

第88回触媒討論会 討論会A予稿集

平成13年

10月9日(火)～10月12日(金)

別府市 B-Con plaza

共 催

触媒学会・日本化学会

液液界面触媒の構造

(北大触媒セ*・北大電子研**) ○池田茂*・Hadi Nur*・
 下村政嗣**・居城邦治**・沢田石哲郎**・大谷文章*

水溶性のない有機化合物の過酸化水素による液相酸化反応を共溶媒や攪拌の必要なしに進行させる新しい反応方法、「液液界面触媒反応」において、液液の二相界面に分布する触媒（界面触媒）の構造、ここでは、表面に結合させた長鎖アルキル基の分布状態を調べるため、親水性表面に蛍光色素を導入し、蛍光顕微鏡で観察をおこなった。その結果、界面触媒は、親水性表面と疎水性表面の両表面を有することを明らかにした。
 修飾ゼオライト・蛍光顕微鏡・液液界面・部分アルキルシリル化・両親媒性粉末

1. 緒言

我々はこれまでにチタン担持Yゼオライト (Ti-NaY) の表面の一部を長鎖アルキルで修飾して相溶性がない水-有機溶媒の界面に配置すると、過酸化水素を酸化剤とするオレフィンの液相酸化反応を無攪拌・無溶媒で進行できることを見出し、これを二相溶液系の新しい反応方法、「液液界面触媒反応」として提案してきた¹⁾。未修飾Ti-NaYおよび表面全体に長鎖アルキルを導入した粉末では反応がほとんど進行しなかったことから、界面触媒は親-疎水両表面をもつ粉末であると推察していたが、実験的な証拠がこれまではなかった。ここでは、蛍光色素分子および蛍光顕微鏡を用いて表面に導入された長鎖アルキルの分布状態をしらべた。

2. 実験

NaYは参照触媒 (JRC-Z-Y5.5) を用いた。NaY粉末 (1 g) 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、蒸発、乾燥 (空气中, 383 K, 一晚) させて、長鎖アルキル基修飾NaY (w/o-NaY) を得た。また、前段で水を加えずにODS処理したもの (o-NaY) も調製した。

NaY, w/o-NaYおよびo-NaYをアミノプロピルトリエトキシシラン (APTS) と反応させた後、これをアンカーとして蛍光色素分子 (フルオレセインイソチオシアネート, FITC) を導入して蛍光顕微鏡観察用の試料とした。物理吸着した色素分子を除去するため、溶液中に色素の吸収が確認されなくなるまでメタノールで洗浄

3. 結果と考察

APTSはゼオライト表面の水酸基と反応し (アミノプロピルシリル導入NaY), FITCはこのアミノ基と反応することから、未修飾のNaYでは表面全

体に、一方, w/o-NaYでは長鎖アルキル基の存在していない部分に色素分子が導入されるが, o-NaYはAPTSおよびFITCと反応しないと予想される。実際に、各粉末の拡散反射吸収スペクトルを測定して色素分子の存在を調べると、色素分子に由来する可視域の吸収はw/o-NaYに比べNaYで強くみられ、o-NaYでは観測されなかった。

色素分子を導入したNaY (FD-NaY) およびw/o-NaY (FD-w/o-NaY) の典型的な蛍光顕微鏡像および光学顕微鏡像を図1に示す。予想のとおり、FD-NaYでは粒子全体が発光したが、FD-w/o-NaYでは粒子の一部のみであった。これは、FD-w/o-NaYに表面水酸基が存在する親水性表面と長鎖アルキルが被覆された疎水性表面の両表面が存在することを明らかに示している。したがって、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、NaYやo-NaYに比べきわめて高い触媒活性を示すと考えた。

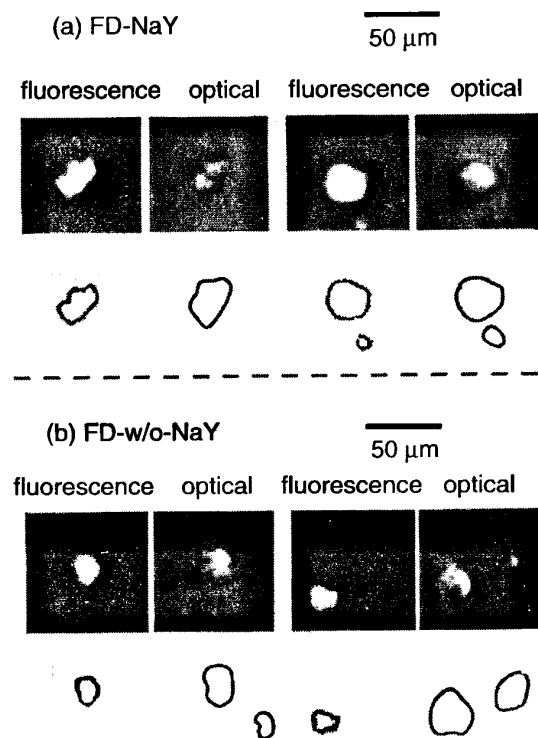


図1 色素分子導入ゼオライトの蛍光顕微鏡像と光学顕微鏡像 (a) FD-NaY, (b) FD-w/o-NaY.

1) H. Nur, S. Ikeda, and B. Ohtani, *Chem. Commun.*, 2235-2236 (2000).