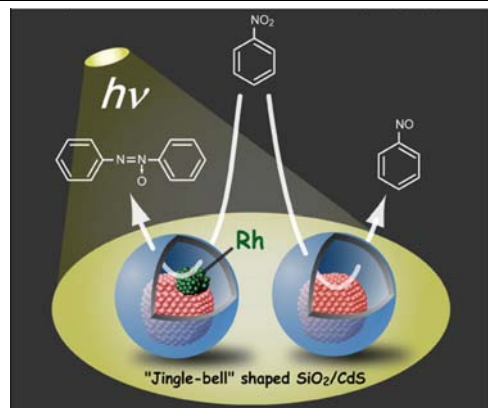


ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステナブルテクノロジー

大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-1. 新規反応
小項目	2-1-2. 光を用いた有機合成

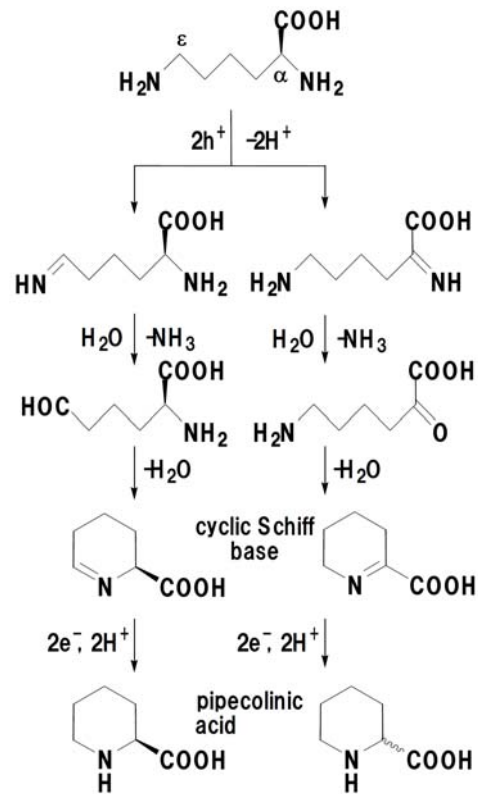
概要（200字以内）

酸化チタンや硫化カドミウムによる光触媒反応では、励起電子による還元と正孔による酸化の両方を利用できるため、通常の酸化還元反応系では達成できないような酸化還元複合反応系を構築できる。また、表面に疎水性部と親水性部の両方をもつ界面光触媒やコアとなる光触媒とシリカなどのシェルの中に空隙をもつジングルベル型粒子などによって、反応の選択性を制御する試みがなされている。

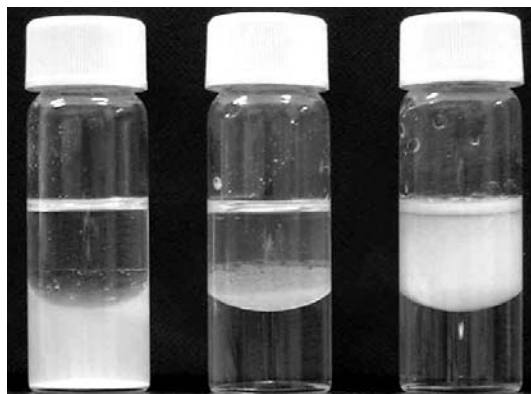


現状と最前線

酸化チタンや硫化カドミウムなどの半導体とよばれる物質が光を吸収しておこる化学反応が光触媒反応である。光触媒の光吸収により、還元力をもつ励起電子と酸化力をもつ正孔が生じ、光触媒の表面に吸着されたさまざまな化学物質の酸化還元反応が誘起される。これを有機合成に応用しようとする場合には、(1) 水を溶媒（分散媒）として利用できる、(2) 電解系のような電解質が不要、(3) 酸化と還元を同時に利用できる、などの点が他の反応系とは異なる特長である。しかし、(3)を活用した例はほとんどない。ほぼ唯一の例が、L-リシンを原料とするピペコリン酸の合成系である。この系では、原料のリシンのアミノ基が正孔により酸化されて生じるイミンが加水分解されたカルボニル化合物が、同一分子の他の末端のアミノ基と縮合してシッフ塩基が生成する。これが励起電子により還元されるという酸化—還元複合プロセスである。



光触媒反応は基本的には微粒子上で進行する。このため、懸濁系や微粒子を薄膜にした基板固定系で使用されることが多いが、光触媒微粒子そのものの構造を工夫することによって反応の速度や選択性を制御できる場合がある。1つの例が、界面光触媒である。これは、粒子の片面を親水性、もう一方の面を疎水性にすることによって、水および水とまじらない有機溶媒の二相界面に集合させることができるというものである。写真中央が界面光触媒（酸化チタン）で、親水的粒子（左）や疎水性粒子（右）とちがって上層のベンゼンと下層の水の界面に集合し、水と有機物の両者を基質とする反応を誘起することが可能である。また、硫化カドミウムをコア、シリカをシェルとし、コアとシェルの間に反応場としての空隙を有するジングルベル構造ナノ粒子により、ニトロベンゼンを原料として選択的にアゾキシベンゼンを合成する系も報告されている。



#### 将来予測と方向性

##### ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

酸化チタンや硫化カドミウムなどの既存の光触媒を利用して、さまざまな反応系の開拓を行い、一般的な特性としての光触媒反応の長所と短所を明らかにする。これにもとづいてめざすべき合成反応系を探索する。反応の効率を考える際には、反応のギブズ自由エネルギー変化の正負などについても考慮するが、もとめられる反応のスケールも重要である。光を使う合成反応系では、バルクの化成品の合成より生産量が比較的少ないファインケミカルズ合成に有利であると予想される。

##### ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

他の合成反応系とくらべて優位性のある反応系について、光触媒反応によるプロセス設計を行い、実際の合成反応系への展開をめざす。また、光触媒の利用形態として、懸濁系、薄膜固定系を超える新規反応系の開発を行う。

#### キーワード

励起電子—正孔・酸化還元複合反応・界面光触媒・ジングルベル構造ナノ粒子・ファインケミカルズ合成

(執筆者：大谷 文章)