



## 太陽光と酸素による化学品生産は実現するか？

物質材料研究機構 井出裕介

光触媒の分野に飛び込んでから約 10 年、細々とではあるが研究を続けてきた見栄なのか…最近、とある財閥系総合商社のエネルギー部門の方へ自己紹介した際に、「太陽光と酸素だけで化学品を作る研究をしています」と言ってしまい、「そんなことできるんですか？」と驚かれ、「実現はしませんけどね」と誤魔化した…本稿では、筆者が胸に秘めていた思いをしたためたい。

フェノールに代表される大型化学品から、医薬品等ファインケミカルまで、化学品を現行法(概して高温・高圧を要する)に比べて少しでもグリーンなプロセスで合成する試みが世界中で活発に研究されている。光触媒による有機物の部分酸化は、太陽光と酸素(あるいは水)だけで駆動するため究極のグリーンプロセスであり、水の分解や有機物の分解無害化と共に、光触媒研究の草創期から研究されてきた。

しかし、光触媒による有機物の分解( $\text{CO}_2$ への完全酸化)が実用化されていることから良く分るように、有機物の酸化を狙った段階で止めることは非常に困難であり、逐次酸化が起きてしまう。様々な光触媒が開発されているものの、部分酸化物を高収量(mmol スケール)かつ高選択的に合成できた例は殆どない。宍戸らは $\text{TiO}_2$ 粒子を $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜でコーティングすることで完全酸化を促進するラジカル種の生成を抑制し、アルコール類のケトン類への部分酸化を高い収量と選択性で実現したが<sup>1</sup>、数少ない好例である。

筆者らは、光触媒の開発・改良ではなく、ケイ酸塩吸着剤を組み込むといった発想によって $\text{TiO}_2$ など既存の光触媒系の有機物の部分酸化活性を大幅に改良することを試みてきた。例えば、ベンゼンのフェノールへの部分酸化を $\text{TiO}_2$ 光触媒を用いて行わせる系に、層状ケイ酸塩(マガディアイト)を組

み込み、生成物をケイ酸塩内に分離蓄積させることで逐次酸化を抑制し、純度(選択性)100%のフェノール合成に成功した<sup>2</sup>。ベンゼンベースの回収率(収率)は 80%以上であったが、ベンゼンが溶けにくい水を溶媒に用いたため、収量は sub-mmol スケールに留まり、また、天然物であるが構造が不明なマガディアイトを用いたため、フェノールの分離機構が良くは分からなかった。当然、汎用性の確認も課題であった。

筆者らはつい最近、マガディアイトの構造解析に世界で初めて成功し<sup>3</sup>、層内にゼオライトのような(しかしおそらく柔軟な)ミクロ孔が存在し、これがアセトニトリル中の特定の分子(安息香酸など)を吸着することを発見した。早速、 $\text{TiO}_2$ によるアセトニトリル中のトルエンの酸化をマガディアイトを組み込み行ったところ、安息香酸を純度 100%, mmol スケールの収量で回収できた。安息香酸やその酸化物の表面への吸着による $\text{TiO}_2$ の活性劣化が抑制されていることも分った(図 1)<sup>3</sup>。光触媒とマガディアイトを組み合わせた光触媒系による化学品生産の実現に一縷の希望を見い出せた思いである。

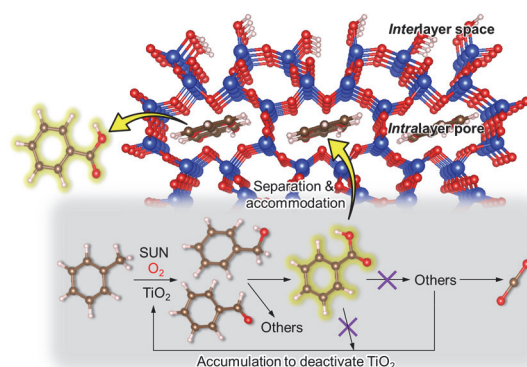


図1. マガディアイトを組み込むことで促進される $\text{TiO}_2$ 光触媒によるトルエン部分酸化。

1. S. Furukawa et al., *ACS Catal.* **2012**, 2, 175.
2. Y. Ide et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11784.
3. Y. Ide et al., *Chem. Sci.* **2018**, 9, 8637.