



研究ノート

希土類イオン光触媒の開発

石田 昭人*

Development of Rare Earth Photocatalyst

Key Words : Europium, Photocatalyst, Hydroxymethylation

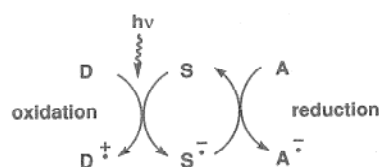
序

光触媒の開発は人工光合成系の構築を究極の目標として20年程前から急速に発展してきた。とくに最近では超分子錯体や膜構造の利用、さらには固定化酵素によるハイブリッド光触媒の開発など、その展開には目覚ましいものがある。ところがこれらの華々しい成果の一方で光触媒反応を大規模工業化学プロセスに応用する試みは残念なことに一つとして実用化されていない。この理由として実用に耐えうる光触媒の開発がきわめて遅れていることが挙げられる。このような背景から筆者は数年前より希土類イオンを光触媒として応用する研究を進めてきた。今回、その概要と最近の進展について紹介する。

光触媒反応とは

光触媒反応系はスキーム1のように光触媒(S)、電子供与体(D)、電子受容体(A)、および溶媒から構成され、光のエネルギーによって電子の授受すなわち酸化還元(レドックス)反応が誘起される。一見して分かるように系内には相反する酸化反応と還元反応が混在しているので特別な工夫なしでは逆電子移動が起こって反応は進行しない。そこで通常は犠牲的に分解する電子供与体を用いて反応を不可逆にするこ

とでレドックスサイクルを回転させる。反応系に電子伝達剤が加わることもあるが、系が複雑になればなるほど実用性から遠ざかってしまうので、有機合成用の反応系は出来るかぎり単純化することが不可欠である。



スキーム 1

光触媒反応系の性能を決定する絶対的な要素は光触媒である。光触媒には1) 適当な酸化力と還元力、2) 適当な光吸収波長、3) 安定性、などが要求される。均一系の合成反応用光触媒としてよく用いられてきたのは芳香族炭化水素や遷移金属錯体であるが、前者は安定性の点で工業的な応用には問題外であり、後者は酸化還元電位や再現性、さらに高価な点で満足出来ない。一方、酸化チタンや硫化カドミウムのような半導体は不均一系光触媒として優れた特性を有し、最近ではポリアニリンなどの有機半導体も試みられてはいるが、いずれも活性が調製法によって大きくばらつくなど再現性や安定性の点で問題が残されている。

希土類イオン光触媒

希土類イオンは優れた蛍光特性を有しており、レーザー、CRTや蛍光灯などに広く利用されている。しかも、ユウロピウムやイッテルビウムなどのイオンは通常3価であるが2価も比較的安定でレドックス反応が可能である。蛍光は

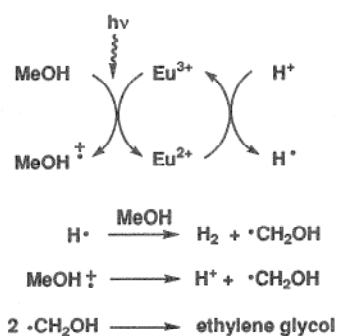


*Akito ISHIDA
1959年1月4日生
1986年大阪大学大学院工学研究科
プロセス工学専攻修了
現在、大阪大学産業科学研究所、
助手、工学博士、光化学
TEL 06-877-5111 (内線 3486)

励起エネルギーを光の形で発散・解消するものであるから、これらは光触媒として利用可能と思われる。しかし、これまでの希土類イオンの励起状態に関する研究は、蛍光特性の向上を主目標としており、これを反応に利用することは考慮されなかった。筆者はこの点に着目してスクリーニングを行ない、ユウロピウムイオンが最も適当であることを見いだした。

メタノールの分解反応

塩化ユウロピウムのメタノール溶液は230および270nmに吸収極大を示す。この溶液をアルゴン飽和して高圧水銀ランプの紫外線で照射すると吸収スペクトルが長波長シフトし、溶液から細かい泡が吹き上げてくる。長波長シフトは Eu^{3+} が還元されて Eu^{2+} が生成したためで、



スキーム 2

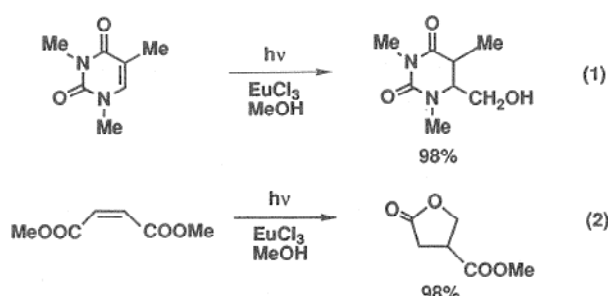
発生したガスは水素である。反応機構はスキーム2のように見かけ上メタノールが水素原子とヒドロキシメチルラジカルに分解したことになる。最近、大阪大学レーザー核融合研究センターの中島らによりこの反応における Eu^{2+} 生成の量子収率がほぼ1で、効率がきわめて高いことが明らかにされた¹⁾。また、触媒の安定性を表すターンオーバー数は容易に千回以上を記録した。

ヒドロキシメチル化反応への応用

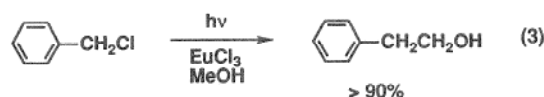
アルコールは有機合成中間体として最も有用なものの一つであることから汎用性の高いヒドロキシメチル化反応の開発は重要である。一般にヒドロキシメチル化にはリチウム試薬をホルムアルデヒドと反応させるが、リチウム試薬は高価なので大量合成には向かない。一方、ユウ

ロピウム光触媒によってメタノールは水素原子とヒドロキシメチルラジカルに分解するので、オレフィンなどを添加すればヒドロキシメチル化反応が期待される。そこで各種の不飽和基質について反応を検討した。

芳香族や脂環式オレフィンでは70%程度の収率でヒドロキシメチル化生成物とともに水素化生成物や二量体得られ、その比はオレフィンの構造に依存した。これに対してウラシル誘導体やマレイン酸エステルなどでは100%近い収率でヒドロキシメチル化生成物が得られた(式1, 2)²⁾。



単純なオレフィンでは水素原子やヒドロキシメチルラジカルの付加により生成したラジカルの再結合による反応であるために選択性が低い。に対して、ウラシルなどでは基質が Eu^{2+} により一電子還元されてラジカルアニオンを生成するためヒドロキシメチル化の効率が高いものと推定される。したがって、反応基質としては還元電位の低い不飽和化合物が望ましい。さらに、不飽和基質以外でも容易に脱離が可能な活性水素やハロゲン原子を有する基質はヒドロキシメチル化を受け、塩化ベンジルからはフェネチルアルコールが高収率で得られた(式3)。



以上のように本反応系は量子収率が高く、メタノールが溶媒、電子供与体、およびラジカル発生剤として働いているため単純であり、しかも高収率でヒドロキシメチル化生成物が得られる優れた反応であることから工業的な応用が期待できることが明らかにされた。

光触媒反応による工業化学プロセスの再構築

現在稼働中の工業化学プロセスは高度に最適

化され、効率は極めて高い。しかし、昨今の諸情勢からその再構築についても常に検討の努力を継続することが必要と思われる。光化学プロセスは電力を光に変換する過程でエネルギー損失をとまなうため工業化は難しいとされてきた。実際、実用化されたプロセスは「光ニトロソ化法」などわずかに過ぎず、しかもこれらは光触媒を用いない古典的光化学反応である。しかし、反応効率が格段に向上すれば、常温常圧で進行し、電力のみで駆動される光化学プロセスはエネルギー総消費量抑制の点からも有利となる。高性能光触媒により既存プロセスと比較してはるかに安価な原料から格段に短い反応行程で高付加価値の製品が得られるならば再構築の可能性も開けよう。

ゼオライトの添加効果と反応系の展望

本反応系は実験室レベルでは十分実用に耐えるが、工業的応用ではターンオーバー、エネルギー当たりの収率などに対して格段に厳しい条件が課せられる。そこで、光触媒の性能を一層向上すべく無機担体の利用を考えた。イオン交換作用をもつゼオライトを添加してユウロピウムイオンを吸着させれば不均一系光触媒となる可能性があるうえ、ゼオライトの分子篩効果を利用すれば反応基質や生成物の立体構造を選択する機能性光触媒の開発も可能と思われる。

各種のゼオライトを EuCl_3 のメタノール溶液に添加して一晩攪拌し、光触媒の活性を水素発生速度によりモニターしたところゼオライトの種類および添加量によって大きな差がみられた。ZSM-5 と類似した特性をもつ TSZ-841 で

は最高で無添加系の約3倍、また、Na-Yでは約2倍の活性が得られた。FT-IRの測定から Eu^{3+} をドーピングしてもゼオライトの骨格はほぼ原形を保っている一方、蛍光測定から Eu^{3+} の環境は溶液や EuCl_3 結晶中とは大きく異なることが明らかにされた。このようにゼオライトの添加により触媒活性が大きく向上することが明らかにされたが、その機構については未だ不明な点が多い。特にゼオライトに固有の格子 Lewis 酸点や不純物鉄イオンなどが光触媒反応に対してどのような作用をもたらすかについては今後詳細に検討していきたい。また、各種の基質の反応選択性に対するゼオライトの効果については応用的には最も興味を持たれる課題である。数種類の基質で反応選択性が大きく向上することを見いだしており、現在スクリーニングを行なっている。

最後に、本研究はその着想の段階から現在の応用研究に至るまで、高椋節夫教授の暖かい御指導と学生諸君の協力のもとに行なわれたものであり、ここに感謝の意を表させていただきます。

参 考 文 献

- 1) M. Kusaba, et al., Chem. Phys. Lett., 197, 136-140 (1992).
- 2) A. Ishida and S. Takamuku, "The Chemistry of Functional Groups", ed. by S. Patai, Suppl. E: The chemistry of hydroxyl, ether and peroxide groups, Vol.2, pp.657-686 (1993) John Wiley & Sons Ltd.

