

フォージャサイト型ゼオライトに吸着した水とフタル酸ジエチルの固体 NMR

(横浜市大院・理¹, 横浜市大・理², 東電大・工³)

○森田 智博¹, 本多 尚^{1,2}, 薬師 洋三², 石丸 臣一³

【序】 ゼオライトはアルミノケイ酸塩の一種であり、ナノ細孔(スーパーケージ)を持っている。フォージャサイト型ゼオライト(FAU)は、直径が約 900 nm のスーパーケージを持ち、低分子量の有機物を吸着することができる。その組成式は $\text{Na}(\text{SiO}_2)_m(\text{AlO}_2)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と表され、交換可能な陽イオン、および包蔵水と呼ばれる水を含んでいる。これまで我々は、Si/Al 比が 1.2、2.2 の FAU を用いて環境ホルモンの一種とされているフタル酸ジエチル(DEP)がどのような条件のゼオライトに吸着しやすいかが調べてきた。その結果、ゼオライト中のアルカリ金属イオンの種類と吸着状態の間に相関関係があることが明らかになった。

【実験】 本研究では、Si/Al 比が異なる 3 種類の FAU を合成し、DEP の吸着状態と Si/Al 比の関係を調べた。文献¹⁾を参考にして、3 種類(Si/Al = 1.0、1.7、3.5)の FAU を新たに合成した。得られた結晶の構造解析を行うために、粉末 X 線回折と ²⁹Si MAS NMR 測定を行った。そして、包蔵水と DEP の吸着状態を調べるために ¹H MAS NMR 測定を行った。さらに、陽イオン交換、および脱水を行い、DEP の吸着状態をまとめた。

【結果と考察】 合成した FAU の粉末 X 線回折スペクトルは文献¹⁾のそれと一致したことから、FAU が合成できたといえる。また、各 FAU の ²⁹Si MAS NMR スペクトルの面積比から、Si/Al が 1.0、1.7、3.5 であることが明らかになった。

FAU の ¹H MAS NMR 測定の結果を図 1 に示す。ここで、図中の略記号は、陽イオンの種類と Si/Al 比を表わしている。4~6 ppm に観測された信号は FAU 中の包蔵水に帰属でき、0 ppm 付近のピークは内部標準のシリコンゴム(0.12 ppm)の信号である。図 1 から、Na1.2 を除いて、Si/Al 比が小さいほど低磁場側に信号が観測された。これは Si/Al 比が小さいほど、陽イオンの密度が大きくな

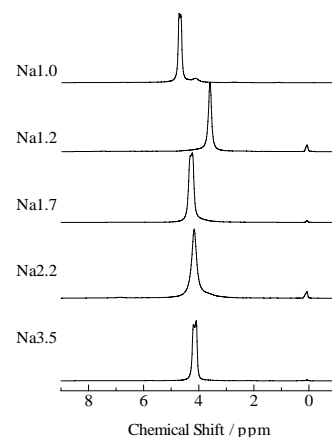


図 1 Na 型ゼオライトの ¹H MAS NMR スペクトル

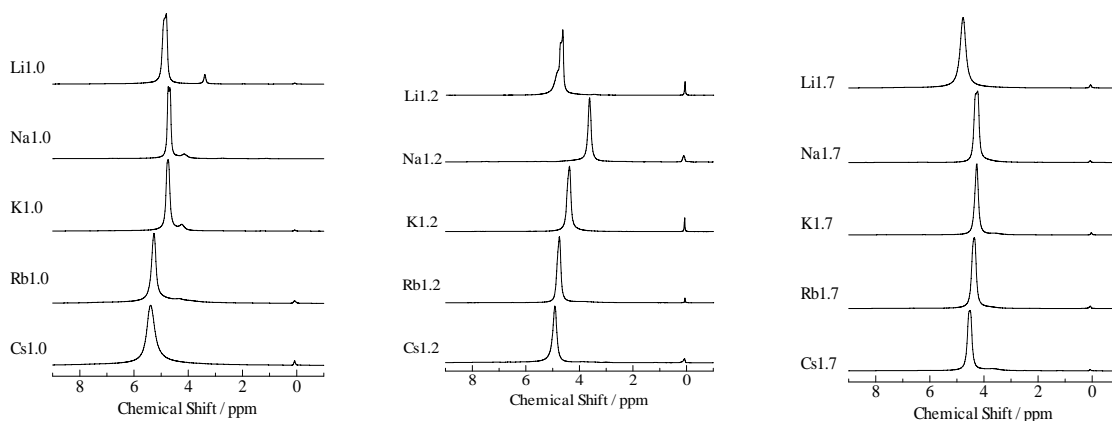


図 2.a 各 FAU の ¹H MAS NMR スペクトル

り、スーパーケージ表面の極性が大きくなるのが原因と考えられる。つまり、Si/Al 比が小さいほど、包蔵水が強く相互作用していると考えられる。

次に、陽イオン交換した場合の ^1H MAS NMR スペクトルを図 2.a, b に示す。図 2.a, b から、包蔵水のケミカルシフトは、Na もしくは K 型 FAU までは陽イオン半径が大きくなるにつれて高磁場シフトし、それ以降イオン半径が大きくなると低磁場シフトする傾向が Si/Al 比に関係なく得られた。

このことから、包蔵水の ^1H の電子状態が、陽イオンの種類に大きく依存していることが明らかになった。

次に、DEP 吸着後の各 FAU の ^1H MAS NMR スペクトル(拡大図)を図 3 に示す。1~2 ppm 付近に観測された信号は DEP のメチル基、6~8 ppm の信号は DEP のベンゼン環であると考えられる。Si/Al 比が小さい FAU では DEP の信号は観測されなかった。この結果から、包蔵水が DEP の吸着を阻害すると考えられる。

Si/Al 比が 1.7 のときは、Na イオンよりもイオン半径が大きい FAU で DEP の信号が観測された。また、Si/Al 比が 2.2, 3.5 の FAU ではすべての型で DEP の信号が観測された。以上の結果から、表面電荷密度が小さい FAU に DEP が吸着しやすいと考えられる。包蔵水を脱水すると、Si/Al 比 1.0 の FAU でも DEP が吸着することから、包蔵水があまり強く吸着していない FAU に DEP が吸着することが明らかになった。

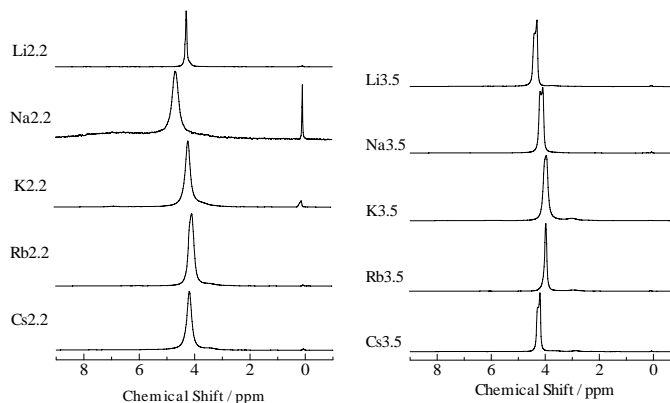


図 2.b 各 FAU の ^1H MAS NMR スペクトル

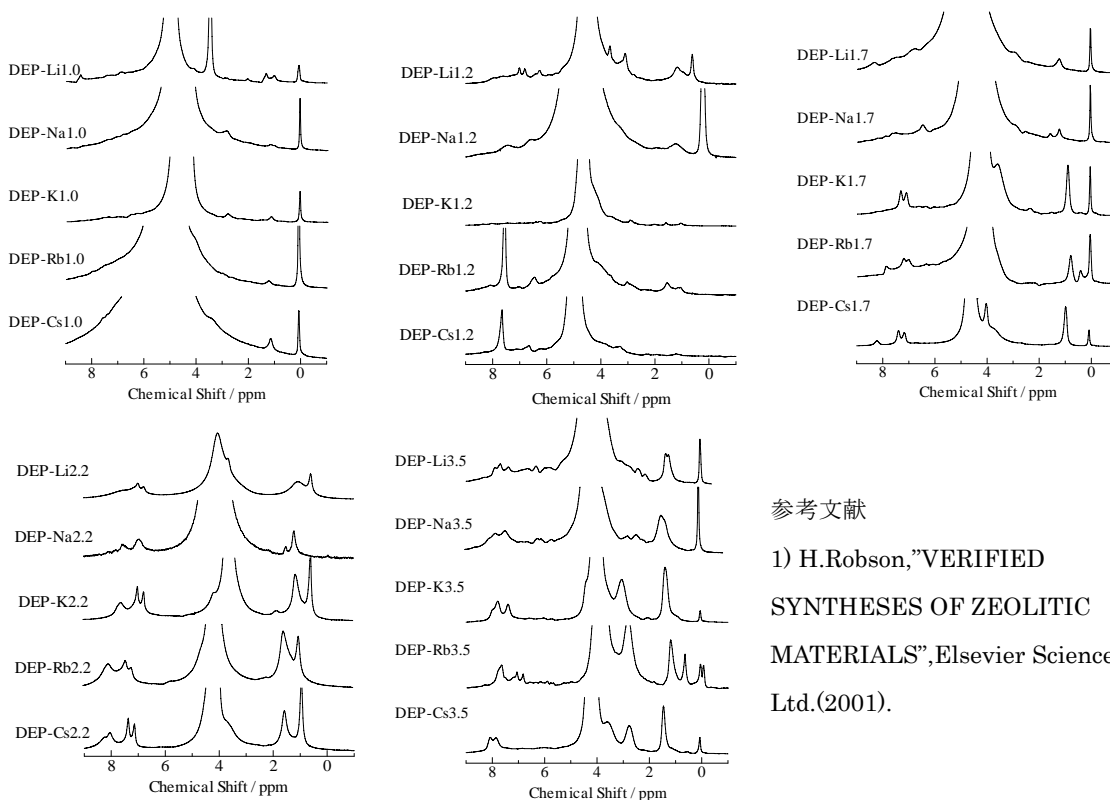


図 3 DEP を吸着させた各 FAU の ^1H MAS NMR スペクトル(拡大図)

参考文献

- 1) H.Robson, "VERIFIED SYNTHESSES OF ZEOLITIC MATERIALS", Elsevier Science Ltd.(2001).