

研究課題別評価

1 研究課題名: 異相界面微粒子触媒による合成反応

2 研究者氏名: 池田 茂

グループメンバー: 池上 啓太(研究期間 平成 14 年 4 月～平成 15 年 10 月)

崔 光敏(研究期間 平成 15 年 4 月～平成 16 年 3 月)

3 研究の狙い:

水あるいは水中の試薬と相溶性ない有機化合物とを反応させる触媒反応系では、均一触媒をつかって親水性と疎水性両方の性質をもつ溶媒を加えて反応させるか、相間移動触媒を利用するかのいずれかが通例である。しかしながら、グリーンケミストリーを指向した触媒設計の観点からは、分離・回収と触媒の再利用が容易な固体触媒を利用して、余分な添加物(溶媒)を用いないことが望まれる。本研究では、表面の親水性-疎水性を制御して水相と有機相の界面に集合する微粒子を合成し、これを固体触媒として用いることで、両相に存在する物質間の反応を進行させる反応方法を提案し、新しい物質変換系を構築することをめざした。また、気相と水相の界面に集合させた固体触媒による気-液異相系触媒反応の設計や、異相界面に集合する特性を利用した新しいタイプの微粒子集合体の調製とその応用についても検討を行った。

4 研究成果:

(1) 親水性と疎水性の両方の表面をもつ微粒子の合成と構造評価

固体微粒子に親水性と疎水性の両方の表面をもたせれば、水相と有機相の界面に集合する粒子となると考え、触媒担体として広く利用されているシリカなどの酸化物粒子を用いて、このような異方的な表面をもつ粒子の合成と構造評価をおこなった。その結果、乾燥粒子に微量の水を添加して凝集二次粒子を形成させた後、疎水性のシリル化剤とトルエンなどの有機溶媒中で反応させることで、長鎖アルキル基によって疎水化された表面と、元の親水的な表面の両方の表面をもつ酸化物粒子が得られること、このような粒子を水/有機2相系に加えると、期待どおり界面に集合することが明らかになった。一つの粒子の表面に異方性を持たせる方法は、これまでも報告されているが、いずれも後述するような触媒や材料合成に利用できるほどの量を得ることができない。本手法は、一度に大量の異方性粒子を簡便に作成できる手法である。

(2) 過酸化水素水/疎水性基質2相系触媒反応

過酸化水素は、反応後に水だけを副生するクリーンな酸化試薬であるが、通常水溶液として供給されるため、水に溶けない物質の酸化反応に用いることが難しい。本研究では、界面に集合する微粒子を固体触媒として利用して、このような酸化反応に利用することを試みた。孤立4配位型のチタン酸化物を活性サイトとして担持させたシリカ粉末の表面を部分的に疎水化した微粒子を、過酸化水素水と疎水性アルケン類の2相系に加えて攪拌すると、対応するエポキシ化物が主生成物として得られた。また、この触媒は、いくつかの疎水性アルコールの酸化反応に対しても活性であり、相当するアルデヒドまたはケトン類へ変換することができた。

(3) 光触媒反応への応用

上記(1)のような方法で光触媒表面に疎水性の有機基を直接導入すると、光触媒作用によって有機基の分解がおこるため、何らかの安定化が必要となる。そこで、表面を多孔性のシリカで被覆された光触媒を利用、および合成して、さらに、シリカ表面を部分的に疎水化させて界面に集合する光触媒とした。白金触媒を担持させたシリカ被覆酸化チタンについて、水/疎水性アルコール2相系での、水の還元/アルコールの酸化反応をおこなったところ、水相に分散する親水性

の粒子や表面全体を疎水化した粒子と比べると、界面に集合する異方性の光触媒粒子が高い活性を示し、かつ導入した有機基の分解が抑制されることが確認された。また、白金触媒を担持させたシリカ被覆チタン酸ストロンチウムをベースとする異方性の光触媒粒子を純水に浮かべて、不活性ガス雰囲気下で紫外光を照射すると、水を完全分解し、水素と酸素が2:1の比で発生した。疎水化処理を行っていない(水に懸濁する)光触媒では、発生する水素と酸素が白金触媒上で反応して水に戻ってしまうのに対して、界面に配置した光触媒では、気体の気相への脱離がすみやかに起こり、なおかつ気体の再吸着がアルキル鎖によって妨げられるため、水素および酸素の生成が可能になったと考えられる。

(4) 異方性粒子の構造・機能評価からみえてきた新しい特性-界面活性剤粒子-

界面活性剤によるミセル形成は、ナノ粒子、メソポーラス材料やナノチューブなどの材料合成やミセル内を反応場とした触媒反応などに利用されている。このようなミセルをつくる材料は分子内に親水基と疎水基をもった有機分子や高分子がつかわれており、無機材料をベースとしたものは報告されていない。われわれは、表面に疎水性と親水性の両方の表面をもつ異方性酸化物微粒子の、水相/有機相2相系での挙動を評価している途上、これらが水中で界面活性剤分子のようなミセル状の構造を形成して、疎水性の有機物を取り込む特性をもつことを見いだした。これは、無機酸化物粒子によるミセル状構造の形成という新しい現象である。また、無定形ポリスチレンを取り込ませて固体化し、これをフッ酸処理してシリカを除去すると、表面に無数の凹面をもつ球状ポリスチレン粒子が得られること、さらに、疎水性のシリカを混合させると、多孔性の球状ポリスチレン粒子が得られることもみいだした。微粒子によるミセル構造体の新しい機能材料合成のツールとしての応用が期待される。

(5) 炭素系担体を利用した固体触媒による液相物質変換反応

上述の異方性粒子とは別の設計方法として、疎水性の担体を元に、この表面に親水性を付与することで、異相界面に集合する材料を得ることを考え、炭素系の担体を利用した。活性サイトとなる金属(パラジウム(Pd))ナノ粒子をサイズ選択的に固定化するため、均一なナノ細孔をもつ炭素担体を用い、合成条件を最適化することでPdが高分散担持された固体粉末を得ることができた。得られたPd担持触媒を用いてベンジルアルコールの分子状酸素をつかった酸化反応を行うと、きわめて高収率、高選択的にベンズアルデヒドを与えた。このような触媒活性は、市販のPd担持活性炭ではほとんどみられない。他のいくつかのアルコール類についても効率よく反応が進行し、対応するアルデヒドが選択的に得られた。担体の親水性-疎水性制御や界面集合型の触媒としての機能評価までは至らなかったが、さまざまな反応への応用も期待できる触媒である。

5 自己評価:

今回、親水性と疎水性の両方の表面をもつ微粒子を2相界面に配置すれば、両相に存在する物質間の反応をすすめる固体触媒として利用し得ることが示された。いくつかの系である程度の収率を得ることができたが、既存の触媒反応系に比較して十分な機能を発現させるには至らなかった。活性サイトや周辺のマイクロ環境の構造を制御することが必要であると考え、研究期間の多くの間利用してきた酸化物の担体および活性サイトを炭素担体および金属ナノ粒子触媒に変えた固体触媒を設計した。その結果、液相系の酸素酸化反応にきわめて高い活性と選択性をもつ触媒が開発することができた。しかし、親水性と疎水性の制御や界面に集合させたあとの触媒機能については限られた時間内に実験を行うことができず、この点は今後の課題として研究を続けていきたい。また、異方的な表面をもつ粒子が、界面活性剤分子のミセルのように、疎水性の有機溶媒や化合物を水中に取り込むユニークな特性をもつことを見いだした。当初の計画にはない結果ではあるが、材料合成や触媒反応などの反応場としての応用など、新しい研究領域のさきがけとなる成果であると考えられる。

表面化学、コロイド化学、光電気化学、触媒化学などさまざまな化学分野を結びつけた本研究テーマを遂行する上で、専門的知識をもったポスドクの存在は、非常に大きなものであった。池上氏は、活性サイトの評価のほか、「界面活性剤粒子」の発見に貢献した。崔氏は、触媒反応化学の専門家として、反応系の開拓に尽力した。本さきがけ研究がポスドク参加型でなければ、今回のような実験は進まなかったと思われる。

6 研究総括の見解:

本研究の着想は面白いものであるが、現実のスケールでは物質移動を考慮したとき、必ずしも大きな展開とはならなかった。しかし親水性・疎水性にかかわらず特性の著しく異なる要素でパターンを形成するというアイデアは、一般化した場合新しい技術のもととなる可能性があり、本研究を一つの経験として改めて新しい視点でのスタートを期待したい。

7 主な論文等:

論文

1. 部分疎水化ゼオライト粉末による液液界面触媒反応, 池田茂, ケミカルエンジニアリング, 47, 335-338 (2002)
2. Effect of titanium active site location on activity of phase boundary catalyst particles for alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, S. Ikeda, H. Nur, P. Wu, T. Tatsumi, B. Ohtani, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 145, 251-254 (2003)
3. 界面光触媒反応系の設計と開発, 池田茂, 大谷文章, ケミカルエンジニアリング, 48, 823-827 (2003)
4. Asymmetrically modified titanium(IV) oxide particles having both hydrophobic and hydrophilic parts of their surfaces for liquid-liquid dual-phase photocatalytic reactions, S. Ikeda, Y. Kowata, K. Ikeue, M. Matsumura, B. Ohtani, *Appl. Catal. A*, 265, 69-74 (2004)
5. Elucidation of the local structure of active titanium(IV) sites on silica-based phase-boundary catalysts for alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, K. Ikeue, S. Ikeda, A. Watanabe, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2523-2528 (2004)
6. Oxidation of hydrophobic alcohols using aqueous hydrogen peroxide over amphiphilic silica particles loaded with titanium(IV) oxide as a liquid-liquid phase-boundary catalyst, K.-m. Choi, S. Ikeda, S. Ishino, K. Ikeue, M. Matsumura, B. Ohtani, *Appl. Catal. A*, 278, 267-274 (2005)
7. Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure, S. Ikeda, T. Itani, K. Nango, M. Matsumura, *Catal. Lett.*, in press
8. Asymmetrically modified silica particle: a simple particulate surfactant for stabilization of oil droplets in water, Y. K. Takahara, S. Ikeda, K. Tachi, S. Ishino, K. Ikeue, T. Sakata, T. Hasegawa, H. Mori, M. Matsumura, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* in press

特許

1. 「球状ポリマー粒子およびその製造方法」, 特願 2003-330181, 池田茂, 池上啓太, 2003年9月22日
2. 「アルコール酸化固体触媒およびその合成方法」, 特願 2004-275945, 池田茂, 原田隆史, 崔光敏, 石野悟, 2004年9月22日
3. 「可視光応答型光触媒およびその合成方法」, 特願 2004-275946, 池田茂, 南郷景悟, 2004年9月22日

招待講演・依頼講演

1. 二相界面に配置した酸化チタンによる界面光触媒反応, 池田茂, 第3回ケミカル光デバイス勉

強会, 2003/9/10

2. 新しい光触媒および光触媒反応の開発, 池田茂, 第2回大阪大学VBL研究プロジェクトフォーラム, 2003/12/3
3. 親水性と疎水性をもつ異方性粒子の合成と機能, 池田茂, 第3回東京工業大学資源化学研究所若手フォーラム, 2005/3/11(予定)
4. 異方性粒子の合成と応用, 池田茂, 北海道大学触媒化学研究センター談話会, 2005/3/15(予定)

国際学会発表(一般)

1. Liquid-Liquid Phase Boundary Catalysis and Photocatalysis: Novel Green Chemistry Processes, B. Ohtani, S. Ikeda, H. Nur, Y. Kowata, The 5th SANKEN (ISIR) International Symposium "Frontier Material Science towards Energy Conversion and EcoDesign", 2002/3/30
2. Phase-Boundary Catalysis: A Novel Reaction System for Water-Oil Two Phase Reaction Using Bimodal Amphiphilic Zeolite Catalysts, S. Ikeda, H. Nur, B. Ohtani, Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2002/7/16
3. Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide Using Bimodal Metal Oxide Particles Loaded with Titanium Oxide, K. Ikeue, S. Ikeda, B. Ohtani, CRC International Symposium on Photochemistry@Interfaces, 2002/8/9
4. Preparation of Bimodal Titanium(IV) Oxide Powders for A Novel Phase-Boundary Photocatalysis System, Y. Kowata, S. Ikeda, B. Ohtani, CRC International Symposium on Photochemistry@Interfaces, 2002/8/9.
5. Phase-boundary catalysis and photocatalysis: novel green chemistry processes for liquid-liquid two phase reactions, S. Ikeda, K. Ikeue, H. Nur, B. Ohtani, the Third International Workshop on Oxide Surfaces(IWOX3), 2003/1/30
6. Phase-Boundary Photocatalysis, S. Ikeda, B. Ohtani, 国際光触媒技術展 2003, 2003/10/15-17
7. A study of phase-boundary catalysts: structural analysis of active titanium(IV) sites for alkene epoxidation, K. Ikeue, S. Ikeda, B. Ohtani, The 13th International Congress on Catalysis, 2004/7/13
8. Synthesis of titanium(IV) oxide particles having both hydrophobic and hydrophilic surfaces for liquid-liquid and gas-liquid dual-phase photocatalytic reactions, S. Ikeda, Y. Kowata, M. Matsumura, B. Ohtani, The 13th International Congress on Catalysis, 2004/7/15
9. Preparation of "Golf Ball"-Like Polystyrene Microspheres *via* A Novel Micelle-Type Assembly Composed of Solid Spherical Particles, S. Ikeda, K. Ikeue, Y. K. Takahara, S. Ishino, M. Matsumura, B. Ohtani, 2004年電気化学合同大会, 2004/10/8

国内学会発表(一般)

1. 異相界面に集合する異方性酸化チタン粒子の調製および光触媒活性, 木幡有佑, 池田茂, ハディ・ヌル, 大谷文章, 日本化学会第81春季年会, 2002/3/27
2. 異相界面光触媒反応系の開発, 木幡有佑, 池田茂, 大谷文章, 2002年光化学討論会, 2002/9/13
3. 表面を部分的に疎水化した酸化チタン粒子の調製と界面光触媒反応, 池田茂, 木幡有佑, 大谷文章, 第90回触媒討論会, 2002/9/20
4. Phase Boundary Catalysis -液液および気液界面触媒反応系の開発-, 大谷文章, 池田茂, 木幡有佑, ハディ・ヌル, 第90回触媒討論会, 2002/9/20
5. オレフィン/過酸化水素2相系エポキシ化反応 - 界面触媒粒子の構造と活性の相関, 池上啓太, 池田茂, 大谷文章, 第90回触媒討論会, 2002/9/21

6. 界面触媒上の活性サイト構造と液相エポキシ化反応活性との相関, 池上啓太, 池田茂, 大谷文章, 日本化学会第 83 春季年会, 2003/3/18
7. 異方性表面修飾酸化チタンの調製と光触媒活性, 木幡有佑, 池田茂, 大谷文章, 日本化学会第 83 春季年会, 2003/3/18
8. 異相界面触媒微粒子の構造解析と過酸化水素による液相酸化反応, 池上啓太, 池田茂, 崔光敏, 松村道雄, 大谷文章, 第 92 回触媒討論会, 2003/9/20
9. 界面集積型酸化チタン光触媒の合成と光触媒特性, 池田茂, 木幡有佑, ビラクレス-ロベルト, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 第 10 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開, 2003/12/10
10. 過酸化水素を酸化剤とするアルケンのエポキシ化反応における両親媒性 w/o-Ti/SiO₂ 粒子の界面触媒作用, 崔光敏, 池田茂, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 第 2 回ナノ粒子研究会研究発表会, 2004/1/24
11. 親水性と疎水性の両表面を持つ粒子 触媒・材料合成への応用, 池田茂, 第 2 回大阪大学太陽エネルギー化学研究センターシンポジウム, 2004/2/5
12. ゴルフボール形状を示すポリスチレン粒子の合成, 池上啓太, 池田茂, 木谷佳子, 松村道雄, 大谷文章, 日本化学会第 84 春季年会, 2004/3/28
13. 過酸化水素を用いるアルケンやアルコールの酸化反応における両親媒性 w/o-Ti/SiO₂ 粒子の界面触媒作用, 崔光敏, 池田茂, 石野悟, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31
14. 両親媒性シリカ微粒子のミセル形成, 木谷佳子, 池田茂, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31
15. タングステン含有新規光触媒を用いた水の分解反応, 井谷知量, 南郷景悟, 池田茂, 松村道雄, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31
16. 溶液法による複合酸化物の合成と光触媒活性, 南郷啓悟, 木谷佳子, 吹雪みのり, 池田茂, 松村道雄, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/29
17. 両親媒性シリカ微粒子の調製とミセル形成, 木谷佳子, 池上啓太, 石野悟, 舘幸次, 池田茂, 松村道雄, 大谷文章, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/30
18. メソポーラスカーボン担持 Pd 触媒の調製とその触媒活性, 原田隆史, 崔光敏, 田口武人, 池田茂, 松村道雄, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/30
19. 両親媒性シリカ微粒子の調製と表面構造の観察, 石野悟, 池田茂, 木谷佳子, 舘幸次, 松村道雄, 大谷文章, 日本化学会第85春季年会, 2005/3/27
20. メソポーラスカーボン担持パラジウム触媒による液相系反応, 宮崎麻由, 原田隆史, 池田茂, 松村道雄, 日本化学会第85春季年会, 2005/3/27
21. 両親媒性シリカ微粒子を用いた3次元構造を持つポリマー粒子の合成, 木谷佳子, 池田茂, 舘幸次, 石野悟, 松村道雄, 大谷文章, 日本化学会第85春季年会, 2005/3/27
22. メソポーラスカーボン担持パラジウム触媒の調製条件の検討, 原田隆史, 崔光敏, 池田茂, 松村道雄, 日本化学会第85春季年会, 2005/3/29
23. 両親媒性シリカ微粒子を用いた新規材料合成, 木谷佳子, 池田茂, 舘幸次, 石野悟, 松村道雄, 大谷文章, 第 95 回触媒討論会, 2005/3/31
24. Pd / メソポーラスカーボン触媒によるアルコールの酸化反応, 原田隆史, 崔光敏, 池田茂, 田口武人, 松村道雄, 第 95 回触媒討論会, 2005/3/31