

第54回 コロイドおよび界面化学討論会 講演要旨集

会期 2001年9月16日(日)~18日(火)

会場 明星大学日野キャンパス

主催 日本化学会コロイドおよび界面化学部会

協賛	応用物理学会	高分子学会
	触媒学会	色材協会
	材料技術研究協会	電気化学会
	電気学会	日本界面医学会
	日本家政学会	日本吸着学会
	日本化粧品技術者会	日本材料学会
	日本食品科学工業会	日本調味料学会
	日本トライボロジー学会	日本生物物理学会
	日本セラミックス協会	日本農芸化学会
	日本表面科学会	日本膜学会
	日本薬学会	日本油化学会
	光化学協会	日本レオロジー学会
	表面技術協会	腐食防食協会
	粉体粉末冶金協会	

親・疎水性両表面をもつゼオライト粒子の調製と 液液界面触媒反応への応用

(北大触媒セ) ○池田茂・Hadi Nur・大谷文章

【目的】 固体触媒と過酸化水素を用いる液相酸化反応において、水溶液として供給される過酸化水素を水溶性のない有機化合物の酸化に用いるためには、共溶媒を加えて均一系とするか、固体触媒を加えて激しく攪拌して反応（液-固-液三相系反応）させるのが通例である。しかし、できるだけ余分な添加物（共溶媒）を避け、後処理が容易になるように工夫すれば、過酸化水素のクリーンな利点を活かしたプロセスの構築が期待できる。われわれは、固体触媒を過酸化水素水-有機溶媒の二相界面に存在するように設計・調製すれば、共溶媒の添加や攪拌なしに効率よく反応が進行すると考えた。ここでは、親・疎水性両表面をもつゼオライト粒子を調製し、その構造について調べるとともに、種々の長鎖アルケンのエポキシ化反応の活性を評価して反応の特性を調べ、提案する液液界面触媒反応¹⁾が液液二相溶液系の反応において有効な反応方法であることを示す。

【実験】 ゼオライトは触媒学会参照触媒のNaY（JRC-Z-Y5.5）を用いた。活性サイトであるチタン（ $500 \mu\text{mol g}^{-1}$ ）は、 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ から担持した（Ti-NaY）。得られたTi-NaY（1g）に水（0.5 ml）を加え、これをオクタデシルトリクロロシラン（ODS）/トルエン溶液中に懸濁させた後、遠心分離、乾燥させて、表面の一部をオクタデシルシリル基で修飾したチタン担持NaY（w/o-Ti-NaY）を得た。また、前段で水を加えずにODSと反応させて表面全体を修飾したチタン担持NaY（o-Ti-NaY）も調製した。

【結果】 Ti-NaYおよびo-Ti-NaYを種々の長鎖アルケン-30%過酸化水素水の二相系に分散させると、表面が比較的親水的である前者は水中に分散し、後者は表面が疎水化された結果、アルケン相に分散した。いずれの触媒も強く攪拌した時にはエポキシ化反応がゆるやかに進行したが、静置するとほとんど反応しなかった。これは、触媒が液体-液体の二相界面にほとんど存在しないためと思われる。一方、w/o-Ti-NaYを二相系に添加すると、二相の中間（液液界面）にその多くが存在した。この系では、Ti-NaYやo-Ti-NaYを用いて強く攪拌した場合を大きく上まわるエポキシ化物が無攪拌の状態でも得られ、攪拌した状態での活性と同程度あるいはそれ以上であった。これは、触媒の親水性・疎水性を制御して界面に配置すれば、相溶性がない二相系の界面でも触媒反応を効率よく進行させ得ることを示している。また、表面水酸基を蛍光色素で修飾して、これらの蛍光顕微鏡観察を行なった結果、w/o-Ti-NaYには表面水酸基が存在する親水性表面とオクタデシル基によって被覆された疎水性表面の両表面が存在することがわかった²⁾。以上の結果から、液液界面触媒は、親-疎水性表面をそれぞれ過酸化水素水、有機基質の各相に向けて液液界面に集積し、これらの試薬と基質がそれぞれ親水、疎水性部分を介して連続的に供給されるため高い触媒活性を示すと考えた。

1) *Chem. Commun.*, 2235 (2000).

2) 第88回触媒討論会A, 3D06 (2001).

Ti-NaY w/o-Ti-NaY o-Ti-NaY

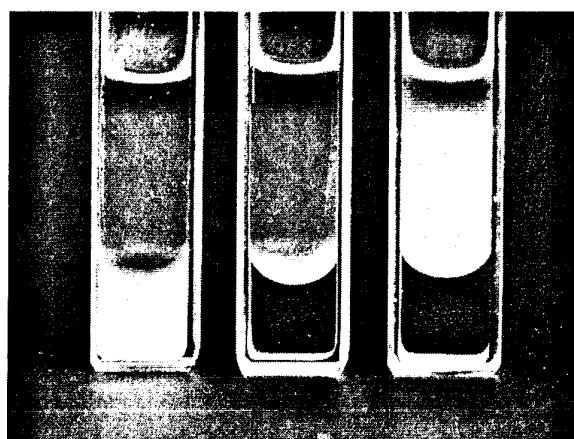


図1 修飾ゼオライトの二相溶液中での分布状態

いけだしげる、はでいぬる、おおたにふんしょう

(北海道大学触媒化学研究センター触媒反応化学分野, 札幌市北区北11条西10丁目,
TEL: 011-706-3713, FAX: 011-706-2916, E-MAIL: ikeda@cat.hokudai.ac.jp)