触媒の研究における赤外線吸収スペクトルの利用

Research on the Catalytic Reaction by Infrared Absorption Method.

内 藤 一 男*

Kazuo NAITO

I. ま え が き

最近、触媒反応の研究に赤外線吸収スペクトルが有力な方法として注目されてきた。この場合、二つの方法が考えられる。すなわち第一は反応管の中に触媒を入れ、反応物を通して出てくる生成物を分析して、その触媒の性能を判定する方法である。これはできてくる生成物が気体、液体、固体のいずれであっても、普通の測定法によってスペクトルを求め、各生成物の収率を知るわけで、未知な生成物の判定に便利な方法である。しかしこれは触媒反応固有の研究に関するものでなく、分析手段として利用するのである。これに対し第二の方法は、触媒表面吸着状態での赤外線吸収スペクトルの測定によって、触媒表面での反応物の変化と生成物の出現とを知り、反応機構、できれば反応速度まで定量的に論じようとする試みで、新しい方法である。従来、触媒表面と吸着分子との相互作用を等温吸着線や吸着熱—吸着率曲線などの形から間接的に考察してきたが、この新しい方法は構造化学的立場から直接に判定できるから、得られた知識はより確実なものといえよう。この分野での研究はやっと研究方法への糸口が見出されたにすぎないが、すでに非常に有用な2,3の知見が得られており今後さらに発展し、触媒化学への新しい研究手段になるものと考えられるから、ここではその研究動向を紹介し、この方面での発展の空気をお伝えしたいと思う。先にこの方面についての展望¹⁾を試みたが、最近の進歩はめざましいものがあり、その後の発展と成果に対しては感銘せざるを得ない。これらに関する総説は、その後優れたものが書かれているが^{2,3,4,5)}、本稿では現在までに行われてき

た研究成果の概要を整理し、この方面に関心をもたれる方々への一助としたい。

触媒自体およびその表面に吸着した反応物の赤外線吸収スペクトルを測定すると、触媒反応の研究に重要な、触媒の表面状態や反応物の吸着状態がわかる。これは観測された赤外線吸収帯の振動数、強度、形などによって、表面に形成される新しい化学種を定性的および定量的に知ることができるからである。この種の研究は最初、界面化学的興味からとりあげられ、ソ連の A. N. Terenin ら¹⁸⁾ が 1949 年に多孔性シリカガラス上に吸着された分子の近赤外領域 (2μ) 以下の測定を行い、詳細な研究が開始された。しかし自記式赤外分光器の発達とそれに伴う測定手段の進歩によって、この分野の研究が普通の赤外領域 ($2\sim 15\mu$) および遠赤外領域 (15μ 以上) まで精度よく測定できるようになったのはここ 4~5 年の間であり、現在得られている有用な知見の多くは 1954 年以降の研究成果によるものである。最近多くの研究者によりこの分野への研究が開始されているが、界面化学的興味からの A. N. Terenin ら (ソ連) の研究、N. Sheppard ら (イギリス) の研究、および触媒化学的興味からの R. P. Eischens (アメリカ) の研究が早くから着手され多くの成果をあげている。以下これらの中、新しい研究成果を中心にその現状を述べて行くことにする。

II. 触媒表面吸着状態の赤外線吸収スペクトルの観測

赤外線吸収スペクトルによる研究は分子の気体、液体、固体の状態変化に対し、その分子構造および分子間相互作用の考察に有用な方法の一つである。ある分子の

* 大阪工業技術試験所 (大阪市大淀区大仁西 2 丁目)

各状態でのスペクトル変化が明らかにされると、触媒表面に吸着されたその分子の状態も判定することが可能になる。たとえば触媒の表面力により生ずる吸着分子の構造変化や、吸着によって形成される新しい化学種についての知見が得られる。

触媒表面吸着状態の赤外線吸収スペクトルを測定するさいには、試料の取り扱い、およびそれに適するセルの作製が重要である。試料が粉末の場合、そのままでは光の損失が大きいため、KBr 錠剤や流動パラフィンのような希釈物の中へ懸濁させることにより散乱を減少させることが考えられるが、固体表面と吸着分子との相互作用に影響をおよぼすので好ましくない。すでに KBr 錠剤法を用いて誤った実験結果を得ている報告^(6,8)もあるため、粉末だけで測定することが望ましい。試料を直径 1μ 以下の微粉末にまで粉碎すれば、散乱光が減少するから、粉末だけを NaCl 板にはさんで測定できるようになる。短波長側が問題になる時には試料の直径を 0.2μ 以下にすることが望ましい。直径 $0.01\sim 0.02\mu$ の微粒子ケイ酸粉末の散乱損失は 3μ 付近で約 30% 以下である。試料量としては 10 mg/cm^2 程度を用いればよい。金属触媒の研究においては触媒粒子を相互に引き離す目的で、非多孔性でしかも小さいシリカ粉末（直径約 0.02μ ）中に分散させる方式がよい。しかし分散媒としてアルミナの粉末を用いた場合、金属上の吸着形式がシリカの場合と異っていることが見出されており分散媒の選択にも注意する必要があることを示している。試料が板状（たとえば多孔性シリカガラス板とか金属蒸着膜）である場合は、そのままの状態でも測定光路に入れて測定するか、あるいは反射法によって測定する。多孔性シリカガラスの場合、厚さ数 mm 程度、Pt 蒸着膜の場合厚さ約 0.04μ のものまで吸収スペクトルによって測定できる。しかしいずれの場合でも特殊なセルを用いることが必要である。セルの型については各研究者によって種々のものが使用されているが、試料を加熱・冷却したり、側管からガスを導入して吸着あるいは反応を行わしたり、減圧に保ったまま測定できることが望ましい。

測定した赤外線吸収スペクトルでは次に示すような変化が見られる。

1. 新しい吸収帯の出現 新しい吸収帯の出現には、気体状態では対称性のため赤外不活性であった振動型が、吸着により対称性を失なって赤外活性になったため観測されるものと、触媒表面で形成される新しい化学種による結合形式にもとづくものが考えられる。前者の場合は分子が表面にゆるやかに束縛されている状態（主として物理吸着）において見られる。たとえば多孔性シリカ

ガラス板上に吸着されたメタン、エチレン、水素などにおいて、赤外不活性であった 2899 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} , 4131 cm^{-1} 吸収帯が新たに観測⁽⁴⁾されるのはこの原因によるものである。後者の場合は分子が表面に強く束縛されている状態（主として化学吸着）において見られる。たとえば還元 Ni 触媒上に吸着されたエチレンにおいて、 2890 cm^{-1} 吸収帯の出現は飽和炭化水素の CH 伸縮振動によるものであり、 $\text{H}_2\text{C}^*-\text{CH}_2^*$ であらわされる化学種が形成されることによって起る現象である^(10,11)。

2. 吸収帯の移動 吸収帯の移動は触媒表面と吸着分子との間の相互作用力の変化によって起る。しかし触媒表面力の吸着分子への影響は測定温度によってもいちじるしく変化する。表面力が温度上昇によって減少することは次の実験結果から知られる。すなわち多孔性シリカガラス上に NH_3 を吸着させた場合、シリカ表面の OH 基による 3740 cm^{-1} 吸収帯は、 25°C , 75°C , 150°C でおおの 820 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 640 cm^{-1} の移動を示す⁽³⁷⁾。これは表面 OH 基と NH_3 分子との間に形成される水素結合の強さが変化するためである。

3. 吸収帯の形の変化 吸収帯の形は吸着分子の回転の自由度によって異なるが、高分解能をもった分光器により微細構造を分離して初めて考察が可能であり⁽³⁷⁾、一般にはあまり研究されていない。

4. 吸収帯の強度変化 吸収帯の異常な強度変化の原因についてはあまり詳細なことがわかっていない。吸着過程と脱着過程でのスペクトルにおいて、同じ吸着量でも吸収帯の強度に差があることは、表面の不均一性（たとえば同じ表面でも吸着され易い場所と脱着され易い場所とが異なる）によるものであると考えられる⁽³⁷⁾。

III. 各 論

1. 酸化物触媒の表面状態と吸着分子 シリカの表面状態とその表面に吸着された水、重水、その他有機物質などの状態について研究が行われ、今まで不明であった吸着状態がわかりだしてきたが、まだ最終的結果に到達していない。筆者もこの問題について数年来研究を行ってきたが^(73,74,75)、現在までに明らかになった結果を要約して述べよう。

シリカ表面に OH 基が存在することは多くの研究者により確められているが、シリカ表面と吸着水との間の水素結合形式には種々なものが考えられる。Aerosil (Cabosil) シリカを 300°C で数日間排気すると、表面に会合して存在していた水による 3355 cm^{-1} 吸収帯がしだいに強度を減じ、最終的には、ほとんど表面の自由な OH 基による鋭い 3745 cm^{-1} 吸収帯の存在だけにな

る。なお、その排気過程でその他数個の吸収帯を分離して観測したが、これらは表面 OH 基同志の水素結合、表面 OH 基と吸着水分子とで形成される水素結合、および吸着水分子同志の水素結合に帰属される。これらの吸収帯は 300°C 以上の高温で排気した表面ではいじりしく強度が弱くなる。約 800°C で排気しても表面の OH 基による鋭い吸収帯が明確に認められることがわかった。従来 1000°C 近くになってもシリカに水が吸着されていると考えられていたが、これは $2\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$ で示される表面 OH 基の反応と考えられ、高温となっても OH 基が残るのは表面で OH の移動がしにくいために上式で示した反応が起りにくくなるためであろう。なお、シリカ表面に存在する OH 基吸収帯の波数はシリカ母体の構造の差により多少異なるようである。たとえば Aerosil シリカが乾式法で造られた微粒子ケイ酸であるのに対し、湿式法で造られた微粒子ケイ酸の一種は、同じ排気条件で 3740 cm^{-1} に OH 基吸収帯が認められ、その吸収帯の形も相違している。シリカゲルを同様な条件で排気した後、20°C、相対湿度 40% の条件で測定をくり返した場合、Aerosil シリカの場合には急激な変化が認められなかったのに対し、シリカゲルでは測定時間の経過とともに低波数側の吸収帯の強度増加がいじりしい。これは Aerosil シリカ表面とシリカゲル表面との性質の差にもとづく結果であると考えられる。なお、シリカ表面に NH_3 を吸着させた場合、吸着過程でのスペクトルとそれを脱着する過程におけるスペクトルにおいて、その吸収帯の強度に変化が認められているが³⁷⁾、これは先にも述べたように表面の不均一性によるものであると考えられる。表面 OH 基吸収帯は不活性ガス (N_2 , Ar) の吸着によっても移動するから³⁹⁾、同一条件下での測定値を常に比較することが必要であろう。

触媒反応的に興味があることは、OH 基の吸収帯の波数が他物質の吸着により変ずることであろう。筆者はシリカ表面 OH 基と吸着分子との相互作用を Aerosil シリカ表面で検討した^{74), 75)}。300°C、 10^{-5} mm Hg で排気したシリカ表面にアルデヒド、アルコール、アセトン、エーテル、アンモニアなどを吸着させ、同一条件下でのスペクトル変化を測定した。この場合に観測されるスペクトル変化は、吸着分子がシリカ表面 OH 基と水素結合を形成しているものと考えたと説明できる。表面 OH 基はアルデヒド、アルコールおよびアセトンによって約 300 cm^{-1} 、エーテルによって約 400 cm^{-1} 、アンモニアによって約 800 cm^{-1} 程度の移動を示すとともに、その吸収強度に異常な増加が観測された。吸収帯の移動が吸着分子によって異なるのは表面で形成される水素結合のエ

ネルギー差によるためであろう。なおこの場合、吸着分子の水素結合形成には関与しない基の振動形もかなり影響をうけることを知った。シリカ表面 OH 基と吸着分子との相互作用を一義的に論ずるのは困難であるが、表面の性質を考える時に重要と思われる。なおアルコールを吸着させたスペクトルにおいて、アルコール分子の自由な OH 基が観測される⁷⁹⁾。このことは、シリカ表面ではアルコールの酸素原子と表面 OH 基との間で水素結合が形成されているものと考えられ、アルコール分子の吸着形成を考える場合の重要な手がかりとなる。水とアルコールとの間にシリカ表面での吸着形成が異なることも認められている³⁶⁾。

筆者は次にアルミナの表面状態⁷⁶⁾とその表面にアルコールを吸着させた場合に観測されるスペクトル変化⁷⁷⁾について研究し、シリカ表面でのアルコール吸着とアルミナ表面でのアルコール吸着との差について考察した。まず、アルミナゲルを 550°C に加熱すると γ -アルミナへ移行する。その粉末のスペクトルにおいて 3675 cm^{-1} 吸収帯が観測される。この吸収帯はシリカ表面で見られた 3745 cm^{-1} 吸収帯に対応するアルミナ表面 OH 基によるものと考えられるが、同じ試料濃度で比較した場合その強度はシリカの場合に比べて非常に弱い。このことは表面 OH 基の濃度の差によるものと考えられる。しかし最近アルミナゲルを 500°C で減圧加熱処理すれば、シリカアルミナ触媒のようないわゆる固体酸触媒と匹敵するオレフィン重合触媒能のあることが知られている。アルミナ水合物のアルミナ無水物への転移点は約 450°C であるから、重合接触能のあらわれ始める温度がアルミナ無水物になる温度とほぼ一致していることは興味がある。なおこのアルミナ表面の酸性中心が Lewis type によるものであることは、この表面に NH_3 を吸着させたとき NH_4^+ の存在があまり認められないことから推察される。アルミナ表面の特異性は、この表面に種々の分子を吸着させ、その吸着状態のスペクトルを観測することによって示される。この場合シリカ表面とはかなり異なった結果が得られる。アルミナの表面にアルコールを吸着させると、ほとんどアルコールの OH 基にもとづく吸収を示さないで $>\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ 結合に対応する吸収帯が観測される⁷⁷⁾。このことはアルコールがアルミナ表面で非常に強い拘束を受けていると考えることもできる。 $>\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ 結合に対応する吸収帯が観測されることは、アルコールがアルミナ表面に化学吸着する場合の主要な吸着形式を示しているものと思われる。先にシリカ表面にアルコールを吸着させた場合、その吸着は水素結合形式であらわされることを述べた。このことはアルミナ表

面とシリカ表面との表面力の差を示すものである。アルミナ表面では Al-O-C 結合が常温付近で容易に形成されると考えられるのに対し、シリカ表面では Si-O-C 結合がアルコールを 360°C の高温で反応させることにより初めて観測されることから³⁵⁾、それらの表面力の間に差があることがわかる。アルミナ触媒上のアルコールの脱水反応機構を考える場合、アルミナ表面上の OH 基とアルコールが反応して、 Al-O-Alkyl 形式が中間体として形成されると考えられている。アルミナを脱水触媒として使用する場合アルミナ水和物の形で使用されるから、今アルコールの吸着に用いたアルミナ触媒表面と反応に使用されるアルミナ触媒表面とはかなり表面状態に差がある。そのためにその吸着状態とアルコールの脱水反応機構とを直接関連づけて論ずるのは危険であるが、かなり強い結合をもってアルミナ表面にアルコールが吸着され、ちょうど中間体として示される Al-O-Alkyl 形式のスペクトルが得られたことは興味がある。この吸着形式はアルミナ表面の欠陥格子にアルコールが吸着することによって形成されるものと考えられる。この結合はかなり強く、 400°C 以上の高温に加熱することにより初めて切れることが認められた。

触媒反応機構を検討する場合、触媒作用を起す条件の下でスペクトルの研究を行うことが望ましいが、測定方法に難点があり今後の重要な課題である。

固体酸触媒であるシリカアルミナ触媒の表面構造が Brönsted type であるか Lewis type であるかについて、いろいろと論争されてきたが、この表面に NH_3 を化学吸着させた時 Brönsted type のものならば NH_4^+ が生成され、Lewis type であれば NH_3 の電子体を Al に与えることによって吸着 NH_3 が生成されるものと考えられる。実験結果は NH_4^+ の吸収帯があまり認められないから、表面の大部分が Lewis type のものであり、Brönsted type のものは少いと考えられる⁶⁾。

2. 金属触媒の表面状態と吸着分子 金属の表面状態とその表面に吸着された CO および炭化水素などの状態について研究が行われ、触媒研究上興味深い結果が得られている。これに関する研究は 1954 年に Eischens ら⁷⁾ によって、Cu, Ni, Pt, Pd などの表面に化学吸着された CO の赤外線吸収スペクトルの研究として始められ、その後の成果は総説^{2,3)} などに引用されているから、触媒研究上特に興味深い結果を要約して述べてみることにする。CO が金属表面に吸着する場合、金属の種類により吸着状態が異なることがわかった。たとえば Pd, Ni に吸着した CO の赤外線吸収スペクトルは 5.0μ 付近に 2 本の吸収帯 (Pd では 2062 cm^{-1} と 1916 cm^{-1} 、

Ni では 2033 cm^{-1} と 1908 cm^{-1}) が観測される。気体 CO 分子の基本振動は 2141 cm^{-1} にあるが、吸着状態では CO が金属原子 M と結合する $\text{M-C}\equiv\text{O}$ 線型結合のため Pd 2062 cm^{-1} , Ni 2033 cm^{-1} にあらわれると考えられる。Pd 1916 cm^{-1} , Ni 1908 cm^{-1} の弱い吸収帯は $\text{M}\diagup\text{C}=\text{O}$ 橋型結合による吸収帯と考えられている。しかし Pd と化学的性質や格子定数の近い Pt の場合は線型結合にあたる吸収帯が 2075 cm^{-1} にあらわれるだけである。Pt : Pd=1 : 1 の合金については、Pt だけの場合のように線型結合にあたる吸収帯しか認められていないが、これは相隣り合った Pd は少ないから橋型結合がでにくい結果と考えられる。Pt, Ni に吸着した CO の赤外線吸収スペクトルが容易に観測されるのに対し、Fe に化学吸着した CO のスペクトルを観測することはむづかしい。これは Fe を約 500°C の高温で還元する必要があるためである。苦心して測定された結果 Fe-CO 線型結合による吸収が 1961 cm^{-1} に見られた。この吸収帯は微量の O_2 により鋭敏に 2128 cm^{-1} に移動する。また Cu に化学吸着した CO のスペクトルでは、Cu-CO 線型結合による吸収帯が 2101 cm^{-1} に観測される。この吸収帯も O_2 により 2119 cm^{-1} に移動する。金属に化学吸着した CO へ、 O_2 , H_2 その他のガスを導入して、その影響を見ることは興味がある。Pt に吸着した CO へ H_2 を導入した場合の吸収帯の変化について研究されたが、Pt-CO 線型結合による吸収帯が低波数側へ 38 cm^{-1} 移動することが観測され、期待された $\text{Pt}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ 結合による吸収帯は観測されていない。この場合 NH_3 , HCl によっても移動が起り、 NH_3 の場合は低波数側に 13 cm^{-1} , HCl の場合は高波数側へ 4 cm^{-1} 移動することが観測されている。これらの移動は、導入されたガスが化学吸着している CO の構造に直接変化をおよぼすのではなく金属の電子構造の方へ影響をおよぼすためではないかと考えられる。これと関連して興味があることは、Pt に吸着した CO がシリカ (Cabosil) 担体と γ -アルミナ (Alon-C) 担体によって吸着状態が異なっていることが知られてきたことである。今まで述べた実験結果はシリカを担体とした場合であったが、 γ -アルミナを用いると、シリカの場合に比べて Pt-CO 結合による吸収帯は約 2041 cm^{-1} (シリカの場合よりも 34 cm^{-1} 低波数側に移動している) に移動し、橋型結合による吸収帯が約 1818 cm^{-1} 付近に強くあらわれる。この相違の生ずる電子論的原因是は不明であるが、従来担体とよばれていた物質が単なる分散媒でないことを示している。アルミナ担体の Pt 触媒はプラットフォームとして実用上重要なものであるから、担体の差と触媒の性能とを比

較することは興味ある問題と考えられる。シリカ担体上の Pt, 無担体 Pt, 蒸着 Pt などの表面状態が異なることが予想されるが, これをあらわす一例を述べる。CaF₂ 上の Pt 蒸着膜に CO を吸着させると Pt-CO 線型結合による吸収帯が 2041 cm⁻¹ に観測される。この吸収帯はアルミナ担体上での Pt-CO 結合にあたる 2041 cm⁻¹ 吸収帯と一致する。しかしアルミナ担体 Pt 上では強くあらわれた橋型結合による約 1818 cm⁻¹ 吸収帯はほとんど観測されない。このことは蒸着 Pt と担体上の Pt との表面状態の差を示しているものといえよう。最近 Pickering ら⁶²⁾ は蒸着 Ni, 蒸着 Rh 上での CO, H₂ などの吸着状態の反射スペクトルについて研究を行っているが, 得られた実験結果と前述のシリカ担体 Ni および後述のアルミナ担体 Rh での吸着 CO のスペクトル結果とを比較検討すれば, おおの表面状態の差について, より詳細な知見が得られるが, ここでは省略する。次に Yang ら⁶²⁾ はアルミナ担体上の Rh について CO の吸着状態を検討し, 線状吸着以外に $\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{CO} & \text{Rh} \\ \text{CO} & \text{CO} \end{smallmatrix}$ 型の結合によると考えられる吸収帯を見出している。それらの吸着状態の割合は担体として使用したアルミナと Rh との割合によって異なること, たとえば 2% Rh (sinter せず) の試料では $\text{Rh} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ 結合による吸収帯だけを観測したのに対し, 8% Rh (sinter せず) の試料では Rh-CO 結合の吸収帯だけを観測している。また sinter の有無により, これらの吸収帯が移動することを観測しているが, 触媒の造り方によって吸着形式が変わる可能性があることを示しており, 注意すべき結果であろう。

Eischens ら²⁾ は流動系における吸着分子の赤外線吸収スペクトルを測定し興味深い結果を得ている。シリカを担体とした Ni 上に, CO と O₂ の分圧比 1:1, 全圧 0.6 mm Hg, 26°C の条件下でスペクトルを観測すると, CO 酸化過程の中間体構造によると考えられる 2193 cm⁻¹ 吸収帯が反応進行中にだけ観測される。この場合この 2193 cm⁻¹ 吸収帯は CO, O₂ の導入順序に無関係に観測され, 原料ガスの単一成分だけでは観測されない。この吸収帯は Ni---O=C=O 構造の非対称振動によると考えられる。2193 cm⁻¹ 吸収帯は時間の経過とともに消失し, その後のスペクトルは Ni 上の CO₂ 吸着のスペクトルと一致する。これは反応進行中における触媒上の中間体による吸収を捕そくし得た実験結果として意義がある。また Yang ら⁶²⁾ は Rh 上に化学吸着している CO へ, O₂, H₂ ガスを導入し 170°C に加熱したのち, そのスペクトル変化を観測している。Rh 上の CO

酸化過程において 2127 cm⁻¹ の新しい吸収帯を捕そくしているが, これは Eischens²⁾ により Ni 上で捕そくされた 2193 cm⁻¹ 吸収帯に対応するものと考えられる。

金属に対する炭化水素の吸着状態についても多くの知見が得られている。Ni 触媒によるエチレンの水素添加反応機構に関連して, Ni 上でのエチレンの吸着状態の赤外線吸収スペクトルが検討されている¹¹⁾。シリカを担体とする Ni 触媒を H₂ 中, 300°C で還元してから 35°C に冷し, 5 min. 脱水素させた表面にエチレンを接触させると, 飽和炭化水素の CH 伸縮振動にあたる 2890 cm⁻¹ の吸収帯と CH₂ のはさみ振動にあたる 1450 cm⁻¹ の吸収帯が観測される。これに H₂ を導入すると, 吸収帯が 2890 cm⁻¹ から 2940 cm⁻¹ に移動するとともに 1330 cm⁻¹ に新しい吸収帯があらわれる。これは CH₃ の対称変角振動にあっている。以上のことから, 吸着エチレン分子は主として $\text{H}_2\text{C}^*\text{-CH}_2$ の構造をもち, H₂ を作用させることにより半水添状態 $\text{H}_2\text{C}^*\text{-CH}_3$ の構造をとっていることがわかる。還元 Ni 触媒を 350°C で 30 分間脱 H₂ ガスを行い, エチレンを接触させると, CH 伸縮振動としては 2940 cm⁻¹ に弱い吸収帯があらわれるにすぎない。これはエチレンが 2 個の水素を離して $\text{HC}^*\text{=CH}^*$ 構造をとっていると考えられる。これに H₂ を導入すると 2940 cm⁻¹ の吸収帯が強くなる。これらの実験結果はエチレンが“会合型”吸着だけでなく, 脱水素した裸の Ni には“解離型”吸着をしていることを示している。以上のことから触媒の前処理, 外的条件によって吸着状態がいちじるしく変化することがわかる。したがって実験条件を正確に規定しないと, 得られるスペクトルの比較が困難であるから注意を要する。アセチレンについても同様の実験が行われているが, この場合は Ni 表面が裸であると否にかかわらず $\text{H}_2\text{C}^*\text{-CH}_3$ 構造が認められる。これはアセチレンの一部が解離して H を離し, それをもって自己水素添加反応を行ったものと考えられる。このことから Ni 表面に原子状炭素の存在することが考えられるが, H₂ および D₂ の添加によるスペクトル変化から表面炭化物の存在が確認されている。その他 Ni 表面での 1-hexene, *trans*-2-hexene, *trans*-3-hexene の吸着形式が同一で, $\text{H}_2\text{C}^*\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 構造をとっていることが観測される²⁾。このことは不飽和の高級炭化水素が金属表面に吸着するときに, 2 重結合の転移を起していることを示している。その他の炭化水素についても重要な知見が得られている。

最近 Eischens ら¹⁷⁾ は金属表面における M-H 結合による吸収帯を観測している。 γ -アルミナ担体上の Pt

に H_2 を化学吸着させると 2058 cm^{-1} に吸収帯が観測される。また D_2 を化学吸着させると 1479 cm^{-1} に吸収帯が観測され、これらの吸収は Pt-H 結合および Pt-D 結合によるものと考えられている。この場合 Pt と H との間の結合の強さの差違によって吸収帯の位置の違いが認められる。Pickering ら⁶³⁾ も Rh 上の H_2 吸着について実験した結果、化学吸着 H によると思われる吸収帯を $2\sim 6\mu$ 領域に観測している。

金属表面に吸着している脂肪酸についてのスペクトルも観測されているが、酸構造が解離して COO^- の状態で吸着していることが示されている。わが国においても、広田らにより Ni, Cu, Zn, Pd, Pt, Ag, Rh などの表面でのギ酸の吸着状態の研究⁶⁵⁻⁶⁹⁾ が行われ、ギ酸が解離して $HCOO^-$ の状態で吸着されていることを観測している。このことはギ酸の接触分解機構の解明に有用な知見を与えているものといえよう。

3. その他の触媒 赤外線吸収スペクトルによる半導体触媒の構造研究も興味ある分野といえよう。シリコン^{82,83)}、ゲルマニウム (n 型⁸¹⁾ および p 型⁸⁴⁾、 MgO ⁷⁹⁾ などについての研究が行われている。わが国においても松下ら⁷⁰⁾ が ZnO の格子欠陥の研究に利用し、格子欠陥によると思われる吸収帯は O_2 , CO_2 , C_2H_4 , CO の吸着により減少し、 H_2 の吸着により増大することを見出している。この方面の研究についての紹介は省略するが、詳細は文献を参照されたい。

最近、新しい重合触媒として Ziegler や Natta 触媒が注目されているが、この触媒の機作と関連して、 $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$ のような塩類と不飽和炭化水素との不安定な化合物の構造研究に、赤外線吸収スペクトルを利用することは、重要な応用分野として興味がある。Terenin ら²⁸⁾ は $NaCl$ 板上に $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$ などを昇華させ、その上に cyclohexene, メタノール, アセトンなどを吸着させてスペクトルを観測している。 $AlCl_3$ 上の cyclohexene 吸着のスペクトルにおいて、2重結合による吸収帯が 1530 cm^{-1} に見られる。これは液体 cyclohexene における 1650 cm^{-1} 吸収帯が約 120 cm^{-1} 移動したことを示している。また Chatt ら^{88,89)} は Pt-オレフィン錯化合物の構造研究に赤外線吸収スペクトルを用いた一連の研究を報告しているが、Pt-dipentene 錯塩においては、dipentene の 2重結合による 1674 cm^{-1} 吸収帯が錯化合物の生成により約 135 cm^{-1} 移動した 1512 cm^{-1} に観測されている。これらの研究結果よりの知見も、重合触媒の機作と関連して興味があるから文献として示しておいた。今までの研究は、有機金属錯塩としては安定な化合物について行われてき

たが、将来、不安定な活性錯合体が実測されれば触媒化学の研究に画期的進歩をもたらすであろう。わが国においてもこれに関連ある研究が開始されているが、今後の重要な研究課題の一つといえよう。

IV. む す び

赤外線吸収スペクトルは触媒化学のみならず、関連する固体化学や界面化学分野へも新しい研究手段として有用なことがわかった。これらの分野での研究はまだ始まって 4~5 年にすぎないので、今後ますます応用分野が開拓され、その研究方法の有用性が立証されるものと考えられる。現在までに行われた研究について、おもなものを整理して文献としてまとめて見た。本文中では多くの研究の全貌を記述することができなかったで、これら文献を参考までにご紹介する。なお、本文の記述には不十分な点が少なくないことをお詫びするとともに、私見を入れた考察に対して諸賢のご批判を仰げれば幸である。最後に、本資料を書くにあたり、阪大理学部広田鋼蔵教授のご厚意を得たことに感謝する。

文 献

総 説

- 1) 内藤一男, 化学の領域 増刊 28 号 (赤外線吸収スペクトル第 3 集) 135 (1958), 増刊 32 号 (赤外線吸収スペクトル第 6 集) 3・150 ii (1958)
- 2) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Advances in Catalysis* **X** 1 (1958)
- 3) R. P. Eischens, *J. Chem. Educ.* **35** 385 (1958)
- 4) N. Sheppard, *Spectrochimica Acta* **14** 249 (1959)
- 5) 広田鋼蔵, 化学と工業 **12** 592 (1959)
- R. P. Eischens の報告
- 6) J. E. Mapes, R. P. Eischens, *J. Phys. Chem.* **58** 1059 (1954)
- 7) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, S. A. Francis, *J. Chem. Phys.* **22** 1786 (1954)
- 8) W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *J. Phys. Chem.* **59** 1156 (1955)
- 9) R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, *J. Phys. Chem.* **60** 194 (1956)
- 10) W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *Spectrochimica Acta* **8** 302 (1956)
- 11) W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *J. Chem. Phys.* **24** 482 (1956)
- 12) R. P. Eischens, *Z. f. Elektrochem.* **60** 782 (1956)
- 13) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Advance in Catalysis* **IX** 662 (1957)
- 14) R. P. Eischens, *Infrared Spectra of Chemisorbed Molecules* (1958)
- 15) W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *Gorden Conference* (1958) 講演
- 16) R. P. Eischens, *World Petroleum Congress* (1959) 講演

- 17) W. A. Pliskin, R. P. Eischens, *American Chemical Society* (1959) 講演
A. N. Terenin, A. A. Babushkin らの報告
- 18) N. G. Yaroslavsky, A. N. Terenin, *DAN. USSR.* **66** 885 (1949)
- 19) L. N. Kurbatov, G. G. Neuimin, *DAN. USSR.* **68** 341 (1949)
- 20) N. G. Yaroslavsky, *Zhur. Fiz. Khim.* **24** 68 (1950)
- 21) N. G. Yaroslavsky, A. V. Karyakin, *DAN. USSR.* **85** 1103 (1952)
- 22) A. N. Sidorov, *DAN. USSR.* **95** 1235 (1954)
- 23) A. N. Terenin, *Microchem. Acta* **2** 467 (1955)
- 24) V. A. Nikitin, A. N. Sidorov, A. V. Karyakin, *Zhur. Fiz. Khim.* **30** 117 (1956)
- 25) A. N. Sidorov, *Zhur. Fiz. Khim.* **30** 995 (1956)
- 26) V. A. Nikitin, *Optika i Spectroskopiya* **1** 593 (1956)
- 27) A. N. Terenin, *Surface Chemical Compounds and Adsorption Phenomena, Moscow University Symposium* 206; Moscow University Press (1957)
- 28) A. Terenin, W. Filimonow, D. Bystrow, *Z. f. Elektrochem.* **62** 180 (1958)
- 29) L. M. Roev, V. N. Filmov, N. Terenin, *Optika i Spectroskopiya* **4** 382 (1958)
- 30) A. Terenin, *Gorden Conference* (1958) 講演
- 31) A. A. Babushkin, A. V. Uvarov, *DAN. USSR.* **110** 581 (1956)
- 32) A. A. Babushkin, *Surface Chemical Compounds and Adsorption Phenomena, Moscow University Symposium* 246; Moscow University Press (1957)
- N. Sheppard, D. J. C. Yates らの報告
- 33) D. J. C. Yates, N. Sheppard, C. L. Angell, *J. Chem. Phys.* **23** 1980 (1955)
- 34) N. Sheppard, D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. A* **238** 69 (1957)
- 35) M. Folman, D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. A* **246** 32 (1958)
- 36) M. Folman, D. J. C. Yates, *Trans. Farad. Soc.* **54** 1684 (1958)
- 37) M. Folman, D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.* **63** 183 (1959)
- 38) D. J. C. Yates, L. H. Little, N. Sheppard, 未発表
- 外国におけるその他の報告
- 39) R. S. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 851 (1957)
- 40) R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.* **62** 1168 (1958)
- 41) J. McGavack, W. A. Patrik, *J. Am. Chem. Soc.* **42** 946 (1920)
- 42) A. Chevet, *J. phys. radium* **14** 493 (1953)
- 43) G. C. Pimental, C. W. Garland, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 803 (1953)
- 44) K. H. Ebert, *Monatsh.* **88** 275 (1957)
- 45) H. A. Bensei, A. C. Jones, *J. Phys. Chem.* **63** 179 (1959)
- 46) R. O. French, M. E. Wadsworth, M. A. Cook, I. B. Cultler, *J. Phys. Chem.* **58** 805 (1954)
- 47) E. M. Eyring, M. E. Wadsworth, *Mining Eng.* **5** 531 (1956)
- 48) R. Fichter, *Helv. Phys. Acta* **19** 21 (1946)
- 49) R. H. Lindquist, D. G. Rea, 未発表
- 50) J. V. Hallum, H. V. Drushel, *J. Phys. Chem.* **62** 110 (1958)
- 51) T. H. Browns, J. Turkevich, *J. Phys. Chem.* **61** 1452 (1957)
- 52) A. M. Buswell, K. Krebs, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 2603 (1937)
- 53) H. Scholze, A. Dietzel, *Naturwissenschaften* **42** 575 (1955)
- 54) A. I. Lebedenskii, *Mem. soc. roy. sci. Liege* **18** 174 (1957)
- 55) G. J. C. Frohnsdorff, G. L. Kington, *Proc. Roy. Soc. A* **247** 469 (1958)
- 56) J. M. Serratos, W. F. Bradly, *J. Phys. Chem.* **62** 1164 (1958)
- 57) J. M. Serratos, W. F. Bradly, *Nature* **181** 111 (1958)
- 58) G. Karagounis, O. Peter, *Z. f. Elektrochem.* **61** 827 (1957)
- 59) V. C. Farmer, *Spectrochim. Acta* **8** 374 (1957)
- 60) W. C. Price, W. F. Sherman, G. R. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc. A* **247** 467 (1958)
- 61) S. A. Francis, A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.* **49** 131 (1959)
- 62) A. C. Yang, C. W. Garland, *J. Phys. Chem.* **61** 1504 (1957)
- 63) H. L. Pickering, H. C. Eckstrom, *J. Phys. Chem.* **63** 512 (1959)
- 国内における報告
- 64) T. Yoshino, *J. Chem. Phys.* **23** 1564 (1955)
- 65) K. Hirota, K. Fueki, Y. Nakai, K. Sindo, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31** 780 (1958)
- 66) K. Hirota, K. Kuwata, Y. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31** 861 (1958)
- 67) 広田, 中井, 日化 **80** 700 (1959)
- 68) 広田, 桑田, 浅井, 日化 **80** 701 (1959)
- 69) 広田, 笛木, 中井, 進藤, 日化会第12年会講演
- 70) 松下, 中田, 日化会第10, 11, 12年会講演
- 71) 堤, 松本, 第8回触媒討論会, 日化会第12年会講演
- 72) S. Kinumaki, Y. Ikegami, *Sci. Rip. Ritu A* **10** 315 (1958)
- 73) 内藤, 島, 大阪工試季報 **9** 147 (1958)
- 74) 内藤, 島, 大阪工試季報 **10** 13 (1959)
- 75) 内藤, 島, 大阪工試季報 **10** 79 (1959)
- 76) 内藤一男, 大阪工試季報 印刷中) 日化会第12年会
- 77) 内藤一男, 大阪工試季報 印刷中) 講演
- 半導体関係の報告
- 78) R. W. Johnston, D. C. Cronmeyer, *Phys. Rev.* **93** 634 (1954)

- 79) B. D. Saksena, S. Viswanathan, *Proc. Phys. Soc.* **69 B** 129 (1956)
- 80) P. B. Sherry, C. A. Conlson, *Proc. Phys. Soc. (London)* **69 B** 1326 (1956)
- 81) H. Y. Fan, W. Spitzer, R. J. Collins, *Phys. Rev.* **101** 566 (1956)
- 82) W. Kaiser, P. H. Keck, C. F. Lanze, *Phys. Rev.* **101** 1264 (1956)
- 83) N. J. Harrick, *J. Chem. Phys.* **24** 491 (1956)
- 84) R. Newnan, W. W. Tyler, *Phys. Rev.* **105** 885 (1957)
- 85) H. J. Hrostowski, R. H. Kaiser, *Phys. Rev.* **107** 966 (1957)
- 錯塩関係の報告
- 86) W. B. Plum, *J. Chem. Phys.* **5** 173 (1937)
- 87) H. J. Taufen, M. J. Murray, F. F. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 3500 (1941)
- 88) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* 2939 (1953)
- 89) J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 2496 (1957)
- 90) J. R. Doyle, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 3965 (1956)
- 91) H. B. Jonassen, J. E. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1275 (1957)
- 92) P. E. Slade, H. B. Jonassen, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1277 (1957)
- 93) H. B. Jonassen, W. B. Kirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1279 (1957)
- 94) G. K. Helmkamp, F. L. Carter, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1306 (1957)

アクリロ ニトリル

—その化学
と工業—

東工大教授

工 博 神 原 周 著

定 価 1,000 円

昭和 34 年 9 月 技報堂発行

わが国におけるアクリロニトリル研究の開拓者である東工大の神原博士がアクリロニトリルに関する著書を再び書かれたことはまことに意義深いことと思う。

今回の著書はその緒言で述べられている通り、昭和 27 年初め高分子化学刊行会より発行された前著の改訂増補版ともいべきもので、前著のあきたらなかったところを補い、さらに昭和 33 年初めまでの文献を追加されたものである。

その内容はアクリロニトリルの各種製法に初まり、その物理的、化学的諸性質、規格、分析法、その毒性等を述べ、さらに特にその重合方法、溶剤および安定剤、これを原料とする合成繊維の製法、製造者、性質等については詳細な記述があり、なお合成繊維以外の用途にも触

れられている。紹介されている文献は前述の通り昭和 33 年初に到るものを網羅し PB リポート関係を併せその数は約 2500 に達している。これらはいずれも読者に対し貴重な資料を提供している。

本著は著者の専攻とも関係して、アクリロニトリルの重合と合成繊維の製造、その諸性質に重点がおかれている。したがってアクリロニトリルそのものの工業的合法については主として PB リポートに記載されているニュランド触媒を用いるものが記載されていて、現在からみれば石油化学工業との関連を持ち注目をあびているプロピレンを原料とする製法、またアセトアルデヒドを原料とするクナップザックの方法などの記述が簡潔である恨みがないでもない。しかしこれも最近長足の進歩を重ねつつあるこの工業の発展期のさなかにあえて新著を刊行されたためまことに已むを得なかったことであろう。いづれ適当な機会を得てこの点を増補されることを希望してやまぬものである。

本著はその足らざるところを補うよう著者が謙虚な記述で本年春刊行された類著の参照をすすめられているが、これは本著の価値をいささかもさげるものではない。アクリロニトリルに関係を持つものまた興味を持つものにとって必ず机上にそなえる好著といえるであろう。

(岡田時男)