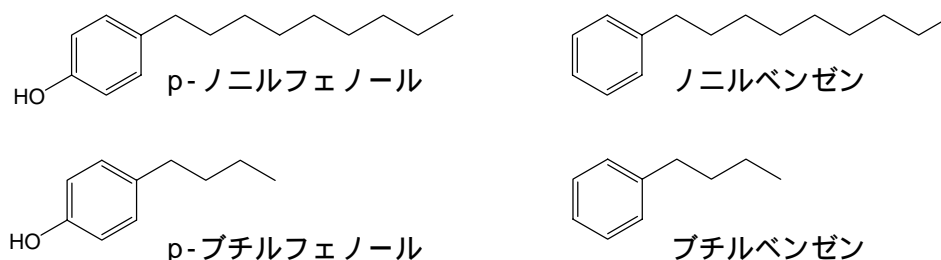


1P093

フォージャサイト型ゼオライト中の包蔵水と吸着物質の構造が 吸着に与える影響

(横浜市立大理) 長谷川紘平, 久保寺利光, 本多尚

[序] 我々はこれまで、環境ホルモン物質をフォージャサイト型ゼオライトに吸着させ、その吸着状態を固体 NMR で明らかにしてきた。これまでの結果から、ゼオライト中の包蔵水の影響、ゼオライト内表面の電荷、吸着物質の構造、が吸着状態に大きな影響を及ぼすことが分かってきた。本発表では、これら 3 点を詳細に調べるために、種々のゼオライトと吸着物質を用いた。 に対しては、包蔵水を含むゼオライト(未処理ゼオライト)と包蔵水を脱水したゼオライト(脱水ゼオライト)を用いた。 については、Si/Al 比の異なるゼオライト 2 種類(X 型と Y 型)を用い、さらにそれぞれ 6 種類の陽イオン型の合成を行い、合計 12 種類の表面電荷の異なるゼオライトを用いた。 に対しては、構造が類似している p-ノニルフェノール、p-ブチルフェノール、ノニルベンゼン、ブチルベンゼンを用いた。以下に構造式を示す。



[実験] ゼオライトは和光の NaX 型と東ソーの NaY 型を用いた。各ゼオライトを 1.0 mol dm^{-3} の MCl 水溶液(M = Li, K, Rb, Cs)に入れ約 24 時間 60 °C で加熱攪拌した。この操作を 2 回行い、MX 型, MY 型ゼオライトを得た。なお AgX, AgY は暗所で AgNO₃ 水溶液から調製した。各ゼオライトの半分は、 10^{-5} Pa 、673 K の状態を 24 時間保ち、脱水ゼオライトとした。残りの半分は未処理ゼオライトとして扱った。吸着物質の吸着実験にはバジジ法を用いた。表面に物理吸着したものを取り除くために、易溶な溶媒(主にベンゼン)で数回洗浄操作を行い、NMR 試料とした。

NMR 測定には Bruker 社製 Avance600 分光器を用いた。¹H 核の測定には 2.5 mm の ZrO 試料管を用い、30 kHz の MAS(Magic Angle Spinning)で測定を行った。共鳴周波数は 600.13 MHz で、内部標準にシリコンゴム($\delta = 0.12$)を用い、ケミカルシフトを求めた。²⁹Si 核, ²³Na 核の NMR 測定には 4.0 mm の ZrO 試料管を用い、119.22 MHz と 158.75 MHz でそれぞれ測定を行った。なお、MAS の回転速度は共に 10 kHz であった。各スペクトルの内部標準には、シリコンゴム($\delta = -22.59 \text{ ppm}$)と NaCl($\delta = 0.00 \text{ ppm}$)を用いた。

[結果と考察] 陽イオン交換率は ²³Na NMR から見積もった。一部、Li や Cs の NMR 測定も併用し、交換率を算出した。NaX, NaY の Si/Al 比は ²⁹Si NMR スペクトルの結果からそれぞれ 1.2 と 2.4 となった。²⁹Si MAS NMR スペクトルは、図 1 に示すように、陽イオン種により異なった。このような変化は、吸着物質を吸着していないゼオライト骨格の水の信号でも見られた(図 2a)。

水酸基を有するノニルフェノール、ブチルフェノールを吸着させた場合、ベンゼン

環の ^1H ケミカルシフトがゼオライトの種類により変化することが明らかになった。この変化は Y 型ゼオライトで顕著で、アルカリ金属の原子番号が大きいほど低磁場側にシフトした。一方、フェノール性 OH 基を持たないノニルベンゼン、プチルベンゼンでは、大きなケミカルシフトの変化が観測されなかった。ノニルフェノールとプチルフェノールで大きくケミカルシフトが変化した Y 型ゼオライトに着目すると、包蔵水のピークは、これらの物質を吸着した場合、特にシフトが大きく観測された。これらの結果を考慮すると、吸着物質に極性基を持つ場合、ゼオライトの内表面に強く吸着する傾向があり、その場合、包蔵水の構造も吸着物質の影響を受けていると考えられる。このような傾向は以前報告したフタル酸ジエステルでもみられた。

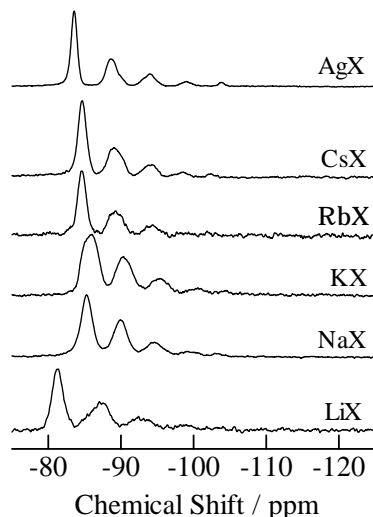


図 1(a) 未吸着 MX ゼオライトの ^{29}Si MAS NMR スペクトル

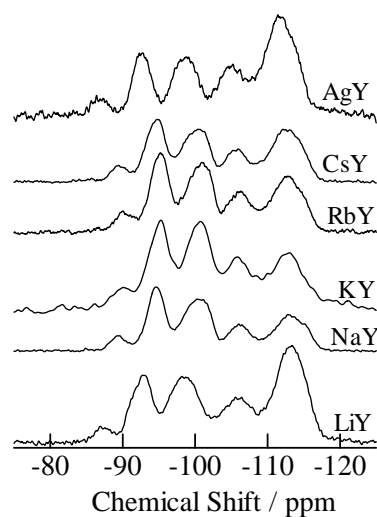


図 1(b) 未吸着 MY ゼオライトの ^{29}Si MAS NMR スペクトル



図 3 未処理ゼオライトに p-ノニルフェノールを吸着したときの ^1H MAS NMR スペクトル

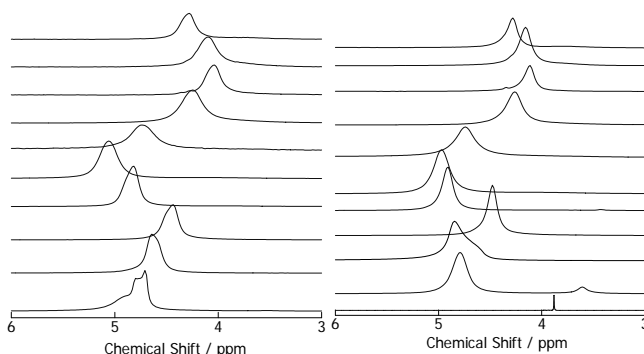


図 2(a) 未吸着ゼオライトの包蔵水の ^1H MAS NMR スペクトル

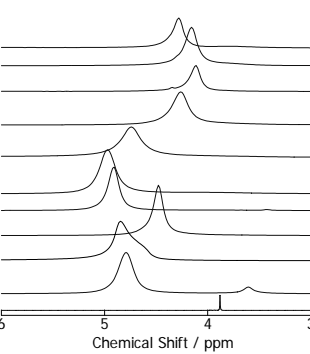


図 2(b) ノニルフェノールを吸着したときの ^1H MAS NMR スペクトル

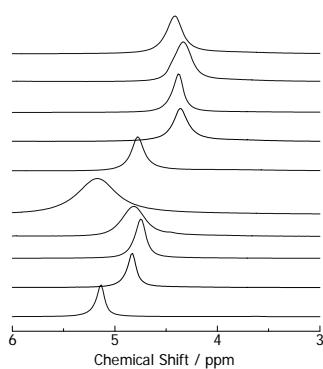


図 2(c) プチルフェノールを吸着したときの ^1H MAS NMR スペクトル

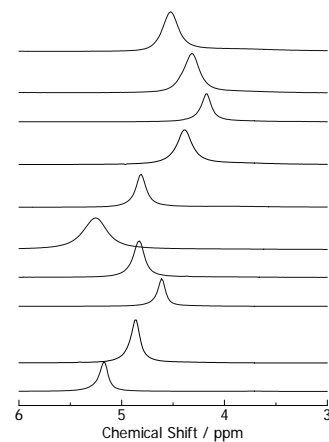


図 2(d) ノニルベンゼンを吸着したときの ^1H MAS NMR スペクトル