

CaY ゼオライトにおける飽和炭化水素の光酸化反応: 生成物の吸着状態

(京大院理・JST さきがけ・阪大基礎工) ○白井健次・西山憲和・渡邊一也・中井郁代・松本吉泰

【序】アルカリ土類金属カチオンに交換したゼオライト触媒において、炭化水素は可視・紫外光励起または熱的励起により酸素分子と反応し部分酸化される。この光反応は炭化水素と酸素分子の電荷移動励起状態を経由して進行すると考えられるが、気相ではこの励起のためには約 10 eV のエネルギーが必要である。しかし、ゼオライト中のカチオンサイトにおける局所電場により、電荷移動状態が安定化するためより長波長の光で反応が進むと考えられている。このため、交換したカチオンの種類によってゼオライトの反応性が大きく異なる。本研究では、反応性が高い Ca イオンに交換した Y 型ゼオライト(CaY)を主に用い、FT-IR 吸収分光により反応生成物であるケトンのカルボニル基の伸縮振動に着目して、その吸着状態やカチオンサイトの効果を議論する。

【実験】ゼオライトの試料には NaY および NaY をイオン交換して作製した CaY、HY 粉末から作製したペレットを用いた。ゼオライト中のイオン交換率は X 線蛍光スペクトルによって測定した。ペレットを透過型赤外吸収分光測定セルに置き、これを加熱活性化して、水などの吸着種を脱離させた。加熱活性化後にサンプルにシクロヘキサンを吸着させ、酸素雰囲気下でキセノンランプを用いて照射を行い、照射前後の赤外吸収スペクトルを測定して光励起による効果を観測した。また、照射無しでサンプルを 100°C に加熱したときの赤外吸収スペクトルを測定し、熱励起による効果も観測した。光および熱励起の実験後、酸素ガスを排気して反応進行を止め、赤外吸収スペクトルをサンプル温度の関数として測定し、スペクトルの変化を測定した。また、反応生成物であるシクロヘキサノンに直接吸着・加熱して同様にスペクトルの変化を測定し、比較検討した。

【結果】図 1 にシクロヘキサンを CaY に吸着させ酸素雰囲気下における照射前後の吸着種の赤外吸収スペクトルを示す。照射後に 1700 cm⁻¹ 付近にピークが現れ、カルボニル化合物が生成していることが確認された。

カルボニル基の伸縮振動領域の拡大図を図 2 に示す。(a)は光励起、(b)は熱励起によるシクロヘキサノンの酸化反応の生成物、そして(c)は気相から CaY に吸着させたシクロヘキサノンのスペクトルである。これらのスペクトルには低波数のピーク(1665 cm⁻¹)と高波数のピーク(1695 cm⁻¹)があり、光励起ではその両方、熱励起では低波数側のみ、そして気相から吸着させたシクロヘキサノンでは高波数側のみのピークが観測された。

光励起による反応の生成物と、気相から吸着させたシクロヘキサノンについて、サンプルを加熱したときの吸着種のスペクトルの変化を図 3 に示す。昇温とともに高波数側のピーク強度が減少し、低波数側のピーク強度が増加するのが観測された。

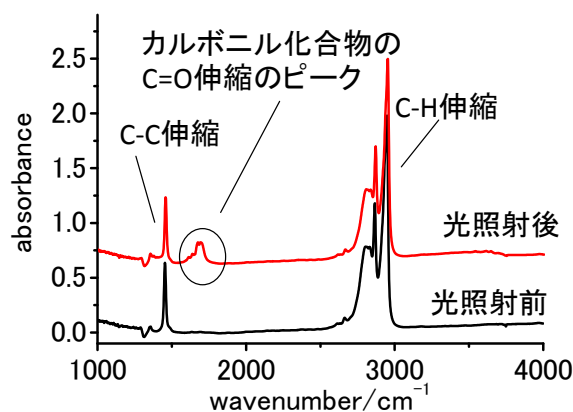


図 1. シクロヘキサノンの光酸化反応
照射前後の赤外吸収スペクトル

【考察】カルボニル伸縮振動領域の2つのピークは吸着状態の異なるシクロヘキサノンに由来すると考えられる。昇温により高波数側のピークから低波数側に移動することは低波数側のピークを与える吸着状態のほうが安定で、2つの吸着状態間にはポテンシャル障壁があることを示唆する。

低波数側の吸着状態はカルボニル伸縮の波数のシフト量が大きいことから、カチオンサイトにカルボニル基が強く吸着した状態が考えられる。一方、高波数側の吸着状態はカチオンサイトとは強く相互作用せずにゼオライトのケージに束縛された弱い吸着状態が考えられる。そこで、これらのスペクトル形状の温度依存性は以下のように理解することができる。気相からシクロヘキサノン室温で吸着させると吸着サイト数の多い後者の吸着状態にまず吸着され、温度上昇と共に前者のサイトへと変換される。一方、光反応はカチオンサイトで起こり、生成したシクロヘキサノンの多くはそのままカチオンサイトに束縛されるが、一部は反応の余剰エネルギーにより、ポテンシャル障壁を越えて弱い吸着状態にも一部生成されると考えられる。

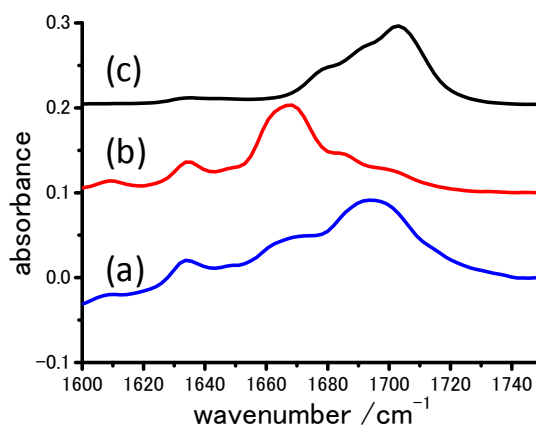


図 2. カルボニル振動領域のスペクトル
(a) 可視光照射後、(b) 100°Cでの熱反応における反応生成物、(c) 気相から吸着させたシクロヘキサノン

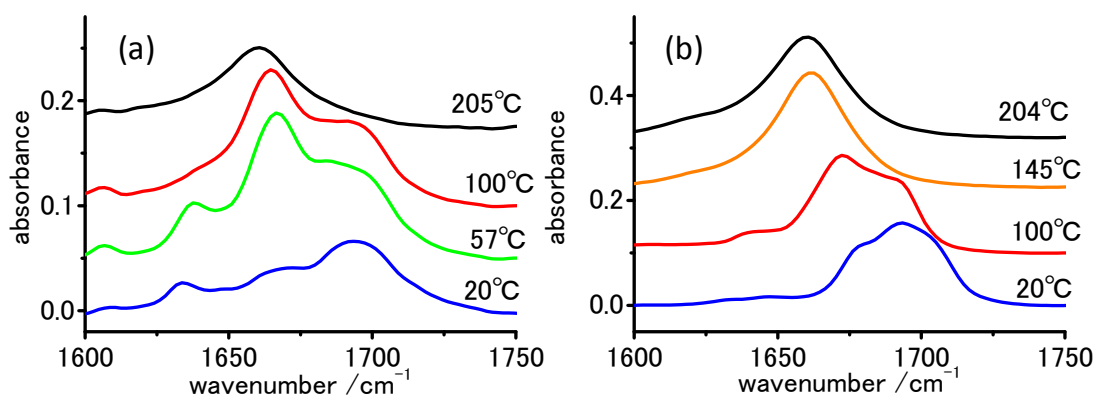


図 3. サンプル昇温時のカルボニル化合物のスペクトル
(a) 可視光領域の光照射による生成後に昇温
(b) シクロヘキサノンを気相から吸着させた後に昇温