

## 《解説》

## 固体NMRのゼオライトへの応用—最近の話題—

中 田 真 一

千代田化工建設(株)・総合研究開発センター

ゼオライトのキャラクタリゼーションの手段として、固体NMRは欠かせないものになってきた。固体NMRによれば、観測する核(プローブ)まわりの近距離秩序に関する情報が得られる。特に $^{29}\text{Si}$ -MASによる骨格Si/Al比の算出や $^{27}\text{Al}$ -MASによるAl-Oの配位状態の識別の目的では汎用的に使われている。ここでは、ゼオライトと固体NMR両方の進歩が密接な関係にあるその背景をレビューした。そして、固体NMRの測定手法の新たな展開として、ゼオライトの $^{27}\text{Al}$ -DORスペクトルを例にとってその有効性について述べた。

## 1. ゼオライトと固体NMR

固体(高分解能)NMR装置が一般に使われ始めたのは1980年代初めであるが、無機化合物への応用は、ゼオライトに対する適用で始まったといえる。現在では固体NMRは、ゼオライトのキャラクタリゼーションには不可欠の手段になってきている。その発展の背景を整理してみると、まず第1に、ゼオライトの骨格構成元素であるSi, Alをはじめ、 $\text{AlPO}_4$ - $n$ や $\text{SAPO}$ - $n$ のP, メタロシリケートのB, GaなどがNMR活性であることがあげられる。特にアルミノシリケートの骨格のSi/Al比の算出に $^{29}\text{Si}$ -NMRは有効であり、ゼオライトに対する最も汎用的な使い方となっている。またカチオンとして存在する, Na, Li, Cu(I)などもNMR活性である。さらに、ゼオライト合成時に用いるテンプレートとしての有機化合物の変化やゼオライト触媒上での反応(吸着)物の解析には $^{13}\text{C}$ 核をプローブとして活用できる。

第2には、ゼオライトそのものがきわめて整然とした三次元ネットワーク構造をとり、XRDなどによる構造解析結果とNMRからの情報を合わせることによって、マイクロ配列を議論できることであろう。換言すれば、いくらNMRでシャープなピークを有するスペクトルが得られてもそれは近距離秩序に関する情報であって、化学構造の全体像を理解するには他のアプローチによる情報も必須ということである。

第3には、VPI-5<sup>1)</sup>やcloverite<sup>2)</sup>, MCM-41<sup>3)</sup>などといった大孔径型モレキュラシーブ(ゼオライ

トあるいはその類縁体)の出現である。すなわちゼオライトの合成化学、構造化学への寄与という点でも固体NMRは重要な位置付けにある。

そして第4として、ゼオライトの応用面での新たな展開があげられる。良い例が高シリカゼオライトやメタロシリケート、 $\text{AlPO}_4$ - $n$ ,  $\text{SAPO}$ - $n$ ,  $\text{MeAPO}$ - $n$ のような表面酸性の精密な制御をも意図した、触媒としての高機能化である。これらの設計には固体NMRによるマイクロな化学的情報が欠かせない。以上、便宜的に4つの背景に整理してみたが要するに、“ゼオライトと固体NMRは切っても切れない縁である”ということである。後述のDOR(Double Rotation)法の説明でもわかるが、マテリアル(ゼオライト)の進歩が、それを解析する手段(固体NMR)の発展に密接に関係している良い例といえる。

本稿では、ゼオライトに関係する固体NMRの新しい展開としてDORに的を絞って最新の研究事例を紹介する。固体NMRの基礎・原理<sup>4~8)</sup>, 測定の実際<sup>9)</sup>, ゼオライトの固体NMR<sup>10~16)</sup>についてはそれぞれ文献などをご参照いただければ幸いである。なお、固体NMRは広義には、広幅パルス法やスピネコー法なども含むが、ここでは一般にいう固体高分解能NMR法を指すこととする。

## 2. 固体NMRの新しい測定手法

固体NMRでよく用いられるパルス系列は、[single pulse], [single pulse +  $^1\text{H}$ -decoupling], [cross polarization (CP) +  $^1\text{H}$ -decoupling]の3

種類である。ここでCPは、 $^{29}\text{Si}$ や $^{13}\text{C}$ などの $I=1/2$ の希薄スピンの核に主に用いられる感度向上と積算効率の改善を目的とする手法である。ゼオライトについてもこれら3つのパルス系列がゼオライト種あるいは目的に応じて使い分けられる。これらのほか、一般にパルステクニックとして溶液NMR同様、COSY, INADEQUATEないしJ分解一次元、INADEQUATEないしJ分解二次元スペクトルなどがある<sup>9)</sup>。

これらに加え、新しい測定手法ないしパルステクニックにはつぎのようなものがある<sup>17)</sup>。

- DAS (Dynamic Angle Spinning) • DOR
- CRAMPS (Combined Rotation And Multiple Pulse NMR Spectroscopy) • HETCOR (Solid State Heteronuclear Correlation) • Variable Amplitude Cross Polarization • Triple Resonance Experiments

### 3. Mutiple Axis Spinning

静磁場方向に対して $54.7^\circ$  (Magic Angle)をなす軸のまわりで高速回転させることにより、固体特有の線幅の広がり原因である、“双極子相互作用”および“化学シフトの異方性”が除去され、ピーク先鋭化(ナローイング)をはかることができる。この方法をMAS (Magic Angle Spinning)法という。

また $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{17}\text{O}$ のような核四極モーメントをもっている観測核で、結合の対称性が悪い試料の場合(ゼオライトなどはほとんどそうであるが)、核四極相互作用が原因で線幅が広がる。一次の核四極相互作用による線幅の広がりにはMAS法で除去できないことが多い。そこで考えだされたのが、DAS<sup>18)</sup>あるいはDOR<sup>19)</sup>である。ともに2つの軸のまわりで

試料を高速回転させる方法で、二次の核四極相互作用による線幅を消去することができる。図1にMAS, DAS, DORの概念的模式図を示す。図中、円柱状のものがロータ(試料管)である。

#### 3.1 DAS

DASは、静磁場( $B_0$ )と試料の回転軸となす角を $\theta_1$ ,  $\theta_2$ とすると、最初に $\theta_1$ で回転させた後で $\theta_2$ で回転させ、その間にパルスを照射して2つの分極があるきまった時間だけ展開するようにする方法である<sup>9)</sup>。

#### 3.2 DOR

一方、DORは $B_0$ に対する $54.74^\circ$ の軸( $R_1$ )のまわりで大きなロータを回転させ、その中に試料を入れた小さいロータを $R_1$ に対して $30.56^\circ$ の軸( $R_2$ )まわりで回転させる、二重回転方式である。回転速度は現在のところ外側ロータが $>1\text{ kHz}$ 、内側ロータが $>5\text{ kHz}$ となっている<sup>17)</sup>。DORのゼオライトへの応用例を紹介する。

##### 3.2.1 $\text{AlPO}_4-11$ の $^{27}\text{Al}$ -DOR

Grobetら<sup>20)</sup>は $\text{AlPO}_4-11$ の $^{27}\text{Al}$ -DORの結果を報告している。図2のaが、通常の $^{27}\text{Al}$ -MASスペクトルである(回転数 $3\text{ kHz}$ )。38 ppmと28 ppmに4配位のAl-O (Al [tet]), および20 ppmに6配位のAl-O (Al [oct])に起因するピークがそれぞれ現れている。後者のAl [oct]は、骨格の4配位のAl-Oに水分子からの2(OH)が化学吸着した形態とされている( $\text{AlPO}_4$ 系が含有する金属イオンの配位環境に起因して、水分子のOHを可逆的に吸脱着するなどその局所構造が柔軟性をもつ<sup>21)</sup>ことは、仲代ら<sup>22)</sup>によっても報告されている)。

図2のbは、 $^{27}\text{Al}$ -DORスペクトルである(cはbを波形分離したもの)。Al [tet]に起因するピークがさらにナローイングして( $1500\text{ Hz} \rightarrow 200\text{ Hz}$ )

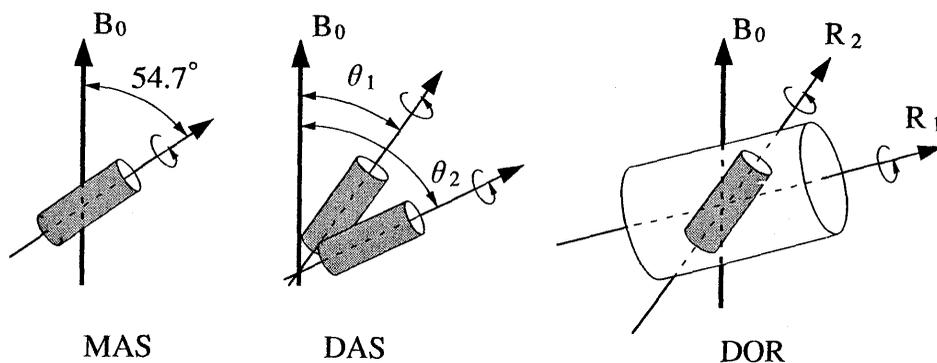


図1 MAS, DASおよびDORの模式的概念図

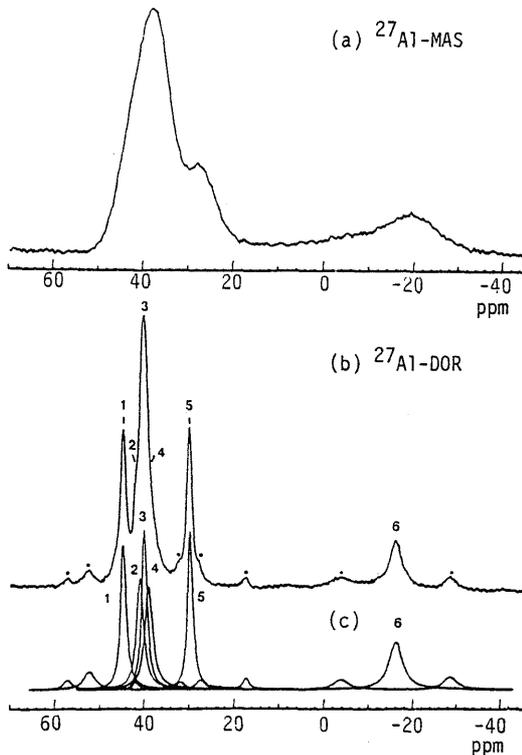


図2  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  (焼成後水和) の  $^{27}\text{Al}$ -NMR スペクトル<sup>20)</sup>  
(磁場強度はいずれも 11.7 T)

その結果新たなピークの分裂が見られ5つの(電子的にないし結晶学的に非等価な)サイトの顕在化が認められている。これから、この試料については、MASだけでは $^{27}\text{Al}$ の二次の核四極相互作用が消去されなくて、 $\text{Al}[\text{tet}]$ サイトの識別が十分できないことがわかる。これに対して、 $\text{Al}[\text{oct}]$ に帰属されるピークはDORでも1種類となり、5つの $\text{Al}[\text{tet}]$ サイトが2(OH)の配位で同じような電子的環境の $\text{Al}[\text{oct}]$ サイトになったといえる。

これらDORで観測された $\text{Al-O}$ の6つのサイトに起因するピークの $^{27}\text{Al}$ 化学シフトは、表1のように、測定する磁場強度( $B$ )に依存し、 $B^{-2}$ に比例する。したがって $\text{Al-O}$ サイトの $^{27}\text{Al}$ 化学シフトによる特定化には注意を要する。詳しくは原報<sup>20)</sup>を参照されたい。

### 3.2.2 Yゼオライトの $^{27}\text{Al}$ -DOR

Rayら<sup>28)</sup>は、Yゼオライトの $^{27}\text{Al}$ -DORを報告している。試料は、 $\text{Si}/\text{Al}=25$ の市販品(Linde)をアンモニウムイオン交換後熱処理したもの(LZ-Y72)、それをさらにアンモニウムイオン交換(LZ-

表1  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  (焼成後水和) の  $^{27}\text{Al}$ -DOR の結果<sup>20)</sup>

磁場(T)	$\delta_{\text{obs}}$ (ppm)					
	$\text{Al}_1$	$\text{Al}_2$	$\text{Al}_3$	$\text{Al}_4$	$\text{Al}_5$	$\text{Al}_6$
4.7	39.2 (16)	35.7 (16)	34.8 (17)	24.4 (17)	13.4 (16)	-51.3 (18) <sup>a</sup>
8.5	43.3	39.6	38.5	36.1	26.8	-22.7
9.4	43.6 (16)	40.1 (16)	39.2 (18)	37.8 (17)	27.6 (15)	-20.0 (18)
11.7	44.6 (17)	40.9 (14)	39.8 (15)	38.9 (19)	29.7 (17)	-15.8 (18)
$\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}}$ (ppm)						
45.4 41.7 40.6 41.9 32.9 -8.7 <sup>b</sup>						

<sup>a</sup> ( )内は信号(SSBを含む)の相対強度

<sup>b</sup> 精度 0.2 ppm

Y82)、そして熱処理したもの(LZ-Y20)である。骨格からのAlの脱離率が、LZ-Y72=LZ-Y82が25%、LZ-Y20が65%という脱アルミニウムYゼオライトである。図3に $^{27}\text{Al}$ DORスペクトルを示す(130.3 MHz)。LZ-Y72およびLZ-Y82において、MASでは見られなかった $\text{Al}[\text{tet}]$ に起因するピーク(47.5 ppm; 矢印)が新たに観察されている。MASとDOR共通に観察される $\text{Al}[\text{tet}]$ ピーク(60 ppm)との差、すなわち二次の核四極相互作用によるシフトが-13.5 ppmであり、6.2 MHzの $e^2qQ/h$

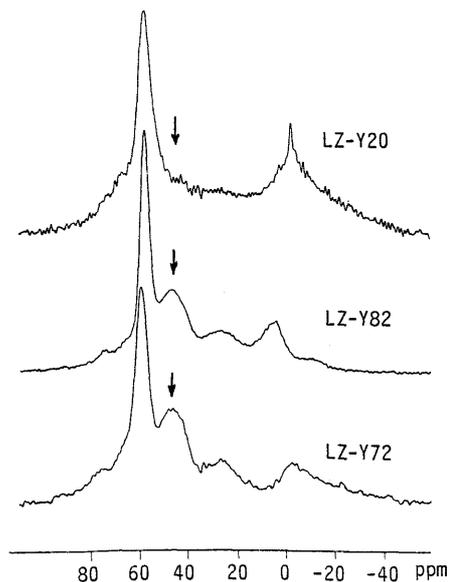


図3 脱アルミニウムY型ゼオライトの  $^{27}\text{Al}$ -DOR スペクトル<sup>28)</sup>

の値と対応するとしている。脱アルミニウムが極端に進行したLZ-Y20のDORスペクトルでは、47.5 ppmにはピークが見られなく、この場合、Al[tet]サイトの二次の核四極相互作用は大きくないとしている。

このように、Al[tet]サイトも質的に異なる複数の形態が存在しうること、またゼオライトの種類(基本構造、構成元素、電荷の状態、脱アルミニウムによる欠陥部位の状態など)によって<sup>27</sup>Alまわりの環境(二次の核四極相互作用の大きさ)が異なることなどが、DORという新しい固体NMRの方法ではじめて明らかになってきた。なおDORについては薩摩<sup>24)</sup>による解説が詳しい。

#### 4. おわりに

ゼオライトに関係深い新しい固体NMRの展開として、DORについて紹介した。このほかにも主として有機化合物に対して有効とされている、<sup>1</sup>H-CRAMPSや各種パルステクニックの適用などゼオライトあるいはその類縁体に対する新しい応用が今後期待される。また、ゼオライトを触媒として用いる場合、触媒上での吸着物質の挙動をその場観察することも、反応機構を考える上で大事である。いわゆる *in-situ* NMR法に代表される動的キャラクターゼーションである<sup>25)</sup>。これまでもいくつか報告されている<sup>26)</sup>が、現段階では通常のプローブやロータでの測定は難しい。

固体NMRが汎用的に使われだして約10年であるが、当初<sup>29</sup>Si-MASで骨格のSi/Al比を求め、<sup>27</sup>Al-MASでAl-Oの配位状態を識別できることが、ゼオライトのケミストリーに対して大きなブレークスルーになったと思う(定量性の問題などまだまだ課題はあるが)。今、ゼオライトの固体NMRについてはその次の段階(世代)にきているといえる。すなわち、NMR装置あるいは測定手法やパルステクニックの進歩は、ゼオライトのミクロな秩序に対して質的にもっと深い、かつ幅広い化学的情報を与えるようになってきた。あるいはその可能性を十分秘めているといえる。本稿で紹介したDORが良い例であろう。今後、固体NMRのハード、ソフト両面でのさらなる進歩および汎用化が、ゼオライトの機能の解明、あるいは新たなゼオライト種の創製につながることを大いに期待する。

#### 文 献

1) Davis, M. E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garaces,

- J. and Crowder, C., *Nature*, **331**, 698 (1988); Davis, M. E. (小野嘉夫訳), *化学と工業*, **44**, (1), 31 (1991). (この記事の中で、VPI-5の<sup>27</sup>Al-DORの結果を紹介(Wu, Y., Chmelka, B. F., Pines, A., Davis, M. E., Grobet, P. J. and Jacobs, P. A., *Nature*, **346**, 550 (1990)している。)
- 2) Esterman, M., McCusker, Baerlocher, C., Merrouche, A. and Kessler, H., *Nature*, **352**, 320 (1991).
- 3) Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 4) Mehring, M., "Principles of High Resolution NMR in Solids", Springer-Verlag, Berlin (1983).
- 5) Fyfe, C. A., "Solid State NMR for Chemists", C. F. C. Press, Glueph, Canada (1983).
- 6) Gerstein, B. C., *Anal. Chem.*, **55**, 781A (1983); *ibid.*, **55**, 899 (1983).
- 7) Oldfield, R. J., and Kirkpatrick, *Science*, **227**, 1537 (1985).
- 8) 齋藤 肇, 現代化学増刊(11), "高分解能NMR", 齋藤 肇, 森島 績編, 東京化学同人(1987)p. 32.
- 9) "チャートで見る材料の固体NMR", 林 繁信, 中田真一編, 講談社(1993).
- 10) Thomas, J. M. and Klinowski, J., *Adv. Catal.*, **33**, 199 (1985).
- 11) Engelhardt, G. and Michel, D., "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", John Wiley & Sons, New York (1987).
- 12) 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, *ゼオライト*, **2**, 1 (1985).
- 13) 中田真一, 浅岡佐知夫, *触媒*, **29**, 634 (1987).
- 14) 浅岡佐知夫, 中田真一, "ゼオライトの科学と応用", 富永博夫編, 講談社(1987) p. 24.
- 15) 浅岡佐知夫, 中田真一, *表面*, **26**, 133 (1988).
- 16) 中田真一, *化学工業*, **41**, 354 (1990).
- 17) JEOL '93 固体NMR ユーザーズミーティング資料(1993年9月29日).
- 18) Llor, A. and Virlot, J., *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 248 (1988).
- 19) Samoson, A., Lippmaa, A. and Pines, A., *Mol. Phys.*, **65**, 1013 (1988); Samoson, A. and Lippmaa, A., *J. Magn. Reson.*, **84**, 410 (1989).
- 20) Grobet, P. J., Geerts, H., Martens and Jacobs, P. A., Proceedings 9th Intern. Zeolite Confer., Montreal, 1992, Eds. by von Ballmoos, R. et al., Butterworth-Heinemann (1993), p. 545.
- 21) 小野嘉夫, *PETROTCH*, **16**, 225 (1993).
- 22) Nakashiro, K., Ono, Y., Nakata, S. and Morimura, Y., *Zeolites*, in press.
- 23) Ray, G. J. and Samoson, A., *Zeolites*, **13**, 410 (1993).
- 24) 薩摩 篤, *触媒*, **35**, 50 (1993).
- 25) 中田真一, *化学工学*, **57**, 712 (1993).
- 26) 例えば, Munson, E. J., Lazo, N. D., Moellenhoff, M. E. and Haw, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2738 (1991); Munson, E. J. and Haw, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6303 (1991).

## Application of Solid-State NMR to Zeolites – Recent Topics –

Shinichi NAKATA

Chiyoda Corporation, R &amp; D Center

Within about 15 years, high-resolution solid-state NMR has developed and has been widespread into an effective means of elucidating suitable detail information on the micro-environments of a range of various types of solid materials including zeolites and their families. For example, it is possible to calculate the silicon to aluminum ratio of zeolitic framework from the  $^{29}\text{Si}$ -magic angle spinning (MAS) spectrum, while the  $^{27}\text{Al}$ -MAS spectrum gives information on the coordination states. In this review, a background of progress of solid-state NMR in relation to an advent of new zeolitic materials was briefly summarized. Moreover the usefulness of the double rotation (DOR) NMR, new meaningful technique which averages the anisotropy of the second-order quadrupolar interactions, and the applicability to the distinction of Al-O sites of zeolites were described by comparison with usual MAS method.

Key words: Solid state NMR, Double rotation NMR, Zeolite, Aluminophosphate, Characterization.