

多孔質シリカゲルの表面および内部水酸基密度

旭硝子(株) 関 庚薫
AGC エスアイテック(株) 宮原 浩嘉

Surface and internal hydroxyl group density of porous silica gel
Asahi Glass Co., Ltd. Kyon Hun Min
AGC Si-Tech Co., Ltd. Hiroyoshi Miyahara

Surface hydroxyl group of porous silica gel plays an important role on its chemical and physical properties. Quantification of surface hydroxyl group density possess some difficulties due to its internal hydroxyl group. In this work, we estimated surface and internal hydroxyl group densities using ^{29}Si NMR technique. Signal intensities of ^{29}Si NMR spectra provide ratios of Q4, Q3 and Q2. The correlation between specific surface area of porous silica gels and ratios of Q4, Q3 and Q2 of various porous silica gels provides both surface and internal hydroxyl group densities. We concluded that surface and internal hydroxyl group densities are $6.17\mu\text{mol}/\text{m}^2$ and $1.88\text{mmol}/\text{g}$, respectively. Signal to noise ratio of ^{29}Si NMR spectra have also been improved dramatically using relaxation agent for solid porous material, leading to higher accuracy of the densities.

1. はじめに

多孔質シリカゲルの用途として、医薬品精製用および分析用のカラム充填剤、ペプチド合成用の担体等が挙げられる。何れの用途においても、多孔質シリカゲル表面の有機修飾処理は必須である。有機修飾品の特性、例えば耐アルカリ性は、表面水酸基の残存率に大きく影響される。このため、表面水酸基密度の算出は、多孔質シリカゲルの構造解析において極めて重要である。水酸基の定量法としては、固体 ^{29}Si NMR 法と赤外分光法が挙げられる。何れの分析手法も、表面水酸基と内部水酸基を区別することはできない。このため、表面および内部の水酸基密度を算出することは困難であった。本報では、適切な試料群を揃えることで、この課題の解決を試みる。分析手法には、固体 ^{29}Si NMR 法を用いる。同法の短所であるデータ積算効率の低さを改善する目的で、緩和試薬¹⁾の利用を試みた。固体試料に対して緩和試薬を利用する場合、試

料と緩和試薬とを融解混合することが一般的である²⁻⁴⁾。ここでは、試料が比表面積の大きい多孔質体であることを利用する。緩和試薬を試料表面に吸着させることで、その機能発現を期待する。

2．実験方法

試料は、工業的に調製された多孔質シリカゲル 9 点。各試料の比表面積は、150-900m²/g の範囲内に収まる。

NMR 測定には、日本電子社製 ECP400 を用いた。共鳴周波数は、²⁹Si 核 : 79.41MHz である。²⁹Si 核パルス幅は、450(2.75 μs)である。測定には、MAS 法を採用する。データ積算における待ち時間は、未処理試料の場合 200-300s、前処理した試料の場合 1.0-2.5s である。MAS 速度は、約 5kHz とする。ポイント数は 4096。フーリエ変換時の BF 値は 20-50Hz とし、ピーク分離に用いるワイブルグ係数は 2 とする。縦緩和時間 T₁ の測定には、Saturation-Recovery 法を採用した。

緩和試薬の利用法について述べる。緩和試薬であるクロム()アセチルアセトナートのアセトン溶液を調製する。この溶液とシリカゲルをバイヤル中で混合し、超音波処理を行う。次いで時計皿に移し、ホットプレート上90 で加熱乾固し、測定に供する。アセチルアセトンクロム塩添加量は、クロム元素換算で、シリカゲル総重量に対して1wt%とした。

3．実験結果と考察

試料の典型的な²⁹Si NMR スペクトルを Fig.1 に示す。同スペクトルは、3 本のピークに分離可能である。3 本のピークは、高磁場側から Q4、Q3、Q2 に帰属される。ピーク面積比から、Q4、Q3、Q2 の組成比を算出可能である。全試料について、Q4-Q2 の組成比を算出し、比表面積に対してプロットした(Fig.2)。比表面積の増大に伴い、水酸基を有する Q2 と Q3 の分率は増大し、水酸基を持たない Q4 の分率は減少する。Q4、

Q3、Q2 の各成分の比率と比表面積との関係は、直線で近似できる。このことから、各直線の傾きによって、表面水酸基密度を算出できる。また、各直線の y 切片は、比表面積がゼロの状態における Q4-Q2 の組成比を表す。つまり、各直線の y 切片から、内部水酸基密度を算出することができる。これによると、表面水酸基密度は $6.84 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ であり、内部水酸基密度は $2.33\text{mmol}/\text{g}$ である。

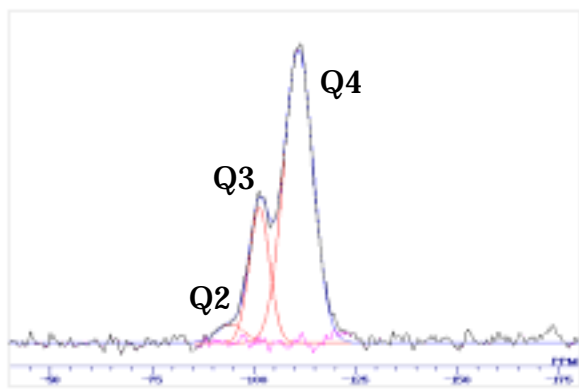


Figure 1 Peak resolved ^{29}Si NMR spectra of porous silica gel

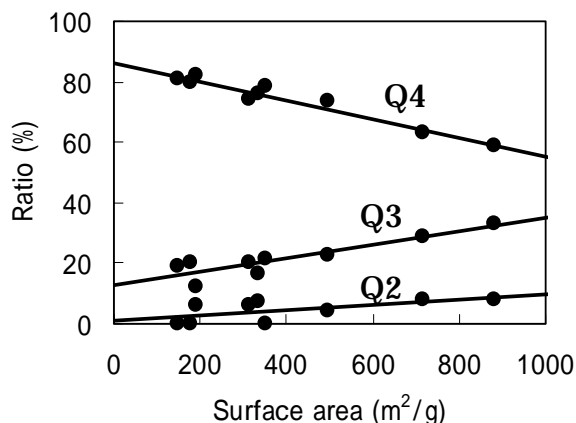


Figure 2 The relationship between surface area and Q4-Q2 ratio of each sample

Fig.1 に示すスペクトルは、取得に 20hr を要し、S/N 比は 11 である。S/N 比が低い
ため、微量成分である Q2 は、その組成比に大きな実験誤差を含む。この実験誤差を
低減するためには、スペクトルの積算効率向上が有効である。ここでは、その手段と
して、緩和試薬の活用を試みた。緩和試薬処理を行うことで、試料の T_1 を 500 分の 1

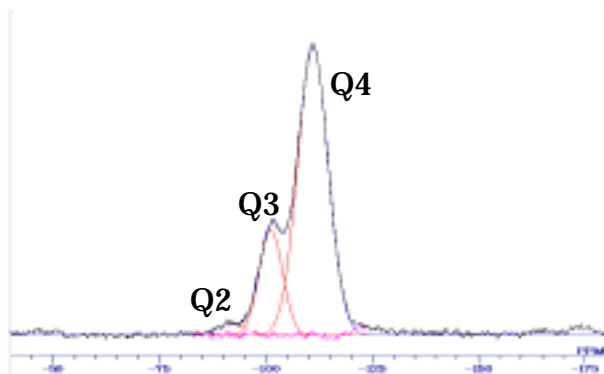


Figure 3 Peak resolved ^{29}Si NMR spectra of porous silica gel treated with relaxation reagent

に短縮可能である。緩和試薬処理した
試料の ^{29}Si NMR スペクトルを Fig.3 に
示す。測定時間は 2hr であり、S/N 比
は 43 である。Fig.1 に比べ、Fig.3 は、
取得時間が 1/10 と短い上に、S/N 比も
4 倍高い。緩和試薬処理した試料を用
いて、改めて水酸基密度の算出を行っ
た。これによると、表面水酸基密度は

6.17 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ であり、内部水酸基密度は 1.88mmol/g である。緩和試薬処理を行うことで、比表面積と Q2、Q3 の成分比との関係における相関係数は、向上していることを確認済みである。

さらには、表面および内部の各水酸基密度について、Q3 と Q2 各成分の寄与率を算出した。興味深いことに、何れの水酸基密度についても、Q3 と Q2 各成分の寄与率は 75 : 25 であり、同じ値を示す。

4 . まとめ

多孔質シリカゲルについて、固体 ^{29}Si NMR 法により、内部水酸基量と表面水酸基量を見積もることに成功した。表面水酸基密度は 6.17 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ であり、内部水酸基密度は 1.88mmol/g である。固体 ^{29}Si NMR 法の欠点であるデータ積算効率の低さを改善するために、緩和試薬の活用を試み、これに成功した。これにより、NMR スペクトルの積算効率が改善され、定量性は大幅に向上した。

参考文献

- 1) 宮澤辰雄、荒田洋治、編、NMR-総説と実験ガイド[] 化学の領域 増刊 142 号 南江堂、東京、(1983) 167
- 2) K.J.D. Mackenzie and M.E. Smith, Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials, Pergamon, Amsterdam, (2002) 202
- 3) J.S. Hartman, A. Narayanan and Y-X. Wang, J. Amer. Chem. Soc., 116 (1994) 4019
- 4) R.H. Meinhold and K.J.D. MacKenzie, Solid State Nucl. Mag. Reson., 5 (1995) 151.

キーワード solid state ^{29}Si NMR, hydroxyl group density, silica, relaxation reagent

著者ふりがな みんな きょんぶん、みやはら ひろよし