

固体 NMR によるモレキュラー・エンジニアリング

—— ゼオライト, 固体触媒および無機素材の構造解析と機能設計 ——

中 田 真 一 *

Molecular Engineering by Solid-State NMR

—— *Structural Analysis and Functional Design of Zeolites, Solid Catalysts and Inorganic Materials* ——

Shinichi Nakata *

Abstract

The interface between material science and high resolution solid-state NMR is recently an area of much activity. A wide variety of novel techniques in multi-nuclear solid-state NMR have provided attractive possibilities to study the microenvironments, for example, in the mechanistic studies in catalysis as well as the design of functional materials. In this review, current state-of-the-art topics by means of solid-state NMR techniques are selected to illustrate the scope of applications to the porous catalytic materials, namely, aluminosilicate and metasilicate zeolites, layered silicates, mesoporous silicas, for obtaining site and mechanistic information on short range ordering. In addition, MASNMR applications to aluminas, the ceramic materials and the inorganic supramolecules are introduced.

1. 緒 言

核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance: NMR) 法は, 物質の着目する元素周りの化学的な局所環境を調べる分析手法で, 外部磁場中の核磁気モーメントのゼーマン分裂により生じたエネルギー準位間の共鳴遷移を利用した分光法である。“物理で生まれて化学で育った”といわれる NMR 法は, 装置および解析技術の目覚ましい進歩にともない, 幅広い分野で化学構造解析, 物性研究, 品質管理, 病理診断などの手段として活用されている。

触媒研究での利用としては, 固体触媒や固定化触媒, 触媒材料などに対するマジック角回転 (magic angle spinning: MAS) 法を併用する固体高分解能法を始めとして, ^{129}Xe -NMR などの固体広幅法, スピンエコー法, イメージング, および反応・生成物や均一系触媒に対する溶液 NMR 法の利用などが挙げられる。特に触媒のキャラクタリゼーションにおいては, MAS 法を併用した多核種を観測する固

体高分解能 NMR (以後固体 NMR とする) の適用で, 最近幅広い展開をみせている。本稿では, 固体 NMR の代表として MASNMR 法を固体触媒および無機素材に応用した筆者らの研究事例を主に紹介し, モレキュラー・エンジニアリングへの展開について述べる。

2. NMR 法について

2.1 NMR の歴史

NMR の起源をどこにおくかについては議論があるが, 最初は原子核物理学の実験手段として使われた。1920 年代初めに Stern と Gerlach は, 不均一磁場中の原子線が磁場に対する電子の磁気モーメントの配向に応じて曲げられるという結果を示した。その後 1939 年に Rabi ら¹⁾ は, 水素分子線を最初不均一磁場に置き, ついで均一磁場に通して分子にラジオ周波数の電磁エネルギーを与えると, ある特定の周波数で分子線によるエネルギーの吸収が起こり, 測定可能な分子線の微小なふれが生じることを示した。これが初めての“核磁気共鳴”の観測であるが, このような研究は高真空下での分子線だけでなされ, そこでは“NMR 信号”の検出ではなく, 原子核の磁気モーメント測定のための手段として利用された。

Rabi らのこの実験を日本で紹介したのは湯川秀樹博士であり, 『原子および宇宙線の理論』の著書の中

2001 年 8 月 9 日受理

* 秋田大学工学資源学部環境物質工学科

Department of Materials-Process Engineering & Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University
E-mail address: snakata@ipc.akita-u.ac.jp

で“磁気共鳴法”という訳語で1942年に記している。その後1945年にPurcellら²⁾は液体の水を、Blochら³⁾は固体パラフィンをそれぞれ試料として最初の“NMR信号”を検出した(論文発表はともに1946年)。このような背景が、NMRをして“物理で生まれて化学で育った”と言わせしめている所以である。

2.2 NMRの原理

NMRの測定が可能な同位体元素の原子核は一つの小さな磁石のような性質をもっている。例えば質量数1の水素原子は原子核と電子1個から成り、原子核は陽子(プロトン)1個だけである。このように奇数個の陽子をもつ原子核(以下核という)は磁気モーメントをもち、核スピンと呼ばれる。この小磁石(核スピン)を磁場の中に置くと、回っている独楽(コマ)に

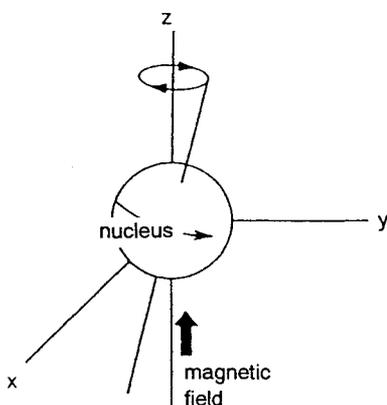


Fig. 1 The precession of the nuclear spin.

起こるような運動(ラーモアの歳差運動)が起こる(Fig. 1)。この回転運動の周波数をラーモア周波数といい、NMRの共鳴周波数 ν に相当する。歳差運動の角速度 ω 、外部磁場の強さ B_0 および核磁気回転比 γ には次の関係が成り立つ。

$$\nu = \omega/2\pi = \gamma B_0/2\pi$$

一方、磁場中に置かれた大きさ μ の核磁気モーメントは、

$$E = \mu B_0$$

で表されるエネルギーをもつ。 μ は、

$$\mu B_0 = m\gamma hB_0/2\pi$$

で表される。ここで m は $I, I-1, I-2, \dots, -I$ である。 h はプランクの定数、 I は核スピン量子数。例えば ^1H では $I=1/2$ なので、 $m=-1/2$ と $m=1/2$ の2つの値をとる。

外部磁場のないときには、核スピンはランダムな方向を向いており、それを磁場の中に入れると2つの配向をとり、 $I=1/2$ の場合2つの異なるエネルギー準位(α, β 準位)に分裂する。これをゼーマン分裂という。それぞれのエネルギーは、 ^1H を例にとると次

のように表される。

$$E_\alpha = (-1/2)\gamma hB_0/2\pi$$

$$E_\beta = (1/2)\gamma hB_0/2\pi$$

これらは外部磁場と平行で同じ方向(α)と反対方向(β)の核磁気モーメントである。ゼーマン分裂の間隔の大きさをゼーマンエネルギーといい、

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma hB_0/2\pi$$

で表される。その時のエネルギー差、 ΔE と共鳴する周波数の電磁波を照射するとエネルギーの吸収が起こるので、ラジオ波のエネルギーを $h\nu$ とすると、

$$h\nu = \gamma hB_0/2\pi$$

すなわち

$$\nu = \gamma B_0/2\pi$$

となる。つまり核磁気モーメントは、共鳴周波数 ν Hzのラジオ波を照射したときにエネルギーを吸収する。その共鳴吸収の起こる周波数は、同種の核であっても、局所環境、特に電子密度や近接する他の原子核の有無によって変化し、化学シフトの違いとして表される。それを利用して分子の構造や状態に関する情報が得られる。また固体では、観測核周りの運動性や対称性によって信号の線形が変化する。

NMRスペクトルから得られる基本情報は、化学シフト、スピン・スピン結合定数および緩和時間である。化学シフトは、核の周りの電子による磁気遮蔽のために生じる共鳴周波数の変化であり、化学結合の違いによって変化する。スピン・スピン結合定数は、分子内の結合電子を通じた隣接核どうしの相互作用により信号が分裂する現象であり、結合電子の性質に依存する。磁気モーメントをもつ分子の集合体を磁場の中に入れると、平衡状態に達するまでに一定の時間を要するが、その時定数が緩和時間である。

2.3 NMRの装置とNMR信号の検出

NMR装置は一般に、分光計、超伝導磁石、試料回転部(共鳴中心)をもつ各種プローブヘッド、エアコンソール、温度可変装置、固体試料測定用のパワーアンプ、データ処理システムなどから構成される。装置固有の磁場強度 B_0 の単位はT(テスラ)で表され、1Tは ^1H の共鳴周波数で42.6MHzに相当する。

^1H 、 ^{13}C 核以外の核種を他核(other nuclei)または多核(multinuclei)と呼ぶ。最近では後者の呼び方が一般的である。NMRでは、信号の検出感度 S と $|I| > 1/2$ のときの核四極相互作用の大きさが問題となる。次式に示すように、一定磁場中での S は試料中の核スピン濃度 N に比例する。

$$S = I(I+1)\nu_0^3 N$$

ここで ν_0 は共鳴周波数。 N は観測核の天然存在比 a と試料溶液の濃度によって決まるので同位体化合物による濃縮(enrichment)、試料の高濃度化、強磁場測定が有利となる。信号の検出し易さは、 ^{13}C の感度を基準にした相対感度(relative receptivity) R' が目安とされることが多い。

$$R' =$$

$$[I(I+1)/(1/2)(1/2+1)][\nu_0/\nu_{13C}]^3[a/a_{13C}]$$

一方、 $|I| > 1/2$ の核（四極子核）では核四極モーメント Q が存在し、速い核四極緩和によって信号の線幅が広がり、みかけ上検出感度が低下する。四極子核における線幅広幅化因子（line width factor: LW ）は次式で与えられ、信号観測の難易度の目安となる。

$$LW = (2I+3)Q^2/I^2(2I-1)$$

LW が小さいほど線幅の狭い信号を与えるため観測しやすいことになる。

このほか、磁気回転比 γ が小さく低周波数側で共鳴する $|I| = 1/2$ 核、 ^{103}Rh 、 ^{57}Fe 、 ^{183}W 、 ^{109}Ag などについては、低感度で緩和時間が長いので、 ^1H や ^{31}P などの高感度核との相互作用を利用する INEPT (insensitive nuclei enhanced by polarization transfer) 法を用いて積算を効率化する方法が有効である。 $|I| > 1/2$ の低感度核種については、多数回の積算を行うことになる。

3. 固体 NMR の特徴と測定方法の基礎

触媒や無機素材の研究への NMR の応用は、多核種 NMR と MAS 法を併用する方法の適用で幅広い展開をみせている。なお、固体 NMR についての原理・基本^{4)~9)} および無機材料や触媒の研究分野での応用^{10)~34)} についてはそれぞれ文献に詳しい。

3.1 固体 NMR の特徴

固体 NMR 法は、試料を溶媒に溶かさずに測定できることだけでなく、固体特有の化学的情報を固体状態のまま引き出せるところにも大きな特長がある。それは物質のある着目する元素についての短距離秩序（局所環境）を見る手段であり、分子レベルでの貴重な情報を提供する。

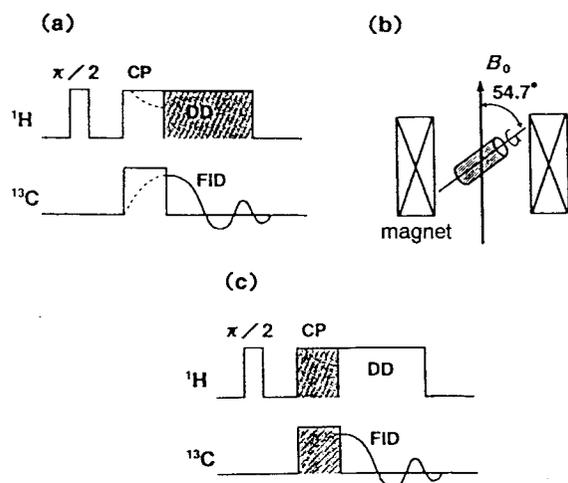


Fig. 2 The elemental technology of high-resolution solid-state NMR: (a) DD (example of ^{13}C), (b) MAS, (c) CP (example of ^{13}C).

3.2 固体 NMR 測定方法の基礎

3.2.1 固体 NMR 測定の要素技術

固体試料は、低い分子運動性など固体特有の物理的性質をもつことから、溶液 NMR と同じ方法すなわち静磁場方向 (B_0) を軸として回転させ溶液 NMR と同程度の電磁波照射で、通常は尖鋭なピークをもつ高分解能スペクトルが得られない。固体状態でのスペクトル線幅は、隣接する ^1H 核からの双極子磁場と核四極相互作用のために数十 kHz 以上にも広がる。また固体状態では外部磁場に対する分子の配向が平均化されず、化学シフト異方性 (chemical shift anisotropy: CSA) に起因する広がりも数 kHz におよぶ。これらの影響による線幅の広がりが“不均一”で“粉末型 (powder pattern)”スペクトルである場合、スピン系に対して次の (a) と (b) の手法を用いて初めて高分解能スペクトルが得られる (Fig. 2)。

- 観測核の周囲にある異核（例えば ^1H ）がつくる不均一な局所磁場を消す目的で、特定周波数の高周波数電磁波を照射する方法（高出力デカップリング, high-power dipolar decoupling: DD）。
- CSA を消去する目的で、 B_0 とマジック角 (54.7°) をなす軸のまわりで試料を高速回転させる方法 (MAS)。

CSA は、 B_0 に対して異なる配向の分子に異なる共鳴線を与えるので、(a) の方法のみでは線幅は狭くならない場合が多い。CSA の大きさは、多くの電磁氣的相互作用と同様に $(3\cos^2\theta - 1)$ によって変化する。この因子をゼロにするには $\theta = 54.7^\circ$ とすることである。このマジック角で試料を回転させることによって、溶液で観測される場合と同じ化学シフトテンソルの等方性項 $\sigma_{zz} = 1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ だけが残り、その他の項は $\{3\cos^2(54.7^\circ) - 1\}$ との積になるため消去される。実験上で大事なことは、平均化しきれない部分が回転速度に応じて側帯波 (spinning sideband: SSB) として残らないように、回転速度を CSA の幅 ($|\sigma_{11} - \sigma_{33}|$) より大きくすることである。

線幅の尖鋭化すなわち分解能という点では、(a) と (b) の組み合わせで、双極子-双極子相互作用 (H_D)、核四極相互作用および CSA を消去できるのでそれで十分であるが、 $I=1/2$ の (^{13}C や ^{29}Si などの) 希薄スピン (rare spin) の場合は、観測角どうしが離れているためスピン-格子緩和時間 (T_1) が長くなる。そこでは、

- 低感度の観測核に対しての、周囲の高感度の (^1H) などとの H_D を介して感度を高くして積算効率を上げる方法（交差分極法, cross polarization: CP) (Fig. 2)。

が有効となる。

Fig. 3 で、 ^{13}C -NMR で (i) 溶液法と (iii) 固体

CP/MAS 法による結果を比較した³⁵⁾。(iii) のスペクトルは、ほぼ (i) のそれに近似しているのみならず、2 番目のピークが 2 本に分裂しており、この化合物は

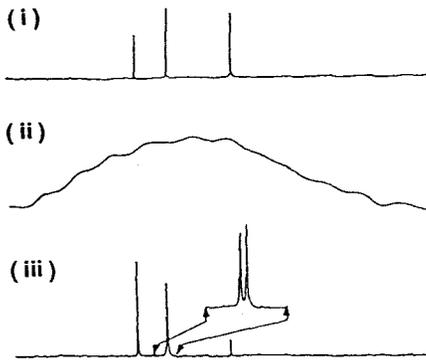


Fig.3 ^{13}C -NMR spectra of enclosure compound, β -quinol / methanol: (i) solution method, (ii) solid method (decoupling without CP and MAS), (iii) solid method (decoupling with CP and MAS).

固体状態では、電子的に非等価な構造をもつことが新たに解る。固体試料に対して、CP/MAS を用いないとスペクトルは (ii) のようになり解析不能となる。

MASNMR でよく用いられる基本パルス系列は、[SP](single pulse), [HD](SP+ ^1H -decoupling), [CP](CP + ^1H -decoupling) の 3 種類である。これら 3 つのパルス系列が、試料あるいは目的に応じて使い分けられる。

3.2.2 固体 NMR 測定の難易度と解決方法

固体 NMR 測定の難しい核ないし試料としては、

- ① 天然存在比の小さい核 (rare spin 核: ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N , ^{17}O など)
- ② 低周波数で共鳴する核 (^{109}Ag , ^{183}W , $^{47,49}\text{Ti}$ など)
- ③ 核四極相互作用の大きい核 (半整数スピン核: ^{27}Al , ^{23}Na , ^{71}Ga , ^{17}O など)
- ④ 同種核どうしの H_D が大きい核 (^1H , ^{19}F)
- ⑤ CSA の大きい試料

が挙げられる。①に対しては、試料を観測核同位体元素でエンリッチするか、積算回数を多くすることで対応する。②に対しては、低 γ (磁気回転比) 専用プローブによる高磁場測定が必要となる。③については、結合の対称性が悪い試料の場合、2 次の核四極相互作用 (second-order quadrupolar effect: SOQE) の消去が必要となる。SOQE の消去には、試料の二重回転 (double rotation: DOR)³⁶⁾, dynamic angle spinning: DAS³⁷⁾, 多次元・多量子 (multiple-quantum: MQ) MAS³⁸⁾ など特殊な手法で対応することになる。核種によっては ① ~ ③ の性質が重複するものもある。

④ の ^1H , ^{19}F はともに天然存在比が高く高感度に検出される核であるが、磁気回転比が大きく ^1H 双極

子 decoupling を伴う MAS だけでは H_D が消去できないことが多い。その場合 H_D 消去が目的の多重パルス法と CSA 消去のための MAS を併用する combined rotation and multiple pulse spectroscopy: CRAMPS³⁹⁾ が有効である。ただしゼオライト表面などに存在するプロトンの検出には高速回転 MAS で対応できる。 ^1H 測定では、試料以外に由来するバックグラウンド成分を除去するための試料調製やロータ (試料管) に対する工夫が必要となる。

3.2.3 ^{19}F 核固体 NMR 測定

^{19}F 測定では、強い同種核間どうしの双極子相互作用のため、 ^1H に比べ化学シフト範囲が広いので CRAMPS の適用には限界があり、試料の超高速回転 (15kHz \sim) MAS でスペクトルの高分解能化が可能になる場合が多い。この試料の高速回転に加え、(プロトンが構造にある場合) 強い ^1H 照射を併用できるプローブやハイパワーフィルタなどのハードが必要になる。さらにプローブやその周辺機器、ロータ由来の ^{19}F バックグラウンド信号をスペクトルの定量性を失うことなく除去できるソフトも効果的である。また、 ^1H 照射では Bloch-Siegert シフトの影響による化学シフトのドリフトに注意する必要がある⁴⁰⁾。

4. 固体 NMR のゼオライトへの応用

触媒や無機素材の研究で固体 NMR が最も活用されているのがゼオライトに対してである。ゼオライトに関して固体 NMR から得られる情報をまとめると Table 1¹⁸⁾ のようになり、様々な核種と測定手法の組み合わせが貴重な情報を与える。ここでは、MAS 法が可能な例を示したが、このほかにも、核スピン間の相関観測として TRAPDOR (双極子 dephasing)⁴¹⁾ や REDOR / TEDOR⁴²⁾, 2 次元交換 NMR によるダイナミックス⁴³⁾ など新しい固体 NMR 技術のゼオライト触媒への適用が試みられている。

4.1 アルミノシリケートゼオライトの ^{29}Si -MASNMR

4.1.1 ゼオライト骨格の Si(nAl) 分布と Si/Al 比

アルミノシリケートゼオライトの ^{29}Si -MASNMR スペクトルでは、等方性 ^{29}Si 化学シフトは、対象物質の基本構造、すなわち Si の Al に対する配位形態 Si(nAl) [$n=0\sim 4$] と Si-O-T 結合角 (T=Si, Al) に依存する。ここで Si(nAl) は Si を中心としたときの O 原子を介して結合している Al の個数を表す。

アルミノシリケートゼオライトは、その機能に着目するとき、骨格の Si/Al 比が重要になる。この骨格の Si/Al 比は他の分析法で求めることは難しく、 ^{29}Si -MAS NMR 法が唯一といつてよい。 ^{29}Si 共鳴ピークは、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ に隣接する 4 つの TO_4 (T=Si, Al) のうち Al の個数すなわち Si(nAl) の n が大きくなるにつれて低磁場側にほぼ等間隔 (約 5ppm) にシフトす

Table 1 Representative information obtained from high-resolution solid-state NMR on zeolites.

Information		Typical nuclei to be utilized	Measurement condition
Structural site	Framework structure	^{29}Si , ^{27}Al , ^{31}P , ^{71}Ga , (^{11}B , ^{51}V)*	ex-situ
	Ion exchange site	^{23}Na , ^7Li , ^{133}Cs , ^{63}Cu , (^{109}Ag)	
	Behavior of SDA**	^{13}C , (^{15}N , ^{19}F)	
Acid properties	Brönsted acid site	^1H	in-situ
	Lewis acid site***	^{31}P , (^{15}N)	
Mechanistic information by catalytic reaction	Adsorbed species, Intermediates	^{13}C , ^1H	

* () : The nuclei in which measurement or analysis are difficult.

** Structure-directing agent to be used during zeolite synthesis as a template.

*** The method using trimethylphosphine (^{31}P) or pyridine (^{15}N) as probe molecules.

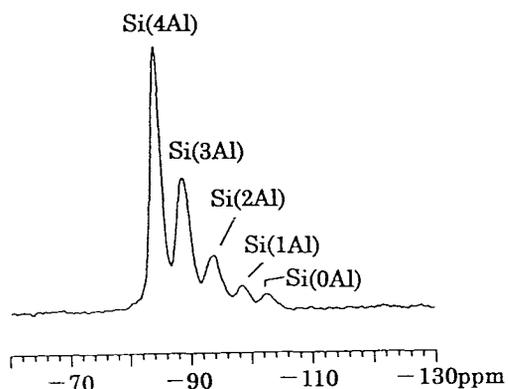


Fig. 4 ^{29}Si -MASNMR spectrum (53.7MHz) and attribution of each peak to $\text{Si}(n\text{Al})$ for faujasite (FAU), X-zeolite ($\text{Si}/\text{Al}=1.3$).

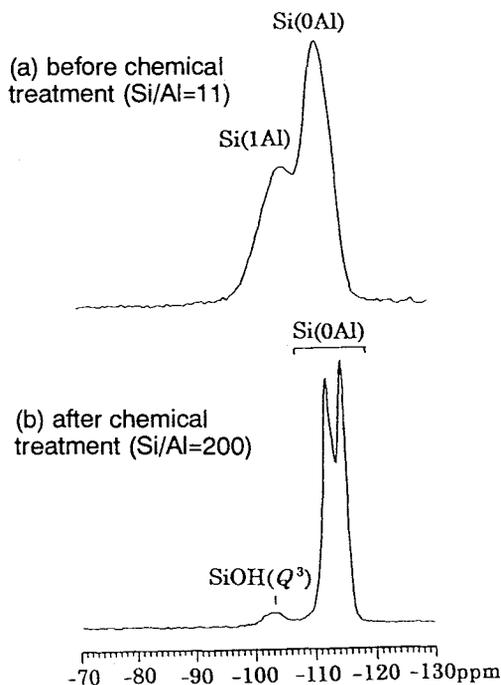


Fig. 5 ^{29}Si -MASNMR spectra (53.7MHz) of mordenite.

る。ただしそのシフトは、 $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$ 結合角によって影響されるのでゼオライト骨格に Al を含む場合、 ^{29}Si ピークの $\text{Si}(n\text{Al})$ への帰属は一義的ではない。つまり基本骨格の異なるゼオライトごとに $\text{Si}(n\text{Al})$ の帰属は異なることを常に考慮しなければならない。

$\text{Si}(n\text{Al})$ への帰属が単純な例としてフォージャサイト (FAU) の ^{29}Si -MASNMR スペクトルを示す (Fig. 4)。 ^{29}Si -MASNMR スペクトルのピーク面積比から $\text{Si}(n\text{Al})$ の分布を求めることができ、それを基に次式にしたがってゼオライト骨格の Si/Al 比を算出することができる。

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{nmr}} = \frac{\sum_{n=0}^4 A_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25n \cdot A_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

(ここで A はスペクトルのピーク面積比である。)

4.1.2 ゼオライトの $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$ 結合角依存

a) モルデナイト

このように、Al の Si への配位が ^{29}Si 化学シフトに対する 1 次的支配因子となりピークの分裂もそれを反映する。2 次的支配因子としての $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$ 結合角依存が潜在するときは、その分布が見かけの $\text{Si}(n\text{Al})$ ピークの線幅を広げることになる。

例えば、Fig. 5³⁰⁾ に示すように、 $\text{Si}/\text{Al}=11$ のモルデナイト (MOR) a を化学処理して $\text{Si}/\text{Al}=200$ までゼオライト骨格から Al を脱離させると b のように $\text{Si}(0\text{Al})$ ピークにあらたに分裂がみられるようになる。ここで、b でみられる Q^3 ($\equiv \text{SiOH}$) ピークは、脱アルミニウムで生じた格子欠陥部位に水からの OH が結合した、ハイドロキシルネストによるものと考えられる。b の $\text{Si}(0\text{Al})$ のピーク面積比は 1:1 になっているが、より強磁場で測定すると低磁場側から 2:1:1:2 の面積比をもつピークを有するスペクトルとなり、MOR の結晶学的に非等価な 4 つのサイト数 (T 原子の Loop Configuration: T_{1-4}) と対応する。

b) MCM-22 ゼオライト

Fig. 6a⁴⁴⁾ に骨格モデル構造として示される MCM-22 の場合、その基本構造を反映して Si-O-T 結合の種類 ($133 \pm 4^\circ \sim 164 \pm 4^\circ$ と分布が大きい) と対応した T 原子の *Loop Configuration* は 6 種類 ($T_{1\sim 6}$) あり、 ^{29}Si -MASNMR スペクトルの Si(nAl) への帰属は複雑である。Fig. 6b⁴⁵⁾ に SiCl_4 で一部脱アルミニウム処理した MCM-22 の ^{29}Si -MASNMR スペクトルを示す。波形分離ピークの無印が Si(0Al)、・印が Si(1Al) の各成分に帰属される。-110ppm のピークは 2 つのサイトからの成分が重なっている。この Si(0Al) と Si(1Al) の面積の各総和の比から (Si/Al)_{nmr} は 20 と求められる。ただし、この場合 Si(nAl) ピークの分裂が明解なフォージャサイト (FAU) などと異なり波形分離の誤差が Si/Al 比に影響することを念頭に置かなければならない。このように MCM-22 などは、ゼオライト骨格に Al を含んでいてもその基本構造から Si-O-T (T=Si, Al) 結合角依存が顕在化する。

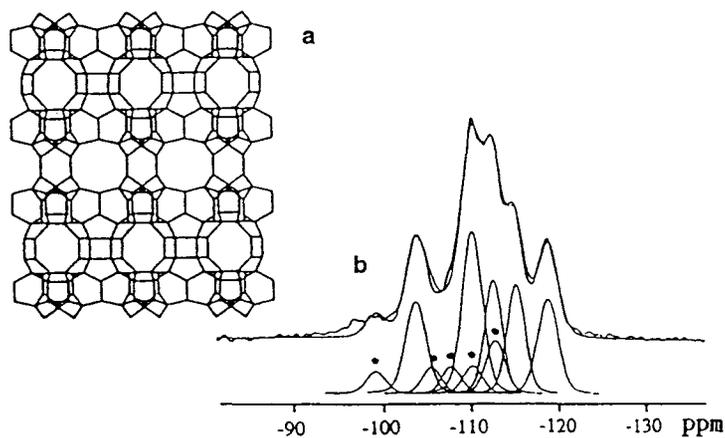


Fig. 6 (a) Skeletal structure of MCM-22, (b) ^{29}Si -MASNMR spectrum (79.5MHz) of partially dealuminated MCM-22.

4.2 ^{27}Al -MASNMR

4.2.1 Al の配位状態の識別

ゼオライトに限らず、アルミナ、層状粘土鉱物などでも Al の配位状態が構造特性や機能に深く関係する。 ^{27}Al -MASNMR を用いれば、スペクトルのピーク位置から Al の配位状態を識別できる。アルミノシリケートゼオライトの場合、50~60ppm に 4 配位の Al、0ppm 付近に (通常は骨格から脱離した) 6 配位の Al に起因するピークがそれぞれ検出される。また強磁場で試料を高速回転させて測定した場合、SSB を成分ピーク領域から分離すると、試料によっては 20~30ppm に 5 配位の Al に帰属されるピークが確認される。

例えば Fig. 7⁴⁶⁾ は、USY ゼオライト (触媒 A) および 0.01M 塩酸処理した触媒 B の ^{27}Al -MASNMR

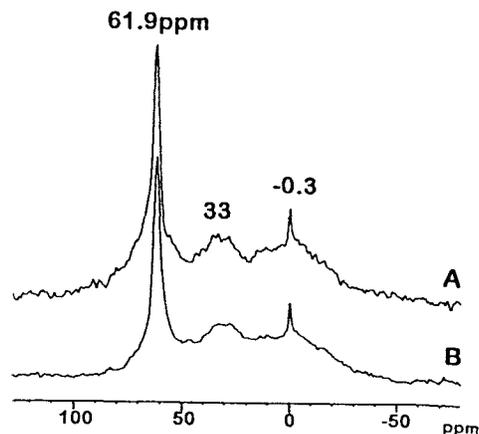


Fig.7 ^{27}Al -MASNMR spectra (130MHz): (A) USY zeolite, (B) HCl treated USY zeolite.

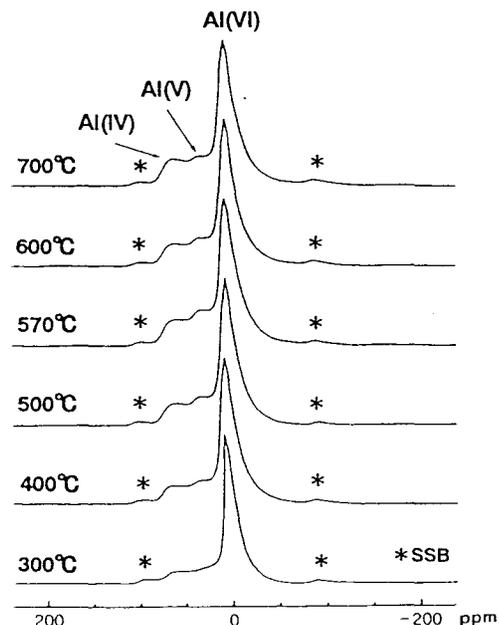


Fig. 8 ^{27}Al -MASNMR spectra (104MHz) of transparent alumina films from $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ treated at various temperatures.

スペクトルである。33ppm 付近のピークは Al(IV) もしくは Al(V) の EFAl ピークとしている。また Fig. 8⁴⁷⁾ は、(多孔体ではないが) 無機溶液/ゾルゲル法で作製した光機能性透明アルミナ膜⁴⁸⁾ の ^{27}Al -NMR スペクトルである。400°C以上の温度での処理で Al(V) に帰属されるピークが現れている。

4.2.2 ゼオライトの水和状態と ^{27}Al -MASNMR

半整数スピンをもつ核 (四極核) である ^{27}Al -MASNMR スペクトルの線幅は、長距離・短距離の構造秩序に加えて、 ^{27}Al に関する核四極相互作用、すなわち核四極結合定数 (quadrupolar coupling constant :

QCC, e^2qQ/h や非対称パラメータ(η) に支配される. とくに 2 次の SOQE が問題となりその除去が必要となることが多い. SOQE は高磁場での試料の高速回転だけでは除去できないことが多く, 前述の DOR, DAS, MQMAS などの特殊な手法を用いる必要がある.

アルミノシリケートゼオライトでは, 非水和の状態では線形の歪みや幅広化が認められたり, 共鳴線が現れないことがある(Fig. 9). この傾向は低磁場での測定の場合により顕著にみられる. このような現象は, ^{27}Al 周りの水分子の有無による η の変化に因ると考えられ, ゼオライト骨格の構造秩序とは直接的な関係はないといえる.

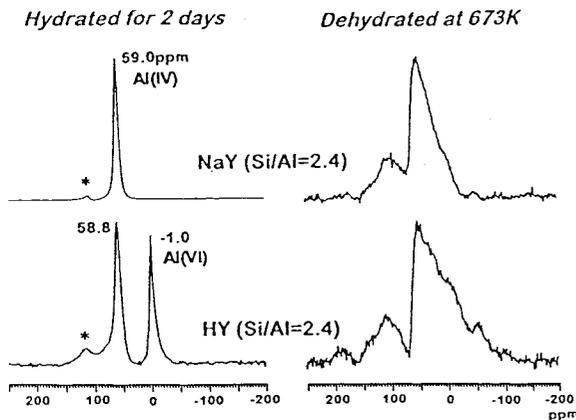
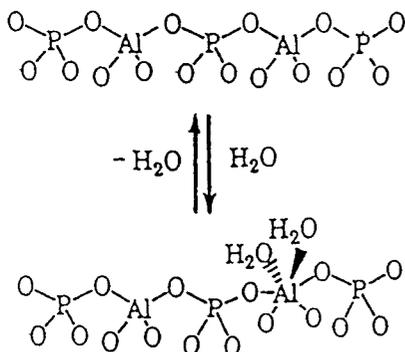


Fig. 9 ^{27}Al -MASNMR (70.4MHz) spectral change in hydration and dehydration of Y-zeolites. * SSB

一方, アルミノホスフェートモレキュラーシーブ (AlPO_4 , SAPO, MeAPO) では, 水和により水分子が骨格の Al 原子に部分的に配位して, 6 配位状態を形成することが ^{27}Al -MASNMR からわかっている⁴⁹⁾. この水和に伴い ^{31}P -MASNMR スペクトルの線幅は Al 原子周りの電子状態の不均一化を反映して幅広になる. これらのスペクトルの変化は水和・脱水で可逆的である(次式). このような水分子の骨格 Al への配位は, アルミノシリケートゼオライトでは NMR 的に観察されていない.



4.3 メタロシリケートゼオライトの金属原子の状態解析

アルミノシリケートゼオライトの骨格に存在する Al の一部を Ga, B, Fe などの金属原子で置換したメタロシリケートゼオライトは, 固体酸性質の微調整という触媒としての意義がある. ここではガロシリケートゼオライトの例について述べる.

Ga の配位状態の識別に ^{71}Ga ないし ^{69}Ga -MAS NMR が利用される^{30), 50)}. Fig. 10⁵¹⁾ はゼオライトにアトムプランティング法で導入した触媒の ^{71}Ga -MAS NMR スペクトルである. 159ppm のピークは, Ga(4Si) の配位形態で骨格に組み込まれている Ga に帰属される. (a) の高磁場側のピークは解離状態の 6 配位の Ga に起因する.

^{71}Ga ないし ^{69}Ga 核は, 感度的には比較的有利であるが, 核四極相互作用が大きく, それに起因する線幅の広がりを消去する必要がある. MQMAS や DOR も等方性ピークの検出には有効である.

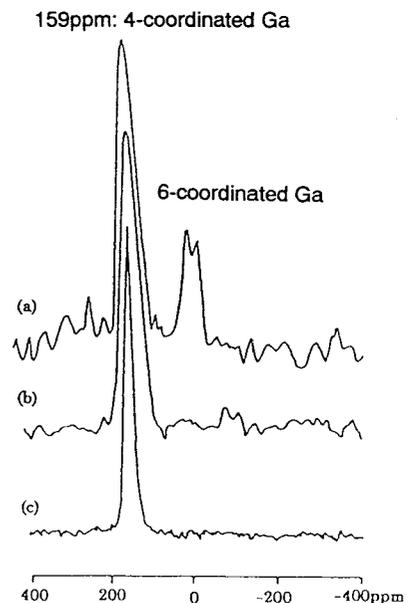


Fig. 10 ^{71}Ga -MASNMR spectra (152.5MHz) of H-mordenite (Si/Ga=71) atom-planting treated: (a) after washing with water, (b) after ion exchange with NH_4NO_3 , (c) MFI-type gallosilicate (Si/Ga=45).

5. 層状シリケートの ^{29}Si -MASNMR

Fig. 11⁵²⁾ は, ゼオライト合成過程で生成した中間体としての層状シリケートの ^{29}Si -NMR スペクトルである. 高磁場側の 2 つのピーク(-112.8, -107.5ppm) が Q^4 すなわち $\text{Si}(\text{OSi})_4$ に, 低磁場側の 3 つのピーク(-101.7, -99.2, -95.5 ppm) が $\text{Q}^3(\equiv \text{SiOH})$ にそれぞれ帰属される. a は CP 法を用いない MAS スペクトル, b, c, d は ^1H 接触時間 (t_c) を変えての CP スペクトルである. 原報⁵²⁾ では CP 実験結果, $T_{1\rho\text{H}}(\text{ms})$, $T_{\text{H-Si}}(\text{ms})$ の値などから, Q^4 と Q^3 の結合・運動性な

どについて言及している。このように、結晶質物質については、 Q^4 と Q^3 のピークが明解に区別され、しかも同じ Q^n に複数の異なるサイトの存在を見出せる場合がある。このようなケースでは、2次元固体NMRがさらに有用な情報を与える。

Fig. 11 ^{29}Si -MASNMR spectra (79.5MHz) of HM-silicate; (a) MAS spectrum, (b-d) ^1H - ^{29}Si CP/MAS spectra with 0.15ms, 5ms and 30ms contact time, respectively.

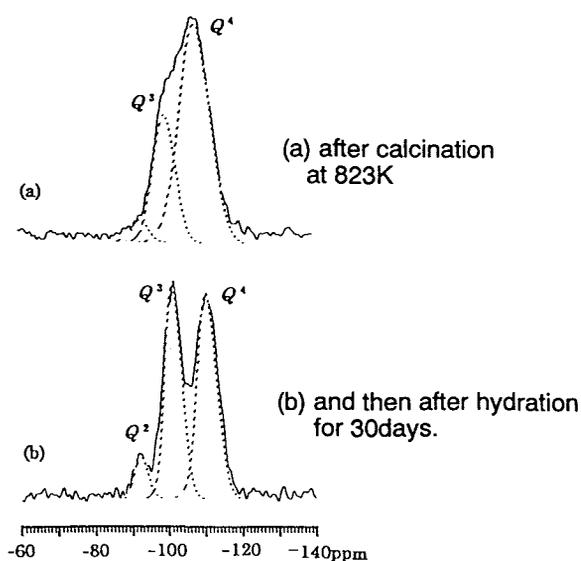
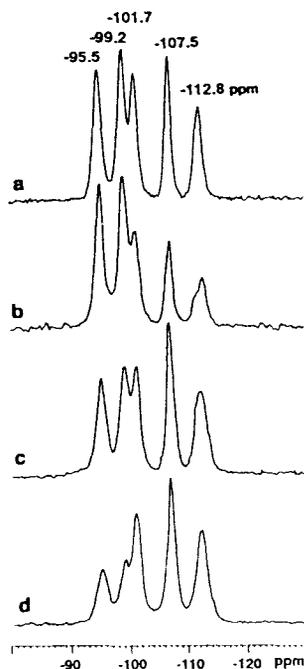


Fig. 12 ^{29}Si -MASNMR spectra (53.7MHz) of mesoporous silica, MCM-48.

クロ環境をみることのできる⁵⁸⁾。しかし、 ^1H 核は ^1H - ^1H の双極子相互作用が強いこと、ゼオライトなど無機物質では有機化合物に比べて一般に ^1H 濃度が低く、運動性・対称性も低い場合が多く、その結果装置の一部や試料管などからのバックグラウンドの ^1H の影響を受けやすい。また空気中の水の遮断も必要である。このようなことから測定は必ずしも容易ではなく、多くの場合、3.2.2で述べたように、装置や試料管の工夫が必要となる。

馬場らは、試料の封入システムを工夫し、*in-situ* ^1H -MASNMRを用いて各種固体酸触媒の表面プロトンの挙動を検討している⁵⁹⁾。HZSM-5の ^1H -MAS NMRの温度可変スペクトルから $\delta = 4.2\text{ppm}$ に酸性プロトンに起因するピーク、 1.8ppm に非酸性(Si-OH)のプロトンのピークが現れている。測定温度の上昇に伴い酸性プロトンのピーク線幅は一旦幅広になり、再び先鋭化する。これは、ゼオライト表面のプロトンに運動性(原子間距離を超える長距離の移動)があるためであり、室温ではOH基として固定されているが、温度の上昇に伴いそのプロトンはゼオライト格子中の酸素アニオンの上をホッピングしていることを示す。スペクトルの線幅からホッピングの活性化エネルギーは $17\sim 20\text{kJmol}^{-1}$ と求められている^{59-b)}。このように酸性プロトンは、ゼオライト骨格(表面)に固定されているのではなく、温度など環境によって自由に動き回る可能性がある。一方Si-OHのピーク線幅は温度依存性がほとんどなく、局在化しており酸性プロトンとの交換がないといえる。

7.2 金属錯体固定化触媒への応用

Rh(ロジウム)錯体などを無機担体やポリマー樹脂などに固定化して、反応系に対して不溶化させて生

6. メソポーラスシリカの ^{29}Si -MASNMR

試料が非晶質でも観測核周りの秩序を解析できるのが固体NMRの特長でもある。したがって長距離ではランダムな秩序でも、観測核に関する結合様式などの解析が可能である。例えばメソポーラスシリカでは、Siに関する縮重度 Q^i 、すなわち $\text{SiO}_4:Q^4$, $\equiv\text{Si}-\text{OH}:Q^3$, $=\text{Si}-(\text{OH})_2:Q^2$ の存在割合など短距離の秩序がわかる。

メソポーラスシリカは非晶質物質であり、それを反映してスペクトル線形は幅広くなる。M41S⁵³⁾については、常圧において気相の水との接触で表面Si-O-Si結合の切断が起こり、Si-OHが新たに形成され、その結果 Q^3 ($\equiv\text{SiOH}$)ないし Q^2 ($=\text{Si}(\text{OH})_2$)が増えて(Fig.12³⁰⁾)メカノケミカルに弱くなること⁵⁴⁾、そしてそれはシリル化などの表面化学処理で制御できること⁵⁵⁻⁵⁷⁾が ^{29}Si -MASNMRや吸着試験からわかっている。

7. MASNMRによる応用的触媒研究

7.1 ^1H -MASNMRによる触媒の固体酸性の解析

^1H -MASNMRによればプロトン周りの電子的ミ

成物から分離・回収することは、工業触媒として魅力的な技術である。その場合、反応において均一系での触媒性能が保たれると同時に、回収時に活性金属種が損失されないことなどが要件となる。

がある。

まず樹脂側に着目して、ホスフィンの導入による N 原子周りのマイクロ環境の変化を ^{15}N -MASNMR でみたのが Fig. 13a⁶¹⁾ のスペクトルである。スペクトルに顕著な変化がないことから、ホスフィン導入によっても N 原子周りの電子的環境は変わらず、樹脂は化学的に安定しているといえる。次に、Rh-CO をホスフィンに配位させることによる変化をホスフィン部位に着目した ^{31}P -MASNMR スペクトルを Fig. 13b⁶¹⁾ に示す。 ^{31}P ピークの化学シフトが Rh-CO 導入で高周波数側に変化していることから、ホスフィン側から電子が Rh-CO 側に移行していると考えられる。また、Rh-CO 導入後のピークが 1 本であることから、Rh は P に 1:1 で配位していることが示唆される。

このように固定化触媒において、“ホスト”ともいえる固定化される側（触媒担体）と触媒活性種を含む“ゲスト”の近距離の秩序を固体 NMR の測定核種を使い分けて、電子的変化としてとらえることができる。

7.3 in-situ 測定による触媒反応場の解析

固体 NMR の温度、圧力、雰囲気などの変化を伴う in-situ 法は、触媒研究において、吸着種や反応中間体を検出することができるという点で魅力的な手法である⁶²⁾。この場合、NMR の（共鳴周波数の逆数程度の）タイムスケールや反応物および中間体の分子運動性を考慮することも大事である。また固体 ^{13}C -NMR の場合 CP/MAS を用いるのが通例であるが、測定条件の ^1H 接触時間にピーク強度比が依存すること、運動性の大きく異なる官能基が共存するときには見かけ上観察されないピークもあることなど予備知識として重要である。さらに手法的には、 ^{13}C 同位体でエンリッチした化合物の利用も効果的である。

in-situ NMR の特徴のひとつは分子運動に関する情報が得られることである。例えばコーク分子のように、触媒表面で強く化学吸着した結果、ないし物理的に細孔などにトラップされた結果として NMR スペクトルが得にくい、運動性の低い化学種がある。一方、NMR のタイムスケールで気相の化学種と交換されるような吸着種もある。

7.3.1 ゼオライト上での MTG 反応

Fig. 14 にゼオライト触媒 (HZSM-5) 上での MTG (methanol to gasoline) 反応における炭素質物質の温度変化を in-situ ^{13}C -CP/MASNMR で観察した結果を示す⁶³⁾。高温では、気相 (g) と吸着状態 (ad) のメタノール (MeOH) とジメチルエーテル (DME) がそれぞれ識別されたピークとして現れている。一般にゼオライト触媒での吸着は（特に反応温度において） ^{13}C -NMR 的には溶液と固体の間ぐらいの挙動としてとらえられるほど速い拡散に基づくといわれているが、このスペクトルの例はそれが反映されているといえる。

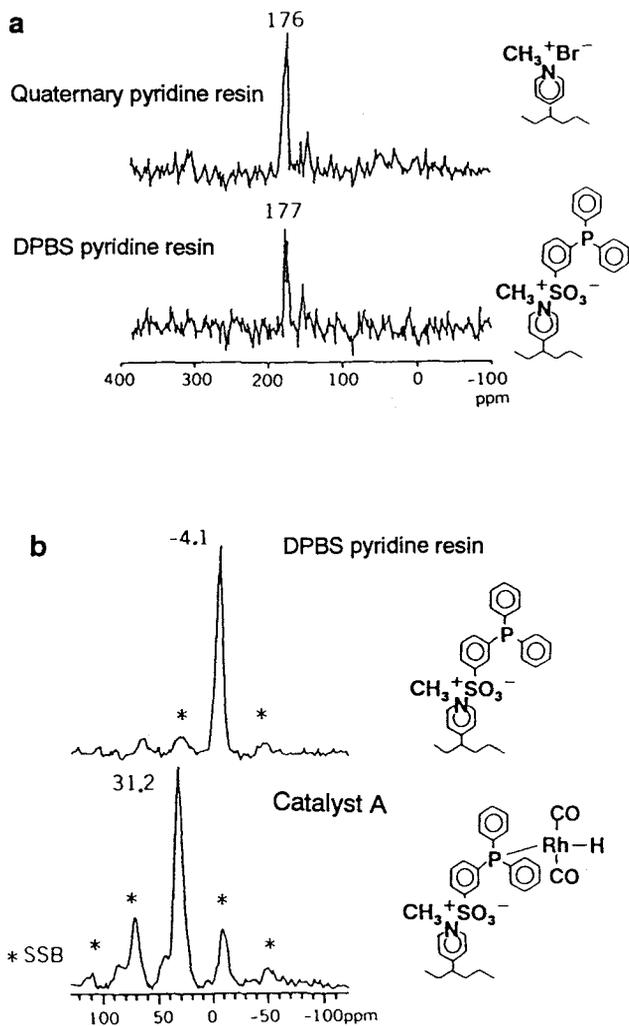


Fig. 13 NMR spectra of pyridine resins and the derivatives: (a) ^{15}N -CP/MAS (40.5MHz), (b) ^{31}P -MAS (161.8MHz).

一方、NMR による触媒のキャラクタリゼーションという立場から考えると、均一系触媒は溶液 NMR で、固定化触媒は固体触媒と同じく扱えるので固体 NMR で、それぞれ検討することができる。この両手法を相補的に使うことが大事である。ここでは、Rh 錯体固定化触媒に固体 NMR を利用した例を紹介する⁶⁰⁾。オレフィンからオキソアルコールを製造する主工程となる、ヒドロホルミル化反応の触媒およびプロセス⁶¹⁾に関して、検討されている触媒系の一つに Rh-カルボニル (Rh-CO) をジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸 (DPBS) /ピリジン樹脂に固定化したもの

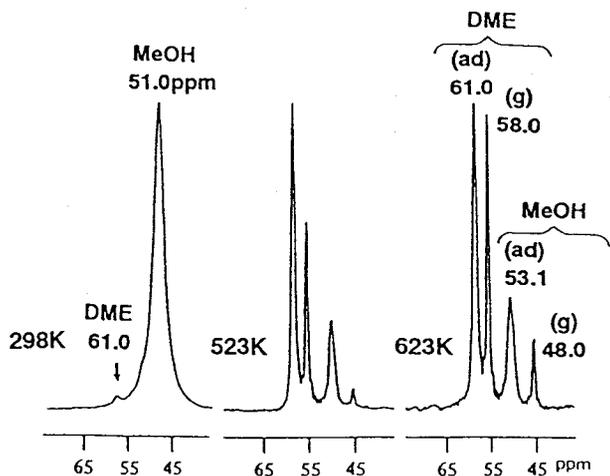


Fig. 14 in situ ^{13}C -CP/MASNMR spectra (50.1MHz): The study of MTG reaction over HZSM-5 catalysts.

7.3.2 ゼオライト上でのエチレンオリゴマーの分解

Fig. 15 に HZSM-5 上でのエチレンオリゴマーの反応に関する in-situ ^{13}C -NMR スペクトルを示す⁶³⁾. 室温のスペクトルでは $(-\text{CH}_2-)_n$ に帰属されるメインピーク (32ppm) と $-\text{CH}_3$ のピーク (13ppm) からなるが全体的に幅広である. 523K でオリゴマーの分解が起こり, 10~40ppm にプロパン, ブタンおよび高級脂肪族炭化水素のピークが観察されている. 芳香族化合物のピーク (130~140ppm) およびシクロペンテニルカチオン (カルベニウムイオン) の存在 (250ppm) もわずかに認められる. 573K に昇温すると低分子化が起こるとともに, 芳香族化合物も増えて

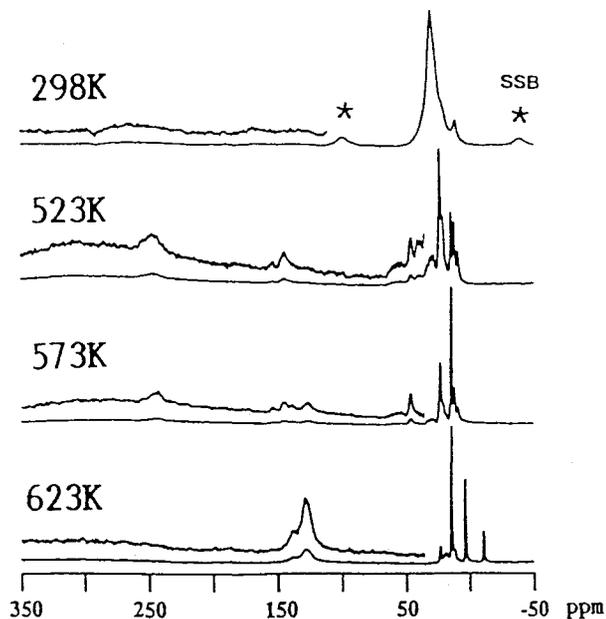


Fig. 15 in situ ^{13}C -CP/MASNMR VT spectra (50.1MHz): The study of decomposition of ethylene oligomer.

いる. さらに 623K では, 低級アルカンおよびメチル基が置換したベンゼン化合物へと変化している.

7.4 工業触媒プロセスへの応用例

Z-Forming 触媒⁶⁴⁾ は, 反応性の乏しい低級アルカンを多く含む LPG, 軽質ナフサから芳香族炭化水素を製造する触媒として工業化された. 特異な細孔構造をもち, 酸性質に加えて脱水素能を付与した MFI 型ガロシリケートゼオライトが最適触媒として選定された. Fig. 16⁶⁵⁾ に Z-Forming の反応スキームと MFI 型ガロシリケートの骨格投影図, および Ga が金属原子として導入されたガロシリケートの固体 ^{29}Si , ^{71}Ga -NMR スペクトルを示す. ^{29}Si -NMR からは Si(1M) [M: 金属原子] と Si(0M) の配位形態の分布がわかり, これから骨格の Si/M 比が求められる. 一方 9.4T⁶⁶⁾ NMR 装置による ^{71}Ga -NMR によれば, Ga 原子の存在状態が直接わかる. この場合 Ga 原子はすべて 4 配位状態で骨格構造に組み込まれていることがわかり, さらに触媒活性という“機能発現”につながる酸性点の形成に深く関係していることもわかった. 工業プロセスの設計に分子レベルでの解析が活かされた例である.

7.5 触媒研究で固体 NMR に何を期待するか?

固体 NMR 法が与える特有の情報を活かした研究としては, ① 触媒材料の構造化学 (ex-situ 法によるサイトの研究), ② 触媒表面の吸着種や反応中間体の検出 (in-situ 法による反応場解析), ③ ダイナミクスや拡散の研究, ④ ^{129}Xe などのプローブ分子の利用 (微空間の解析) などがある. これらの研究において, 他の分光学的手法との相補的活用が得られる情報に質的向上を与えることは言うまでもない. ここでは, 固体 NMR の ① と ② についての研究例を解説した.

固体 NMR が提供する, 短距離秩序の情報, 電子的・分子運動論的情報を触媒の構造特質および反応場の解明に活かされ, 新しい触媒反応の開拓や実用触媒の創出につながることを期待する.

8. 吸着分離プロセスへの応用例

循環流動層を用いた PTSA 方式による CO_2 分離プロセス⁶⁷⁾ に使われている吸着分離剤は, フォージャサイト (FAU) と呼ばれるゼオライトである. Fig. 17⁶⁸⁾ に PTSA の位置付けとともに, Si/Al 比の小さいフォージャサイト (X 型ゼオライト) の代表的な ^{29}Si -MASNMR スペクトルを示す. 前述のように, これから骨格における $\text{Si}(n\text{Al})$ [$n=0\sim 4$] の分布と Si/Al 原子比が求まる. したがって, この NMR スペクトルをモニタリングすることで, 吸着分離剤の構造破壊の程度などを分子レベルで知ることができる. これも固体 NMR を“機能予測”ないし“機能設計”のツールとして用いた一例である.

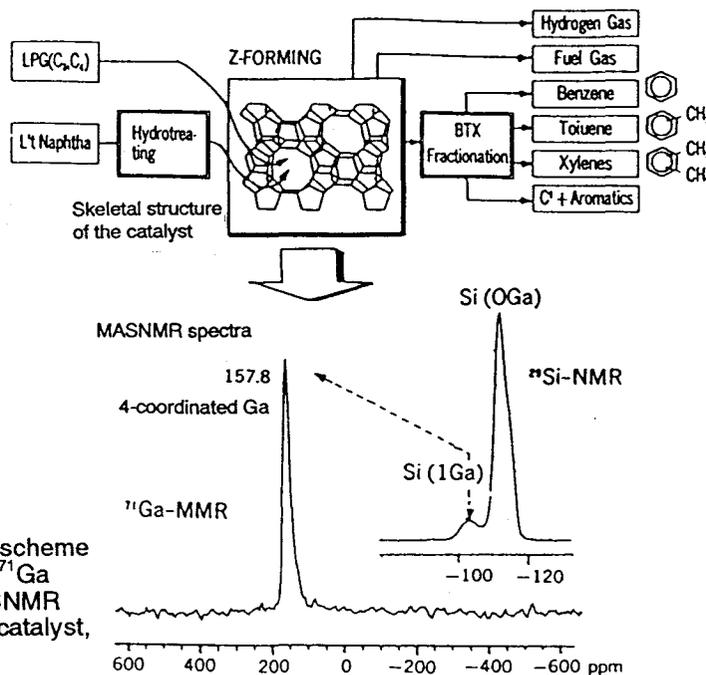


Fig. 16 Conceptual flowscheme of Z-forming process and ^{71}Ga (152.5MHz) and ^{29}Si -MASNMR (53.7MHz) spectra of the catalyst, MFI-type gallosilicate.

9. 固体 NMR のセラミックプロセッシングへの応用 (SiC の例)

α -炭化ケイ素 (SiC) 粉末 (純度 98.5%, 平均粒径 $0.56\mu\text{m}$) をプラズマ焼結 (spark plasma sintering: SP 法で焼結すると, Fig. 18⁶⁸⁾ に示すように加熱時間とともに焼結体の相対密度, α -SiC 粉末の真密度に変化が見られた. いずれの焼結温度でも焼結が進むにつれて表面酸化が進行することから, α -SiC 粉末表面で生成する SiO_2 絶縁層が形成されると考えられていたが, その仮説を ^{29}Si -MASNMR で立証した. すなわち Fig. 19 に示すように, α -SiC 粉末の 1000°C 加熱後にはアモルファスシリカ成分が顕著に生成している⁶⁹⁾. ここでは“緻密化”というセラミックス作製過程の機構に関する化学的情報を固体 NMR は与えている.

一方, ケイ藻土をシリカ源として合成した β -SiC の固体 ^{29}Si -MAS NMR スペクトルは, Fig. 20⁷⁰⁾ のようにいずれも単一ピークからなる. 図中 GP は炭素源としてのグラファイト, CB はカーボンブラックを意味する. SiO_2 はいずれも珪藻土である. XRD で β -SiC と同定されたことで長周期秩序 (結晶構造) は確認されていたが, NMR の守備範囲である Si 原子周りの短距離秩序が均一で他成分の混在がないことが確認された. また, 原料珪藻土の成分も認められない. 固体 NMR のセラミックス作製過程における“分子レベルでのモニタリング”としての活用例である.

10. 無機超分子化合物への応用 (Si- dendrimer から合成されたメソ多孔体の例)

最近, 規則的なマイクロ孔ないしメソ孔をもつ多孔

質無機素材の研究が盛んである. 一方, 高分子の世界では dendrimer が新しい機能性高分子として話題を呼んでいる. Kriesele ら⁷¹⁾ は, 有機ケイ素からなる dendrimer をベースとした, 高表面積の xerogel を合成, その構造決定 (解析) に固体 ^{29}Si -NMR スペクトルを利用している. Si-O-Si と Si-O-R の結合の割合から縮合度がわかり, また Si-O-Si の種類 $\text{Si}(\text{OH})_n$ (通常 $n=2\sim 4$) がわかる. Fig. 21⁷¹⁾ に xerogel 合成スキームを, Fig. 22 に固体 ^{29}Si -NMR

スペクトルを示す. なお得られたキセロゲルは, 窒素吸着による BET 表面積が $325\sim 490\text{m}^2/\text{g}$, 平均細孔径が $13.1\sim 13.5\text{\AA}$, 全細孔容積が $0.21\sim 0.33\text{cc}/\text{g}$ と報告されている. (比較として, マイクロポーラスシリカ⁷²⁾ ではそれぞれ $496\text{m}^2/\text{g}$, 16\AA , $0.31\text{cc}/\text{g}$)

11. 結言 —分子レベルで物質の形と機能を探る—

固体物質の性質は, 組成と構造のほかにその固体の“サイズ”によっても変化する. これは, 有限サイズの試料では成分元素の配列が途絶えた表面あるいは界面が物性の出現に影響を及ぼすからである. その顕著な例が“微粒子”である. 粒径 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲にある粉体は“微粒子”, $0.1\mu\text{m}$ 以下のものは“超微粒子”とそれぞれ呼ばれる. いずれもサイズの低下に伴い, 量子サイズ効果や化学結合効果, 表面効果, 体積効果など種々の物理化学的現象を説明する特異な構造的要因が顕著となる. この辺はいわゆる“分子レベル”より大きなサイズである (Fig. 23⁷¹⁾).

一方, 外表面に特徴をもつ微粒子に対して, 数~数十 \AA の超微空間 (微細な内表面) をもつ“マイクロポーラスクリスタル”は, 吸着や触媒の機能が発現する“場”をもつ. ゼオライトや層状粘土, ヘテロポリ酸, メソポーラスシリカなどがその例である. その“場”では, 吸着ないし反応の分子 (ゲスト) のサイズに見合ったホストとしての化学的性質およびサイズが要求される. それ故ここでは, “分子レベル”での物質設計という考え方がでてくる.

それでは, 「分子レベルで」とはどれぐらいのサイズのところをいうのだろうか. また「分子レベルで」何かをする, というのは具体的にはどのようなことだ

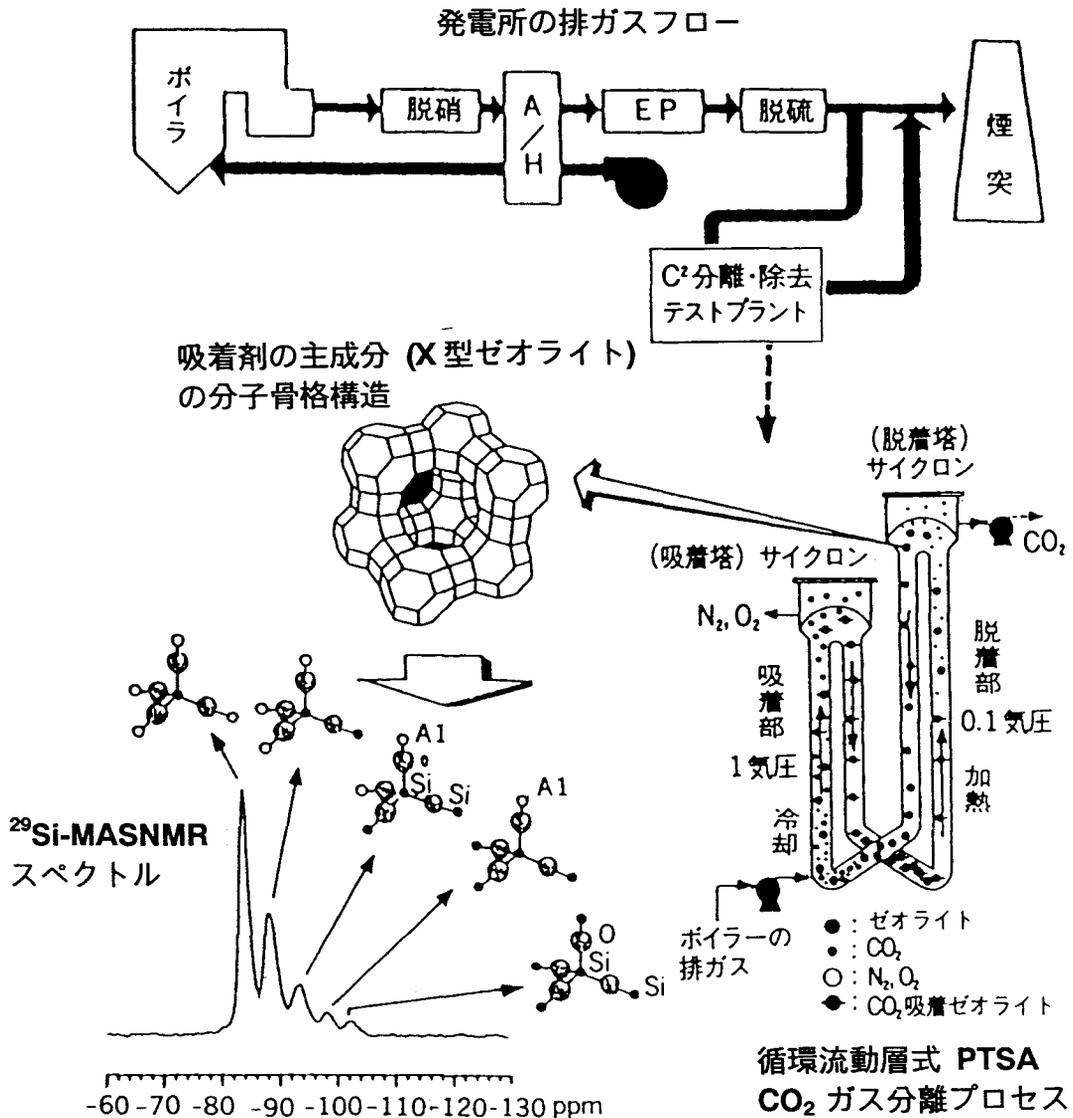


Fig. 17 Conceptual flow scheme of CO₂ separation and removal process and representative ²⁹Si-MASNMR (53.7MHz) spectrum of the main component of adsorbent, X-zeolite.

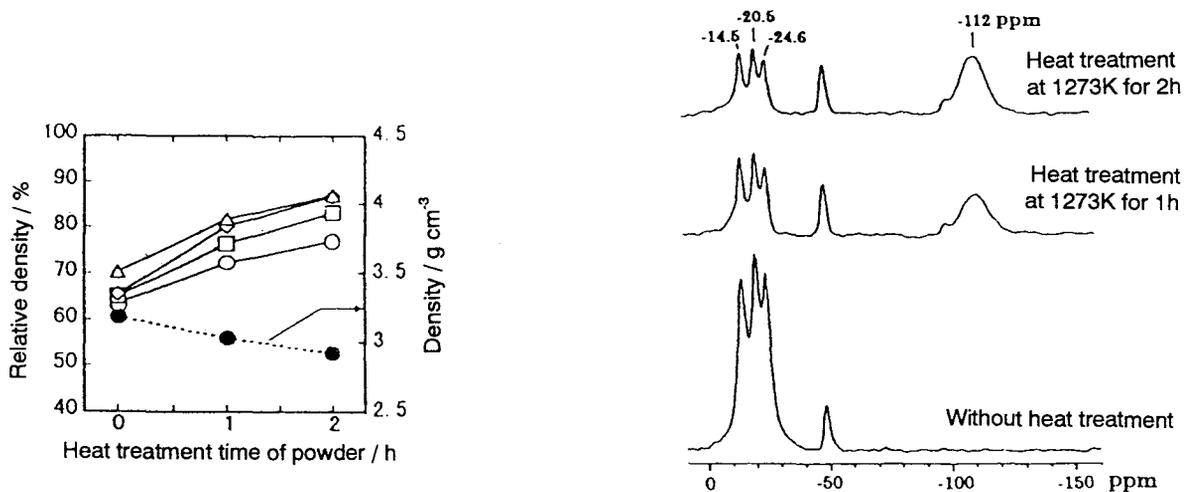


Fig. 18 Change of relative density of sintered SiC from α -SiC powder: ○ 1773K, □ 1873K, ◇ 1973K, △ 2073K, ● density for α -SiC powder.

Fig. 19 ²⁹Si-MASNMR (79.5MHz) spectra of α -SiC powder. The sample corresponds to ● in Fig. 18.

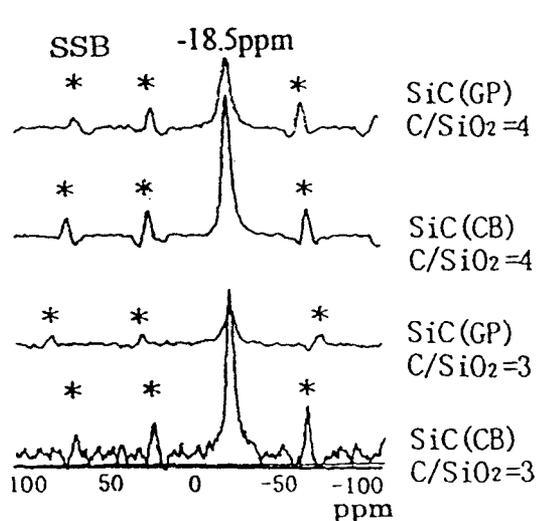


Fig. 20 ^{29}Si -MASNMR (79.5MHz) spectra of β -SiC powder.

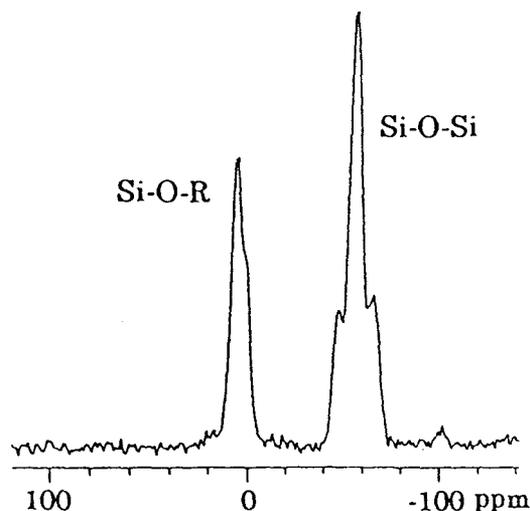
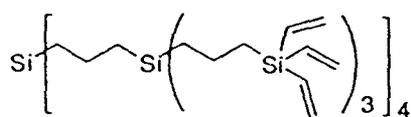
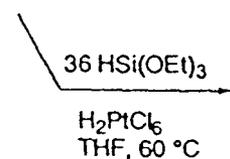


Fig. 22 ^{29}Si -MASNMR spectra of xerogel (XG3').



G2'-Vi₃₆



X-G3'

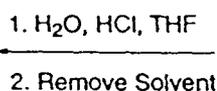


Fig. 21 Synthesis scheme of porous xerogel (XG3').

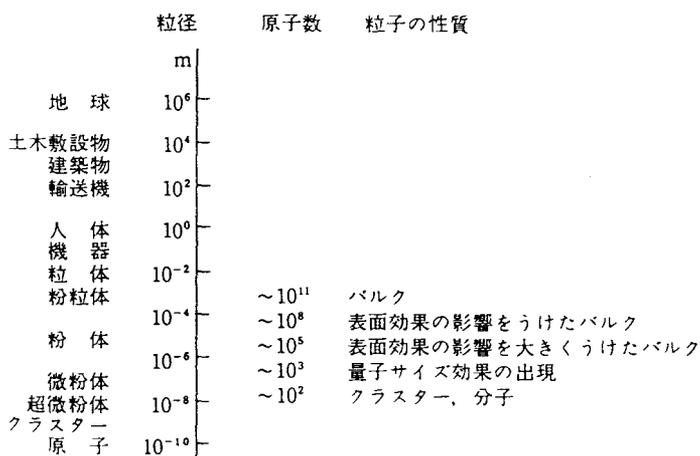
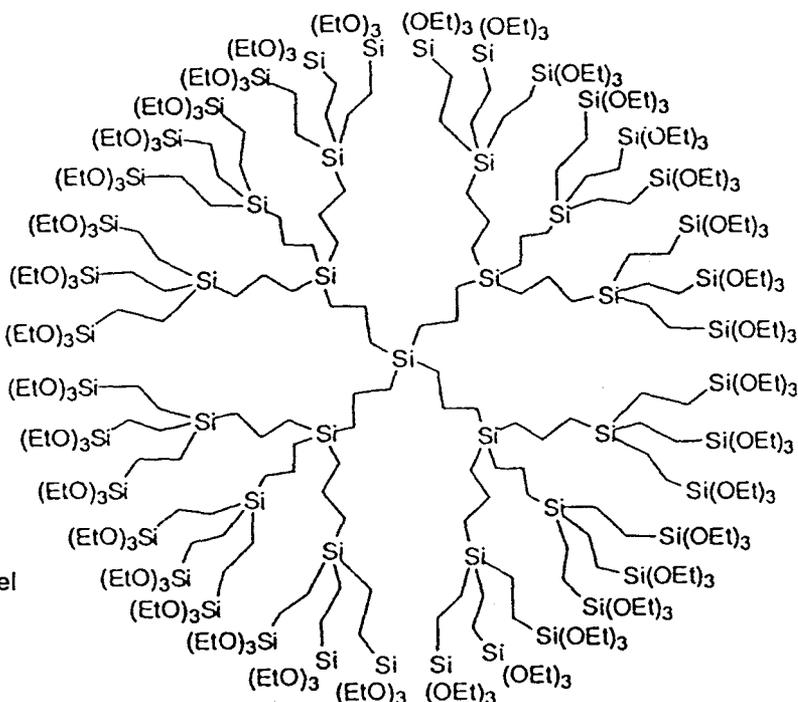


Fig. 23 Size of materials and properties of particles.



ろうか。厳密に定義されているという話は聞いたことがない。サイエンスは、突き詰めると物質の転換や循環などに基づくから(結果として)“分子”の変化が必ず関与している。しかし、その都度「分子レベルで」という枕詞を使わないのは、分子の変化や構造・機能を強く意図しない、あるいは、用いる研究手段がいわゆる「分子のレベルで」それらをコントロールできない場合である。

Molecular Engineering というのは造語かもしれないが、その文字間には『分子ないし原子のレベル』での物質の設計、構造・機能発現の解明を経て、地球環境に配慮したプロセッシング・技術につなげる仕事」という思想が流れていると考える。生体系のサイエンスにおいても定義を異にしても生命の尊さを根底におくという点では共通項がある。本稿で紹介した固体 NMR 法は、*Molecular Engineering* の重要な手段のひとつとして、材料や素材の構造解析ないし機能設計のために今後も大いに活用されるであろう。

謝 辞

日頃研究活動を共にしている研究室のスタッフ(菅井幹夫先生、守屋芳夫先生、加藤純雄先生)と学生諸君(博士後期・前期課程学生、4 年次生)に感謝いたします。小職が千代田化工建設株式会社在籍時に“固体 NMR の研究”の研究パートナーであった田中良典氏(現在エヌ・イー ケムキャット株式会社市川研究所主任)に改めて深謝いたします。また固体 NMR の研究に関してお世話になりました、国内外の先生や共同研究者に紙面を借りて感謝申し上げます。最後に、本稿執筆の機会を与えていただいた「秋田大学工学資源学部研究報告」編集委員会に感謝いたします。

文 献

- 1) Rabi, I.I., Millman, S., Kusch, P., Zacharias, J.R., *Phys. Rev.*, **55**, 526(1939); Kellogg, J.M.B., Rabi, I.I., Ramsey, N.F., Zacharias, J.R., *ibid.*, **56**, 728(1939).
- 2) Purcell, E.M., Torrey, H.C., Pound, R.V., *Phys. Rev.*, **69**, 37(1946).
- 3) Bloch, F., Hansen, W.W., Packard, M., *Phys. Rev.*, **69**, 127(1946).
- 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) 斎藤 肇, 現代化学増刊(11), 高分解能 NMR, 斎藤 肇, 森島 績編, 東京化学同人, p.32(1987)
- 8) 日本化学会, 実験化学講座 **5**, NMR, 丸善(1991)p.65; p.225.
- 9) 安藤 勲, 高分子の固体 NMR, 講談社(1994).
- 10) Engelhardt, G., Michel, D., Eds., “High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites”, John Wiley & Sons, New York(1987).
- 11) Fyfe, C.A., Feng, Y., Gronney, H., Kokotailo, G.T., Gies, H., *Chem. Rev.*, **91**, 1525(1991).
- 12) a) Klinowski, J., *Chem. Rev.*, **91**, 1459(1991); b) Klinowski, J., “Encyclopedia of NMR”, Grant, D.M., Harris, R.K., Eds., John Wiley & Sons, New York (1996)p.3089.
- 13) 林 繁信, 中田真一編, “チャートで見る材料の固体 NMR”, 講談社(1993).
- 14) Bell, A.T., Pines, A., Eds., “NMR Techniques in Catalysis”, Marcel Dekker, Inc., New York(1994).
- 15) Engelhardt, G., “Encyclopedia of NMR”, Grant, D.M., Harris, R.K., Eds., John Wiley & Sons, New York (1996)p.4398.
- 16) 中田真一, 浅岡佐知夫, “ゼオライトの科学と応用”, 富永博夫編, 講談社(1987)p.24.
- 17) 中田真一, “高機能ゼオライトの合成と応用”, 辰巳 敬 監修, シーエムシー(1995)p.51.
- 18) 中田真一, “ゼオライトの科学と工学”, 小野嘉夫, 八嶋 建明編, 講談社(2000)p.59.
- 19) 中田真一, 田中良典, “界面ハンドブック”, 岩澤康裕他 監修, エヌ・ティー・エス(2001).(近刊)
- 20) 中田真一, 浅岡佐知夫, 触媒, **29**, 634(1987).
- 21) 浅岡佐知夫, 中田真一, 表面, **26**, 133(1988).
- 22) 中田真一, 化学と工業, **43**, 195(1990).
- 23) 中田真一, 化学工学, **57**, 912(1993).
- 24) 中田真一, SMECTITE, **7**, 24(1997).
- 25) 中田真一, 触媒, **41**, 566(1999).
- 26) 中田真一, 中村宗和, 触媒, **37**, 234(1995).
- 27) 中田真一, 中村宗和, PETROTECH, **18**, 64(1995).
- 28) Nakata, S., Tanaka, Y., Asaoka, S., Takatsuka, T., Nakamura, M., *Acta Ptrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, **14**, (2), 37(1998).
- 29) Nakata, S., Tanaka, Y., Asaoka, S., Takatsuka, T., Nakamura, M., *Acta Ptrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, **14**, (3), 27(1998).
- 30) Nakata, S., Tanaka, Y., Asaoka, S., Nakamura, M., *J. Mol. Struct.*, **441**, 267(1998).
- 31) 作花 済夫, “ガラス科学の基礎と応用”, 内田老鶴園 (1997)p.150.
- 32) 篠田純雄, 山川 哲, 表面科学, **12**, 359(1991).
- 33) a) 林 繁信, 粉体工学誌, **32**, 573(1995); b) 同, ニューセラミックス, **1995**, (2), 7; c) 同, セラミックス, **32**, 631(1997).
- 34) 高山俊夫, ふんせき, **1997**, 104.
- 35) 寺尾武彦, 藤戸輝昭, 化学と工業, **33**, 531(1980).
- 36) a) Samoson, A., Lippmaa, A., Pines, A., *Mol. Phys.*, **65**, 1013(1988); b) Samoson, A., Lippmaa, A., *J. Magn. Reson.*, **84**, 410(1989).
- 37) a) Bax, A., Szeverrensyi, N.M., Maciel, G.E., *J. Magn. Reson.*, **55**, 147(1983); b) Terao, T., Fujii, T., Onodera, T., Saika, A., *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 145 (1984); c) Terao, T., Miura, H., Saika, A., *J. Chem. Phys.*, **85**, 3816(1986); d) Llor, A., Virlet, J., *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 248(1988); e) Mueller, K.T., et. al., *J. Magn. Reson.*, **86**, 470(1990).
- 38) a) Frydman, J., Harwood, J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5367(1995); b) Fernandez, C., Amoureux, J.P., *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 449(1995); c) Fernandez, C.,

- Amoureux, J.P., Chezeau, J.M., Delmotte, L., Kessler, H., *Microporous Mater.*, **6**, 331(1996); d) Hanaya, M., Harris, R.K., *Solid State Nucl. Mang. Reson.*, **8**, 147 (1997); e) T. Vosegaard, T., Larsen, F.H., Jakobsen, H.J., Ellis, P.D., Niesen, N.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9055(1997).
- 39) Pembleton, R.G., Ryan, L.M., Gerstein, B.C., *Rev. Sci. Instr.*, **48**, 1286(1977).
- 40) 杉沢寿志, 固体 NMR・材料研究会, (24), 28(1998); JEOL Application Note, NM111(1996).
- 41) Kao, H-M., Grey, C.P., *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 459 (1996).
- 42) a) Gullion, T., Schaefer, D.J., *J. Mag. Reson.*, **81**, 196 (1989); b) Fyfe, C.A., Mueller, K.T., Grondy, H., Wong-Moon, K.C., *J. Phys. Chem.*, **97**, 13484(1993).
- 43) Schaefer, D.J., Favre, D.E., Milhelm, M., Weigel, S.J., Chemelka, B.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9252 (1997).
- 44) a) Mobil Research and Development Corp., *US Patent*, No.4,954,325(1990); b) Leonowicz, M.E., Lawton, J.A., Lawton, S.L., Rubin, M.K., *Science*, **264**, 1910(1994).
- 45) Hunger, M., Ernst, S., Weitkamp, J., *Zeolites*, **15**, 188(1995).
- 46) Hölderich, W.F., Röseler, J., Heitmann, G., Liebens, A.T., *Catal. Today*, **37**, 353(1997).
- 47) Kurokawa, Y., Suga, T., Nakata, S., Ikoma, T., Tero-Kubota, S., *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 275(1998).
- 48) Kurokawa, Y., Kobayashi, Y., Nakata, S., *Heterog. Chem. Rev.*, **1**, 309(1994).
- 49) a) Nakashiro, K., Ono, Y., Nakata, S., Morimura, Y. *Zeolites*, **13**, 561(1993); b) Hasha, D., Laldarriaga, S.D., Saldarriaga, C., Hathaway, P.E., Cox, D.F., Davis, M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2127(1988); c) Stöcker, M., Akporiaye, D., Lillerud, K.-P., *Appl. Catal.*, **69**, L7(1991).
- 50) a) Bayense, C.R., Kentgens, A.P.M., de Hann, J.W., van de Ven, L.J.M., van Hooff, J.H.C., *J. Phys. Chem.*, **96**, 775(1992); b) G. Giannetto, R. Monque, J. Perez, J. Papa, L. Garcia, *Zeolites*, **13**, 557(1993).
- 51) Wu, P., Komatsu, T., Yashima, T., Nakata, S., Shoji, H., *Microporous Mater.*, **12**, 25(1997).
- 52) Tuel, A., *Chem. Mater.*, **11**, 1865(1999).
- 53) MCM-41 (ヘキサゴナル構造) や MCM-48 (キュービック構造) のメソポーラスモレキュラーシーブの総称.
- 54) Tatsumi, T., Koyano, K.A., Tanaka, Y., Nakata, S., *Chem. Lett.*, **1997**, 469.
- 55) Koyano, K.A., Tatsumi, T., Tanaka, Y., Nakata, S., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9436(1997).
- 56) Tatsumi, T., Koyano, K.A., Tanaka, Y., Nakata, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 143(1998).
- 57) Tatsumi, T., Koyano, K.A., Tanaka, Y., Nakata, S., *J. Porous Mater.*, **6**, (1), 13(1999).
- 58) a) Baba, T., Inoue, Y., Shoji, H., Uematsu, T., Ono, Y., *Microporous Mater.*, **3**, 647(1995); b) Baba, T., Inoue, Y., Ono, Y., *J. Catal.*, **159**, 230(1996); c) Brunner, E., *Microporous Mater.*, **1**, 431(1993); d) Sachsenröder, H., Brunner, E., Koch, M., Pfeifer, H., Staudte, B., *Microporous Mater.*, **6**, 341(1996); e) Hunger, M., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **6**, 1(1996); f) Hunger, M., Ernst, S., Steuernagel, S., Weitkamp, J., *Microporous Mater.*, **6**, 349(1996).
- 59) a) Baba, T., Nomura, M., Ohno, Y., Ono, Y., *J. Phys. Chem.* **97**, 12888(1993); b) Baba, T., Komatsu, N., Sugisawa, H., Ono, Y., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 804 (1998); c) *ibid*, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **22**, 203(1998); d) Baba, T., Ono, Y., *Appl. Catal. A*, **181**, 227(1999); e) *ibid*, *Annual Report on NMR Spectroscopy*, **38**, 356(1999); f) Baba, T., Komatsu, N., Sawada, H., Yamaguchi, Y., Takahashi, T., Sugisawa, H., Ono, Y., *Langmuir*, **15**, 7894(1999).
- 60) 中田真一, 田中良典, 千代田技報, March, 77(1996).
- 61) 中川義広, 皆見武志, 米田則行, 第 25 回石油・石油化学討論会, 伊勢, 講演要旨集(1995)p.236.
- 62) a) Haw, J.F., 文献 14, p.139; b) Bhatia, S., Engelke, F., Pruski, M., Gerstein, B.C., King, T.S., *J. Catal.*, **147**, 55(1994).
- 63) Oliver, F.G., Munson, E.J., Haw, J.F., *J. Phys. Chem.*, **96**, 8106(1992).
- 64) a) 近藤忠美, 井上慎一, 平林一男, 柴田俊二, ゼオライト, **9**, 20(1992); b) 安達康二, 上田雅章, PETROTECH, **15**, 786(1992).
- 65) 中田真一, 第 34 回秋田化学技術協会特別講演会, 講演要旨集(2000)p.41.
- 66) T (テスラ) は磁場強度を表す単位で, 1T は ^1H の共鳴周波数で 42.6MHz に相当する.
- 67) a) 高塚透, 梶山隆一郎, 下山義和, 柴垣鉄夫, ゼオライト, **9**, 12(1992); b) Kajiyama, R., Toyama, T., Inaba, R., Takatsuka, T., Shibagaki, T., *4th International Conference on Circulating Fluid Beds*, Preprints, Somerset (1993)p.478.
- 68) a) 菅井幹夫, 日本金属学会, “バルク固化プロセスの新展開に関する‘放電プラズマ焼結’研究発表会”, 講演要旨(1999)p.12; b) Sugai, M., Ito, A., Kato, S., Nakata, S., *2nd International Conference on Processing Materials for Properties*, San Francisco, Preprints(2000)p.1081.
- 69) 未発表データ.
- 70) 伊藤亮, 加藤純雄, 守屋芳夫, 菅井幹夫, 中田真一, 堀一之, 日本セラミックス協会平成 11 年度東北北海道支部研究発表会, 講演要旨集(1999)p.104.
- 71) Kriesel, J.W., Tilley, T.D., *Chem. Mater.*, **11**, 1190 (1999).
- 72) Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Non-Cryst. Solids*, **70**, 301(1985).
- 73) “固体化学の基礎と無機材料”, 足立吟也編著, 丸善(1995)p.260.