

## 酸化チタン触媒を用いたニトリル水和反応の軟 X 線吸収分光 によるその場観察

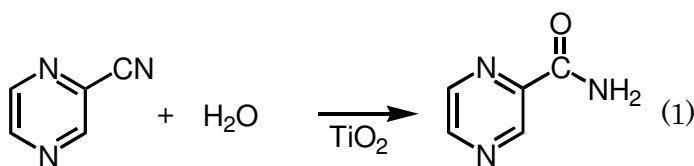
(分子研) ○湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博

### In-situ observation of hydration of nitrile on titanium oxide catalyst by soft X-ray absorption spectroscopy

(IMS) Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka, Nobuhiro Kosugi

**【序】** 触媒反応のメカニズムを解析するうえで、分光学的手法による反応のその場観察は非常に有効な方法である。しかし、固-液相不均一系触媒反応のその場観察は一般的に困難であり、新たな方法論の開発が望まれる。

軟 X 線吸収分光は触媒反応の基質となる有機物分子を構成する C, N, O などの軽元素の測定に有効であり、得られたスペクトルからは分子の局所構造を検討することが可能である。また、近年当研究室では透過法による液体の軟 X 線吸収分光セル(図 1)を開発し、これまで軟 X 線領域における透過法の問題点となっていた液体層の厚み制御( $< 1 \mu\text{m}$ )を可能にした[1]。この液体セルを用いることによって様々な液体の局所構造解明が可能になった。そこで本研究では、 $\text{TiO}_2$  を用いたシアノピラジンの水和反応(式 1)をプローブ反応として、このシステムを固-液相不均一系触媒反応のその場観察への応用を検討した。



**【実験】** 実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータービームライン BL3U で行った。液体セル周りの構造を図 1 に示す。液体薄層(領域 III)は、2 枚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレン(厚さ 100 nm)の間に 2 枚のテフロンシート(厚さ 100  $\mu\text{m}$ )を挟んで作成したセルに液体を満たしたものである。この厚みは、液体セルの外側(領域 II, IV)に流通させた He ガス圧の調整で 20 - 2000 nm の範囲に制御できる[1]。このシステムはビームラインの真空領域(領域 I)と一枚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレン( $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ )で隔てられている。

触媒反応の懸濁液はシアノピラジン 3 ml (0.78 M), エタノール(5 ml), 水(35 ml),  $\text{TiO}_2$  (JRC-TIO-4)粉末 0.15 g (3.5 mg/ml)を混合して調製した。液体セルを所定の温度に加熱しながら懸濁液をポンプでセルに流通し、ポンプを止めると同時に軟 X 線吸収分光測定を開始し水和反応のその場観察を試みた。

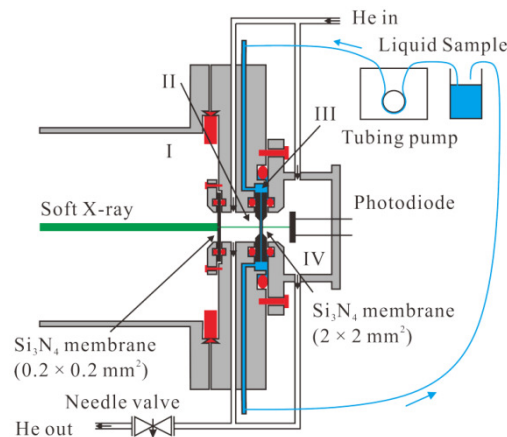


図 1. 液体セル周りの構造

**【結果と考察】** 図 2 に  $\text{TiO}_2$  触媒を導入せず室温下で測定したシアノピラジンおよび生成物のピラジナミド溶液の炭素 K 殻吸収スペクトルを示す。シアノピラジン(赤線)は三つの吸収ピーク(285.4, 286.0, 286.6 eV), ピラジナミド(青線)は一つの吸収ピーク(285.3 eV)が観察され, これらの吸収は  $1s-\pi^*$  励起に対応している。図 3 にシアノピラジン水和反応(58.5°C, 0 ~ 2.1 h)のスペクトルを示す。得られたスペクトルは反応時間にともない, 285.4 eV の吸収強度がわずかに減少したのに対し, 他の二つの吸収強度は大きく減少した。この変化はピラジナミドの生成とよく対応している。

そこで, このスペクトル(図 3)に対してシアノピラジンとピラジナミドのスペクトル(図 2)でフィッティングを行った。図 4 はこの解析によって得られたシアノピラジンの相対強度を反応時間に対して対数プロットしたものである。このプロットは良い直線関係を示しており, 本反応が一次反応であることが示唆された。窒素の K 殻吸収スペクトルを測定して解析を行っても同様の結果が得られた。次に, この結果の妥当性を評価するために, 種々の反応温度において図 4 と同様の解析を行い, 得られた直線の傾きの値を反応速度定数としてアレニウスプロットをとった(図 5)。その結果, このプロットは直線関係が得られ, 活性化エネルギーは 47.3 kJ/mol と見積もられた。以上の検討より本測定が妥当であり, 透過法による軟 X 線吸収分光を固・液相不均一系触媒反応に応用が可能であると結論づけた。

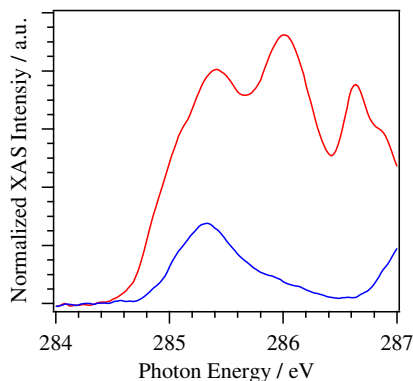


図 2. シアノピラジン(赤線)とピラジナミド(青線)の炭素 K 殻吸収スペクトル

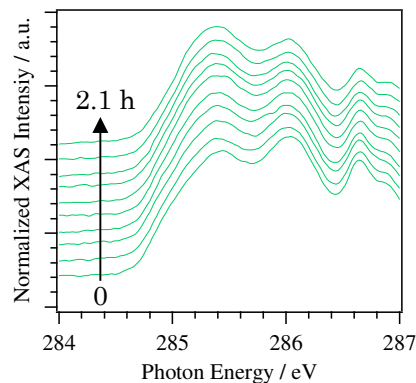


図 3. シアノピラジン水和反応(58.5°C)の炭素 K 殻吸収スペクトル

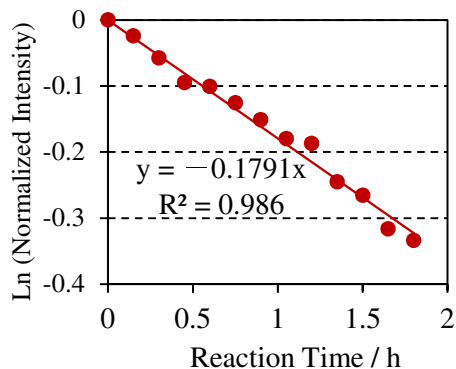


図 4. 水和反応過程(58.5°C)におけるシアノピラジンの相対吸収強度の対数プロット

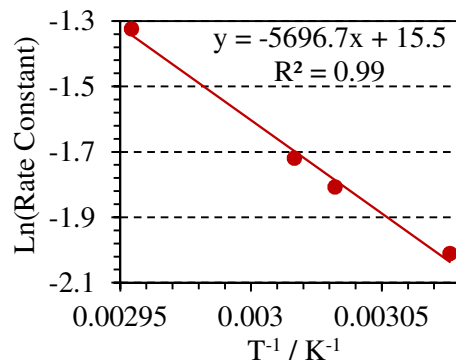


図 5. 炭素 K 殻吸収スペクトルに基づくシアノピラジン水和反応のアレニウスプロット