

# 赤外分光法によるチタノシリケート上での 過酸化水素による酸化反応の直接観測

(東工大) <sup>しま</sup>嶋 寿・<sup>ひさし</sup>辰巳 敬・<sup>たつみ</sup>野村 淳子

チタノシリケートは過酸化水素を用いた液相酸化反応の触媒として有用であることが知られており、工業的にも利用されている優れた触媒であるが、その反応機構についてはいまだ解明されていないことが多い。そこで当研究室では、その触媒反応の赤外分光法による直接観測を目的として、IR セルを改良し、液相での過酸化水素水を直接セル内に導入できるようにすることで、アルケンの過酸化水素によるエポキシ化の FT-IR による直接観測を試みた。

40-50 mg の TS-1 (参照触媒: ARC-TS1CL(1)) を直径 20 mm のディスクに成型し、閉鎖循環系に接続された IR セルに設置し、酸素 100 Torr 存在下、773 K で1時間前処理を行った。その後、温度を一定に保った状態でアルケンを気相で導入し、その後排気して TS-1 に吸着していない余分なアルケンを取り除いた後に、セル内部をヘリウムで満たし、過酸化水素水溶液を約 4.5  $\mu\text{L}$  導入し、IR スペクトルの経時変化を測定した。

IR スペクトルは検出器に MCT を用い、分解能 4  $\text{cm}^{-1}$ 、積算 64 回で測定した。

Fig.1 に室温での 1-ヘキセンと 35% 過酸化水素水の反応の経時変化を示す。時間の経過に伴い 3100 $\text{cm}^{-1}$  付近の(=C-H)伸縮振動に由来するピーク( $\nabla$ )および 1600  $\text{cm}^{-1}$  付近の(C=C)伸縮振動に由来するピーク( $\blacktriangledown$ )が減少し 60 分後には完全に消失した。60 分後のスペクトルと TS-1 に吸着した 1,2-エポキシヘキサンのスペクトル(Fig.1 上)を比較すると酷似していたため、今回行った実験の条件下においては 1-ヘキセンはほぼ 100% 反応し 1,2-エポキシヘキサンに変化したことが確認された。

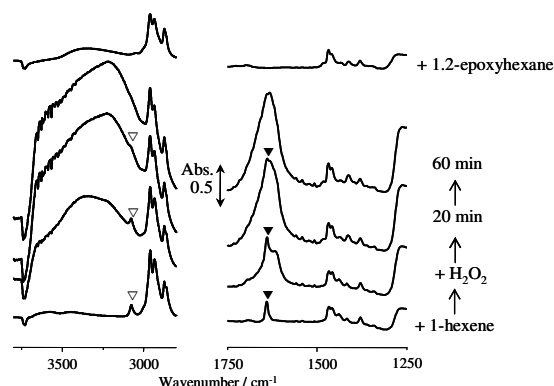


Fig.1 TS-1 上での 1-ヘキセンと  
過酸化水素との反応の経時変化。

Fig.2 に室温でシクロヘキセンと 3% 過酸化水素水の反応の経時変化を示す。こちらの場合も時間に経過に伴い 3100 $\text{cm}^{-1}$  付近の(=C-H)伸縮振動に由来するピーク(\*)が減少し 100 分後には完全に消失した。100 分後のスペクトルと TS-1 に吸着した 1,2-エポキシシクロヘキサンおよびトランス-1,2-シクロヘキサンジオールのスペクトル(Fig.2 上)とを比較すると、この場合には生成物は 1,2-エポキシシクロヘキサンではなくトランス-1,2-シクロヘキサンジオールであることが確認された。この結果は、1,2-エポキシシクロヘキセンが立体的に不安定であるために加水分解が速やかに進行したためであると考えられる。

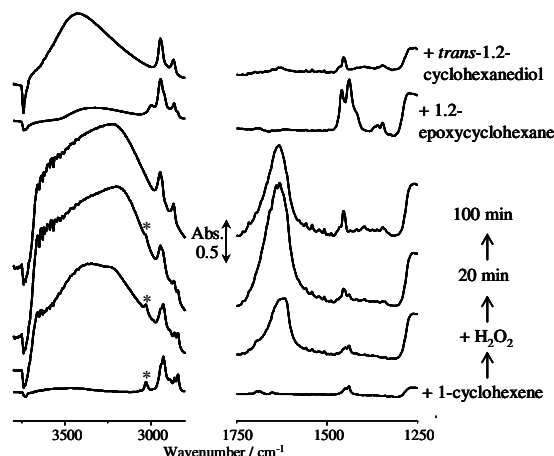


Fig.2 TS-1 上でのシクロヘキセンと  
過酸化水素との反応の経時変化。