固体 NMR における新技術のマイクロポーラス マテリアルへの応用

林 繁 信

物質工学工業技術研究所 ☎ 305 茨城県つくば市東 1-1

(1997 年 1 月 6 日受理)

Application of New Solid-state NMR Techniques to Microporous Materials

Shigenobu HAYASHI

National Institute of Materials and Chemical Research

1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received January 6, 1997)

Application of recently developed solid-state NMR techniques to microporous materials such as zeolites and AlPO_4 has been introduced. The connectivity of X-Y spin pairs can be examined by dipolar dephasing difference (or TRAP-DOR), cross polarization (CP), REDOR and TEDOR experiments. Those techniques are applied to study the connectivity of Al-O-P and Al-O-Si in the framework structure. They are also applied to study the surface property in terms of the interaction between the surface and adsorbed molecules containing N and P. High resolution solid-state NMR spectra of half-integer quadrupole nuclei such as ^{27}Al and ^{23}Na can be obtained by two-dimensional multiple-quantum spectra under MAS, which has been applied to study Al sites in AlPO_4 .

1. 緒 言

ゼオライトや AlPO_4 およびその類縁化合物は直径数オングストローム程度のマイクロポアを持つ結晶性のマイクロポーラスマテリアルである。このような物質は従来から吸着剤や触媒として用いられているが、大きさのそろったマイクロポアが規則正しく配列していることを利用して低次元性物質を合成する場として使う試みも最近なされるようになってきている。新規なポア構造をもつマイクロポーラスマテリアルを作る研究も活発に行われている。最近、MCM-41 や FSM-16 といった、直径数 nm 程度のメソポアが規則正しく配列したメソポーラスマテリアルも合成された。

NMR 法は局所構造を調べる有力な手段であるとともに、分子や原子の運動を調べる手段としても有用である。マイクロポーラスマテリアルでは、細孔内表面の面積が 1 g 当たり数百平方メートルありバルクに対して表面の寄与が大きい。このため、NMR 法は種々ある分光法の中で感度の悪い手法の一つであるにもかかわらず、マイ

クロポーラスマテリアルの表面構造や吸着分子の挙動の解析に有用な手段として用いられてきた。1980 年代最初に、マジック角回転 (MAS) 法を用いた固体高分解能 NMR 法がゼオライトの骨格構造の解析に有用であることが示されて以来、ゼオライトやその類縁化合物の構造解析に固体 NMR 法は欠くことのできない手段となった¹⁾。その後の 10 数年ほどの間、固体 NMR、特に固体高分解能 NMR の測定技術の進展にはめざましいものがあった。通常測定するのは一次元スペクトルであるが、最近では、パルス技術やデータ処理技術が高度化し種々の二次元 NMR スペクトルの測定も行われるようになってきた。

ここでは、この 1~2 年における、新しい測定技術のマイクロポーラスマテリアルへの応用について紹介したい。1 つ目は、核スピン間の相互作用を利用してマイクロポーラスマテリアルの骨格原子間のつながりに関する情報を得ようとする試み、2 つ目は、核スピン間の相互作用を表面水酸基の状態の研究に使う試み、3 つ目は、四極核の高分解能スペクトルを得る試みである。

2. 骨格構造における原子のつながりを観測する

NMR では、単に観測核の一次元スペクトルをとるだけでなく、他のスピンとの相互作用、即ち、化学結合の有無、空間距離などを観測することができる。クロスポーラリゼーション (CP)、デカップリングといった比較的単純な二重共鳴法から、二次元 NMR、原子間距離の測定を行う REDOR、TEDOR といった新しく開発された複雑な方法までである。

同種核間の化学結合の有無については、Fyfe らが 1990 年前後に ^{29}Si 核間の間接スピン結合を二次元 COSY および二次元 INADEQUATE スペクトルの測定によって調べ、Al をほとんど含まないゼオライトにおける Si-O-Si のつながりを明らかにした。それ以降も Fyfe らのグループで活発に研究が進められた²⁾。

異種核間については、 ^1H を含まない X-Y 核の組合せの研究も行われるようになってきた。通常の市販の NMR 装置は ^1H と X の 2 つのチャンネルしか装備していないケースが多く、X-Y 間の測定を行う際は 3 番目の Y チャンネルが必要になる。もちろんプローブヘッドも 3 番目のパルスを導入する回路が必要になる。

Fyfe らは、 $\text{AlPO}_4\text{-8}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、VPI-5 の ^{27}Al - ^{31}P ペアについて種々の測定を行った^{3, 4)}。最近になって、Fyfe らは、ゼオライト A、X、Y、 Ω の ^{27}Al - ^{29}Si ペアについて報告している^{5, 6)}。 ^{29}Si の天然存在比が 4.7% なので ^{27}Al - ^{31}P ペアよりさらに測定が困難になる。ここでは、彼らが行った $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の研究⁴⁾ を例にとってこれらの手法の紹介を行いたい。

Fig. 1 (a) に示したのは、スピンエコー法で測定した $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の ^{27}Al スペクトルである。38 ppm に 4 配位、-16 ppm に 6 配位の Al シグナルが観測された。さらに、8 ppm に 5 配位の Al と見られるピークも観測された。パルス系列は Fig. 2 (a) に示した系列である。I スピンのエコーを観測する際、Fig. 2 (b) に示すように S スピンを高周波で照射すると、I-S 間に双極子相互作用が働いているとエコー強度が減少する。この減少分のスペクトルを Fig. 1 (b) に示した。4 配位、5 配位、6 配位いずれのシグナルも観測され、いずれの Al も酸素原子を介して P 原子と結合していることを示している。このような測定を、双極子デフェージング差スペクトル法、もしくは、TRAPDOR (TRANSfer of Population in DOuble Resonance) 法と呼ぶ。

双極子相互作用を介して分極移動させる方法として、交差分極 (Cross polarization, CP) 法をよく用いる。 $^1\text{H} \rightarrow \text{X}$ の CP を通常行うが、 $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ の CP も可能である。CP と同じように、双極子相互作用を介して分極移動させる

Fig. 1 ^{27}Al MAS NMR spectra of $\text{AlPO}_4\text{-5}$. (a) ^{27}Al spin echo (SE) signal, (b) $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ dipolar dephasing (DD) difference experiment, and (c) $^{27}\text{Al}(^{31}\text{P})$ DD difference null experiment.⁴⁾

Fig. 2 Dipolar-dephasing difference experiment under MAS. The signal from (a) is added, while that from (b) is subtracted.⁵⁾

方法に、TEDOR (Transferred Echo DOuble Resonance) 法がある。Fig. 3 (a) にパルス系列を示した。I-S スピン間の双極子相互作用は MAS によって消去されている。I スピンのエコーを観測する際に MAS の回転と同期して S 核に高周波パルス照射することにより、I-S 間の双極子相互作用を復活させることができる。復活するとその分エコー強度が減衰する。ここまでは後述する REDOR 法であるが、この後双極子相互作用を介して S

Fig. 3 Pulse sequences for (a) TEDOR experiment and (b) two-dimensional heteronuclear correlation TEDOR experiment.⁵⁾

Fig. 4 Two-dimensional $^{27}\text{Al} \rightarrow ^{31}\text{P}$ TEDOR spectra of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ under MAS.⁴⁾

スピンへ分極移動を行い、S スピンを観測する。I-S 間に双極子相互作用が働いていないとシグナルとして観測されない。CP や TEDOR における分極移動を利用して X-Y 間の二次元相関スペクトルを測定することができる。Fig. 4 に、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の二次元 $^{27}\text{Al} \rightarrow ^{31}\text{P}$ TEDOR スペクトルを示した。用いたパルス系列は Fig. 3 (b) である。Fig. 4 は、横軸が ^{31}P 、縦軸が ^{27}Al のシフト値を示す。二次元スペクトル上のピークは Al-O-P 結合があることを示している。 ^{27}Al スペクトルの 4 配位、5 配位、6 配位の Al いずれもが酸素を介して P と結合している。また、 ^{31}P シグナルは非対称な形をしているが、6 配位の Al に結合した方の P 原子が高周波数側にシグナルを与

えていることがわかる。CP を用いても同様の二次元スペクトルが得られる。

3. 表面の性質をさぐる

3.1 ^1H NMR による表面水酸基の観測

マイクロ波プラズマ材料の触媒特性において表面水酸基は重要な役割を示す。この表面水酸基の性質を ^1H NMR を用いて調べることができる。1994 年までの研究は文献 7) の総説が詳しい。

現在 ^1H 核の固体高分解能スペクトルを得る最善の方法は CRAMPS (Combined Rotation And Multi-Pulse Spectroscopy) 法である。CRAMPS 法では、多重パルス法と MAS 法を併用する。多重パルス法で ^1H - ^1H 間の双極子-双極子相互作用を消去し、MAS 法で化学シフトの異方性を消去する。しかし、CRAMPS 法は、装置の調整がむずかしいこと、固体中における ^1H 化学シフトの分散が比較的大きく装置自体の分解能がいくら高くなってもスペクトル上ではたいした分解能が得られないことから、表面水酸基に応用した例はあまり多くない。

現在最も多用されている方法は、単純な MAS 法である。MAS 法は原理的には双極子-双極子相互作用を消去することができる。問題は双極子-双極子相互作用の大きさに比べて十分な回転数が得られるかどうかであるが、最近の高速回転技術の進歩により、10 kHz 以上の回転が比較的容易にできるようになってきており、 ^1H MAS による研究は最近でも活発に行われている^{8, 9)}。Fig. 5 に、H-Beta と H-ZSM-5 のスペクトルを示した⁹⁾。800 MHz の装置を用いることにより、さらに分解能が向上し、状態の異なる水酸基が区別できるようになった。

次に、前述した双極子デフェーシング法を ^1H - ^{27}Al 間に用いて、Al 近傍の水酸基を区別して観測することができる。 ^{27}Al 核のスペクトルは広い周波数範囲に広がっているため、通常用いる数十 kHz 程度の強さの高周波で完全にデカップルすることはできない。 ^1H のスピネコーを測定中に ^{27}Al の高周波をかけると Al 近傍の ^1H 核は位相がずれてエコーシグナルにならない。すなわち、 ^{27}Al 照射により、Al 近傍の ^1H シグナルを消すことができる。このことにより、Al-OH と Al に結合していない OH 基を区別することができる。この方法により、H-ZSM-5 の ^1H MAS スペクトルにおける 6.1 ppm のピークが Al-OH-Si であることが結論づけられた^{10, 11)}。

3.2 吸着分子の利用

プローブとなる分子を吸着させ、その分子の状態もしくは吸着に伴う表面水酸基の状態変化を観測することで表面状態を知ることができる⁷⁾。最近、Sachsenröder らは、H 型ゼオライトに C_2Cl_4 を吸着させ、 ^1H NMR で表

Fig. 5 ^1H MAS NMR spectra of dehydrated zeolites (a) H-Beta and (b) H-ZSM-5 with a spinning rate of 12 kHz.⁹⁾

Fig. 6 (a) $^{27}\text{Al}/^{15}\text{N}$ REDOR pulse sequence. (b) REDOR experimental and simulated data for monomethylamine adsorbed on zeolite HY, measured at -140°C .¹⁴⁾

面水酸基を観測して酸強度の見積りをした¹²⁾。一方、Chenらは、バルキーな有機リン化合物を吸着させ、 ^{31}P NMRから外表面の酸強度を調べた¹³⁾。

X-Y核間の相互作用を利用する方法は、吸着分子とゼオライトの系にも適用できる¹⁴⁻¹⁶⁾。Greyらは、モノメチルアミンを吸着したHY型ゼオライトの ^{15}N - ^{27}Al ペアについて、REDOR (Rotational Echo DOuble Resonance) の測定を行っている¹⁴⁾。Fig. 6 (a) に REDOR のパルス

Fig. 7 $^{31}\text{P}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR spectra of trimethylphosphine adsorbed on dehydroxylated zeolite HY, obtained at -150°C (a) without and (b) with ^{27}Al on-resonance irradiation. (c) is the difference spectrum.¹⁶⁾

系列を示した。 ^{15}N - ^{27}Al 間の双極子相互作用はMASによって消去される。 ^{27}Al のエコーを観測する際にMASの回転と同期して ^{15}N に高周波パルスを照射することにより、双極子相互作用が復活しエコー強度が減衰する。どの程度減衰したかは双極子相互作用の大きさ、すなわち原子間距離に依存しているため、エコー強度の減衰から原子間距離を推定することができる。Fig. 6 (b) に実験データと計算結果を示した。双極子結合定数 102 Hz が実験結果とよく一致しており、これは ^{15}N - ^{27}Al 距離が 3.14 Å に相当している。Grey らは、さらに、モノメチルアミンやトリメチルフォスフィンを吸着したHY型ゼオライトにおいてTRAPDOR測定を行い、吸着分子とゼオライトのAl原子との距離の推定を行っている^{15, 16)}。Fig. 7 に、トリメチルフォスフィン/HYゼオライトにおける $^{31}\text{P}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR スペクトルを示した。吸着サイトの違いにより ^{31}P 化学シフトが異なっている。TRAPDOR効果を示したスペクトル (Fig. 7 c) に現れている -46 ppm のシグナルはAl原子に結合したトリフェニルフォスフィン分子と帰属される。

4. 四極核の高分解能スペクトル

$I=1/2$ のレアスピンの場合には、MAS と ^1H 双極子デカップリングで高分解能スペクトルが得られ、測定自体は

ルーチン化している。 ^1H 、 ^{19}F などの $I=1/2$ のアバダントスピンでは、CRAMPS法や高速MAS法によって高分解能化を行う。

半整数のスピンを持つ四極核の場合は、1次の核四極相互作用の影響を受けない $m=+1/2 \leftrightarrow -1/2$ の遷移のみを観測することが多い。この遷移は2次の核四極相互作用によってスペクトル線幅が広がる。MASを行ってもこの線幅は1/3もしくは1/4になるだけであり、消すことはできない。この2次の核四極相互作用まで消去する方法にDOR (DOuble Rotation) 法とDAS (Dynamic Angle Spinning) 法とがある。前者では、二重になったローターがそれぞれ異なった軸の周りで回転する。ローターを回転させる機構が複雑であり、そのための特殊なプローブヘッドが必要である。内側ローターが5 kHz程度、外側ローターが1 kHz程度で回転する。ローターをうまく二重回転させるためには試料のバランスが重要である。しかし、一度回転してしまえばNMR測定自体は通常のパルス系列を用いればよい。一方、DASでは、ローターの回転軸の向きを測定中に変化させる。1回のシグナル積算につき、向きの異なる最低2つの軸の周りで回転させるため、回転軸を2回は変更しなければならない。ローターの回転速度は5 kHz程度であり、回転軸の変更は20~30 msの間に行う。もちろん回転軸を変更できる特殊なプローブヘッドが必要であるし、回転軸をパルスと同期させて変更しなければならない。原理的に二次元測定法であるため、測定に長時間を要する。

マイクロポーラスマテリアルのゼオライトや AlPO_4 におけるAlのサイトを ^{27}Al DOR測定を用いて研究した報告が1990年代初めごろからなされている¹⁷⁾。一方、 ^{23}Na DORによってゼオライトの細孔内のNaイオンのサイトを調べた報告がなされている^{18, 19)}。

DOR、DAS法ともに特殊なプローブヘッドを必要としたが、通常のMAS用プローブヘッドで、2次の核四極相互作用を消去する方法が最近提案された²⁰⁾。この方法は多量子遷移を用いて二次元スペクトル上で高分解能を得る方法である。マイクロポーラスマテリアルにおいては AlPO_4 への応用が報告されている^{21~23)}。

Fig. 8に AlPO_4 -14の ^{27}Al MASスペクトルを示した。異なる磁場下で測定した2つのスペクトルを同時にシミュレーションすることにより、5つの異なるサイトの化学シフトの等方値、核四極結合定数とその非対称定数を見積もることができた。

Fig. 9に、 AlPO_4 -14の二次元3量子スペクトルを示した。3量子スペクトルでは $m=+2/3 \leftrightarrow -2/3$ の遷移を観測する。横軸に平行なスライスが2次の核四極相互作用を反映したパターンを示し、縦軸に平行なスライスが

Fig. 8 ^{27}Al MAS NMR spectra of AlPO_4 -14. Experimental spectra at (a) 78.6 MHz and (c) 156.4 MHz. (b and d) Simulated spectra.²³⁾

Fig. 9 Two-dimensional ^{27}Al triple-quantum/MAS NMR spectra of AlPO_4 -14.²³⁾

2次の核四極相互作用を消去した高分解能スペクトルを示す。二次元スペクトル上では、5つのサイトを明確に区別することができる。サイト4は不純物として含まれ

ているアモルファス成分である。また、シグナル強度に理論的な補正を加えることで各サイトの相対濃度を見積もることができる。

^{27}Al は $I=5/2$ であるため、5量子遷移($m=+5/2 \leftrightarrow -5/2$)の観測も可能である。二次元5量子スペクトルは、3量子の場合よりもさらに高分解能になる。しかし、5量子遷移を起こす効率が3量子の場合より悪くなるため、それだけ測定に時間がかかるようになる。

四極核の高分解能測定は今後DORプローブヘッドの普及にともない、徐々に増えていくと予想される。二次元多量子スペクトルの測定は、通常のMASプローブヘッドで行うことができる利点があるが、一方でS/Nが悪くて測定時間がかかるという欠点がある。DOR以上の分解能が期待できるため、S/Nの向上やデータ処理の改良などが進めば今後の普及が期待される手法と言える。

5. 終わりに

NMRは基本的には、原子・分子レベルで局所構造とダイナミクスを調べる手法である。NMR全体においてこの10数年間の技術の進展には目を見張るものがあった。最近の固体NMRの分野においては、単にスペクトルを測定するというより、核スピンの働く相互作用をいかに人工的にコントロールして必要な情報を取り出すかというところに視点が移ってきている。

ゼオライトや AlPO_4 などのマイクロポーラスマテリアルの構造解析において固体NMRは欠くことのできない手法であるが、また、同時にこれらのマイクロポーラスマテリアルは固体NMRの良い測定対象となっている。ごく最近開発されたホットな新技術が時を移さずマイクロポーラスマテリアルの研究に応用されている。装置および解析ソフトの発達によりルーチンでできる範囲が広がってきてはいるが、技術が高度になればなるほど測定・解析ともに高度な知識や経験が要求されるようになってきているのも事実である。

文 献

- 1) G. Engelhardt and D. Michel: "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites" (John Wiley & Sons, Chichester, 1987).
- 2) C.A. Fyfe, Y. Feng, H. Grondey, G.T. Kokotailo and H. Gies: *Chem. Rev.* **91**, 1525 (1991).
- 3) C.A. Fyfe, K.T. Mueller, H. Grondey and K.C. Wong-Moon: *J. Phys. Chem.* **97**, 13484 (1993).
- 4) C.A. Fyfe, K.C. Wong-Moon and Y. Huang: *Zeolites* **16**, 50 (1996).
- 5) C.A. Fyfe, K.C. Wong-Moon, Y. Huang, H. Grondey and K.T. Mueller: *J. Phys. Chem.* **99**, 8707 (1995).
- 6) C.A. Fyfe, K.C. Wong-Moon, Y. Huang and H. Grondey: *Micropor. Mater.* **5**, 29 (1995).
- 7) M. Hunger: *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **6**, 1 (1996).
- 8) T. Baba, Y. Inoue and Y. Ono: *J. Catal.* **159**, 230 (1996).
- 9) M. Hunger, S. Ernst, S. Steuernagel and J. Weitkamp: *Micropor. Mater.* **6**, 349 (1996).
- 10) D. Freude: *Chem. Phys. Lett.* **235**, 69 (1995).
- 11) C.P. Grey and A.J. Vega: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8232 (1995).
- 12) H. Sachsenröder, E. Brunner, M. Koch, H. Pfeifer and B. Staudte: *Micropor. Mater.* **6**, 341 (1996).
- 13) C.S. H. Chen and S.E. Schramm: *Micropor. Mater.* **7**, 125 (1996).
- 14) C.P. Grey and B.S.A. Kumar: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9071 (1995).
- 15) H.-M. Kao and C.P. Grey: *J. Phys. Chem.* **100**, 5105 (1996).
- 16) H.-M. Kao and C.P. Grey: *Chem. Phys. Lett.* **259**, 459 (1996).
- 17) For example, P.J. Barrie, M. E. Smith and J. Klinowski: *Chem. Phys. Lett.* **180**, 6 (1991).
- 18) R. Jelinek, S. Özkaz, H.O. Pastore, A. Malek and G.A. Ozin: *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 563 (1993).
- 19) H.A.M. Verhulst, W.J.J. Welters, G. Vorbeck, L.J.M. van de Ven, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen and J.W. de Haan: *J. Phys. Chem.* **98**, 7056 (1994).
- 20) L. Frydman and J.S. Harwood: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5367 (1995).
- 21) C. Fernandez and J.P. Amoureux: *Chem. Phys. Lett.* **242**, 449 (1995).
- 22) C. Fernandez, J.P. Amoureux, L. Delmotte and H. Kessler: *Micropor. Mater.* **6**, 125 (1996).
- 23) C. Fernandez, J.P. Amoureux, J.M. Chezeau, L. Delmotte and H. Kessler: *Micropor. Mater.* **6**, 331 (1996).