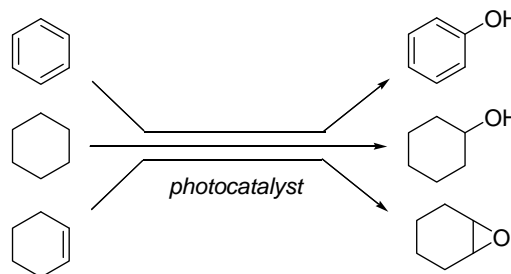


ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

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	2-1-4. 光触媒による選択的物質変換

概要（200字以内）

光触媒に関する研究には多くの研究者が携わっているが、「ある化合物からある化合物を選択的に作る」、すなわち有機合成を行う研究はほとんど行われていない。これは、根本的に光触媒反応の選択性が低いことに起因する。ところが、最近の研究成果より、活性点構造あるいは活性点周りの構造制御により、選択的な物質変換を行えることが明らかとなってきた。将来的には、光触媒により有機合成を行うための触媒設計論あるいは方法論が確立されると考えられる。



現状と最前線

光触媒に関しては、水の分解による水素および酸素生成に関する研究、あるいは有害な有機化合物の光分解（無害化）に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、光触媒により、選択的な物質変換を行う、すなわち有機合成の実現を目指した研究はほとんど行われていない。これは、根本的に光触媒反応の選択性が低いことに起因する。光触媒を用いる場合、従来法よりもクリーンかつ省エネルギーなプロセスが構築できる可能性があるほか、従来の触媒系では起こらない新しい反応が進行する可能性もある。最近の研究成果からは、活性点構造、あるいは活性点周りの構造を制御することにより、選択的な物質変換を行える可能性が明らかとなりはじめた。

酸化チタン (TiO_2) に関する研究はこれまで盛んに行われているが、選択性は極めて低い。ところが、ごく最近、メソ細孔を有する TiO_2 ($m\text{TiO}_2$) が、水中での光照射により、触媒表面に吸着しやすい化合物の反応を選択的に触媒する「吸着依存型の光触媒活性」を発現することが見出されている。化合物の吸着は主に表面積の大きなメソ細孔内で起こる。同様にヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) の生成もメソ細孔内で起こるが、生成した $\cdot\text{OH}$ はすぐに細孔内表面の Ti 種によりトラップされ失活する。そのため、触媒へ吸着しやすい（細孔へ拡散しやすい）基質ほど $\cdot\text{OH}$ による酸化を受けやすくなる。このような吸着依存型の光触媒機能を利用すると、触媒表面へ吸着しやすい化合物を吸着しにくい化合物に選択的に変換することができ、ベンゼンからフェノールの直接合成を 80%以上の選択率で進行させることが見出されている。本反応は、水を酸化剤源とする極めてクリーンな光触媒反応系である。

TiO₂は凝集した6配位Ti種に起因する半導体バンド構造を形成する。したがって、Ti種を絶縁体によって互いに隔てれば、バンド構造は形成されなくなり異なる光触媒活性が発現する。例えば、絶縁体であるシリカ表面に極少量のTiを分散させた触媒(Tiシリケート)は、4配位構造を形成する。このTiシリケートをアセトニトリルに懸濁させ、酸素存在下で光照射を行うと、アルカンの光エポキシ化が>98%以上の選択率で進行する。本触媒上では、励起Ti酸化物種と酸素分子の反応によりO₃⁻ラジカルが生成し、これがエポキシドを与える。励起Ti酸化物種はアルカンの水素引き抜きにより、ケトンやアルコールなどの不純物を生成するが、アセトニトリルは励起Ti酸化物上に配位し、オレフィンラジカルの生成を抑える。このような特異な活性種を触媒表面に形成させることにより、通常では見られない光触媒活性を発現させることが可能となる。

活性種構造と活性種周辺的环境制御によりさらに興味深い光触媒機能を発現させることが可能である。サブナノサイズの微小細孔を有するTiシリケートを触媒として、水中で紫外線を照射すると、細孔サイズとほぼ等しい大きさの分子の反応を選択的に触媒する、これまでに全く報告されたことのない「分子サイズ認識型の光触媒機能」を発現することが見出されている。励起された4配位Ti種は水分子により強く失活させられるため、分子が反応するためにはこの短寿命の活性種を捉える必要がある。細孔サイズとほぼ等しいサイズの分子は、細孔内をスムーズに拡散することができず一時的に細孔内にトラップされた状態になるため、活性点を捉えやすく分解されやすい。このような分子サイズ認識型の光触媒機能を利用すると、細孔サイズとほぼ等しいサイズの分子から小さな分子を選択的に合成することができる。例えば、有害なクロロフェノール類から無害かつ工業的に有用なフェノール類を極めて高い選択率で合成することが可能である。

文献：

白石康浩, 平井隆之, *光化学*, **36**, 27 (2005).

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

上述のように、孤立した金属酸化物種はバルク酸化物とは異なる光触媒活性を示す。様々な孤立金属酸化物種の光触媒活性を体系的にまとめ、どのような反応に対してどのような金属酸化物が活性を示すのかを明らかにする必要がある。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

光触媒活性に対する活性点周辺の構造との関係を体系的にまとめることが不可欠である。特にナノ細孔の親疎水性、細孔サイズ、ならびに化合物の吸着性と光触媒活性の関係を明らかにできれば、光触媒による有機合成反応を実現できると考えられる。

キーワード

光触媒・物質変換・有機合成・金属酸化物活性種・ナノ細孔

(執筆者：白石 康浩)