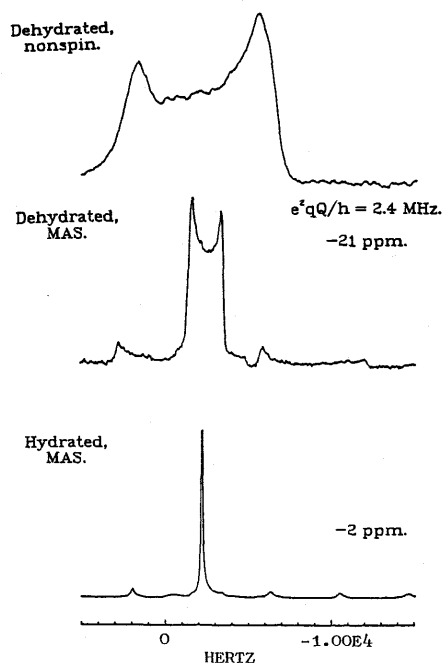
筆者らは各種リン酸塩の ³¹P-MASNMR スペクトルを測定し, 構造と表面性質の関係などを検討している^{64, 65)}。特に, U.C.C. で開発された通称“アルポ(ALPO)”と呼ばれるリン酸アルミニウムゼオライト⁶⁶⁾や, “サポ(SAPO)”と呼ばれるリン酸ア

図19 ^{31}P -MASNMR スペクトル⁶⁵⁾

ルミノシリケートゼオライト⁶⁷⁾の三次元的ネットワーク構造は、表面酸性質、触媒反応性と関連して大変興味深いところである。図19には $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ⁶⁸⁾(ゼオライト)と非ゼオライト系のリン酸アルミニウム、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ の ^{31}P -MASNMRスペクトルを示す⁶⁵⁾。詳しいキャラクターゼーションは、別の機会に委ねるが⁶⁹⁾、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は一部非等価なPを含むもののほとんどが骨格に組み込まれた tetrahedral のPから成り、他方 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ は tetrahedral のPの他にかなりの割合で不均一な構造成分が混在していると言える。

7. その他の核種によるMASNMR

その他の核種を利用した固体高分解能MASNMRとして ^{11}B -MASNMRによるゼオライトの解析例^{70,71)}がある。Gabelicaら⁷⁰⁾は、アモルファス構造のホウ素を含むパイレックスガラスとZSM-5タイプの borosilicate の両 ^{11}B -MASNMRを比較検討している。そして図20に示されるようにZSM-5のパイレックスガラス中での水熱合成過程で、結晶化が進むに連れパイレックスガラスに含まれるホウ素が溶け出してZSM-5の骨格に組み込まれ

図20 ^{11}B -MASNMR スペクトル⁷⁰⁾図21 borosilicalite の ^{11}B -MASNMR スペクトル⁷¹⁾

borosilicateと類似の構造体が生成されることを示唆している。またFarleeら⁷¹⁾は、ホウ素を含むZSM-5やZSM-11 (borosilicalite) の ^{11}B -MASNMRスペクトルを測定し、骨格中の tetrahedral のホウ素(e^2qQ/h (四重極相互作用因子) ~ 0)を観察、さらに NH_4^+ 交換後の焼成物に対し格子から外れた trigonal のホウ素($e^2qQ/h=2.4\text{ MHz}$)を観察して

いる(図 21)。

Melchiorら⁷²⁾は⁷Li-MASNMRにより、Li-, Na-A型ゼオライト中のカチオンの挙動を調べている。

Allaら⁷³⁾は²⁰⁵Tl-MASNMRによりTl-A型ゼオライトとTl-faujasiteのカチオンの位置の違いを調べ、また吸着分子の違いが²⁰⁵Tl化学シフトの差となって現れること、しかしそれは²⁷Al, ²⁹Si化学シフトには影響しないことなどを論究している。

さらに、¹⁵N-MASNMRをゼオライトの表面酸性質の同定に應用している例もある。Ripmeester⁷⁴⁾はH-mordenite上でのピリジン吸着種の¹⁵N-MASNMRによる酸点の識別を行い、ピリジニウムイオンはLewis酸点として121 ppm (NH₄NO₃基準), Brønsted酸点として171 ppm, そして物理吸着としては84 ppmにそれぞれ¹⁵N信号を与えることを示している。このMASNMRによる酸点を識別する方法は¹⁵N濃縮化合物を用いることから必ずしも簡便ではないが、FT-IR法などと比べ、分子の結合様式、配位状態などをよりマイクロな情報として知ることが可能であり有用である。

8. ¹²⁹Xe-NMRによるゼオライトの構造特性の把握

以上紹介した例はいずれも固体高分解能(CP)/MASNMRによるものであるが、最後にワイドラインNMR(いわゆるCP/MAS法ではない)をうまく利用した研究例を紹介する。伊藤ら^{75~81)}はゼオライトに吸着させた不活性ガスであるキセノンの¹²⁹Xe-NMRスペクトルを測定することによって、ゼオライトの結晶性およびゼオライトに担持された金属の状態に関しての知見が得られることを明らかにしている。

ゼオライトの構造に関しては次のような例がある⁷⁹⁾。図 22 に示されるように、2種のゼオライトの混合試料からは、化学シフト値を明瞭に別にするかなりシャープな2種の共鳴吸収ピークが得られている。単一成分での検量線を用いれば、両ゼオライト種の混合比およびそれぞれの結晶化度が求められる。この手法はA型ゼオライトやfaujasiteなど低SiO₂/Al₂O₃比のゼオライトだけでなく、ZSM-5やZSM-11などの高SiO₂/Al₂O₃比のゼオライトに対しても検討されている⁸¹⁾。

またゼオライトに担持された微小金属粒子に関しては、単独吸着のキセノンおよびH₂, O₂, COなど

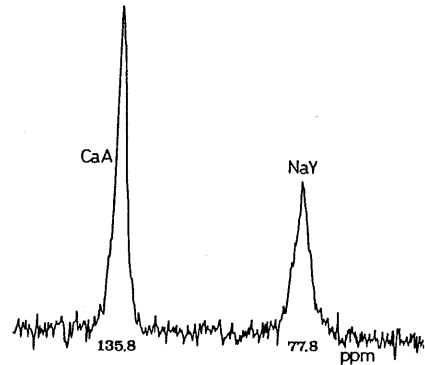


図 22 NaY/CaA混合系ゼオライトに吸着されたキセノンの¹²⁹Xe-NMRスペクトル⁷⁹⁾
 $P_{Xe} = 400$ Torr

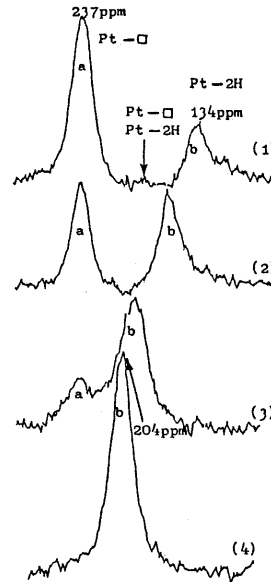


図 23 Pt 7.3- β H-NaYゼオライトに吸着されたキセノンの¹²⁹Xe-NMRスペクトル⁷⁸⁾

H₂濃度: 2.42×10^{19} molecules/g; $P_{Xe} = 300$ Torr; 処理温度: (1) 25°C, (2) 95°C, (3) 120°C, (4) 175°C

の他種ガスを予備化学吸着させた後の吸着キセノンの¹²⁹Xe-NMRを測定することによって、担持金属の数(すなわち粒子を構成する金属原子の数)を求めている⁷⁸⁾。図 23 には、水素吸着後のPt-NaYゼオライトへの吸着キセノンの¹²⁹Xe-NMRスペクトルを示す。試料の熱処理状態すなわち水素の吸着状態の

(高温にすると吸着水素のゼオライト粒子内部のPtへの拡散が進行する)変化に伴ってスペクトルにも変化がみられる。このキセノンをプローブとして利用しNMRを感知手段とする方法は、¹²⁹Xe化学シフトがキセノン原子の環境などにより敏感に変化すること、ゼオライトがゼオライトとして持つ整然とした構造の微細孔多孔性をうまく利用したものといえる。

9. おわりに

固体高分解能NMRの登場により、固体状態での種々の化学的情報が新たにわかるようになってきた。そしてこの分析技術は、整然と配列した無機高分子であるゼオライトの配位状態(結合状態)、秩序度など分子レベルでのキャラクタリゼーションを可能なものにした。固体高分解能NMRのゼオライトへの適用は今後さらに進み、ゼオライトの吸着、触媒作用などの特性の理解、新たなゼオライトの設計への有力な研究手段となるであろう。さらに、他の機器分析も相補的に組み合わせ活用することで、ゼオライトをより詳細にキャラクタライズできるであろう。

文 献

- 1) 中田真一, 浅岡佐知夫, ぶんせき, **1984**, 591.
- 2) 中田真一, 浅岡佐知夫, 触媒, **26**, (6), 486 (1984).
- 3) 中田真一, 浅岡佐知夫, 鈴木 功, 粘土科学, **24**, (2), 56 (1985).
- 4) 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 日本電子ニュース, **25**, (1) (1985).
- 5) C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski and G. C. Gobbi, *Angew. Chem.*, **95**, 257 (1983).
- 6) A.-R. Grimmer, F. von Lampe, M. Mägi and E. Lippmaa, *Monatsch. Chem.*, **114**, 1053 (1983).
- 7) M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimmer, *J. Phys. Chem.*, **88**, (8), 1518 (1984).
- 8) S. Ramdas and J. Klinowski, *Nature (London)*, **308**, 521 (1984).
- 9) G. Engelhardt and R. Radeaglia, *Chem. Phys. Lett.*, **108**, (3), 271 (1984).
- 10) J. A. Tossell, *Phys. Chem. Minerals*, **10**, 137 (1984).
- 11) 中田真一, 浅岡佐知夫, 鈴木 功, 出口健三, 日本化学会第49春季年会予稿集I, p. 608 (1984).
- 12) J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramadas, M. W. Anderson, C. A. Fyfe and G. C. Gobbi, in "Intrazeolite Chemistry", (ACS Symp. Ser., **218**, 1983) p.159.
- 13) J. Klinowski, J. M. Thomas, M. Audier, S. Vasudevan, C. A. Fyfe and J. S. Hartman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 570.
- 14) J. B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, E. G. Derouane, J.-P. Gilson and P. A. Jacobs, AICHe Preprints, Paper No. 56e, March, March 29, 1983, Houston.
- 15) 中田真一, 相馬幹雄, 浅岡佐知夫, 第7回参照触媒討論会資料, p. 35 (1984年10月1日, 浜松).
- 16) 浅岡佐知夫, 中田真一, 木村裕子, 高橋弘光, 出口健三, 日本化学会第50春季年会発表予定.
- 17) P. Bodart, Z. Gabelica, J. B. Nagy and G. Debras, in "Zeolites: Science and Technology", (Ed. F. R. Ribeiro et al., NATO ASI Ser. E, No. 80) p. 211 (1984).
- 18) Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart, G. Debras, E. G. Derouane and P. A. Jacobs, *ibid*, p.193 (1984).
- 19) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. Klinowski, J. M. Thomas and S. Ramdas, *Nature (London)*, **296**, 530 (1982).
- 20) J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe and G. C. Gobbi, *ibid*, **296**, 533 (1982).
- 21) J. B. Nagy, Z. Gabelica, E. G. Derouane and P. A. Jacobs, *Chem. Lett.*, **1982**, 2003.
- 22) P. A. Jacobs, M. Tielen, J. B. Nagy, G. Debras, E. G. Derouane and Z. Gabelica, 6th Intern. Zeolite Conference, July 10-15, 1983, Reno, Nevada.
- 23) G. Boxhoorn, A. G. T. G. Kortbeck, G. R. Hays and N. C. M. Alma, *Zeolites*, **4**, 15 (1984).
- 24) 戴 豊源, 出口健三, 斉藤泰和, 高橋 浩, 日本化学会第49春季年会予稿集I, p. 607 (1984).
- 25) S. Nakata, S. Asaoka, I. Suzuki, H. Takahashi and K. Deguchi, Presented before the PAC CHEM '84 (05O12), Honolulu, Dec. 16-21, 1984.
- 26) G. T. Kokotailo and W. M. Meier, in "The properties and Applications of Zeolites", Ed. Townsend, R. P., (Chemical Society Special Publication No. 33, 1979), p. 133.
- 27) J. M. Thomas, Proceedings of 8th International Congress on Catalysts, Vol. I, p. 31, Berlin (West), July 2-6, 1984.
- 28) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Smith, *Nature (London)*, **271**, 512 (1978).
- 29) J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbaugh and G. T. Kokotailo, *ibid*, **294**, 340 (1981).
- 30) J. B. Higgins, D. E. Woessner, J. C. Trewella and J. L. Schlenker, *Zeolites*, **4**, 112 (1984).
- 31) USP 4,079,095.
- 32) 特開昭57-63135.
- 33) 中田真一, 工藤英彦, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 第26回石油学会研究発表会講演要旨集, p.37(1984年11月20日, 広島).
- 34) p.174 in Ref. (12).
- 35) D. E. W. Vanghan, M. T. Melchior and A. J. Jacobson, in "Intrazeolite Chemistry", (ACS Symp. Ser., **218**, 1983), p. 231.
- 36) G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi and E. Lippmaa, *Zeolites*, **3**, 292 (1983).
- 37) J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter and D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys.*

- Let.*, **102**, (2/3), 158 (1983).
- 38) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, W. J. Murphy, R. S. Ozubko and D. A. Slack, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, (16), 4435 (1984).
- 39) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, G. J. Kennedy, C. T. De Schutter, W. J. Murphy, R. S. Ozubko and D. A. Slack, *Chem. Lett.*, **1984**, 163.
- 40) J. B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, P. Bodart and E. G. Derouane, *J. Mol. Catal.*, **20**, 327 (1983).
- 41) 渡部徳子, 清水 洋, 増田彰正, 齊藤 肇, 多部田涼子, 第22回NMR討論会講演要旨集, p. 38 (1983).
- 42) R. D. Farlee and D. R. Corbin, Presented before the PAC CHEM '84 (05O11), Honolulu, Dec. 16-21, 1984. および私信.
- 43) W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1954).
- 44) Z. Gabelica, J. B. Nagy, G. Debras and E. G. Derouane, 6th Intern. Zeolite Conference, July 10-15, 1983, Reno, Nevada.
- 45) E. G. Derouane, J. B. Nagy, Z. Gabelica and N. Blom, *Zeolites*, **2**, 299 (1982).
- 46) D. Freude, T. Fröhlich, H. Pfeifer and G. Scheler, *ibid.*, **3**, 171 (1983).
- 47) K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, P. Frenken and G. P. M. van der Velden, *J. Phys. Chem.*, **88**, (16), 3395 (1984).
- 48) J. B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, E. G. Derouane, J.-P. Gilson and P. A. Jacobs, *Zeolites*, **4**, 133 (1984).
- 49) 仙洞田洋子, 小野嘉夫, 日本化学会第49春季年会予稿集 I, p. 590 (1984).
- 50) W. O. Haag, R. M. Lago and P. B. Weisz, *Nature (London)*, **309**, 589 (1984).
- 51) A. P. M. Kentgens, K. F. M. G. J. Scholle and W. S. Veeman, *J. Phys. Chem.*, **87**, (22) 4357 (1983).
- 52) D. R. Corbin, R. D. Farlee and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **23**, (19), 2920 (1984).
- 53) R. H. Jarman and M. T. Melchior, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 414.
- 54) Z. Gabelica, J. B. Nagy and G. Debras, *J. Catal.*, **84**, 256 (1983).
- 55) 篠田純雄, 齊藤泰和, 表面, **22**, (11) 627 (1984).
- 56) E. G. Derouane, J.-P. Gilson and J. B. Nagy, *Zeolites*, **2**, 42 (1982).
- 57) E. G. Derouane and J. B. Nagy, in "Catalytic Materials", (ACS Symp. Ser., **248**, 1984) p. 101.
- 58) J. B. Nagy, J. P. Lange, A. Gourgue, P. Bodart and Z. Gabelica, Preprints of "CATALYSE ACIDE ET BASIQUE", p. 56, Villeurbanne, France, Sep. 25-27, 1984.
- 59) D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, G. Scheler, J. Hoffmann and W. Schmitz, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, (4), 427 (1984).
- 60) K. F. M. G. J. Scholle, W. S. Veeman, J. G. Post and J. H. C. van Hooff, *Zeolites*, **3**, 214 (1983).
- 61) K. F. M. G. J. Scholle, A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, P. Frenken and G. P. M. van der Velden, *J. Phys. Chem.*, **88**, (1) 5 (1984).
- 62) S. Shinoda, K. Nakamura, Y. Saito, *Chem. Lett.*, **1983**, 1449.
- 63) L. Beml, H. C. Clark, J. A. Davies, C. A. Fyfe and R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (2), 438 (1982).
- 64) 中田真一, 相馬幹雄, 浅岡佐知夫, リン酸塩に関する小討論会(1984年11月1日, 東京).
- 65) 貝田 純, 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 出口健三, 日本化学会第50春季年会発表予定.
- 66) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, in "Intrazeolite Chemistry", (ACS Symp. Ser., **218**, 1983) p. 79.
- 67) 特開昭59-35018.
特開昭59-84829.
- 68) 特開昭57-77015.
- 69) 中田真一, 浅岡佐知夫, 貝田 純, 未発表.
- 70) Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart and G. Debras, *Chem. Lett.*, **1984**, 1059.
- 71) R. D. Farlee and D. R. Corbin, Presented before the PAC CHEM '84 (05P52), Honolulu, Dec. 16-21, 1984. および私信.
- 72) M. T. Melchior, D. E. W. Vaughan, A. J. Jacobson and C. E. Pictroski, 6th International Zeolite Conference, Reno, Nevada, July 10-15, 1984.
- 73) M. Alla, D. Freude, E. Lippmaa and D. Prager, *Z. Phys. Chemie (Leipzig)*, **265**, 4 (1984).
- 74) J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, (9), 2925 (1983).
- 75) T. Ito and J. Fraissard, Proceedings of Int. Conf. Zeolites, 5th. p. 510 (1980).
- 76) T. Ito and J. Fraissard, *J. Chem. Phys.*, **76**, (11), 5225 (1982).
- 77) T. Ito, L.-C. de Ménorval and J. Fraissard, *J. Chim. Phys.*, **80**, (7/8), 573 (1983).
- 78) J. Fraissard, T. Ito and L.-C. de Ménorval, Proceedings of 8th International Congress on Catalysis Vol. III, p. 25, Berline (West), July 2-6, 1984.
- 79) M. A. Springuel-Huet, T. Ito and J. P. Fraissard, "Structure and Reactivity of Modified Zeolites" (P. A. Jacobs et al., ed.) Elsevier, Netherlands, 1984, p. 13.
- 80) 伊藤太郎, J. P. Fraissard and M.-C. Ménorval, 触媒, **26**, (5), 372 (1984).
- 81) T. Ito, L.-C. de Ménorval, E. Guerrier and J. Fraissard, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, (3), 271 (1984).