

# 有機合成反応を指向した希土類光触媒によるハロゲン化合物の分解反応

(材料設計学) 栗本裕介

## 序論

現在、ダイオキシンやPCBやBHCなどの有機ハロゲン化合物が環境中に検出され問題となっている。環境中ばかりでなく、過去に絶縁材料や殺虫剤として使用されたPCBやBHCなどは使用禁止から二十年以上を経た現在でも未使用品や回収品が大量に保管されており、その処理法が大きな問題となっている。そこで、効率のよい分解方法が求められており、その一つとして光触媒の利用が期待されている。ハロゲン化合物の分解で求められる光触媒は高効率の一電子還元触媒である。

光触媒として有名なTiO<sub>2</sub>系光触媒は一電子還元触媒として機能するものの、複雑多種の生成物を与えるために、大量保管されている廃棄物の処理には向いていない。なぜなら、環境ストレスを考えた場合、廃棄物を出来る限り有用な物質に変換して再利用することが望ましいからである。我々は蛍光材料として知られる希土類のユウロピウムがメタノール中で優れた一電子還元光触媒として機能することを見出している。この反応系では高い付加価値を持つアルコールの合成が期待される。そこで、本研究では、ハロゲン化合物から有用生成物を得るという観点から、塩化ベンジルおよび臭化ベンジルの反応を検討した。

## 実験

希土類光触媒の塩化ユウロピウム、溶媒のメタノール、塩化ベンジル(BCl)および臭化ベンジル(BBr)は市販の特級試薬をそのまま用いた。生成物はガスクロマトグラフィー質量分析器で構造決定し、キャピラリーガスクロマトグラフィーで内部標準法により定量した。光照射は反応溶液を石英セルに封入し、N<sub>2</sub>飽和下、室温にて、500 Wのキセノンランプ(赤外カット用の水フィルター付き)を用いて行った。UV吸収スペクトルは紫外可視分光光度計を用いて行った。

## 結果、考察

### 1) メタノールの分解による水素発生

まず最初に、光触媒の性能検証のためにメタノールの分解による水素発生を試みた。水素発生量の時間変化をFig. 1に示す。20分程度の誘導期間を経て水素が発生し始め、6hに至っても頭打ちすることなく直線的に水素が発生し続けていることがわかる。6h後のターンオーバー数は約10となり、効率よくメタノールが分解されることが明らかになった。

UV吸収スペクトルでは、光照射前にEu<sup>3+</sup>の吸収が240 nmおよび270 nmにみられたのに対し、光照射にともない、250 nmおよび330 nm付近が立ち上がったことから、Eu<sup>2+</sup>が生成したことがわかる(Fig. 2)。

水素発生機構はSchemeに示すように、メタノールからのラジカル的な水素引き抜きによるものと考えられ、この系ではヒドロキシメチルラジカルが効率よく発生できることが明らかになった。

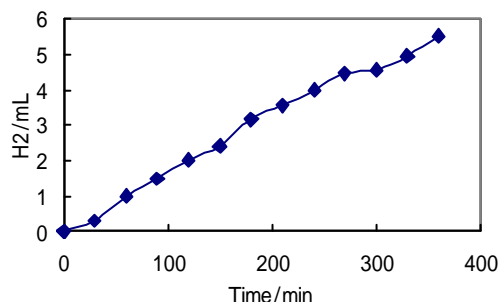


Fig.1 H<sub>2</sub>生成量の時間変化 (条件:EuCl<sub>3</sub> 5mM, 容量 5mL, N<sub>2</sub> sat, 500 W Xe lamp, 石英セル, 室温下)

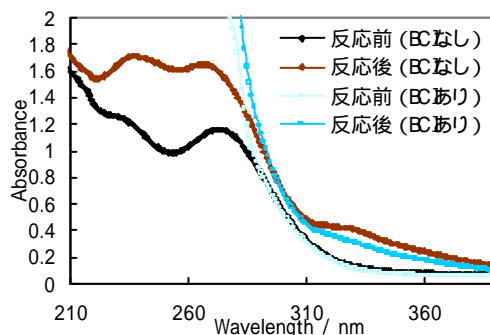


Fig.2 UV吸収スペクトル

## 2) BCl および BBr の反応

BCl を 20mM 添加すると、水素の発生が抑制され、Fig.3 の経時変化に示すようにベンジルメチルエーテル、フェネチルアルコール、ビベンジルが、主生成物として得られた。触媒濃度および BCl 濃度を变化させて反応を行ったところ、BCl の転化率とフェネチルアルコールの収率が最も優れた条件は  $\text{EuCl}_3$  5 mM、BCl 20 mM であることがわかった。

生成物のうち、フェネチルアルコールとビベンジルはともに BCl の一電子還元を経由する生成物である。Fig. 2 から、BCl 存在下では光照射にともなう  $\text{Eu}^{2+}$  の生成が無添加系と比較して約半分程度になっている。このことから、反応機構は Scheme に示すように BCl は  $\text{Eu}^{2+}$  より  $e^-$  を受け取って一電子還元され  $\text{PhCH}_2\text{Cl}\cdot^-$  となり、この状態はきわめて不安定なので、安定な  $\text{Cl}^-$  を脱離して中性ラジカル  $\text{PhCH}_2\cdot$  を生成し、これが  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  と再結合してフェネチルアルコールを生成したと考えられる。

BBr を BCl の最適条件において反応させると、BCl と同様に水素の発生が抑制され、ベンジルメチルエーテル、フェネチルアルコール、ビベンジルが、主生成物として得られた (Fig. 4)。しかし、Fig. 4 と Fig. 3 の比較から明らかなように、BBr は BCl よりはるかに分解速度が速く、しかも、フェネチルアルコールの生成率が低く、ビベンジルの生成率が高いことがわかる。これは BCl および BBr の一電子還元によりそれぞれ生成する  $\text{PhCH}_2\text{Cl}\cdot^-$  と  $\text{PhCH}_2\text{Br}\cdot^-$  の反応性の差によると思われる。すなわち、ハロゲン化物イオンの脱離反応速度は  $\text{PhCH}_2\text{Br}\cdot^-$  のほうが速いことに対応している。一方、フェネチルアルコールとビベンジルの生成比は両反応系のラジカルの定常濃度を反映していると思われる。両反応系でともにベンジルメチルエーテルの生成が見られたことからハロゲン化ベンジルの一電子酸化反応もある程度誘起されていることが示唆される。

BCl の反応における重水素速度同位体効果を検討した結果、フェネチルアルコール生成反応における  $k_H/k_D$  は 1.11 となり、この系の反応はメタノールからのラジカル的な水素引き抜きの関与しないイオン的な反応であることがわかった。

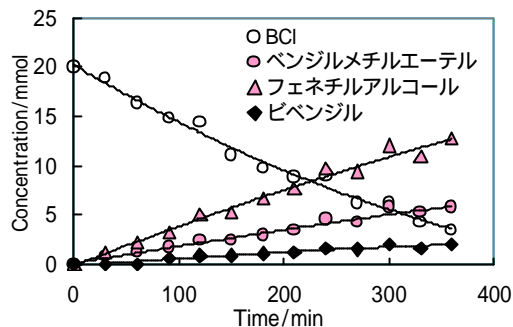
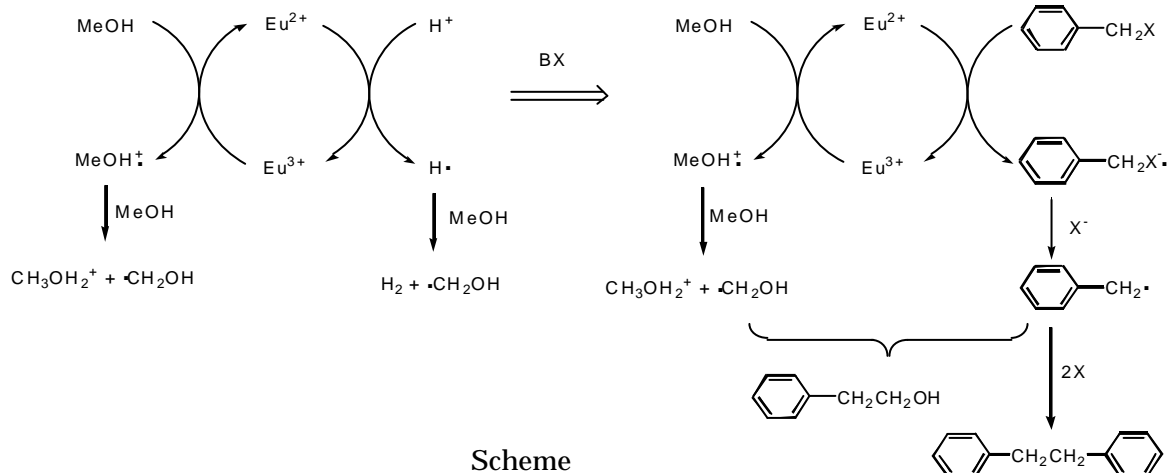


Fig3. BC 分解反応の経時変化

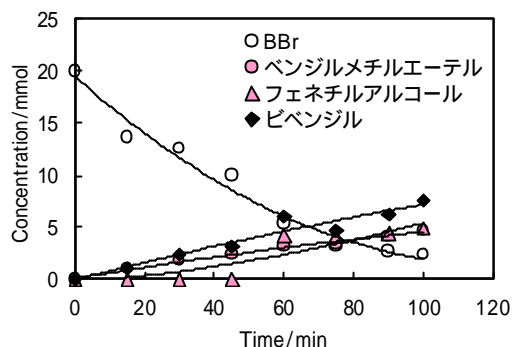


Fig4. BB 分解反応の経時変化