

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・サステイ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	2-1-3. 光を用いた有機合成 2

概要（200字以内）	
<p>半導体光触媒である酸化チタンは、光エネルギーを利用することにより大きな吸熱変化を伴う反応過程を進行させることが可能である。この特徴を利用すれば有機合成的に新規な反応経路を提供することが期待されている。また、光触媒を使った有機合成反応は、分子状の酸素と光のみを利用するため（図1）、通常の熱触媒と大きく異なり環境に有害な酸化剤などを利用する必要がなく、反応も室温で進行する。従って、触媒活性と反応選択性を極限まであげることができれば、炭酸ガス発生のない理想的な環境調和型反応系になる可能性を持っており、種々の反応に関する研究が多くの研究者により続けられている。</p>	$\text{還元体} \xrightarrow[h\nu]{\text{TiO}_2, \text{O}_2} \text{酸化体}$ <p>図1. 光触媒的酸化反応の模式図</p>
現状と最前線	
<p>光触媒、特に酸化チタンを用いた有機合成反応は、約20年前にM. Foxらにより研究されていた。これらの研究があまり大きな注目を集めなかったのは、酸化チタン光触媒の酸化力が強いいため、多くの酸化化合物が有機物の光触媒的分解過程での中間体として同定されたものであるためであった。従って、応用面で考えた場合には、単離することが難しかったことが理由としてあげられる。また、当時、酸化チタン光触媒自体も、結晶構造や粒子径などの種類があまり多くなく、それらの細かな能動的コントロールは容易ではなかったことから、様々な反応への適応および検討が困難であったと考えられる。しかし、この様な困難な状況下で、Fox以後も大谷らのリジンの環化反応や、Kischらのアゾベンゼンの合成反応などの興味深い反応も報告されている。</p> <p>近年、酸化チタンの製造方法が飛躍的に発展し、結晶構造、粒子径だけでなく、その形状も様々なものが製品化されている。また、その他の有機合成用の光触媒の研究が活発に続けられている。その結果、工業的に有用な意味のある合成系が多く報告されており、グリーンケミストリーの観点からも興味深いと考えている。</p> <p>これら光触媒を用いた有機合成反応の最近の進歩について紹介する。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 酸化チタン光触媒によるオレフィンのエポキシ化：上述したように、現在でも工業化された例はないが、触媒製造に関するナノテクノロジーの発達により、対象化合物に依存した様々な酸化チタンが開発されている。分子状酸素と粒子系が200 nm程度の大きなアナタース結晶構造を用いることで紫外線照射下、85%程度の選択性でエポキシ化反応が進行することが明らかになっている。 2. シリカ系光触媒によるプロピレンのエポキシ化：シリカ担持チタニア光触媒が最も高い触媒活性を示す。バルクの酸化チタン光触媒上では完全酸化が進行してしまいが、シリカ上で高分散に担 	

持された酸素 4 配位構造の孤立チタン酸化物種は、60%の選択率でプロピレンエポキシド (PO) を生成する。触媒の工業的製造方法と安価な光源の開発が今後の課題である。

3. 酸化チタン光触媒を用いたナフタレンの部分酸化反応: ベンズアルデヒド誘導体は試薬やその他機能性化合物の重要な工業中間体である。この様な化合物は、工業的にはアルキルベンゼンを多段階で酸化及び還元して製造している。一方、ナフタレンの酸化チタン光触媒による分子状酸素を用いた部分酸化により、紫外光照射下ではあるが、一段階で製造することが可能であることが報告されている。この反応では、一定の割合でアナタースとルチル結晶構造を混合することで反応性を制御し、光強度により生成物の選択性を向上させることができることが報告されている。

4. 酸化チタン光触媒を用いたアダマンタンの酸化反応: 酸化チタン光触媒を用いた高付加価値化合物の合成でもっとも注目に値するのは、工業的に一般の化学酸化剤では合成が非常に困難なアダマンタンジオールの合成である。アダマンタンの水酸化物はフォトレジスト素材として非常に付加価値が高いが、原料であるアダマンタンは極めて酸化されにくい化合物であり、通常の化学酸化剤では極めて厳しい条件下でしか水酸化物が得られない。しかも、反応条件が高温高圧と極めて厳しいため多くの副生成物が生成する。アダマンタンの水酸化反応についても、酸化チタン光触媒を用いて、分子状酸素との組み合わせにより検討が行われている。これらの反応も、ナフタレンの酸化の場合と同様に、目的とするアダマンタンの水酸化物が高選択的に得られることが報告されている。

5. シリカ系光触媒によるメタンカップリング反応: 金属添加酸化チタン光触媒を用いて、アルカン、アルコール、エステル類、フラン誘導体などの有機物の C-C 結合を形成する反応 (脱水素二量化反応、カップリング反応) は以前報告されている。メタンの場合には、主に高分散遷移金属酸化物光触媒において試みた報告があるものの、触媒的には進行していない場合が多い。酸化チタンを用いて酸素を酸化剤としてメタンの酸化カップリング反応を試みた例もあるが、メタンの燃焼が優先的に進行してしまい、カップリング生成物はごくわずかである。これに対し、近年、酸化剤を用いずに、シリカ系光触媒によってメタンのカップリング反応が進行することが確認されている。

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
高効率・高選択性を有する物質変換用紫外光応答型光触媒の開発
物質変換用光触媒反応の工業用パイロットプラントシステム開発
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
高効率・高選択性を有する物質変換用可視光応答型光触媒の開発
物質変換用光触媒反応の工業用量産システム開発

キーワード

光触媒・酸化チタン・分子状酸素・選択的酸化反応

(執筆者: 横野 照尚)