論文特集「不安定化学種の構造と反応」

(日本化学会誌, 1989, (8), p. 1472~1476)

© 1989 The Chemical Society of Japan

H-モルデナイトに吸着したブテンからのラジカル生成機構

(1989年1月20日受理)

市川恒樹*・山口正昭・吉田 宏

H-モルデナイトにブテンを吸着させた際に観測されるラジカルの生成機構を ESR を用いて調べた。H-モルデナイト中には不純物として鉄イオンが存在するが、吸着水の存在下ではその多くが鉄(II)イオンになっている。H-モルデナイトを脱水したのち酸素中で焼成すると、これが酸化されて鉄(III)イオンとなる。ブテンはH-モルデナイトの Brønsted 酸点により反応し、一部が 2,3-ジメチル-2-ブテンとなる。これは鉄(III)イオンを主とする金属イオンで一電子酸化されてカチオンラジカルとなり、鉄(III)イオンは還元されて鉄(II)イオンとなる。カチオンラジカルは 2,3-ジメチル-2-ブテンと反応して二量体のカチオンラジカルとなり、これがさらに反応して 1,1,2-トリメチルアリルラジカルとなる。カチオンラジカルを経る反応はブテンの触媒反応にはほとんど寄与していない。

1 緒 言

ゼオライトは結晶内部に細孔を有するアルミノケイ酸塩であり、ゼオライト内の交換可能カチオンの種類によって細孔径が変化することもあるが、分子ふるいとして広く利用されている。またこれは特有の触媒能を有することから、工業触媒としても用いられている¹⁾。H-ZSM-5 や H-モルデナイトのようにシリカ含量が多く、交換可能カチオンがプロトンとなっているプロトン型ゼオライトは酸性が強いため、アルコールからの炭化水素生成やオレフィンのオリゴマー化のための触媒として注目を浴びている。通常このようなゼオライト中の触媒活性点は Brønsted 酸点であり、カルボカチオンが反応中間体として存在すると考えられている。

ゼオライトに有機物を吸着させるとラジカル種が生成することも知られている。小野らは H-モルデナイトにベンゼンを吸着させ、そのダイマーカチオンラジカルの ESR スペクトルを観測している²⁾。Shih は H-モルデナイトにブテンを吸着させるとラジカル種が生成することを見だし、これをブテンのカチオンラジカルと同定している³⁾。Kucherov らはブテンを含めてエチレンより分子量の大きい鎖状アルケンに H-モルデナイトに吸着させた場合、同一の ESR スペクトルを与えるラジカル種が生成することを見だし、これをカチオンラジカルを経て生じたアリル型ラジカルと同定している^{4)~6)}。スペクトルの同定には両者の間で

不一致があるが、ラジカル種はモルデナイトの Lewis 酸点がアルケンの電子を1個引き抜いた結果生じたものであるとする点では両者の見解は一致している。彼らは Lewis 酸点が活性点として働くラジカル反応も、アルケンの触媒反応に相当程度寄与しているのではないかと推察している。

アルケンを吸着させた際に観測される ESR スペクトルが同一であるにもかかわらず、スペクトルの同定について両者の間に不一致があるのは、スペクトル同定の手法が必ずしも適切ではないためである。最も適切なスペクトル同定法は、別の手法で生成した同定済みのスペクトルと未知のスペクトルを比較することである。しかしながらこのような手法が触媒上に生成したラジカル種について採用されることはまれであり、通常はスペクトルに現われる超微細分裂の数からラジカル種を推定するに留まっている。

放射線化学の進歩により、現在では希望するカチオンラジカルや⁷⁾中性ラジカル、アニオンラジカル⁸⁾を容易に作成し、その ESR スペクトルを測定することができる。ラジカル種の正確な同定が可能となった現在、これまでラジカル種の研究がなされているゼオライト系についてもこれを放射線化学的に生成したラジカル種と比較検討し、より正確な情報を得る必要がある。このような観点から、著者らは H-モルデナイトに吸着したブテンからのラジカル生成について研究し、これが副生成物として生じた 2,3-ジメチル-2-ブテンから生じた 2,3-ジメチル-2-ブテンおよびその二量体のカチオンラジカルであることを明らかにした⁹⁾。

北海道大学工学部, 060 札幌市北区北13条西8丁目

- 1) 原 伸宜, 高橋 浩編, “ゼオライト—基礎と応用”, 講談社サイエンティフィック (1975).
- 2) H. Tokunaga, Y. Ono, T. Keii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3569(1973).
- 3) S. Shih, *J. Catal.*, **36**, 238(1975).
- 4) A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, *Kinet. Catal.*, **23**, 251(1982).
- 5) A. V. Kucherov, A. A. Slinkin, *ibid.*, **24**, 947(1983).

6) A. A. Slinkin, A. V. Kucherov, *Kinet. Catal.*, **24**, 955(1983).7) M. Shiotani, *Magn. Reson. Rev.*, **12**, 333(1987).

8) S. Ya. Pshezhetskii, A. G. Kotov, V. K. Milinchuk, V. A. Roginskii, V. I. Tupikov, “EPR OF FREE RADICALS IN RADIATION CHEMISTRY”, John Wiley and Sons, Inc., New York, NY (1974).

9) T. Ichikawa, M. Yamaguchi, H. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6400(1987).

しかしながらカチオンラジカルの生成機構については明らかになっていなかった。本研究では、カチオンラジカルはこれまで考えられていたようなモルデナイトの熱分解で生じた Lewis 酸点との反応で生じるのではなく、モルデナイト中に含まれる鉄(III)イオンなどの不純物金属イオンとの反応の結果生じ、これが 2,3-ジメチル-2-ブテンと反応して二量体のカチオンラジカルになった後、アリル型ラジカルに変化して行くことを明らかにする。

2 実 験

H-モルデナイトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比それぞれ 10, 15, 20 の触媒学会参照触媒 JRC-Z HM 10, HM 15, HM 20 を使用した。カチオンの一部を Fe^{3+} に置換したモルデナイトは、H-モルデナイトを硫酸鉄(II)の水溶液に加えた後水洗乾燥し、これを酸素中で焼成することにより作成した。特にことわらないかぎり、モルデナイトは真空中 670 K まで昇温させながら 10 時間程度脱水した後、乾燥酸素中同温度で一昼夜焼成し、さらに同温度で 2 時間真空排気した後使用に供した。有機物はすべて東京化成製の市販品を脱気、脱水して用いた。これらを真空中、室温でモルデナイトに吸着させた。ブテンとしては 1-ブテン、2-ブテン、イソブテンを用いた。試料の ESR 測定にはバリアン社製 X-バンド ESR スペクトロメーターを用いた。測定温度は 77 K または室温である。常磁性種の濃度は、塩化鉄(III)の 77 K 塩酸酸性メタノール凍結溶液の $g=4$ 付近に現われる鉄(III)イオン (Fe^{3+} と略)の ESR スペクトルを標準とした、観測スペクトルの二重積分によって求めた。

3 結 果

3.1 ラジカル種の同定

図 1-a に 2-ブテンを吸着させた直後の H-モルデナイト (HM 20) の ESR スペクトルを示す。このスペクトルは Shih⁹⁾ や Kucherov⁴⁾ らが観測したものと同じだが、放射線化学的に生成したスペクトルとの比較により、ブテンのカチオンラジカルでもアリル型ラジカルでもなく、H-モルデナイトの Brønsted 酸点が活性点として働くイオン反応の結果生じた副生成物の 2,3-ジメチル-2-ブテン (全生成物の 0.03% 程度) が電子を 1 個失って生じた 2,3-ジメチル-2-ブテンカチオンラジカル (超微細結合定数 1.7 mT の 2 項強度分布の 13 本線)¹⁰⁾、およびこれに 2,3-ジメチル-2-ブテンが 1 個付加して生じた π 型ダイマーカチオンラジカル (超微細結合定数 0.6 mT の二項強度分布の 25 本線)¹¹⁾ の混合物と同定される。この試料を 10 時間放置すると、図 1-b に示すように、ダイマーカチオンラジカルの一部は最小超微細結合定数 0.3 mT を示す 1,1,2-トリメチルアリルラジカルに変化する。これが反応

によって生じることは、放射線化学的に確かめられている¹²⁾。な

Fig. 1 ESR spectra for H-mordenite measured (a) immediate after the adsorption of 2-butene, (b) at 10 h after the adsorption of 2-butene, (c) immediate after the adsorption of 2,3-dimethyl-2-butene and (d) at 20 h after the adsorption of 2,3-dimethyl-2-butene

All the spectra were measured at ambient temperature

お、吸着ブテンの濃度が低い場合には生成する 2,3-ジメチル-2-ブテンの濃度も低くなるため、2,3-ジメチル-2-ブテンカチオンラジカルのみが生成する⁹⁾。H-モルデナイトに直接 2,3-ジメチル-2-ブテンを吸着させた後のスペクトルは、図 1-c に示すように、ブテン吸着後 10 時間経たときのスペクトルに一致する。このことから、ブテンの吸着によって生じるラジカルが、副生成物の 2,3-ジメチル-2-ブテンおよびそのダイマーのカチオンラジカルと 1,1,2-トリメチルアリルラジカルであることが確認される。2,3-ジメチル-2-ブテン吸着後の試料を室温にて放置すると、図 1-d に示すように、二量体のカチオンラジカルは減少し、1,1,2-トリメチルアリルラジカルの生成量は増大する。なお、ESR スペクトルの線形は吸着したブテンの種類や H-モルデナイトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に依存しない。またブテンだけでなく、エチレンより分子量の大きい鎖状アルカンからはすべて同一結果が得られることは Kucherov らによって確認済みである⁴⁾。観測している ESR スペクトルはイオン反応で生じた副生成物の 2,3-ジメチル-2-ブテンから生じたものであるから、スペクトルが出発物質の種類に依存しないのは当然である。

3.2 ラジカル生成機構

ラジカルは高温処理したゼオライトに有機物を吸着させた時にもみ観測されることから、ラジカル生成の活性点は熱処理の過程で生じた、Lewis 酸点としての性質をもつ格子欠陥と考えられてきた。しかしながら、赤外および NMR を用いた最近の研究結果から、熱処理によって Lewis 酸点が生じることは否定されている¹³⁾⁻¹⁵⁾。したがってカチオンラジカルの生成を引き起こす活

10) T. Shida, Y. Egawa, H. Kubodera, T. Kato, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5963(1980).

11) T. Ichikawa, N. Ohta, H. Kajioka, *J. Phys. Chem.*, **83**, 284(1979).

12) J. Fujisawa, S. Sato, K. Shimokoshi, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 393(1987).

13) I. V. Gorodetskaya, V. M. Evgrashin, A. N. Smirnov, G. I. Tysovskii, *Kinet. Katal.*, **23**, 414(1982).

14) F. M. M. Geursts, A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 206(1985).

Fig. 2 ESR spectra for H-mordenite measured at 77 K (a) before the adsorption of 2,3-dimethyl-2-butene and (b) immediate after the adsorption

Fig. 3 Effect of Fe^{3+} concentration on the yield of radical species in 2,3-dimethyl-2-butene-adsorbed H-mordenite

性点についてはこれ以外のものを考えなければならない。2,3-ジメチル-2-ブテンは反磁性であり、そのカチオンラジカルは常磁性であるから、カチオンラジカルが生成すると、活性点が常磁性の場合にはその ESR スペクトル強度は減少、反磁性の場合には増大するはずである。この様な観点から、2,3-ジメチル-2-ブテン吸着前後の H-モルデナイト (HM 20) の ESR スペクトルを、0 mT から 800 mT にわたって測定してみた。その結果を図 2 に示す。2,3-ジメチル-2-ブテン吸着前の試料は、図 2-a に示すように、 $g=4$ 付近に $S=5/2$ の Fe^{3+} の吸収を与える。2,3-ジメチル-2-ブテンを吸着させると、図 2-b に示すように、 Fe^{3+} のスペクトル強度は減少し、2,3-ジメチル-2-ブテンから生じるラジカル種のスペクトルが現われる。このことから、2,3-ジメチル-2-ブテンは H-モルデナイト中に不純物として含まれる Fe^{3+} との反応、

によってラジカルになることが推察される。なお、ラジカル生成

Fig. 4 Relation between the yield of radical species in 2,3-dimethyl-2-butene-adsorbed H-mordenite and the amount of Fe^{3+} consumption

にともなう Fe^{3+} の減少は、HM 15 および HM 10 を用いた場合にも、ブテンを吸着させた場合にも観測された。ラジカルの生成量は Fe^{3+} の減少量よりも常に若干多いので、ラジカル生成には Fe^{3+} 以外の不純物金属イオンも関与しているものと考えられる。

Fe^{3+} が 2,3-ジメチル-2-ブテンを酸化してラジカルを生成することを確かめるため、H-モルデナイトのプロトンの一部を Fe^{3+} でイオン交換した試料に 2,3-ジメチル-2-ブテンを吸着させたときのラジカル生成量を測定した。図 3 にその結果を示す。 Fe^{3+} の量が増大するにつれてラジカル生成量が増大することから、ラジカル生成は確かに反応 (2) によって引き起こされていることがわかる。しかしながらすべての Fe^{3+} が 2,3-ジメチル-2-ブテンを酸化するわけではないので、ラジカル生成量は Fe^{3+} の量が増大すると飽和してしまう。このことからモルデナイト中の特殊なサイトに捕捉された Fe^{3+} のみが 2,3-ジメチル-2-ブテンの酸化を引き起こすことが結論される。なお、 Fe^{3+} の代わりに Cu^{2+} をイオン交換した試料ではラジカル生成量の増大が観測されないことから、 Cu^{2+} の酸化能は 2,3-ジメチル-2-ブテンから電子を 1 個引き抜くには不十分であることがわかる。 Fe^{3+} をイオン交換した試料についての、ラジカル生成量と Fe^{3+} の減少量との関係を図 4 に示す。加えた Fe^{3+} の減少にほぼ見合う分だけラジカル生成量が増大していることから、反応 (2) が化学量論的に進行していることが結論される。

3.3 前処理の効果

ラジカル生成の活性点が H-モルデナイトを高温処理した際に生じる格子欠陥であるというこれまでの結論は、高温処理した H-モルデナイトに有機物を吸着させたときにのみラジカル生成が観測されるという実験事実に基づいている。著者らの試料でもやはり高温処理した試料でのみラジカル生成が認められた。高温処理に対する H-モルデナイトの影響を知るため、熱処理過程での H-モルデナイトの ESR スペクトルの変化を測定した。その結果を図 5 に示す。室温で 1 時間脱気した試料は、図 5-a に示すように、 $g=4$ 付近に Fe^{3+} に基づく幅広い弱い吸収を示す。温度を 670 K まで上昇させながら脱気すると、図 5-b に示すように、 Fe^{3+} の吸収は次第に減少し、H-モルデナイトの吸着水がなくな

- 15) D. Freude, E. Brunner, H. Pfeifer, D. Prager, H.-G. Jerschkewitz, U. Lohse, G. Oehlmann, *Chem. Phys. Lett.*, 139, 325 (1987).

Fig. 5 Effect of successive thermal and hydration treatments on the ESR spectrum of H-mordenite

The spectra were measured at 77 K (a) after the evacuation for 1 h at ambient temperature, (b) after the evacuation for 0.5 h at 470 K, (c) after the evacuation for 10 h at 670 K, (d) after the admission of oxygen and calcination for 20 h at 670 K, and (e) after the admission of water vapor at ambient temperature

った時点では、図 5-c に示すように、完全に消失してしまう。これは反応、

によって Fe^{3+} が還元されることを示している。脱水後の試料に 2,3-ジメチル-2-ブテンを吸着させてもラジカル生成は観測されない。脱水後の試料に乾燥酸素を導入して 670 K で一昼夜焼成した後同温度で排気すると、図 5-d に示すように、 Fe^{3+} の鋭い吸収が現われる。このことから酸素導入により反応 (3) の逆反応が生じたことが結論される。酸素導入後試料を加熱した際に試料管上部の低温部分にわずかな水の凝縮が見られることから、この反応が生じていることが確認される。酸素導入後の Fe^{3+} の濃度は熱処理前の濃度よりも高いから、熱処理前の鉄イオンの多くは Fe^{2+} の形で存在していることがわかる。この試料を室温にて 30 分間水蒸気と接触させると、図 5-e に示すように、 Fe^{3+} の濃度が減少するとともに、一部の Fe^{3+} は高磁場側に幅広いスペクトルを示す成分に変化する。これから水の吸着によって反応 (3) とともに Fe^{3+} のサイト移動も生じていることがわかる。なお、この試料に 2,3-ジメチル-2-ブテンを吸着させてもラジカルの生成が観測されないことから、水分子を配位した Fe^{3+} は 2,3-ジメチル-2-ブテンを酸化できないことが結論される。2,3-ジメチル-2-ブテンがカチオンラジカルになるためには、これが Fe^{3+} と接触することが必要であるが、水分子は Fe^{3+} に強く配位するため 2,3-ジメチル-2-ブテンが配位することを妨げているのであろう。

以上の実験事実から、熱処理によって H-モルデナイトがラジカル生成能を得るのは、H-モルデナイト中に格子欠陥が生じるためではなく、鉄などの金属イオンが酸化され、かつ酸化能の高いサイトに移動することにより、2,3-ジメチル-2-ブテンを酸化できるようになるためであることが結論される。

4 検 討

本研究により、H-モルデナイトに吸着したブテンからのラジカル生成に関して以下のことが明らかになった。

1) 吸着したブテンは H-モルデナイトの Brønsted 酸点の触媒作用により 2,3-ジメチル-2-ブテンとなるが、これは収量が高々 0.03% の副生成物である。2,3-ジメチル-2-ブテンはブテンのみならず鎖状アルケンを吸着させた場合にすべて副生する。

2) 2,3-ジメチル-2-ブテンのイオン化ポテンシャルは 8.24 eV であり¹⁶⁾、アルケンのなかで飛び抜けてイオン化されやすいので、H-モルデナイト中に不純物として含まれる Fe^{3+} を主とする金属イオンで一電子酸化され、カチオンラジカルとなる。他のアルケンは 9 eV 以上のイオン化ポテンシャルをもつため¹⁶⁾、たとえ金属イオンで酸化されたとしても、これが 2,3-ジメチル-2-ブテンから電子を引き抜き、それ自身は反磁性種に戻り、2,3-ジメチル-2-ブテンカチオンラジカルを生成してしまう。

3) ラジカル生成には H-モルデナイトを前もって熱処理することが必要であるが、これは熱処理によって格子欠陥を生成させるためではなく、鉄などの金属イオンの配位水を除去するとともに、これを酸化するためである。酸化された金属イオンのうち特別なサイトにあるもののみがカチオンラジカル生成に十分な酸化能を有する。ラジカル生成量の最大値はこのサイトにある金属イオンの量で決ってしまうため、2,3-ジメチル-2-ブテンの吸着量のある程度以上増加させるとラジカル生成量は一定値となってしまう。

4) 生成した 2,3-ジメチル-2-ブテンカチオンラジカルは 2,3-ジメチル-2-ブテンと反応してダイマーのカチオンラジカルとなり、これはさらに反応してアリル型ラジカルとなる。

小野らは H-モルデナイトを酸素処理するとベンゼンカチオンラジカルの生成が飛躍的に増大することを見だしているが²⁾、これは酸素処理によって鉄などの不純物金属イオンが酸化された結果、ベンゼンをイオン化できるようになったためであろう。H-モルデナイトに電子親和力の高い SO_2 を吸着させると $\text{SO}_2^{\cdot-}$ アニオンラジカルが生成することも知られているが⁹⁾、これは残存する Fe^{2+} などの金属イオンが SO_2 を還元した結果と解釈される。アルケンを前もって吸着させた H-モルデナイトに SO_2 を吸着させるとアルケンが吸着していない試料の場合よりもアニオンラジカルの生成量が増大することも知られているが、この結果は当然である。

以上のように、H-モルデナイトへのブテン吸着によって出現するラジカル種は、モルデナイト中に不純物として含まれ、化学処理によって除去し難い微量の遷移金属イオンと、ブテンからの微量の副生成物との反応から生じたものであり、ラジカル種の生成が活性点の消失をとまらなから、カチオンラジカルを経る反応が触媒反応に主たる寄与をしているとは考えにくい。しかしながら金属イオンで十分イオン交換したモルデナイトでは、カチオンラジカルを経る触媒反応も重要にならう。ESR は反応中間体を検出するのにきわめて感度の高い測定方法であるから、微量の反応中間体でも強いスペクトルを与えてしまう。このため時として測定されたスペクトルから化学反応のすべてを推測しがちである。スペクトルと反応機構を結び付けるには十分な注意が必要である。

16) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編 II)”, 改訂 3 版, 丸善 (1984) p. II-580.

**Special Articles on
Structure and Reaction of Unstable Species**

Mechanism of Radical Formation from Butene Adsorbed on H-Mordenites

Tsuneki ICHIKAWA*, Masaaki YAMAGUCHI and Hiroshi YOSHIDA

*Faculty of Engineering, Hokkaido University ;
Sapporo-shi 060 Japan*

An ESR study has been carried out to elucidate the mechanism of radical formation from butene adsorbed on H-mordenites. The mordenites contain Fe^{2+} and Fe^{3+} as impurity ions. The Fe^{2+} ions are oxidized to give Fe^{3+} ions after dehydration followed by calcination under oxygen at 670 K. 2,3-Dimethyl-2-butene molecules, generated as a by-product of Brønsted acid-catalyzed reaction of butenes, react with mainly Fe^{3+} to afford the 2,3-dimethyl-2-butene cation radicals. The cation radicals further react with the 2,3-dimethyl-2-butene molecules to form the dimer cation radicals. The dimer cation radicals are slowly converted into 1,1,2-trimethylallyl radicals. It was concluded that the radical reaction make no significant contribution to the catalytic reactions of alkenes on H-mordenites.

~~~~~