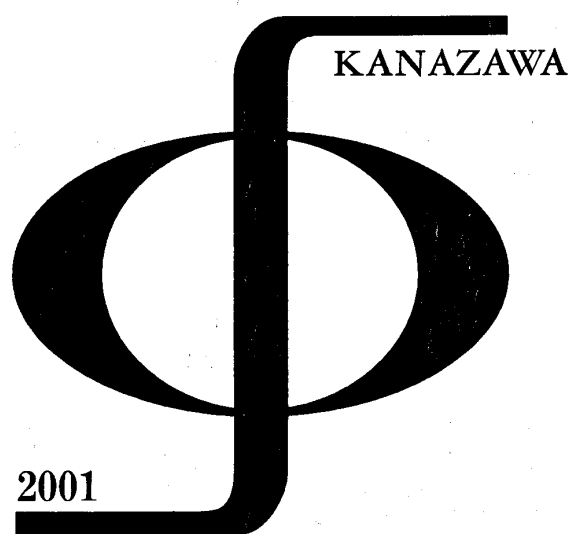


光化学討論会 21世紀の光化学国際会議 講演要旨集

2001年9月10日(月)～13日(木)
金沢市文化ホール



ANNUAL MEETING ON PHOTOCHEMISTRY 2001

**INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
THE 21ST CENTURY PHOTOCHEMISTRY**

SEPTEMBER 10-13, 2001
KANAZAWA CITY BUNKA HALL

主催 光化学協会
共催 日本化学会・電気化学会・
日本光生物学協会・日本薬学会北陸支部
支援 石川県・金沢市

表面を部分的にアルキルシリル化した酸化チタンによる界面光触媒反応

(北大触媒セ・北大院地球環境) ○池田茂・木幡有佑・Hadi Nur・大谷文章

Phase-Boundary Photocatalysis by Titanium(IV) Oxide Particles Partially Modified with Alkylsilyl Groups (Hokkaido University) Shigeru IKEDA, Yusuke KOWATA, Hadi NUR and Bunsho OHTANI (e-mail: ikeda@cat.hokudai.ac.jp)

[目的] 酸化チタン (TiO_2) などの半導体粉末を用いた光触媒反応は、温和な温度・圧力条件下で反応を行なうことができ、多段階のプロセスが1回の操作で進行するうえ、光エネルギーを利用することで熱的には進行しがたい反応を誘起させることも可能であることから、新規な物質変換反応の開発が期待できる。反応をおこなう場合、有機化合物を溶かした水やアセトニトリルなどの溶媒に、半導体光触媒の粉末を懸濁させておこなうのが通例であるが、原料、反応生成物や溶媒の光吸収が光触媒の吸収と重複すると、光触媒反応の速度が減少するうえ、有機化合物の直接光反応が避けられないため、利用できる反応には制約があった。われわれは、相溶性のない水と有機化合物の界面に光触媒が配置できれば、光触媒の効率のよい光吸収と有機化合物の直接光反応の抑制を両立させることができると考えた。ここでは、粉末表面の一部にアルキルシリル基を導入して、親-疎水両表面をもち水-有機溶媒二相溶液の界面に分布する両親媒性の TiO_2 を調製し、これを用いた新しい光触媒反応方法、「界面光触媒反応」を提案する。

[実験] TiO_2 はMerck社製のものを用いた(アナタース、 $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。 TiO_2 (1 g) に水 (0.36 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 TiO_2 (w/o- TiO_2) 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 TiO_2 (o- TiO_2) も調製した。光触媒反応としてベンゼンあるいはトルエンの水/酸素存在下での酸化反応を選んだ。各 TiO_2 粉末 (20 mg) を水 (1 ml) /ベンゼンあるいはトルエン (2 ml) の二相溶液に加え、空气中、室温で反応容器の下方より光照射 ($> 290 \text{ nm}$) を行なった。反応生成物の分析には液体クロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーを用いた。

[結果] TiO_2 およびo- TiO_2 を水/ベンゼンあるいはトルエン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、後者は表面がオクタデシルシリル基で疎水化された結果、アルケン相に分散した。一方、w/o- TiO_2 を二相系に添加すると、二相の間(液液界面)にその多くが存在した。この粉末は、一つの粒子に親・疎水性の両表面を有する両親媒的性粉末となったため各表面をそれぞれ水、有機相に向けて液液界面に集積したと考えた。

各修飾 TiO_2 のベンゼンおよびトルエンの酸化活性を表1に示す。いずれの粉末を用いてもベンゼンからはフェノール、トルエンからはベンズアルデヒドが主生成物として得られた。トルエンからは副生成物としてクレゾール類も得られた。部分疎水化光触媒 (w/o- TiO_2) は全疎水化したものと比べて若干高い活性を示した。これは、部分疎水化によって、当初の期待どおり水と有機相の両方に接する光触媒粒子が増えたためと思われる。ベンゼン、トルエンいずれの系でも TiO_2 に比べ、オクタデシルシリル基を導入したw/o- TiO_2 、o- TiO_2 が高活性であり、表面のアルキル化により疎水性の反応基質と光触媒の接触が改善されたためと考えた。

表1 各修飾 TiO_2 光触媒でのベンゼンおよびトルエン酸化反応

catalyst	yields of main products / μmol	
	phenola	benzaldehyde ^b
TiO_2 (unmodified)	2.0	1.3
w/o- TiO_2	8.5	2.8
o- TiO_2	7.4	2.0

a Benzene was used as a substrate.

b Toluene was used as a substrate.