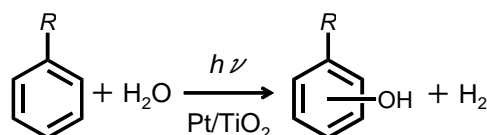


ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	6. 光触媒
中項目	6-2. 光触媒反応
小項目	6-2-5. 液相酸化（光触媒反応）

概要（200字以内）

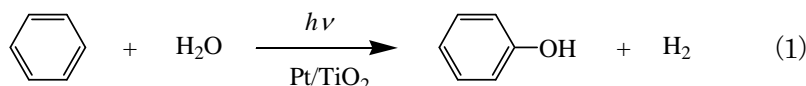
光触媒を用いると、通常の触媒反応とは異なった反応選択性が得られることが多い。ベンゼンやアルキルベンゼンを、白金添加酸化チタン光触媒により水を作用させると、高選択的に芳香環をヒドロキシ化させることができる。本反応は官能基置換ベンゼン誘導体やピリジンなどのヘテロ環化合物にも応用できる。現在、新規な反応系の開発が盛んに行われている。



親電子的な表面活性酸素種による
光触媒的芳香環ヒドロキシ化

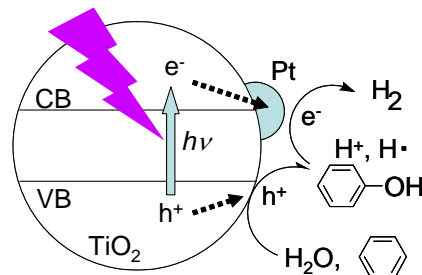
現状と最前線

酸化反応プロセスに関しては、従来の酸化剤の使用を避け、過酸化水素や分子状酸素などの、より環境にやさしい酸化剤の利用を目指した研究が盛んであるが、光触媒を用いると水を酸化剤とした新しい酸化反応系の設計が可能となる。白金添加酸化チタン光触媒とベンゼンと水を光触媒反応器に入れて、酸素非存在下で光を照射すると、常温でフェノールと水素が高選択的に得られる（式1）。



トルエンなどのアルキルベンゼンを通常の酸化剤で酸化反応を行うと側鎖が酸化されてしまうが、水を酸化剤とした本光触媒反応系では芳香環が優先的に酸化（ヒドロキシ化）されるのが特徴である。短波長の光を照射せずに反応させると副反応が抑えられさらに選択性は向上する。選択率は、90%を超えるものが多い。

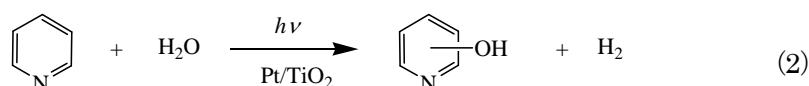
白金添加酸化チタン上において、光励起により生成した正孔と水分子と表面水酸基からなる親電子的な表面活性酸素種が形成され、吸着した芳香環に作用することによりフェノールと H^+ , $H\cdot$ を生成し、後者は白金微粒子上で光励起電子に還元され H_2 を生成すると考えられる（右図）。したがって、本光触媒系には白金等の貴金属の適量の添加が必要である。



光触媒的芳香環ヒドロキシ化の
反応機構

この反応をバッチ式反応装置で行うと触媒上に生成物が吸着し徐々に反応速度が低下してしまうが、反応後に着色した触媒をベンゼンで洗浄し再び反応に用いると、もとの活性が認められる。そこで、この光触媒反応を流通式反応装置で行うと、触媒は常に基質により洗浄が行われているのと同様なので、触媒活性が長時間維持される。光照射を断続的に行うと、光照射下では触媒上に吸着物が蓄積され活性は徐々に低下しても、暗下でベンゼンと水のみを流通させている間に触媒は洗浄され活性も回復するのでさらに好ましいことも見出されている。

また、この反応は、電子吸引・供与性をもつような官能基に置換されたベンゼン誘導体や、ヘテロ環化合物のピリジン等にも応用できる（式2）。今後のさらなる展開が期待できる。



以上のように、光触媒反応により水を酸化剤として利用することにより、これまでにない新規な触媒反応系を開発することができる。これらの研究はまだそれほど多くなく、今後の発展が期待される。

将来予測と方向性

効率が上がれば、実用化も可能となるであろう。新たな高活性触媒の開発、光触媒の活性向上、有用な光触媒反応の開発に向けた研究が不可欠である。

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

反応機構や活性支配因子の解明、系統的な新規反応系の開拓

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

実用化に向けた有用な反応の活性・選択性の向上

高効率な光触媒反応装置・光源の開発

キーワード

水、光触媒、芳香環ヒドロキシル化

（執筆者： 吉田 寿雄 ）