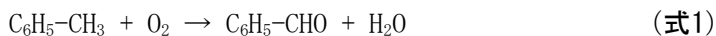


## 光触媒研究レミニセンス (2) 有機合成

(北海道大学触媒科学研究所) 大谷文章

### 有機合成反応

反応生成物が有機化合物であればなんでも「有機合成反応」に相当するとされることもあるが、合成 (synthesis) の反対語が分解 (decomposition) であることをかんがえると、なんらかの結合が「あらたに」形成される必要がある。その結合は基本的にはどのようなものでもいいが、通常は炭素どうしあるいは炭素と他の元素の結合をかんがえる。ただし、炭素-水素結合生成は合成でも分解でもなく、単に「還元」となり、逆の炭素-水素結合から水素が脱離するかたちの反応は単に「酸化」(あるいは脱水素) とよばれることもある。たとえば、トルエンからベンズアルデヒドが生成 (式1) すれば炭素-酸素結合ができている (全体としては結合の数は変化なし) ので「合成」といえないこともないが (「酸化」とされることもある)、ベンジルアルコールからベンズアルデヒドが生成する反応 (式2) は水が脱離した (左辺の酸素がなければ水素が脱離したともいえる) だけなので「酸化」(あるいは「脱水素」) 反応である (同様にメタノールからホルムアルデヒドができるのは炭素-水素結合以外は変化がない (炭素-酸素結合は保持されている) ので「酸化」であって「分解」とはいいたくない)。



ここでは、限定的な意味ではなく、ひろい意味で有機化合物がべつの化合物に変換される反応を「有機合成反応」とよぶことにする。

原料が変換されてべつの化合物ができるならどんな「合成」でも有用かという、もちろんそうではない。生成物の方が出発物より付加価値が高いのは当然として、出発物と生成物の付加価値の差がどれだけあり、それが反応のコストを上まわらなければ意味がない。しかし、実際に論文に書かれているものがいつもこの条件をみたして

いるわけではなく、たとえば、反応のために試薬として購入した出発物（原料）が、じつは工業的には目的生成物から合成（生産）されているという（わらえない）場合もある。たとえば、式2の反応の出発物であるベンジルアルコールは、式1でトルエンからえられるベンズアルデヒドの水素添加によって合成されているので、「ベンジルアルコールからベンズアルデヒドを合成する」ことは、なんらかの事情で余剰のベンジルアルコールを処理する必要があるといった場合をのぞけば実用的な価値は低い。また、実際の生産に応用することをかんがえる場合には、生産量（生産速度）も重要な観点である。

### 光触媒反応による有機合成

不均一系光触媒反応（「固体の光触媒をつかう反応」をさし、以下「光触媒反応」とする）による有機合成の歴史はながく、水の分解が注目をあびて（1972年のFujishimaらのNatureの論文 [1] が契機となったのはまちがいない）光触媒反応の研究がさかんになる以前から多くの研究が行われてきた。ただ、「それ」以前の研究は、「光触媒反応」という共通認識がない時代のもので、さまざまな背景のもとでうまれてきた、現在なら「光触媒反応」と認識されるというだけなので、当時の報告のなかには場合によっては「光触媒反応（photocatalysis/photocatalytic reaction）」という用語すら含んでいない場合もある（ちなみにあのNatureの論文 [1] にも「光触媒反応（photocatalysis, photocatalytic reaction）」という用語は見あたらない）。ながい歴史をしりたい場合には、「光触媒研究前史」というタイトルで徳丸克己先生（筑波大学名誉教授）がまとめられた解説 [2] をおすすすめする。

その徳丸先生が日本における「光触媒反応による有機合成」の草分けのひとりであり、初期の「光触媒反応による有機合成」の例についての解説がある [3]（前述 [2] の引用文献 [7]。ちなみにこの解説書（書籍）の編者であるMarye Anne Foxも「光触媒反応による有機合成」の提唱者である。タイトルが「nonhomogeneous」とあり、こんにちの「heterogeneous」をつかっていないことが興味ぶかい）。これによると、ほとんどの反応は酸素存在下での反応である。つまり、1972年の「Nature論文」[1] 以前には、エネルギー変換という概念がなかった（とぼしかった）ため、反応のギブズエネルギー変化が負、すなわち自発的にすすむ反応がおもな研究対象であったといえる。引用されているのは、徳丸研究室、Bard研究室（B. Kraeutlerなど）、Fox研究室、De Mayo研

究室（この「de」をキャピタライズするのがいいのかどうかはわからない。このグループのH. Al-Ekabi博士は現在も多くの光触媒反応・環境浄化関連の国際会議を運営している [4]）、吉良研究室や長（おさ）・藤平研究室などの研究成果であるが、現在までひきつづいて光触媒反応に関する研究をおこなっている研究室はないようである。

### 酸化的合成反応としての光触媒反応

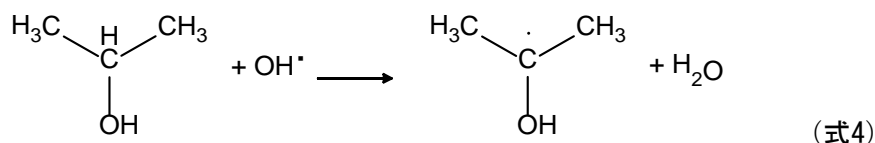
著者は1980年代前半から「光触媒反応による有機合成」の分野（があったかどうかはわからない）に参入することになるが、そうなった経緯は単純ではない。「いろいろな偶然のつみかさね」の結果である。前号 [5] にかいたように著者が不均一系光触媒反応の研究をはじめたのは、博士課程進学時に鍵谷研究室（京都大学工学部石油化学科）に移動したからである [6]。鍵谷研究室の正式の名称は「触媒物理学講座」であった（ようだ）が、その当時は「高分子化学・放射線化学」の研究室とかがえられていたとよい。研究室の主宰者の鍵谷勤教授は、北海道大学理学部（実際には触媒研究所（Research Institute for Catalysis）。触媒研究所は、その後「触媒化学研究センター（時限設置）」をへて、著者の現所属先である「触媒科学研究所（Institute for Catalysis）」に改組された）を堀内寿郎教授の指導をうけて卒業したのち、住友化学に入社。その後、京都大学工学部石油化学科の福井謙一教授の研究室の助教授となった。石油化学科の前身である燃料化学科は、戦時中に人造燃料を開発することを目的に設置された学科で、これに尽力したのが喜多源逸教授と喜多研究室の卒業生で住友化学からよばれた児玉信次郎教授であり、児玉教授が住友化学に入社する前に前述の堀内寿郎教授とおなじくマイケル＝ポランニー（Michel Polanyi）のところに留学して研究していたことが、おなじ住友化学にいた鍵谷教授が京都大学によばれた理由のひとつではないかとかがえられている [7]（それがほんとうだとすると、堀内寿郎教授のポランニー研究室での業績（1930年学士院賞恩賜賞（日本学士院。ちなみに同年のもうひとりの恩賜賞受賞者は湯川秀樹博士））によって設置されたといえる触媒研究所の後進である触媒科学研究所に著者が所属していることは、二重の意味でポランニーにつながっているようにおもえる）。1981年に日本人初のノーベル化学賞を受賞した福井謙一教授は理論化学の大家であるが、ポリエチレンなどの高分子合成の研究も行って（戦後すぐには高射砲の砲身を切ってつくったオートクレーブで高圧重合実験をおこなっていたという話がのこっている [8]。修士課程まで福井研に所属していた著

者が宴席で「わたしは酒が飲みません」と言ったところ、福井教授が「わたしも飲めなかったが、エチレンの重合実験ではまずエタノールを脱水してエチレンをつくるので、その実験でエタノール蒸気をすったおかげでいまは飲めるようになった」と言われたことをおぼえている)。鍵谷教授は、エチレンなどのオレフィン重合の触媒についての研究を行っていて(研究室に多種類の金属塩があったのは触媒原料であるとおもわれる)、その後、放射線による高分子の架橋に研究分野をひろげている(さらにその後、癌の放射線治療のための増感剤開発に従事)。放射線はその一部(ガンマ線)が光(電磁波)であるため、光化学とのつながりも多い。

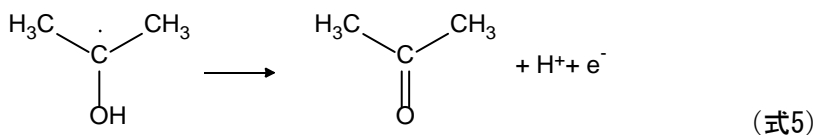
その鍵谷教授がなぜ光触媒反応に注目したかという、触媒反応としての認識でも、光化学反応としての認識でもなく、「ラジカル反応によってアルコールの脱水素反応が起こる」ことだと推測される。当時の認識は、「酸化チタンなどによる光触媒反応では水酸ラジカル(OH $\cdot$ ) (これを「 $\cdot$ OH」とか「HO $\cdot$ 」、水酸化物イオン(水酸イオン)を「HO $^-$ 」と表記することをよくみるが、ラジカル「 $\cdot$ 」や「 $^-$ 」などの記号はそのラジカル電子や電荷がある元素につけるわけではなく、全体の組成式の右肩につけるときまっている)が関与しているというのが(すでに)一般的な認識であった(「水酸ラジカル」はオールマイティの酸化剤であるという思いこみがあるのか、光触媒反応の分野ではいまだに「水酸ラジカル説」は根づよくのこっている。次号で解説する予定)。水溶液系の放射線化学では、もっとも質量(マス)がおおきい(大部分をしめる)水がほとんどの放射線を吸収して(吸収効率がおもにマスできまる、つまり個々の分子の吸収効率を考えないというところが放射線化学と光化学との大きなちがいが)、おもに水酸ラジカルと水和電子が生じる(これら以外には水素原子など)ことが出発点であり、このうち水酸ラジカルは、有機化合物があれば基本的に水素引抜き(hydrogen abstraction)を起こすものときまっているらしかった。



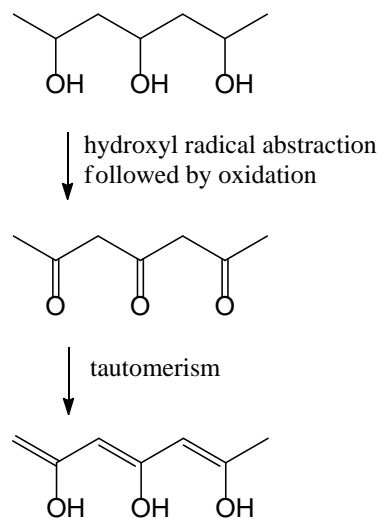
アルコールからの水素引抜きは水酸基の $\alpha$ 位の水素であることがよく知られている[9]。これはアルコール性水酸基の電子供与性にもとづくものである。たとえば、2-プロパノール(あるいは「イソプロピルアルコール」だが、「イソプロパノール」ではない[5])の場合にはつぎの反応が起こる(ここで「 $\cdot$ 」はラジカル電子をあらわす)。



生成するラジカル (IUPAC名は「1-hydroxy-1-methylethyl (radical)」(ラジカルの場合にはラジカル電子 (正式には「遊離原子価」) をもつ炭素原子の位置を「1」とするのがきまり = 「2-hydroxy-2-propyl」ではない [10]) は還元性が高く, ほかの物質に電子を移動して, カルボニル化合物の一種であるケトン (アセトン) をあたえる.



つまり, 放射線化学の分野で二級アルコールは水酸ラジカルによってケトンに変換されるというのが常識であった. これとはべつに, 当時の高分子化学では, 共役系の主鎖構造が電気伝導性をもつのではないかという話題があったらしい (白川英樹博士が全共役のポリアセチレンの発見でノーベル賞を受賞するは2000年 [11]). 酢酸ビニルの重合でえられるポリ酢酸ビニルを加水分解するとポリビニルアルコール (PVA) となる. このPVAの二級アルコールをすべてケトン ( $\beta$ -ポリケトン) にすれば, 全 $\pi$ 共役高分子になるかもしれない (図1・この図を描くために使用中のパソコンにChemDraw (購入は2011年) をインストールして20年ぶりくらいにつかったが, ほんとうによくできたソフトウェアで, 前号 [5] で紹介した著者が最初に購入したMacintoshパソコンであるPlus (前号の図14) もこのChemDrawをつかうために買ったともいえる) というのが, 高分子化学と放射線化学



**Fig. 1** Schematic representation of a basic concept of Professor Tsutomu Kagiya when the author started his work on photocatalysis. Poly(vinyl alcohol) is dehydrogenated by hydrogen abstraction by hydroxyl radicals followed by oxidation to give poly- $\beta$ -ketone, which undergoes tautomerism to yield a  $\pi$ -conjugated polymer chain.

の両方を知る鍵谷教授の発想であった。

というわけで、わたしの博士論文の研究は、無酸素雰囲気でのPVAの光触媒反応からはじめるときまったわけであるが、高分子の反応は解析がむずかしいと予想されるので、モデル化合物としてもっとも単純な二級アルコールである2-プロパノールをもちいることになった（と、ようやくスタートポイントまでたどりつくのに3ページを費やした）。つまり、当時の趨勢であった光触媒反応による水素製造とはまったく無縁で、むしろ有機化合物の変換（酸化的合成反応）に注目していたことが、結果的にはさいわいしたといえるし、鍵谷教授の慧眼であった [12] わけである。

## 2-プロパノールとポリビニルアルコールの光触媒反応

いよいよ、光触媒反応の実験をはじめた。1981年4月のことである。最初の実験ノート（当時在籍していた京都大学工学部石油化学科では実験ノートはコクヨの「補助帳」（200ページ）であり、学科の図書室で司書の松本さんに申請（口頭）すれば、日付印を押したものが支給された。経理の帳簿をつかう理由は、「丈夫である」ことと、「ページ番号が印刷されている（やぶりとったら発覚する）」ことである。ちなみに、背表紙に名前やノート番号の紙をはってもすぐにはがれてしまうので、タイプライター用の修正液（「白ペンキ」とよばれていた）でかいていた）の記載は4月13日（しらべてみるとちゃんと「月曜日」・図2）。おそらく4月にはいつてからこの日までに、実験の準備として、メリーゴーランド（自転・公転式高圧水銀灯照射装置（英光社））と反応管、水素定量用のガスクロマトグラフの準備をしていたものと思われる（これらについては「光触媒標準研究法 第0章」に詳細な記載がある [13]。反応容器を磁気攪拌しつつ水浴で温度を制御できるようにするのはもっとあとになってからである [14]）。どうやら最初の実験は、2-プロパノール水溶液（空気をおいだすためにアルゴ

時刻	Sample	PH値
10:50~11:05	Buffer (4.00)	3.93
11:05~11:15	A	0.015
11:15~11:25	Buffer (4.00)	3.96
11:25~11:32	B	3.88
11:35~11:40	Buffer (4.00)	3.95
11:40~11:50	C	6.20
11:50~0:00	Buffer (9.27)	9.17
0:00~0:00	D	10.10

**Fig. 2** The first page of an authors experimental note book for a study on heterogeneous photocatalysis on April 13, 1981. A photocatalyst powder of titania mixed with platinum black and ruthenium(IV) oxide was used for dehydrogenation of 2-propanol in aqueous solutions at various pH.

ンをバブリングすると2-プロパノールが揮発してしまうので、まず光触媒懸濁水にバブリングしてオレンジW栓で密栓してから、マイクロシリンジで2-プロパノールを注入していた。記憶では、 $38 \mu\text{L}$  ( $500 \mu\text{mol}$ 相当・これ以上だと消費量がすくなくてマテバラがとれない)。このあたりも準備期間中に考えていたのだと思う。オレンジW栓は修士課程に在籍してた清水グループでつかっていた)の反応(水素発生)速度のpH依存性のようで、1試料ずつpHメータの電極を標準緩衝液をつかって補正していた(溶液そのものが緩衝液ではないからがんばって正確に測定してもあまり意味はないのだが...)。結果は、中性付近と高pH ( $6 \text{ M (mol L}^{-1}\text{)}$  水酸化ナトリウム溶液)で速度が高いという、簡単には解釈できないものであった。そもそも懸濁状態がことなるうえ、この実験では磁気攪拌が約30秒ごとに数秒だけおこなわれる(高圧水銀灯のまわりを公転する試験管がマグネチックスターラーの「ちかく」をとおるときだけ)というもののなので、いまから思えば、中性付近で速度が高いのは、おそらく懸濁状態がよくて光の吸収率が高いからである。鍵谷教授との最初のディスカッションでこのpH依存性のグラフ(当然グラフ用紙に手書き)をみせたら、横軸(pH)の対数をとれといわれてあわてたはなしは前号にかいた。2-プロパノールをはじめとする低分子量のアルコール類の結果は次号でのべる。

しかし、鍵谷教授がやりたかったのはポリビニルアルコール(PVA)を原料とするポリケトン「合成」である。著者が鍵谷研究室に移籍したのと同時に4回生(京都大学をはじめとする関西の大学では(すくなくとも当時は)「回生」をつかうことが多い(多かった)。「年生」は入学してからの年数なので、留年すると「5年生」でも「6年生」にでもなるが、「回生」はカリキュラム上のステージなので、学生実験は3回生、卒業研究(研究室配属)は4回生ときまっている。「4回生」になれない(留年する)というのは、3回生で取得しなければならない単位をとれなかったということである)として配属された白井博史君(現旭化成)の卒業研究(卒論・当時は「学士」という学位はなかったから、学位記ではなく「卒業証書」であった)のテーマが「PVAの光触媒反応」ときまった(移籍してじぶんも光触媒反応の研究をはじめたばかりなのに、いきなり4回生を実質的に指導することになった。その後五月雨式に指導する学生がふえていく... 当時は卒論や修論のテーマがとちゅうで大きくかわるのがふつうだった)。

PVAの水溶液(PVAは水溶性ということになっているが、均一な溶液をつくるのは容易ではなかった)に白金(白金黒)や酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ ・なぜ酸化ルテニウムなの

TiO<sub>2</sub>-Pt系触媒によるアルコールが吸収した光エネルギー  
宮大 二 西本 孝一 大谷 文雄 田井 博史 鎌谷 勲

Photolysis of Aqueous Alcohol Solutions by TiO<sub>2</sub>-Pt Catalyst.

Sakata Ken-ichi, Nishimoto Takao, Ohtani Fumio, Inai Hiroshi, and Sakaguchi Nobuhiko  
Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

**Abstract:** Acetone and hydrogen were produced by the photolysis of aqueous 2-propanol solution in the presence of TiO<sub>2</sub>-Pt catalyst under an argon atmosphere. The quantum yield of hydrogen evolution was evaluated to be 0.99 at 370nm. The photoreaction was enhanced under basic conditions (pH > 12). The reaction rate increased with increasing concentration of 2-propanol up to about 1.0 M. The rates of photoreaction of various alcohols and acetone were proportional to those of hydrogen abstraction by hydroxyl radicals.

**1. 緒言** 近年太陽エネルギーの化学的変換の目的で金属酸化物半導体の有機系光増感剤による光触媒作用が注目されている。最近、項田らによって、白金錯体と結合した酸化チタンが共存するアルコールなどの有機性溶媒の水溶液中に光エネルギーを吸収し水素を生成することが報告されている。この反応は有機化学的にも無機化学的にも興味があるものであるが、反応機構が触媒作用の解明に結びついていない。本研究では主に2-プロパノールを基質としてTiO<sub>2</sub>系光触媒反応を詳細に検討し、触媒活性および反応機構に關する若干の知見を得たのでここに報告する。

**2. 実験** 触媒は酸化チタン(白炭素の内装用)と白金錯体(新研)を混合して調製した。反応溶液(2-プロパノールの水、水酸化チタン(水溶液)または硫酸水溶液)と触媒を入れた反応容器(容量積算機に30分置アルブンを取こんだ後、磁気攪拌子および銀電極より反応溶液の電位を監視する)を準備した。反応生成物の量は定置型ガスフローアナライザーを以て、Table 1に2-プロパノール溶液の光分解反応について触媒組成を変えた場合の水素生成量を示した。反応生成物は主にH<sub>2</sub>と水素をとり、それを2-プロパノール減少量とほぼ等しいとした。この光触媒反応は、白金錯体で感作された(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO・(CH<sub>3</sub>)CO・H<sub>2</sub>触媒活性は水素生成量で評価され、酸化したチタン(アタカーゼ)のみ(No. 1)には白金錯体や酸化したチタン(No. 2, 4)は必要とされず、白金錯体のみ(No. 3)も触媒活性はほとんどなく、酸化したチタン(No. 2)のみの場合、この反応はほとんど起こらなかった。

さらに酸化したチタンを添加しても、活性は大きく変化はなかった。(No. 5) 酸化したチタンとアタカーゼを併用した場合にはNo. 6, 7) 一部の活性は低下したが、アタカーゼを白金錯体と併用した場合には活性は向上した。以下、酸化したチタン(アタカーゼ)は白金錯体と併用した触媒についての結果を示す。

**光の波長の影響**—白金錯体を用いて反応速度を調べた結果、410nm以上の光で触媒作用はほとんど見られず、酸化したチタンの触媒作用は相当する410nm以下の波長の光で触媒作用に反応は認められた。410nmから370nmの波長の光では、波長の減少とともに反応の量子収率が1光子で水素2分子が生成すると仮定して、370nm以下の波長の光の場合、量子収率は波長によらずほぼ一定(0.99)であった。

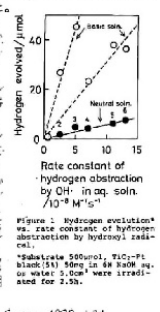
**pHの影響**—反応溶液の初期pH値を変化させた場合、触媒活性はpHが酸性から中性まであったpH = 12 (約1.50N NaOH)以上に基づくると急激に増大し、pH = 14 (6N NaOH)では中性系の場合の5倍以上に達した。このことから、水酸化チタンの反応に参与していると考えられる。

**2-プロパノール濃度の影響**—2-プロパノール濃度の増加には水素生成速度はほとんど増加しない。2-プロパノール初期濃度の増加とともに水素生成速度は増大した。白金錯体50mgの場合、中性条件下でも白金錯体系下でも、アルコール濃度0.06 mol dm<sup>-3</sup> (0.3 mmol l<sup>-1</sup>)以上に達すると水素生成速度は一定となった。

**6N NaOHの添加効果**—2-プロパノールに6N NaOHを添加していくと水素生成量は急激に増大したが、2-プロパノールに対して5 vol %を添加したと前に減少した。

**各種アルコールを基質とした場合の反応速度**—アルコールの各種アルコールをそれぞれアセトンと中性系水溶液中で一定時間反応させた時の水素生成量を比較すると、アセトン (Figure 1 ●), 2-BuOH (○), MeOH (□), エタノール (◇), EtOH (△), 2-プロパノール (●) の順に反応速度は増大した。水素生成速度はこれらの化合物のOHラジカルによる水素引き抜き反応速度定数<sup>2)</sup>の順に増加した。反応速度が触媒活性の場合( Figure 1 ○, ●) の場合でも水素生成速度は反応速度定数の順序に増大した。2-BuOH/EtOHの場合には、水素引き抜き反応の速度定数<sup>2)</sup>が小さいにもかかわらず、水素生成速度は増加した。

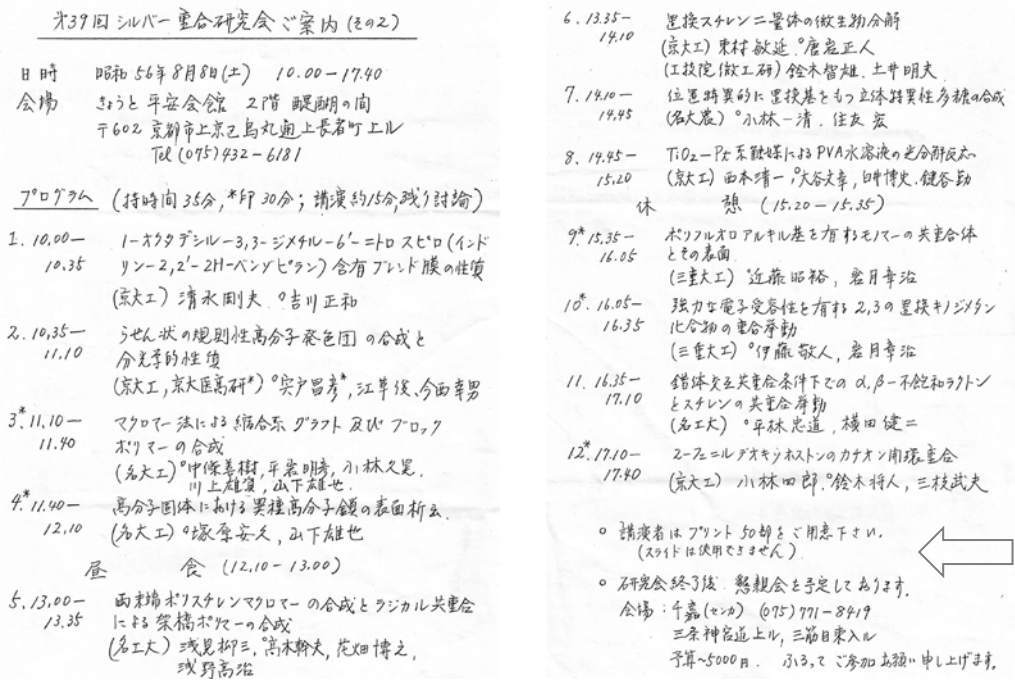
**2-プロパノールを基質とした場合、水素生成と同時に触媒活性が減少した**。白金錯体触媒系では、白金錯体触媒が減少していることが明らかとなった。



**Fig. 3** A handwritten abstract of the authors second oral presentation at Annual Meeting on Photochemistry 1981 (presentation code: IIIA-105; September 18, 1981; Sapporo).

かについては次号で説明する)を混合したアナターズ酸化チタン (Merck) を懸濁させて、アルゴン雰囲気中で高圧水銀灯の紫外光 (当時はPyrexではなく「硬質ガラス」製の試験管をつかっていたので照射波長は「300 nm以上」と記載していた) を照射すると、水素は発生する。しかし、目的のポリケトン (図1) ができているかどうかはわからない。反応の解析は難航したようである。それは、図3の学会 (1981年光化学討論会) の予稿をみればわかる。4月にはじめて9月の学会で口頭発表するというのも大胆なはなし (場所が札幌=北大というのが魅力だったのかもかもしれない。当時、学会出張の旅費は自前で、東京出張なら「ドリーム号」という国鉄 (JRの前身) の長距離高速バスと「東京ミニ周遊券」(バスは指定席料のみ払えばよく、最初は500円だった) をよく利用した。1泊ういて、東京駅の地下の「東京温泉」に割引ではいた) だが、8月8日締切で提出した (当然郵送したから数日前に速達で発送) この予稿には、低分子量のアルコールの実験結果はあるが、PVAについては「水素生成と粘度低下が観測された」とたった1文が記述されているだけである。じつは、著者にとって、この光化学討論会は光触媒反応の研究についての2回めの発表である。第一回は、1981年8月8日 (奇しくも





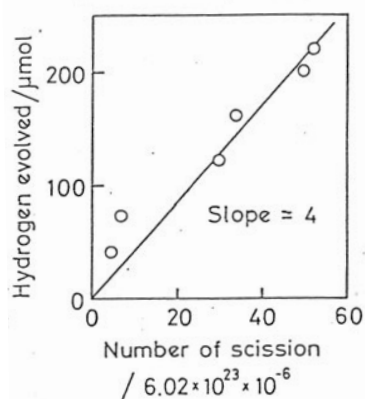
**Fig. 4** An handwritten abstract of the authors first oral presentation at 39th Silver Polymerization Seminar (presentation code: 8; August 8, 1981; Kyoto). A part indicated by an arrow told that all the presenters should deliver 50 sets of handouts for audience and no slide projector was available.

光化学討論会の予稿締切と同日)に京都市の「きょうと平安会館」で開催された「第39回シルバー重合研究会」である(「シルバー重合研究会」という名称は,ゴードン会議(Gordon Conference)の「Gordon」を「Golden」と「かんちがいがい」して(かなりちがう!)その向こうをはって「Silver」にしたそうである)。図4の手書きのプログラム(おそらく京大の三枝武夫教授の秘書が作成。トップバッターの吉川正和氏が著者の学部,修士課程時代の先輩)をみると,京都,名古屋と三重の高分子関係の研究室(京大の同門か)が中心となっている。私的な研究会というあつかいなのか,博士論文申請のときの業績リストには含まれていない。予稿は事前提出ではなく,当日資料を50部配布して(コピー機がなかったのか,それとも高価でつかえなかったのか,B4判の原稿用紙にペンで書いたものをトレーシングペーパーに縮小コピー(...はできたのか...)し,それを原稿にして青焼き(=ジアゾ式複写機[15])して配布し(注意書きには「スライドは使用できません」とあるが,これはもちろん5センチ角のスライドの映写ができないということ。当時はすでにOHP(オーバーヘッドプロジェクター)の方が多かったが,高分子学会(系)は「かたくな」にスライドを使用していた。これは

三枝武夫教授のつよい意向があったためとされている), それをもとに討論する形式のため, ぎりぎりまで原稿をつくったようである. いずれにしても, ポリケトンができていることは, この予稿執筆 (シルバー重合研究会での発表) の時点では確認できていなかったものと思われる.

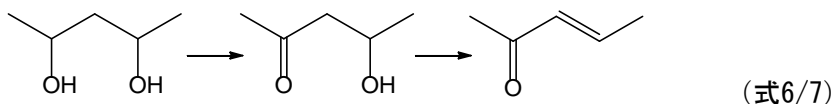
図1のように主鎖にケトンが生成すれば, ほかの分子の水酸基とのあいだで水素結合が形成されるから, 粘度が増加してもおかしくない. 粘度は, 試料溶液をいれたオストワルド粘度計を恒温水槽中に静置して, 2つの線のあいだを通過する時間をストップウォッチ (アナログで当然「SEIKOSHA」である) で測定するもので, えられる極限粘度 (intrinsic viscosity) と粘度-分子量の経験式から主鎖の切断数を推定している [16, 17] (これよりあとで, ポリエチレングリコール (ポリオキシエチレン) の光触媒反応をしらべたとき [18] にはゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) をつかって分子量をもとめているので, 装置としてはあったはず (たしか「東ソー」製) だが, PVAの実験ではつかっていないようである). 切断数の物質量 (mol) を水素生成量と比較したのが図5である (後述. これは論文 [16, 17] にはのべられていない. 「切断数」は物質量ではないから「mol」では表示できず, やや複雑な単位表示にするという厳格さは注目にあたいする, われながら...).

反応後のPVAの回収は容易ではなかったが, 高分子化学の世界では凍結乾燥でとりだせることが知られていて, ためしてみると存外に簡単であった. 最初は, 赤外線吸収 (IR) スペクトルをためしたように覚えているが, 論文にないことをみると断念したようである. カルボニル (炭素酸素二重結合) の吸収係数がちいさかったからかもしれない. そこで, モデル化合物をつかうことにした. ひとつは2-プロパノールであり (前述のように2-プロパノールは水素発生のための電子供与体ではなく, PVAのモデル化合物), もうひとつはPVAから炭素鎖5つ分をとりだした2,4-ペンタンジオール (2,4-pentanediol) である (おそらくこれ以上の炭素数のオリゴビニルアルコールの市販品はなく, あったとし



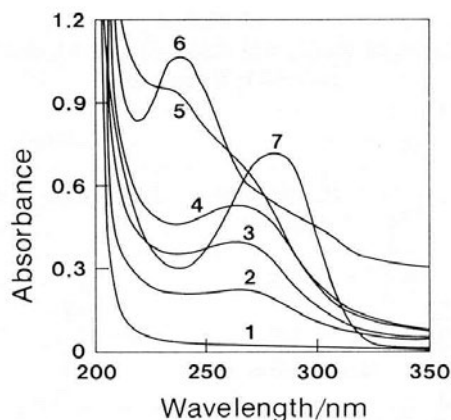
**Fig. 5** [original caption] Hydrogen evolution vs. number of main chain scission. **Fig. 2** in presentation no. 8 at The 39th Silver Polymerization Seminar, Kyoto, August 8, 1981.)

でも生成する（であろう）ケトンの位置に複数の可能性がでてきて、それらの標品がそろわない...）。これを基質とすると、つぎの反応がおこるとおもわれる。



一段階めの酸化生成物である4-ヒドロキシ-2-ペンタノン（4-hydroxy-2-pentanone・以下「HP0」）は「2-ヒドロキシ-4-ペンタノン」でもいのような気がするが「4-ペンタノン」ではなく「2-ペンタノン」にヒドロキシ基が置換しているのだからこうなる（が、ひとつの文献 [16] では「2-hydroxy-4-pentanone」とあやまって表記している）。ちなみに4位の炭素は不斉炭素であり、反応によって生成するのはラセミ体である）は反応後の溶液のガスクロマトグラフ分析で水素と「almost an equimolar amount」検出できたと2つの論文 [16, 17] に記述されているが、具体的な物質量はしめされていない。

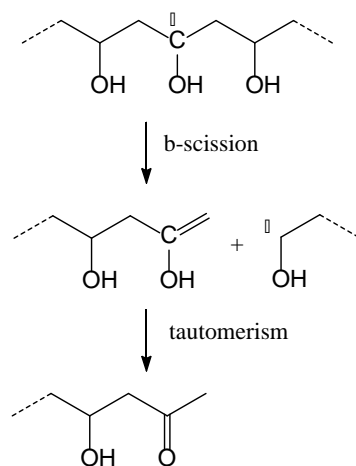
PVAを基質として反応をおこなって、溶液の紫外可視吸収スペクトルをとったのが図6で、反応の進行とともに270 nm付近に吸収ピークがあらわれ、しだいに強度があがっている。HP0（図中7）はやや長波長側の290 nm付近にカルボニルの $n-\pi^*$ 吸収に帰属される吸収ピークをあたえる（禁制遷移であるため吸光係数は小さい）ので、無酸素下の光触媒反応によってPVAの主鎖上にケトンが生成したと結論した。長時間（150時間）の反応後に溶液の凍結乾燥によってえられた反応生成物をもういちど水に溶解させて測定（図中6）するとカルボニル由来のピークが240 nm付近にシフトしたのは、式7のようにHP0が脱水して2-ペンテン-4-オン（実際には測定していないが、文献値の吸収ピーク位置が一致）が生成するのと



**Fig. 6** [original caption] Ultra-violet absorption spectra of aqueous poly(vinyl alcohol) solution (48  $\mu\text{mol}$  monomer unit in 3.0  $\text{cm}^3$  of water) photo-irradiated ( $\lambda_{\text{ex}} > 300$  nm) with  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  catalyst (30 mg) by a 400-W high-pressure mercury arc: 1, 0 h; 2, 5 h; 3, 24 h; 4, 37 h; 5, 75 h; 6, freeze-dried sample of poly(vinyl alcohol) irradiated for 150 h; 7, authentic sample of 4-hydroxy-2-pentanone. (Fig. 2 in Nishimoto, S.-i.; Ohtani, B.; Shirai, H.; Kagiya, T. Photolysis of Aqueous Poly(vinyl Alcohol) Solution by Heterogeneous  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  Catalyst. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. Ed.* **1985**, 23, 141-145.)

同様に、PVA主鎖上に $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンが生成したためと推測している(ただし,  $\pi$ 共役系の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンはケトンにくらべて吸光係数が1ないし2けた高いので, 割合としてはそれほどでもなく, 270~300 nmのショルダーピークにしめされる単純ケトンがほとんどであるとしている)。現時点での推測ではあるが, 主鎖が分解して生じる低分子のケトンではなく, 主鎖上のケトンの存在をしめすために, 凍結乾燥試料を作成したが, その過程で脱水がおこって短波長側のピークがより顕著になったのかもしれない。ふしぎなのは, この短波長側のピークを図1にしめす目的生成物である $\beta$ -ジケトンに帰属することを考えていない。モデル化合物の2,4-ペンタンジオン(アセチルアセトン)の文献値とあわなかったのだろうか。

いずれにしても主鎖上のケトンの生成が確認されたが, 前述のように反応進行とともに粘度が低下することから, 主鎖の切断がおこっている。ケトンが生成するまえに, 水酸基の $\alpha$ -炭素がラジカルができると仮定すると, 「高分子の常識」として図7の $\beta$ -開裂により主鎖の切断がおこってもおかしくない。つまり, ポリケトンの合成をめざして水酸ラジカルによる $\alpha$ -水素の引抜きをおこさせると必然的に主鎖の切断も進行するということだったといえる。図5にプロットされた主鎖の切断数がただしく, 水素1分子の生成あたり1回の主鎖切断がおこると仮定する(これには必然性はなく, 2回かもしれない)と, 主鎖の $\alpha$ -ラジカルの25%程度が主鎖切断に寄与することになる。ただし, 分子量変化から切断数を推定するのは容易ではない(図5の切断数をどのようにもとめたかは今となってはまったく不明だが, 鍵谷研究室は多くの仮定が必要でも定量化がもたらされた)し,  $\beta$ -開裂による主鎖切断数と水素生成量の関係も不明である。予稿や学会発表で図5(保存されている1981年光化学討論会のOHPに含まれている)を使用しながら, 論文にはしめされていないのはこのためと思われる。おそらく, 1981年度内にこのあたりまでは考察がすすんでいて, PVAの光触媒反応についての研究はひとくぎりをつけて(正確には「中止」して), 担当していた白井君は低分子のアルコールの反応についての研究に移行したと記憶している。



**Fig. 7** Schematic representation of  $\beta$ -scission of a main-chain radical to produce a terminal radical and aldehyde.

## アミンを基質とする無酸素系の光触媒反応

最初の、光触媒反応によるポリケトン合成の夢はさめてしまった。この後高分子を基質としてつかったのは、ポリエチレングリコール（ポリオキシエチレン）[18] とポリオレフィンのフィルムだけである。

1970年代までにおこなわれた酸化亜鉛や酸化チタンによる有機化合物の光触媒反応は、そのほとんどすべてが空気中の反応であった。これらの光触媒は酸素が存在しない場合には不活性、つまり光触媒反応が進行しないとかんがえられていた。しかし、1970年代にはいって、白金などを担持させると水素生成が観測されるようになり、アルコールなどの有機化合物が電子ドナー（還元剤）としてはたらくという認識がでてきたので、多くの研究者が有機化合物の反応を検討するようになっていた[19]。しかし、すくなくとも1980年代には、つかった有機化合物がどのような生成物をあたえるかは詳細にはしらべられていなかった（水素が発生すればよいので、生成物は関心のそとであった）。ちょうどそのころ（1981年後半か1982年はじめ）、鍵谷研究室で4回生のときにはべつの研究テーマ（おもいだせない...）をもっていた修士課程大学院生の吉川淳夫君（現クラレ）が、修士1回生（修士と博士は、「回生」ではなく、「1年」、「2年」といっていたかもしれない）のとちゅうから光触媒反応のグループにくわわることになったので、アルコールとはべつの有機化合物としてアミンを基質として検討することになった（酸素官能基のつぎは窒素官能基、そのつぎがあるとすれば硫黄官能基とかえていくのが「常道」であるらしかった）。

分子量がちいさいと揮発性がたかくてあつかいにくいので、炭素数3あたりを中心として、一級、二級および三級のアミンをつかって実験がはじまった（エチルアミンはそうとう「におい」がきつかった...）が、かなり苦戦した。それは、これまでにのべてきたように、鍵谷研究室では、マテバラをとらないといけないからである。当時つかえるのはガスクロマトグラフだけ（逆相のHPLCはなかったとおもう）で、これをつかって水溶液中の微量（マテバラをとるためには転化率が比較的高くないといけないので、必然的に数百マイクロモル程度の微量となる）の有機化合物を分析するのは至難のわざである（ガスクロマトグラフのメーカーの担当者に「水溶液中の有機化合物の定量をガスクロマトグラフでやっている」というと驚かれることが多い）。そのうえ、水中のアミンはアルコール以上に揮発性がわるく（だいたいガスクロマトグラフの注入部分は水溶液を打ちこむことを想定していないのかもしれない）、ペンレコーダ（そ

れもペンカートリッジがでるまえの「ロットリング」ペンを装着するタイプで、その構造を知らないひとに説明するのはむずかしい)で再現性よく(テーリングなしで)するどいピークにするのは技術が必要であった(そもそも注入口の内部(揮発させる部分)をきれいにしておかないとうまくいかない)。ちなみにテーリングしたピークでは高さ(ペンレコーダだから、チャートにまずベースラインをひいて、定規で高さをもとめる)では検量線をかけないので、チャート紙をコピーしてピーク部分をはさみで切りだし、化学天秤で秤量してピーク面積の相対値(アッテネーションも考慮して)をもとめていたから、測定誤差はかなり大きかったはずである。

### 一級アミンから二級アミンの生成

もうひとつ分析を困難にしたのがアルカリ性の実験条件であった。当時、光触媒反応の研究でめだっていたのが、分子科学研究所(通称「分子研」)の坂田教授(当時。のちに東京工業大学)と川合知二助教授(当時。のちに大阪大学)のグループ(その後橋本和仁助手(当時。のちに東京大学)がくわわった)で、「どんなものでも有機化合物(「ゴキブリ」でも水素発生[20])の水溶液に白金と酸化ルテニウムを担持させた酸化チタンを懸濁させると水素が発生する」ということであった[21]。それらの論文のなかで、「水溶液を水酸化ナトリウムで強塩基性になると水素発生速度がいちじるしく増大する」ということになっていた[22]。また、北大の触媒研究所(当時)の佐藤真理助教授(「真理」だと「まり」とよまれて女性にまちがえられる(著者も最初にこの名前をみたときはまちがった)ので、退職後は「佐藤しんり」と表記されている)が、光触媒である酸化チタン粉末を水酸化ナトリウムでコートすると水の完全分解(量論比の水素と酸素が発生)が進行すると報告[23]していたことから、鍵谷研究室では、「6N水酸化ナトリウム」(当時は「規定(normal)」がふつうにつかわれていた。現在なら「6 mol L<sup>-1</sup>」(リットルは本来は「1」だが、「1(いち)」とまぎらわしいので、「L」としてもよい)あるいは「6 mol dm<sup>-3</sup>」)が標準であった(この「6規定水酸化ナトリウム水溶液」はアルカリがガラスのスリ合わせを溶かすことと、水酸化ナトリウムの量の多さから、メスフラスコで調製することは困難で、吸湿しないようにすばやくはかりとった水酸化ナトリウムに一定量(経験的に)の水をくわえていた)。この強塩基性の水溶液中のアミンをガスクロマトグラフ分析しようというのは至難のわざである(いまからおもえばのはなしで、当時はそんなことをかんがえる余裕もなかった)。

それでも吉川君はがんばって、半年くらいでだいたいの傾向をつかんだ。研究の途中段階でどのように考えていたかについての資料として現在のこっているのは、手書きの表（図8および表1）1枚だけである。日付は記されていないが、おそらくアミンの実験をはじめた間もない1981年前半ではないかと思われる。それは、一級アミンであるプロピルアミン（「1-プロパミン」あるいは「1-アミノプロパン」）の6 mol L<sup>-1</sup>中の生成物としてプロピオニトリルと記載されているからである。このプロピオニトリルに関する記述は、1982年3月の第45日本化学会大会（日本大学）の予稿以降にはでてこない。じつは、ジプロピルアミンをプロピオニトリルと誤認していた。そうなった原因はふたつある。ひとつは、使用していたガスクロマトグラフカラムでは、これらがほぼおなじ保持（retention）時間にピークをあたえたことである。当時は「クロマトグラフィーでは同定できないので保持時間がおなじであったとしてもおなじ化合物とはいえない」ことをはっきりと認識していたかどうかはわからないが、標品（authentic sample）のプロピオニトリルにくらべてジプロピルアミンのピークが幅広でテーリングが顕著（揮発しにくい化合物でよくみられる）であることに気づいて、重ね打ち（反応溶液の該当ピークと同程度のピーク高さになるように調製した標品（プロピオニトリル）の溶液と反応溶液を等量まぜてガスクロマトグラフ

Substrate	(In Alkaline Solution)	(In Neutral solution)
	Main Products	Main Products
Primary Straight Chain Amines R-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	R-C≡N	(R-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH
Primary Branched Chain Amines R <sub>1</sub> > CH-NH <sub>2</sub> R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> > C=O, R <sub>1</sub> > CH-OH R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> > C=O R <sub>2</sub>
Secondary Amines (R-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	—	R-C(=O)-H
Tertiary Amines (R-CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	—	(R-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH, R-C(=O)-H R-CH <sub>2</sub> -OH


**Fig. 8** A handwritten memo of the products of photocatalytic reactions of amines in their aqueous solutions by suspended platinum (black)-loaded titania under deaerated conditions.

**Table 1** Reproduced table of estimated main products of photocatalytic reaction of primary, secondary and tertiary amines in their aqueous solutions by suspended platinum black-loaded titania particles under deaerated conditions.

amines	formula	in alkaline solution	in neutral solution
primary (straight)	RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	RCN	(RCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH
primary (branched)	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> CHNH <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> C=O, R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> CHOH	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> C=O
secondary	(RCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	—	RCHO
tertiary	(RCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	—	(RCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH, RCHO, RCH <sub>2</sub> OH

に打ちこむ) [24] をしたところ、ピーク高さが反応後の溶液の場合と同程度にならなかった (反応溶液中の成分が標品とおなじならおなじ強度のピークになるはず) ことが判明した。誤認の原因のふたつめは、還元反応として水素生成がおこっているから、アミンは酸化されるはずで、それは電解酸化反応と同様であろうという一種の思いこみである (プロピルアミンからジプロピルアミンが生成するのは酸化でも還元でもない「脱アンモニア」反応である)。当時参考に使っていたのは、Fleischmann (このFleischmann がPonsとともに「常温核融合 (cold fusion)」 [25] を発表したのが1989年である) らのニッケル電極による各種有機化合物の電解酸化の論文 [26] で、二級アミンであるイソプロピルアミンからは文献どおりアセトンが生成したため、電解酸化反応と同様にプロピルアミンからプロピオニトリルが生成すると信じこんでいたためである。いずれにしても、ガスクロマトグラフ-質量分析装置 (GC-MS) は使えそうになかった (あったとしても水溶液を注入するのは無理...) し、プロトンNMR (まだ炭素-13NMRはなかったかと...) を使うという発想はなかったから、生成物がなんであるかを知るのはむずかしかつたといえる。それでもプロピルアミンからジプロピルアミンができていた可能性に気づいたのは、二級アミンであるジプロピルアミンも反応基質としてつかっていて、そのガスクロマトグラム (チャート) があつたから... という単なる偶然である。

### 酸化還元複合反応

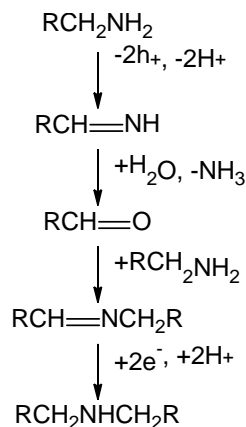
保存されている第45回日本化学会大会 (1982年3月) と1982年光化学討論会 (1982年9月) の予稿原稿には、一級アミンであるプロピルアミンから二級アミンであるジイソプロピルアミンが生じることはしめされているが、なぜ酸化でも還元でもない反応がおこるのかについての言及 (もちろん考察も) はない。それは「機構がまったく不明」で「どう説明したらいいかわからなかった」からである。著者の光触媒反応関連の2番目の論文 [27] では、 9のような酸化還元複合機構であると結論したのは後になってからである。一級アミンはまず2つの正孔 ( $h^+$ ) によってイミンに「酸化」され、加水分解、アンモニア脱離によってアルデヒドが生成する。これともう1分子のアミンが脱水縮合してシッフ塩基が生成し、これが励起電子 ( $e^-$ ) により「還元」されて2級アミンが生成するというものである。最後の還元段階は、励起電子とプロトンからいったん生成した水素が白金上でシッフ塩基を還元するというのもできる (機構論的に区



別するのがむずかしい). 結果的には, 2つの一級アミンからアンモニアが1つ脱離して二級アミンが生成する.


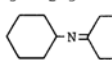

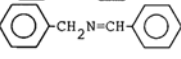
どうやってこの機構にたどりついたのかは, いまとなつては不明であるが, (1) 生じるアルデヒド (2級アミンの場合にはケトン) が還元されたと思われるアルコールが生成していること, (2) アルデヒドとアミンからシッフ塩基ができることが報告されている (ただし有機溶媒中) ことなどがきっかけであったものとおもわれる. 実際に残存する資料には, アセトニトリル中の一級アミンの反応をおこなったときの混合物のGC-MS分析の結果があり, シッフ塩基の存在を確認している (結果として, アセトニトリル中の一級アミンの反応では, ほぼ等量の水素とシッフ塩基が生成する [28] (図10) が, アセトニトリル中では白金上でプロトンの還元はおこるがシッフ塩基が還元 (水素添加) されない理由はあきらかではない). 吉川淳夫君の修士論文の要旨 (1983年初頭に提出されたもの. 資料のなかでみつけておどろいたのは, 修士論文要旨が4ページだったこと. おそらく卒業論文は2ページだったと思われる. ただし, この時代には要旨集の冊子体はB5判が基本であった) にはこの機構がしめされている.

ここまでわかると, (1) 2種類のアミンからの非対称2級アミンおよび (2) アルキルジアミンの分子内N-アルキル化による環状イミン合成への展開するのが常道である. これらの生成物を確認 ( $^{13}\text{C}$ -NMRで確認. 単離と



**Fig. 9** Proposed redox-combined mechanism of photocatalytic secondary-amine formation from primary amine ( $\text{RCH}_2\text{NH}_2$ ).

Table 1. Photocatalytic reaction of primary amines by platinumized  $\text{TiO}_2$  suspended in acetonitrile<sup>a)</sup>

Run	Substrate ( $\text{RNH}_2$ ) R =	Conversion %	Product/ $\mu\text{mol}$		
			$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	Schiff base
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	65	42	13	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 40
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	49	40	13	$(\text{CH}_3)_2\text{CHN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 30
3 <sup>b)</sup>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	46	57	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 20
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	44			$(\text{CH}_3)_2\text{CHN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 3
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$	46	25	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 16
					$(\text{CH}_3)_2\text{CHN}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 18
					$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 32
5		31	18	14	
6		$\approx 100$	44	25	

a) On irradiation ( $\lambda_{\text{ex}} > 300 \text{ nm}$ ) of Ar-purged suspension of  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  (52.5 mg) in acetonitrile solution (5.0  $\text{cm}^3$ ) of amines (200  $\mu\text{mol}$ ) for 20 h at room temperature by a 400-W high-pressure mercury arc.  
b) An equimolar (200  $\mu\text{mol}$  each) mixture was irradiated for 20 h.

**Fig. 10** (Table 1 in *Chem. Lett.* 1985, 14, 1075-1078..)

元素分析を要求されなかったのは有機化学の専門誌ではなく *Journal of American Chemical Society* (通称JACS) であったため、審査員が物理化学系であったからかもしれない) して無事掲載された [27] (*Communications to the Editor* (Letterもそうだが、本来は編集者 (editor) に対しての「手紙」だったので、かつては、本文が「Dear Sir」ではじまることがほとんどだった。Natureの場合も著者名が最後にある(あった)のもそのなごり) なので、その後フルペーパー (full paper) として出版できたのだが、なぜかフルペーパーはこれまで出版されていない。当時は、Allen J. BardがJACSの編集長だったため、光触媒反応/光電気化学反応が通りやすかったのではないかと考えられる)。

### 有機電子移動反応としてのN-アルキル化反応

前号で書いたように1981年4月に博士課程に進学し、この光触媒N-アルキル化反応の最初の論文 [27] がでたのが1983年である。3年めの1984年3月修了をめざして学位の申請はしたものの実際の博士論文公聴会は1985年になってからであった。「最低10報 (10章) で300ページ以上」というのが条件だったからである (実際の学位論文は北海道大学のリポジトリで公開されている... なぜか [29])。

アルデヒド (あるいはケトンをふくむカルボニル化合物) が生成すればアミンのN-アルキル化 (N-alkylation) が進行することがわかった。アルコールを溶媒とし、これにアミンを溶解させ、白金黒を担持 (混練) させた酸化チタンを懸濁させて無酸素雰囲気中で光を照射するとアミンのN-アルキル化 (とN,N-ジアルキル化) が進行する [30] (さいわいにもこれもJACSの速報に掲載された) し、アミンではなくアンモニアをつかえば、アルキルアミンが生成する [31] (こちらは、大胆にも有機合成の速報誌の *Tetrahedron Letters* に投稿して無事掲載された) ことを見いだすのは当然のながれだった (あとからおもえば、これ以上の展開はなかったともいえる)。また、カルボニル化合物は光触媒反応でなくても生成させることができるから、陽極酸化反応によって溶媒のアルコールから生じるアルデヒドと一級アミンの反応によりシッフ塩基を生成させ、それを陰極還元すればN-アルキル化が起こることを確認した [32]。これらはいずれも1986年の出版である。学位を取得して鍵谷研究室の助手に採用してもらった (正確には学位記の日付は1985年3月23日 (土曜日である)、助手の辞令は2月16日なので学位取得前) あとの研究といえる。助手になって「科学研究費補助金研究者名簿」に掲

載され（教官に採用された時点で研究者番号がきまる．この1985年度の新規分の名簿の同期には，木瀬直樹助手（現在鳥取大学教授）や鈴木亮輔助手（現在北海道大学教授）もいたことをこの原稿を書くために資料をみていて気づいた），1985年秋にはじめて科研費（科学研究費補助金）に応募して無事採択された．若手限定の種目である「奨励研究(A)」で，研究課題はここまでのべてきた「半導体光触媒による炭素-窒素結合生成反応の研究」．単年度だったようで，補助額は800千円（おそらく最高額が1,200千円だったのか，申請額は1,177千円であった．当時は間接経費はなく，総額と実際の補助金額はおなじ）．それにしても，（資料（図11）をみておどいたことに）審査対象の研究分野は「合成化学」であった [33]（ありがたいことに，それ以来現在まで1992年度の1年だけをのぞいて毎年なんらかの科研費が「あたって」いて（初期は研究分担者のこともある），定年退職までの最終年である2021年度分があたれば大学在籍36年のうち35年間科研費をいただいたことになる（1年あたり約7,000千円）... それにしても「おいしい」のが唯一「あたらなかった」1992年度である [34, 35]）．

アミンのN-アルキル化の発表をどこかの学会で聴いてもらったのか，電気化学協会（電気化学会の前身）の「'85年電気化学秋季大会」（1985年9月30日～10月2日・東京工業大学長津田キャンパス）における「エレクトロオーガニックケミストリー（有機電解

**昭和61年度奨励研究(A)計画調書**

審査希望部門	工学 応用化学 合成化学			部・分科・細目番号	594
研究代表者	氏名	大谷文章	所属研究機関・部局・職	京都大学工学部 助手	年齢(昭和61年3月31日現在)
	学位	京大工博	最終学校名	京大工学部院 博士課程 昭和60年修了	30 歳
研究課題	半導体光触媒による炭素-窒素結合生成反応の研究				
この研究課題で従来受けた補助金額	年度	昭和58年度	昭和59年度	昭和60年度	
	補助金額	0	0	0	
研究経費	使用内訳				
	設備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他
1177	240	762	50	50	75
品名	金額	品名	金額	品名	金額
紫外線照射計 (アゴン)	240	台紙 (10g)	120	調査費	50
		ガス用	250	資料収集・整理	50
		ガス類	150	実験補助	
		記録紙	36	資料収集・整理	50
		論文刷費	56	資料収集・整理	50
		ガス器具	50	資料収集・整理	50
				印刷費	10
				複写費	10
				通信費	15

使用内訳明細  
①設備品費は、家具、電機器具、実験装置、ガラス器具、薬品、消耗品等の購置に記入すること。  
②旅費は、調査費、研究費、出張費等の購置に記入すること。  
③謝金は、関係機関・個人に支払われるものに記入すること。  
④印刷費は、関係機関・個人に支払われるものに記入すること。  
⑤複写費は、関係機関・個人に支払われるものに記入すること。  
⑥通信費は、関係機関・個人に支払われるものに記入すること。

**Fig. 11** A hand-written (in ink) application form for Grant-in-Aid for Scientific Research from Ministry of Education, Japanese Government for the academic year of 1986 (Showa 61) for the first time of application by the present author. A black line on the top was originally purple, which showed the category "Shorei Kenkyu (research by a junior researcher)", and was drawn by a "Magic Inc". Templates (in B4 format) had been purchased from an agency prior to application. Figures written with pencil in the fifth column shows the corrected actual amount of those consumables to adjust the total amount to be JPY 800,000 since the budget had been reduced from the original JPY 1,177,000.

合成, 有機電極反応機構など)」のセッションチェアマンの野中勉教授から発表のお誘いのはがきが鍵谷教授あてにとどいている (同時に「光電気化学 (半導体電極, 微粒子など)」のセッションチェアマンの藤嶋昭助教授 (当時) からもとどいている). このときはまだ光触媒反応が「電解合成」の範疇にあると考えていなかったのか, 「懸濁半導体光触媒によるN-アルキル化反応」と題する発表を「光電気化学」のセッションにもうしこんでいる. そのかわり (なのかどうか), 1985年の「第6回エレクトロオーガニックケミストリー討論会 (EOC討論会)」(正確には上記の電気化学協会の「エレクトロオーガニックケミストリー」のセッションの主要メンバーがオーガナイズしていた討論会で1985年6月28日~29日に私学会館で開催. 世話人は本多健一教授と藤嶋昭助教授) において「光触媒ならびに電極反応によるアミンのN-アルキル化反応」の口頭発表を, また, 翌年の「'86年電気化学秋季大会」(1986年9月11日~12日・早稲田大学理工学部) では, 上記 [32] の「アミン/アルコール系電解酸化-還元プロセスによるアミン類のN-アルキル化反応」と題して「エレクトロオーガニックケミストリー」のセッションに発表している. 結局, あつかましくも「有機合成」分野で発表したり, 科研費申請をしたことが幸いであったといえる. 次節でのべる大きな展開をはかることができたからである.

### 環状イミノ酸合成への展開

前回参加した1985年から1年おいた1987年, 第9回エレクトロオーガニックケミストリー討論会 (1987年6月25日~26日に仙台において開催. 前年の1986年に第7回にくわえて国際シンポジウムIS-EOCが開催され, これを第8回とカウントしたため, 1987年開催分が第9回) において講演した... と思いこんでいたのだが, じつはそうではなかった [36]. 記憶しているのは, (1) 有機電解合成関連のセミナーで, 講演のひとつが吉田潤一教授 (京都大学・当時助教授だったかも知れない) によるマッキントッシュ (Macintosh) パソコン (いまでもそうだが有機化学系の研究者はケムドロー (ChemDraw) をつかえるマッキントッシュパソコンをつかうことが多かった) によるものだった. (2) 味の素の井澤邦輔博士 [37] も出席して講演. (3) おそらく泊まりこみの会で学生の参加者も多く, 懇親会はもりあがった. 主催研究室の学生がアブラハム体操 (アブラハムの子) [38] を披露したのが印象にのこっている. (4) おそらく著者も光触媒反応によるアミンのN-アルキル化について発表したが, おわって席にも

どったときに井澤邦輔博士から「ジアミンの分子内N-アルキル化による環化反応が『リシンなどの側鎖の末端にアミノ基をもつアミノ酸からの環状イミノ酸合成』に応用できるのではないか」とのコメントをもらった。

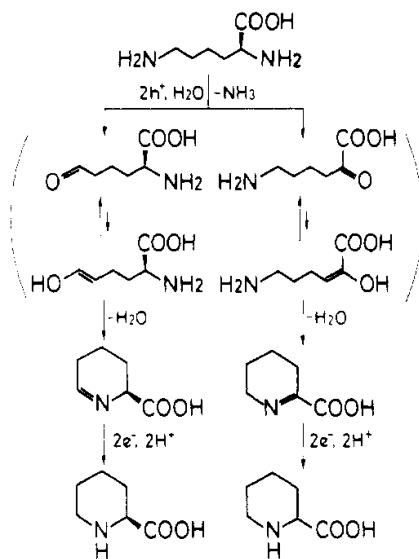
正直にいうと、そのときはリシン (lysine) (「リジン」というのはドイツ語読み、1993年の(文部省学術用語集にもとづく)標準化学用語辞典 [39] では英語読みの「リシン」となっている) がなんであるかをしらなかったようであるが、研究室にもどってL-リシンの水溶液に白金担持酸化チタンを懸濁させて無酸素雰囲気中で光を照射すると6員環の環状イミノ酸であるピペコリン酸が生成していた。ということのはずだが、ピペコリン酸をどうやって検出していたかは記憶にない。ともかく、鍵谷研究室と味の素との共同研究がはじまった。まずは学会発表より前に特許を出願すること。1989年2月(平成元年!)に「環状アミノ酸の製造方法」として出願(出願番号「平01-050782」)、翌年9月の公開(公開番号「平02-229152」)をへて、1998年に「特許2866098」として登録された [40] (審査請求をいつ行ったか不明だが、当時は登録までにこの程度の時間がかかっていた)。ちなみに、L-リシンからL-ピペコリン酸が100%の収率と100%の光学純度でえられれば、試薬の価格から計算して付加価値は50万倍以上となる。

### 生成物の立体選択性

1987年4月に4回生として鍵谷研究室に配属された鶴滋人君の修士論文(1990年3月修了)の研究テーマが光触媒反応によるL-リシンからL-ピペコリン酸の合成である。鍵谷研究室の中間発表会のレジメ(ブルーコピー)をみると、修士1年(1988年)の6月にはまだはじめておらず(光学活性化合物を修飾したロジウム微粒子担持酸化チタンの光触媒反応による不斉誘導)、修士2年の7月には報告している。おそらく、最初にやったのは生成するピペコリン酸の光学純度(光学異性体過剰率(enantio excess))をきめること。定量にはGITC(2,3,4,6-テトラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシルイソチオシアナート/2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl isothiocyanate)という試薬でアミノ基を誘導體化して逆相液体クロマトグラフィーで分析していたが、共同研究費で液体クロマトグラフィー(液クロ)用光学異性体分離カラム(ダイセル製CHIRALPAK WH)もつかった(GITCなら副生物のピロリジンやピペリジンも分析できるが、後者はアミノ酸のみ)。100%L体のリシンから出発しているから、L体のピペコリン酸だけが生じることを期待したが、実際にはそれほど高くなかった(最初の報告 [41]) (おそらく

最初はJACSに投稿し、却下されてJ. Org. Chem.にまわったものと思われる。それにしてもよく受理されたものである。著者のキャリアのなかで有機合成の専門誌に論文が掲載されるのはこれが2番め)では約20% (L体とD体がそれぞれ60%と40%=ラセミ体が80%)。残念ではあったが、その機構が単純ではないことがわかった。予想されたのは、L-リシンにある2つのどちらのアミノ基が酸化されてカルボニル化合物 ( $\alpha$ -アミノ基ならケト酸,  $\epsilon$ -アミノ基ならアルデヒド) が生じるかによって光学純度がきまることである。図12 (ここでなぜカルボニル化合物とエノール間の互変異性をかんがえる必要があったのかはいまとなっては不明である) にしめすように  $\alpha$ -アミノ基が酸化されてケト酸になるとキラリティがうしなわれるが、 $\epsilon$ -アミノ基が酸化されてアルデヒドが生じる場合にはキラリティが保持される。さいわいにもこの種のアミノ酸は選択的に重窒素 ( $^{15}\text{N}$ ) でラベルしたものが市販されている。ここでは、 $\alpha$ -アミノ基を重窒素でラベルしたL-リシンをもちい (共同研究費があったから高価なラベル化試薬を購入できた)、さまざまなpH条件で反応させたときの生成物の質量分析の結果から、ピペコリン酸の光学純度 (L体過剰率=%ee-L) が重窒素含有率にほぼひとしいことをみいだした (ただし高いpHの場合には重窒素含有率にくらべて光学純度がきわめて低い)。これは、図12の反応機構 [41] と矛盾しない。なお、Pichat教授 (CNRSリヨン) も同時期にこの環化反応を著書のなかでのべていたが、出典は見つからなかった。

ピペコリン酸の光学純度をあげるためには、側鎖アミノ基が酸化される割合をあげればよい。たまたまかも知れないが、 $\epsilon$ -アミノ基を修飾したものが市販されている (図13の2b~2f)。ホモシトルリン (2c) やホモアルギニン (2b) である (「ホモ (homo)」はもとのシトルリン (1c) やアルギニン (1b) のメチレン鎖が1つ多いことをあらわす)。収率 (yield) はさほど高くないが、光学純度はほぼ100%-Lとなる。これらのC<sub>5</sub>アミノ酸



**Fig. 12** Reaction scheme for photocatalytic redox-combined pipecolic-acid synthesis from L-lysine by suspended semiconductor photocatalysts. (Scheme 1 in *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5551–5553.)

はL-リシンとちがってタンパク性アミノ酸ではないため、反応原料としては好ましくない。それを発酵などの方法でつくるのであれば、はじめからピペコリン酸をその方法（発酵など）でつくることをめざした方がはやいからである（ちなみに図13の表中の上から3つ（ $n=3$ ）のアミノ酸はオルニチン（ornithine）の誘導体で、生成するのはプロリン（proline）である。プロリンはタンパク質から抽出できるので、L-プロリンをオルニチンから製造するのは工業的には意味はない。また、7員環の環状イミノ酸の合成も原理的に可能であるが、対応する出発原料の市販品がなかったように記憶している）。

ただ、これは光学純度をあげるためのヒントとなっている。L-リシンは中性の水溶液中ではカルボン酸が酸解離してアニオンとなっているが、側鎖（ $\epsilon$ ）のアミノ基の方が塩基性がつよい（酸解離定数 $pK_a$ が高い）ため、 $\epsilon$ -アミノ基がプロトン化してアンモニウム型のカチオンとなっており、 $\alpha$ -アミノ基は中性のままである。ただし、実際には通常のアミノ酸は塩酸塩として提供されるのがふつうで、たとえばL-リシン塩酸塩は25 gで1,600円（純度99%以上/富士フィルム和光純薬/和光特級/希望納入価格）[42]で製品は冷蔵不要だが、中性のL-リシンは1 gで2,000円、25 gなら9,600円（純度95%/富士フィルム和光純薬/和光一級/希望納入価格）で純度が低いにもかかわらず高価かつ冷蔵保存の指定となる。これは、中性のアミノ基が酸化されやすいからである。したがって、リシンの塩酸塩の水溶液を中和（等モルの水酸化ナトリウムをくわえる）しないでつかえば、両方のアミノ基がプロトン化しており、反応がすすんでアンモニアが副生物として遊離してpHが上昇すると、 $\alpha$ -アミノ基が優先的に脱プロトン化して

Table 1. Photocatalytic Syntheses of Cyclic Imino Acids from L- $\alpha,\omega$ -Diamino Carboxylic Acids

R <sup>1</sup> OOCCH(NH <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NHR <sup>2</sup>			conc, mM	catalyst	pH <sub>i</sub>	time, h	conv, %	product	yield, <sup>a</sup> %	% ee, config	
R <sup>1</sup>	n	R <sup>2</sup>									
1a	H	3	H	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	9.8	41	100	3	43 <sup>b</sup>	27, L
1b	H	3	C(=NH)NH <sub>2</sub>	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	2.7	40	100	3	31	97, L
1c	H	3	CONH <sub>2</sub>	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	6.5	17	100	3	32	89, L
2a	H	4	H	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	9.7	44	100	4a	33 <sup>b</sup>	47, L
2a	H	4	H	40	CdS <sup>c</sup> -PtO <sub>2</sub>	9.7	24	59	4a	24	17, D
2a	H	4	H	40	CdS <sup>d</sup> -PtO <sub>2</sub>	9.7	24	42	4a	12	13, D
2a	H	4	H	40	ZnS	9.7	24	100	4a	7	20, D
2b	H	4	C(=NH)NH <sub>2</sub>	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	5.7	24	85	4a	43	96, L
2c	H	4	CONH <sub>2</sub>	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	7.3	17	89	4a	38	92, L
2d	H	4	COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	4.6	41	80	4a	11	100, L
2e	H	4	COCH <sub>3</sub>	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	5.8	24	68	4a	17	98, L
2f	H	4	CHO	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	6.6	47	50	4a	8	56, L
2g	CH <sub>3</sub>	4	H	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	4.5	48	53	4b	16	75, L
5	H	2	H	20	TiO <sub>2</sub> -PtO <sub>2</sub>	2.0	40	100	$\beta$ -Ala <sup>e</sup>	22	-

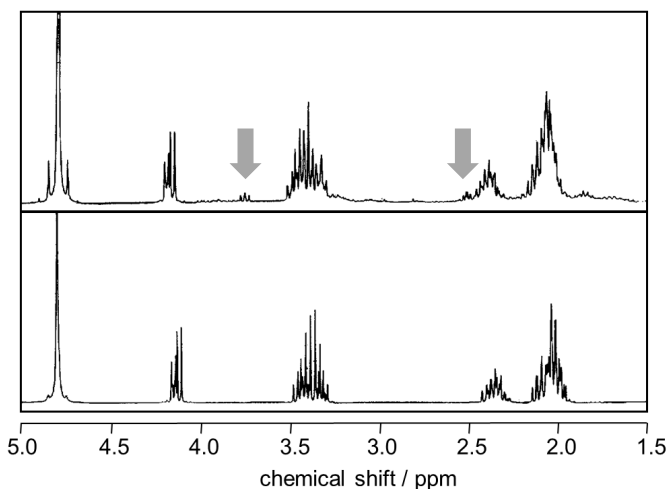
<sup>a</sup> HPLC yield based on feed, unless otherwise stated. <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> Supplied from Katayama Chemicals. <sup>d</sup> Furuuchi Chemicals. <sup>e</sup>  $\beta$ -Alanine.

Fig. 13 (Table 1 in *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5551–5553.)

中性のアミノ基となる。一般的に、中性のアミノ基はプロトン化したアンモニウム型より酸化されやすい。ε-アミノ基を修飾すると、収率がさがるとともに光学純度があがるのは、α-アミノ基がプロトン化されるために相対的に酸化されにくくなり、ε位の酸化が起こるためと考えられる [43] (もちろんα-アミノ基が酸化されても環化できないので生成物をあたえないことも原因としてかんがえられるが、転化率がさほど変化しないことからこれは否定できるとかんがえた)。したがって、εとα位がそれぞれ中性アミノ基、アンモニウム型になっていれば高い光学純度と収率が期待できる...が、それはもともとのアミノ基の塩基性のちがいを考えるとありえない構造である。この理想的な電荷の状態を(すくなくとも部分的に)実現するには10年以上の歳月を要した(後述)。なお、L-リシンのカルボン酸をエステル化した2g (図13) もたかい光学純度のピペコリン酸をあたえるが、これもアミンの荷電状態と関係しているものとおもわれる(と、いまごろになってきづいた)。

#### 酸化チタンと硫化カドミウムのちがいを

もうひとつのヒントは、硫化カドミウム (CdS) や硫化亜鉛 (ZnS) の結果である。これらの金属硫化物は強酸性にすると溶解してしまうので、中性から塩基性で反応させる必要があるが、図13にあるように、D体のピペコリン酸が生成している。これについて理由はのべられていないし、審査員から指摘がなかったのが不思議である。図12の機構では説明できない。つまり、生成するピペコリン酸がすべてラセミ体になる可能性はあるが、D体ができる(D体が過剰に生成する)可能性はないからである。この論文 [41] のフルペーパーはでていないが、その後このD体生成は報告していないので、おそらく液クロ分析の誤



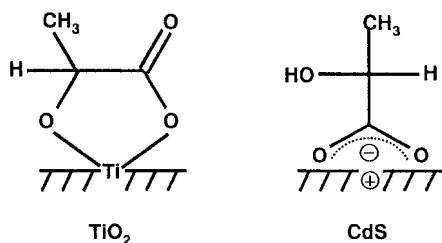
**Fig. 14**  $^1\text{H-NMR}$  patterns of proline (upper) obtained by photocatalytic reaction of L-ornithine by a platinumized titania photocatalyst suspended in a deaerated deuterium oxide ( $\text{D}_2\text{O}$ ) solution and (lower) an authentic sample.



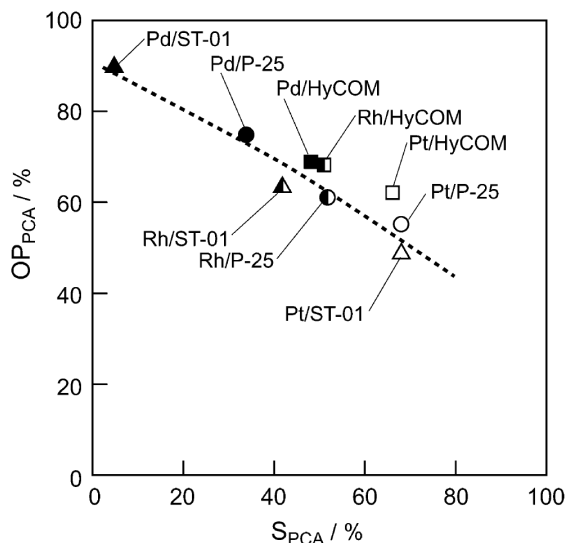
差であった（実際にはラセミ体がえられていた）と思われる。

いずれにしても、この酸化チタンと硫化カドミウムの選択性のちがいは興味をひいた。それは同時期に原田久志教授（明星大）らによって、乳酸を基質としたときの無酸素条件下での光触媒反応生成物が、酸化チタンの場合にはアセトアルデヒド（脱水素脱炭酸生成物）、硫化カドミウムの場合にはピルビン酸（脱水素生成物）であることが報告されていたからである [44]。酸化チタンでもいったんピルビン酸が生成するが、それが光触媒反応あるいは直接光反応によって分解（脱炭酸）するのではないかと考えていたように記憶している。実際に、酸化チタン系光触媒反応では脱炭酸生成物としてL-リシンからはピペリジン（piperidine）が、L-オルニチンからはピロリジン（pyrrolidine）が副生する。図14はL-オルニチンを原料とする白金担持酸化チタンによる重水中での光触媒反応後の溶液のNMRパターン（NMRで横軸はエネルギーではないので、X線回折と同様にスペクトル（spectrum）ではない）において、2.5および3.7ppm付近にピロリジン由来のピークが観測されている。

残念ながら乳酸の光触媒反応について京都大学在籍時の研究成果（次号で紹介するアルコールの光触媒反応について研究した柿本正也君が中心となって研究）は論文にはなっていないが、1996年に北海道大学理学部（大学院理学研究科）に異動してからの赤外分光法をつかった研究で、酸化チタンと硫化カドミウムでは、図15に示すようにその吸着状態が大きく異なることをみいだしている [45]。これだけで、脱炭酸の選択性が制御されているかどうか



**Fig. 15** [original caption] Structures of lactic acid adsorbed on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{CdS}$  photocatalyst surfaces. (Scheme 1 in *Chem. Lett.* **1998**, 27, 849-850.)



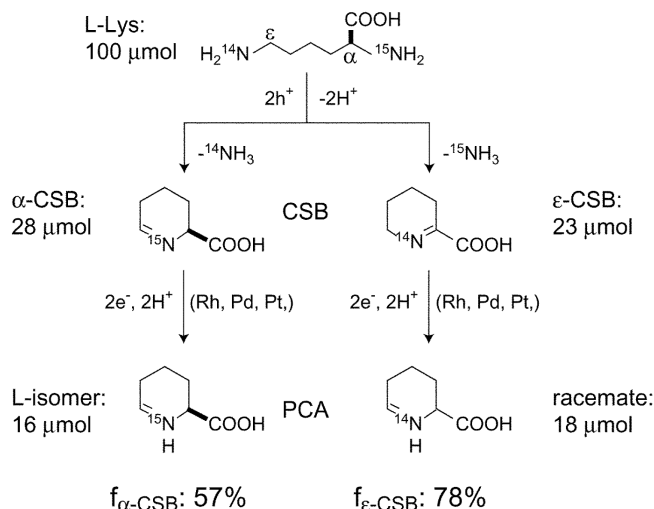
**Fig. 16** [original caption] Correlation between optical purity and selectivity of various metal-loaded photocatalysts. (Fig. 2 in *J. Catal.* **2003**, 217, 152-159.)

は判断がむずかしいが、両者でその表面構造や吸着様式に大きなちがいがあることはたしかである (L-リシンについても赤外分光による解析をおこなっている [46]).

この段階ではL-リシンから生成するピペコリン酸の光学純度は $\alpha$ と $\epsilon$ のどちらのアミノ基が酸化されるのかで決定されると考えていたが、ずいぶんあとになってそれだけではないことに気づいた [47]. 図16にしめすように、酸化チタンおよびそれに担持する金属の種類をかえることによってピペコリン酸選択性 ( $S_{PCA}$ ) とピペコリン酸の光学純度 ( $OP_{PCA}$ ) が変化するが、選択性が向上するとともに光学純度が減少する傾向がみられた. これを、 $\alpha$ と $\epsilon$ -アミノ基の酸化反応の選択性だけで説明することはむずかしい. そこで、 $\alpha$ -アミノ基を重水素ラベルしたL-リシンをもちい、生成物の光学純度と重窒素含率をもとにして、2種類の Schiff 塩基中間体の還元効率を推定した. 結果の一例を図17にしめす. 酸化過程の選択性は基本的には酸化チタンによってきまっていて、 $\epsilon$ -アミノ基の方が $\alpha$ -アミノ基より酸化されるため、この段階では光学純度は50%をこえるはずだが、金属上での Schiff 塩基中間体の還元効率が $\epsilon$ -CSB ( $\alpha$ -アミノ基の酸化によって生成)の方が、 $\alpha$ -CSB ( $\epsilon$ -アミノ基の酸化によって生成)より高いために、結果的には光学純度は50%以下になる. つまり、Schiff 塩基中間体の還元効率は金属の種類によってきまるということになり、光学純度のたかいピペコリン酸をあたえる光触媒は、 $\epsilon$ -CSBを還元する

能力がひくいということである. ていねいにしらべすぎて、本質がみえてしまったともいえるが、そもそも、酸化段階で、 $\alpha$ -アミノ基が酸化されないようにする以外には方法はないことがあきらかになったともいえる (意味はある).

もうひとつ重要なのは、硫化カドミウムをつかって反応させたあとの溶液の液クロ分析においてD-リシンが検出される、すなわち、ラセミ化が起こ



**Fig. 17** [original caption] An example of determination of the efficiency of reduction of two types of SCB (Schiff base) on various metal-loaded  $\text{TiO}_2$  powders. (Scheme 3 in *J. Catal.* **2003**, *217*, 152-159.)

っていることである。これは、 $\alpha$ 位のアミノ基が酸化されて生じるイミンが再還元される過程があることをしめしている ( $\epsilon$ 位でも逆反応が起こるかもしれないが、その場合には同位体ラベルを行わないと検出できない)。これが「光学活性アミノ酸の光触媒ラセミ化反応」につながった。もともと光学活性なものをラセミ化することは意味がないように思われるが、実用的にはラセミ化も重要な反応である。微生物や酵素を利用すると100%の光学純度のものがえられるが、たとえばアミノ酸ならL体にかぎられる。目的の化合物がD体である場合には、L体をラセミ化させてそれを光学分割するという手法をとることになる。分割後に残った半分のL体をもういちどラセミ化させて、光学分割することをくりかえせば、理論的にはL体をすべてD体に変換したことになる。このため、効率よくラセミ化させることも重要なのである。これも論文として報告した [48] が、現象をみだしてから論文になるまでに10年以上を要した。

#### 光触媒N-アルキル化反応の還元過程—ジアミノピメリン酸の反応

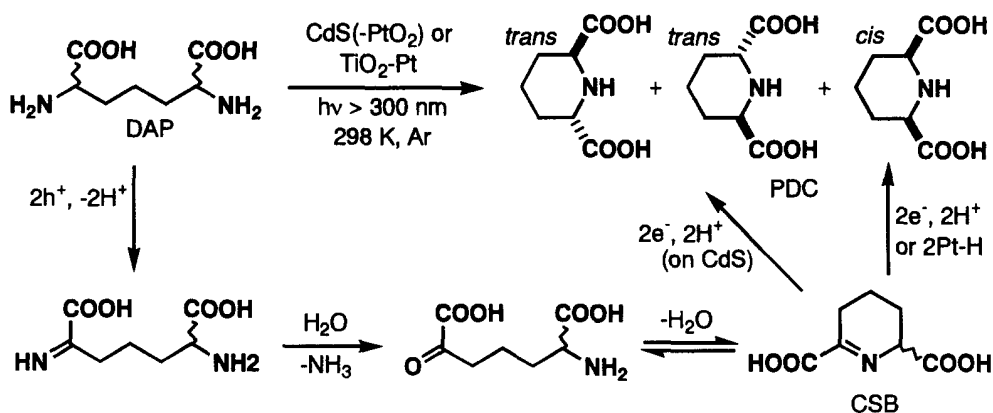
N-アルキル化反応をみだして以来今日にいたるまで一貫してその機構を図12にしめすような「酸化還元複合型反応」であるとかんがえ、まず2つの正孔による酸化反応が起こったのち、化学反応によって生じる中間体（シッフ塩基）が2つの電子によって還元されるという機構をしめしてきた。正孔によるアルコールやアミンの反応については、酸化チタンなどの半導体材料をアノード（酸化極）としてもちいる光電気化学反応系において「電流二倍効果 (current-doubling effect)」が観測されることがふるくから報告されている [49]。これは、正孔によって1電子酸化されて生じるラジカルが伝導帯に電子を注入することによって、結果的に1つの光子吸収で2つの電子がアノード電流としてながれるというものである。光触媒反応でも同様のメカニズムであるとする論文はあるが、2電子反応を仮定してもとめた量子効率が100%をこえることをしめしたものはないようである。この電流二倍効果を仮定しない場合でも、正孔によって1電子酸化された中間体（たとえばラジカル種）が比較的長寿命であれば、2つめの正孔でカルボニル化合物にまで酸化される可能性はあるから、酸化反応が2電子過程であるとするのは無理のある議論ではない。

一方、還元反応が2電子過程であるとかんがえるのは合理的なのか。グレッツェルらが、ルテニウム錯体を固定した酸化チタン粒子による可視光照射下での水の完全分解（量論比の水素と酸素が発生）を報告していた（のちに、これらの一連の研究には不



ラセミ化はみられず、ピペコリン酸生成のみとなる [52]. したがって、**図18**に示すように、白金などがあればそこに励起電子が移動して水素添加型の反応が起こり、なければ硫化カドミウム上で吸着種への電子移動が起こると考えた（ほんとうはそのためにはラセミ化の中間体は白金などの上には移動せず、シッフ塩基中間体のみが白金上に吸着される必要があるのだが、論文 [51] に説明はない）. では実際に硫化カドミウム表面で還元（電子移動）は起こりうるのか. おこるとするなら、それは、シン付加なのか、アンチ付加なのか.

共同研究者の井澤邦輔博士（味の素）の示唆だったとおもうが、反応基質をL-リシンの  $\epsilon$  位にカルボン酸がついた2,6-ジアミノピメリン酸 (DAP) (のちに気相合成法による「十面体形状アナタース酸化チタン」合成法を開発し、それも「DAP (decahedral-shaped anatase particle)」と呼称しているが、当初は「DHP」であった. ジアミノピメリン酸のおなじにならないようにしたのかもしれない) に拡張した. この場合、ピペリジン-2,6-ジカルボン酸 (piperidine-2,6-dicarboxylic acid=PDC) がえられるはずである (**図19**). PDCのような2,6-ジ置換ピペリジン類は生体関連物質が多数知られており、これらの中間原料としてPDCは有用である. シス体はピペリジン-2,6-ジカルボン酸の水素添加（シン付加）で容易にえられるので、DAPを原料として合成しても実用的な価値はひくい、トランス体はその合成例がかぎられている [37]. ためしてみると予想どおりDAP (ラセミ体 (LLとDD) とメソ体 (DL/LD)) の等量混合物) からCDPが生成した. 白金担持酸化チタン (この論文では酸化白金ではなく白金を使用) ではシン付加がお



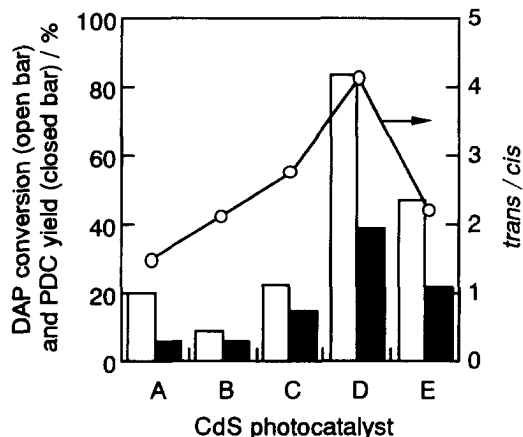
**Fig. 19** [original caption] (none) (Scheme in *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3189-3192.)

こってシス体のみが生成するとともに脱炭酸反応がおこってラセミ体のピペコリン酸が、硫化カドミウムではシスとトランスのPDCの混合物がえられた [53]. 反応後に残存するDAPを分析すると出発物とおなじくメソ体がほぼ50%であったので、いずれの光触媒でも酸化反応における立体選択性はみとめられない。つまり、ジアステレオマーの関係にあるラセミ体とメソ体は酸化反応の基質として区別されていない。

### 硫化カドミウム上での還元反応の正体

3種類の市販硫化カドミウムに5重量%の酸化白金を担持させると、いずれもトランス/シス比は0.2~0.3程度であったので、やはりシッフ塩基中間体の還元は白金（酸化白金）上で進行するとかんがえられる（それでも20%程度は硫化カドミウムで還元反応が進行しているともいえる）。無担持の場合には、トランス/シス比はいずれも1をこえるが、1つの市販サンプル（Furuuchi）を特定の条件（「Ar with contaminated small amount of air」というなんとも定量性にかける表現である）で熱処理（1023 K）した場合に、添加率、収率およびシス/トランス比がいずれも無担持硫化カドミウムのなかで最大（それぞれ、83.5%、38.5%および4.1）となった（図20の試料D）。

トランス体の選択的生成が重要なのは光学活性体の合成に必須だからである。DAPのような対称化合物の場合、白金上での反応のように水素のシン付加がおこると、原料がLあるいはDの光学活性体でも、光学活性がうしなわれてメソ体が生じてしまうが、アンチ付加によりトランス体が生成する場合には、光学活性DAPを原料としてもちいると光学活性体のPDCがえられる（LL体のPDCは *teneraic acid* で、海洋生物から抽出される [54]）。すなわち、アミノ基が酸化された1つのアミノ酸部分のキラリティは（かならず）うしなわれるが、還元段階でアンチ付加がおこればのこっているもう一方のアミン酸部分の



**Fig. 20** [original caption] Photocatalytic activities of CdS (Furuuchi) as received (A) and heat-treated at 1023 K under Ar (B), Ar with continual injection of air (C), Ar with contaminated small amount of air (D), or air (E) (**Fig. 1** in *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3189-3192.)

キラリティによって、シッフ塩基側のキラリティが制御できるわけである。

それではなぜ特殊な処理をすればトランス/シス比が向上するのか。こたえからいえば「ある種の前処理をおこなうと光触媒反応中に金属カドミウム微粒子が析出し、この上でアンチ付加の還元反応がおこる」[55]ということなのだが、なぜ金属カドミウムが析出するとかんがえたのか、それがおこるための処理条件をみつめたのかは思い出せない。おぼえているのは、

Henglein (前述の「基礎放射線化学」[9]の著者である)らが金属カドミウムの析出を報告していたこと[56]、トランス/シス比が高い結果がえられる場合には懸濁液の黄色が

わずかに茶色に変化することくらいである。図21 (Table 1) にしめすように、2種類の市販硫化カドミウムのいずれの場合でも未処理のままつかうとDAP変化率もトランス/シス比も低い (Furuuchiの場合にはアルゴン中で熱処理しても) が、少量の空気を混合したアルゴンを通気しながら熱処理する (前報 [53] ではアルゴン気流中に断続的に注射器で空気をうちこんでいる) と、DAP変化率もトランス体のPDC収率も飛躍的に向上した (「その処理をしてから15か月空気中で放置」したというのが... なんだったかは不明)。

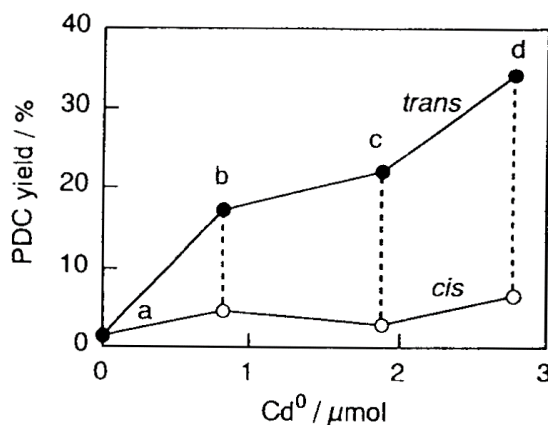
その部分酸化処理がなぜ零価のカドミウム ( $\text{Cd}^0$ ) の生成の原因となるかは論文 [55]

**Table 1.** Photocatalytic activity of commercial crystalline CdS powders for N-cyclization of DAP

CdS <sup>a</sup>	treat- ment <sup>b</sup>	PDC yield/%		trans/ cis	DAP conv./%
		cis	trans		
F	none	1.4	2.2	1.5	11.0
F	A	1.2	2.8	2.3	17.1
F	B	4.9	20.2	4.2	34.9
M	none	2.6	7.2	2.8	13.9
M	C	2.8	22.1	7.8	37.7

<sup>a</sup>F: Furuuchi and M: Mitsuwa. <sup>b</sup>A: annealed at 1023 K for 1 h under Ar ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ), B: same as A, but Ar-air ( $1.7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) mixture was used, and C: same as B, but at 823 K.

**Fig. 21** (Table 1 in *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 803-804.)



**Fig. 22** [original caption] Yield of *trans*- and *cis*-PDC as a function of amount of  $\text{Cd}^0$  deposited during photoirradiation. Photocatalyst a: CdS(F) as received, b: CdS(F) with treatment B (see Table), c: CdS(M)-C, and d: CdS(F) was annealed in air at 1023 K and left for 15 months in air. (**Fig. 1** in *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 803-804.)

では明確にされていない。X線光電子分光法 (XPS) 測定や発光分析の結果から、酸素をふくむアルゴン気流中での焼成によって硫黄欠陥が生じることが光照射下での $\text{Cd}^0$ 生成に関連しているらしいと記述されている。それ以上追求しようとしたかどうかの記憶もないが、とにかく $\text{Cd}^0$ 量をメチルビオロゲン (この化合物は研究の「ふしめ」によく登場する) をつかって定量すると、図22にしめすように $\text{Cd}^0$ 生成量が増加するとともにトランス体の収率が向上した。カドミウムの水素過電圧 (実際に電極上で水素が発生するときに標準電極電位=平衡電位からのずれ) は0.48 Vであり、水銀 (0.78 V) や亜鉛 (0.70 V) とくらべて低いが、白金 (黒) (0.005 V) や金 (0.02 V) にくらべれば圧倒的に高く、カドミウムは「水素過電圧がたかい金属」とかんがえられている。未処理の硫化カドミウムでも、アルコールなどの電子供与体の存在下で光を照射すると、白金などを担持しなくても水素は発生するから、 $\text{Cd}^0$ が析出してもいなくても硫化カドミウム表面での水素発生は可能のようだが、白金のように「水素添加」する能力がないのかもしれない。

これらの結果は、硫化カドミウム上での光触媒反応の機構、とくに還元反応の機構が酸化チタンのように単純 (というのもおもしろいかもしれないが) ではないことをしめしている... とかいたところで、これが現在進行中のプロジェクトでのヒントになっていることに気づいた。真剣に有機合成をめざしたことも、こうやってむかしのことをおもいだすのもやはり「意味がある」ことといえる。

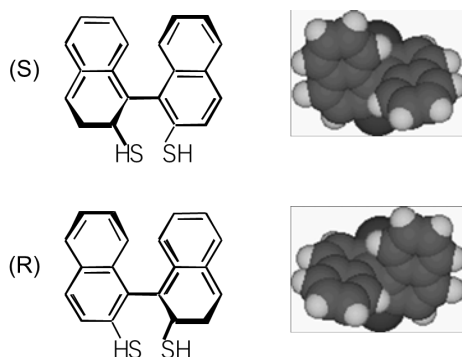
## 不斉合成への展開

これまでのべてきたL-ピペコリン酸やトランスピペリジン-1,6-ジカルボン酸の合成 (これらのN-アルキル化反応のまとめは [57]) 以外にも、ピペコリン酸の4位が窒素や硫黄に置換した化合物やオクトピン (octopine・「タコ」に関する物質... なまえをおもいだしただけ。おそらくL-アルギニンと乳酸からつくろうとしたか) などを合成すべく (大学院生が) がんばったのだが、論文になっていない (イソキノリン類の合成は出版されている [58]) ところをみるとうまくいかなかったものと思われる。ここまでのべてきた話は光学活性化合物の合成をめざしてきたが、もともと光学活性のものを原料としてつかい、そのキラリティをいかに保持するかが問題であった。そうすると、当然つぎにめざすのはアキラルな原料から触媒量のキラル化合物で光学活性体をつくりだす不斉合成である。しかし、これもまた当然であるがそんな簡単な話

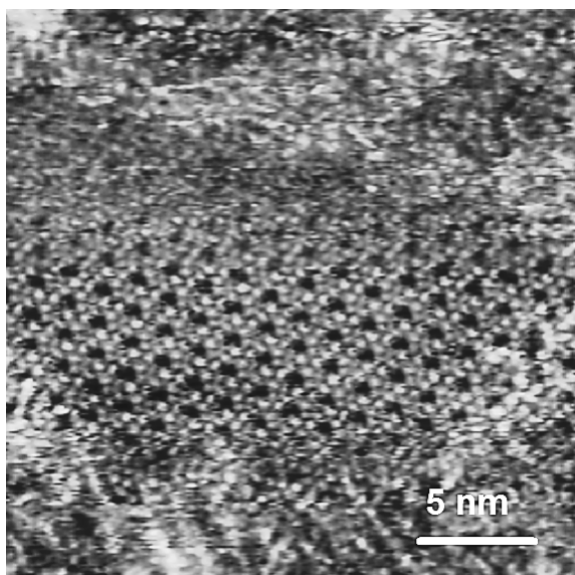


ではなく、これもまたたくさんの大学院生が挑戦して（挑戦させられて）、なんともならなかった。たとえば、BINAP (2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) ロジウム錯体修飾光触媒や、光学活性ビナフトールを表面に結合させた酸化チタン（この調製だけについては報告がある [59, 60]）、あるいは、光学活性酒石酸を還元剤/保護剤としてもちいて調製した白金コロイドを担持させた硫化カドミウム（これはごく最近で、2015年度の修士論文）などをためしたが、報告できるほどの光学純度、つまり検出限界をこえる純度の生成物はえられなかった。そのなかで、ビナフトチオール (1,1'-binaphthalene-2,2'-dithiol) (図23) をつかえば、チオール基によって硫化カドミウム表面に固定して不斉合成ができるのではないかとかんがえた。1990年ころではないかと思うが、その当時は市販品はなく、比較的安価なビナフトールを原料として2種類の光学活性体を合成した。できることはできたが、やはり不斉合成はうまくいかなかった（記録がのこっていない）。1996年に北海道大学理学研究科化学専攻の魚崎浩平教授の研究室の助教授となり、しばらく光触媒の研究はしなかったが、当時魚崎研究室は金表面にチオール化合物を結合させた自己組織化単分子層 (self-assembling monolayer = SAM) 膜がさかんに研究されていたこともあって、京都大学からもってきたビナフトチオールをためしてみることになった。担当したのが著者のグループにいながら修士2年のとちゅうまであまり成果がでていなかった（もちろん著者の責任！）新谷哲子（しんたにあきこ）さんである。SAM膜はそのなまえのとおり、かってに組織化するのでうまくいけば、基板となる金の単結晶（{111} 面が露出）を調製する方がむしろたいへんで、あとはそれを溶液に浸漬させるだけである。

R体とS体の2種類のビナフトチオールをつかって金上にSAMを形成させ、走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy = STM) で観察すると、「なにか」の「つぶ」がならんでいるのがみえた (図24 (キャプションの「BNSH」はビナフトチオール。著者のなまえのローマ字表記の子音部分！))。サイズからいえば、ナフタレン環程度である。整列しているようにみえるが、2種類のビナフトチオールでなにかちがいがあのかはすぐにはわからず、数日たってからようやくわかった(との報告をう

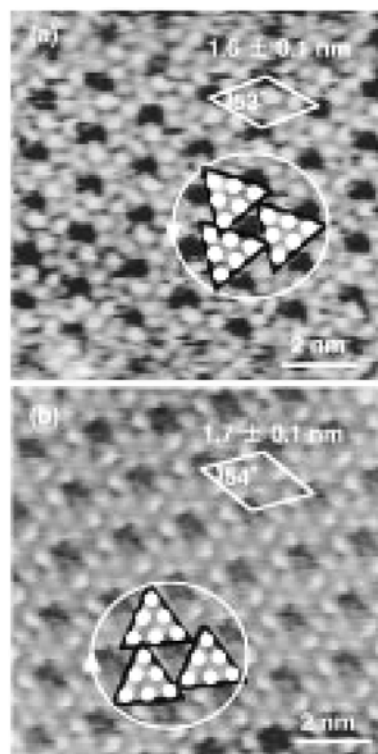


**Fig. 23** (S) and (R)-1,1'-Binaphthalene-2,2'-dithiol.



**Fig. 24** [original caption] Unenhanced STM images of a spontaneously formed (111) facet on a gold substrate modified with (*R*)-BNSH, the molecular structure

of which is superimposed, in the size of (a) 100 nm and (b) 25 nm square. The gold substrate was prepared by following a method developed by Clavilier and it was dipped in an ethanolic solution of (*R*)-BNSH ( $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) and potassium hydroxide<sup>21</sup> ( $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) for 10 min and then rinsed several times with ethanol. STM observation was performed in air using a probe unit (Molecular Imaging PicoSPM) controlled by Digital Instruments Nanoscope E. Representative conditions for the STM measurement were bias voltage of 200–600 mV and tip (platinum-iridium alloy) current of 500–800 pA. (**Fig. 1(b)** in *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 803-804.)



**Fig. 25** [original caption] Unenhanced high-resolution STM image of the ordered part of a gold (111) surface modified with (a) (*R*)- and (b) (*S*)-BNSH. The size of a white ball-like image corresponds to one naphthalene moiety in BNSH. The pattern of arrangements were apparently independent of the bias and tip current. (**Fig. 2** in *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 803-804.)

けた)。それは、**図25**にしめすように、6個のつぶ、すなわち3つのビナフトチオールが三角形を形成し、その三角形3つが円状にならんでいるが、そのならび方が2種類のビナフトチオールの光学異性体によって逆になっているということである。STMは分子中の原子まで識別できる分解能があるが、この場合には原子像はえられていない。見えているのはナフタレン環の位置だけで、軸不斉化合物（不斉炭素をもたない光学活性化合物）としてのビナフトチオールの不斉そのものではなく、その配置の不斉、すなわち「二次元不斉 (two-dimensional chirality)」をみつけたといえる [61]。それだけと

いえばそれだけだが、苦勞して2種類のピナフトチオールをつくったことがようやく実をむすんだ。といってもこれ以上の発展はないのかとおもっていたら、逢坂哲彌教授（早稲田大学）からその二次元不斉をセンサーとしてつかうという提案があった。ピナフトチオールは注文生産品をつかい、魚崎研究室の卒業生の中西卓也博士が中心となって研究がすすみ、QCM（水晶振動子マイクロバランス）法によって、フェニルアラニン [62] やサリドマイド [63] の光学異性体をほぼ完璧にセンシングできることがわかった。また、博士研究員として加入した西川智洋博士による量子化学計算によって、二次元不斉表面が光学活性分子を識別する機構を推定することができた [64]。当初の目的であった「不斉合成」にはとどかなかつたが、PVA水溶液からの水素発生からはじまってこんなことになるとは思わなかったというのが実感である。なお、最近兵庫医療大学の甲谷繁教授らによって、おそらくはじめての光触媒不斉合成が報告された [65]。これも偶然だが、著者らの多面体形状アナターズ酸化チタン（後述）を活用すれば、不斉認識（誘導）の機構が解明できるかもしれないということで、共同研究を開始した。

次回は「水素生成と水酸ラジカル」と題してアルコールなどの水溶液からの水素生成反応と中間体と信じられている水酸ラジカルなどについてのべる予定である。

## 文献

- [1] Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* **1972**, 238, 37–38.
- [2] 徳丸克己「光触媒研究前史」光化学, 2005, 36, 153–162（「光化学」は光化学協会 (<https://photochemistry.jp/>) の会誌であるが、電子化されたものが公開されておらず、また冊子体も大学等の図書館にもほとんど収蔵されていない。PDFファイルをご希望の場合は著者 (bunshoohtani@gmail.com) に連絡されたい)
- [3] Tokumaru, K.; Sakuragi, H.; Kanno, T.; Oguchi, T.; Misawa, H.; Shimamura, Y.; Kuriyama, Y. Semiconducot-Catalyzed Photoreactions of Organic Compounds. In "Organic Phototransformations in Nonhomogeneous Media" (ed.) Fox, M. A., ACS Symposium Series 278, **1985**, American Chemical Society, Washington, USA.

- [4] <https://redoxtech.com/> (Redox Technology Inc.代表者のHussain Al-Ekabi博士はDe Mayo教授の研究室で学位をとっている。てもとにはつぎの論文がのこっている。Al-Ekabi, H.; De Mayo, P. Surface Photochemistry: Photocatalyzed Olefin *cis-trans* Equilibrium mediated by CdS. *Chem. Commun.* **1984**, 1231–1232.)
- [5] 大谷文章「光触媒研究レミニセンス (1) 銀の析出と酸素生成」光触媒, 2019, 51, 28–57
- [6] そもそも博士課程に進学することになったのは、修士課程で富士フイルム(「フイルム」ではない)の奨学金をもらってそのまま就職(就職すれば返還しなくてよい)する予定だったが、実際にはその奨学金を希望する同級生がもう2人いて、学科主任の要請により当事者で決めることになり、「はなしあう」が面倒なのでジャンケンできめることを提案して受けいれられ、やってみたらしょっぱなで「パー」をだして負けたからである。そのときに勝った同級生は富士フイルムに就職し、定年退職後は東北大学の特任教授になっている... ということは結局大学教授になったという点ではジャンケンの結果は関係なかったということである。
- [7] 大塚明郎, 栗本慎一郎, 慶伊富長, 児玉信次郎, 廣田鋼藏「創発の暗黙知 マイケル・ポランニー その哲学と科学」青玄社 (1987) p. 160
- [8] 戦後、高射砲の砲身をきってオートクレーブとし、これをつかってポリオレフィンの重合反応をおこなったことについての文献はみつからなかったが、高射砲もオートクレーブもおなじ「鑄鍛鋼」製品(たとえば、[https://www.jsw.co.jp/guide/pdf/JSWGUIDE\\_J.pdf](https://www.jsw.co.jp/guide/pdf/JSWGUIDE_J.pdf))なので当然ともいえる。
- [9] A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg (相馬純吉, 林晃一郎, 柏原久二, 片山明石, 吉田宏訳)「基礎放射線化学—演習と実験—」化学同人 (1972) p. 148 (ちなみにこの本のとびらには、著者のひとりであるHengleinの鍵谷教授にむけたサインがはいっている。おそらく1996年に著者が北大にうつるときに無断で持ち出したものとおもわれる... もうしわけありません)
- [10] 畑一夫「有機化合物の命名—解説と演習 [増補板]」培風館 (1971) p. 14
- [11] <https://ja.wikipedia.org/wiki/白川英樹> (ウィキペディア)
- [12] 大谷文章「慧眼」洛朋(燃化・石化・物質同窓会誌) [追悼 鍵谷勤先生], 2015, 24, 48–49 (「洛朋」は、京都大学工学部燃料化学科, 石油化学科および物質・

- エネルギー化学専攻の同窓会である「洛朋会」の会誌で年1回発行。事務局は京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻にある)
- [13] 大谷文章「光触媒標準研究法」東京図書 (2005) p. 16
- [14] 大谷文章「光触媒標準研究法」東京図書 (2005) p. 21
- [15] <https://ja.wikipedia.org/wiki/複写機>
- [16] Nishimoto, S.-i.; Ohtani, B.; Shirai, H.; Kagiya, T. Photolysis of Aqueous Poly(vinyl Alcohol) Solution by Heterogeneous TiO<sub>2</sub>/Pt Catalyst. *J. Polym. Sci, Part C: Polym. Lett. Ed.* **1985**, *23*, 141–145. (「Heterogeneous TiO<sub>2</sub>/Pt Catalyst」は意味不明で、「Heterogeneous Photocatalysis with Platinized Titania」の方が正確)
- [17] Nishimoto, S.-i.; Ohtani, B.; Kagiya, T. Photocatalytic H<sub>2</sub> Production from Aqueous Polymer Solution by a Suspension of TiO<sub>2</sub>/Pt. *New Trends in the Photochemistry of Polymers* **1985**, 289–299. (この本の書評: Reiner, A. *J. Polym. Sci, Part C: Polym. Lett. Ed.* **1987**, *25*, 138.)
- [18] Nishimoto, S.-i.; Ohtani, B.; Shirai, H.; Kagiya, T. pH-Regulated Photocatalysis with TiO<sub>2</sub>/Pt Suspension: Degradation and Polymerization of Poly(ethylene Oxide) in Aqueous Solution. *Polym. Commun.* **1985**, *26*, 292–294.
- [19] Ohtani, B. Revisiting the Original Works Related to Titania Photocatalysis: A Review of Papers in the Early Stage of Photocatalysis Studies. *Electrochemistry* **2014**, *82*, 414–425.
- [20] Kawai, T.; Sakata T. Photocatalytic Hydrogen Production From Water by The Decomposition of Poly-Vinylchloride, Protein, Algae, Dead Insects, and Excrement. *Chem. Lett.*, **1981**, *10*, 81–84.
- [21] Kawai, T.; Sakata T. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 694–695.
- [22] Sakata, T.; Kawai, T. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water. *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *80*, 341–344.
- [23] Sato, S.; White, J. M. Photodecomposition of water over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *72*, 83–86.
- [24] 大谷文章「光触媒標準研究法」東京図書 (2005) p. 133

- [25] <https://ja.wikipedia.org/wiki/常温核融合> (ウィキペディア) (これによると「常温核融合」は「凝縮集系核反応 (condensed matter nuclear reaction)」ともよばれ、日本とイタリアに多くの研究者がいるようである。そのうちのひとりが著者が現在所属する触媒科学研究所の前身である触媒化学研究センターの旧職員。国際常温核融合学会 (ISCMS : The International Society for Condensed Matter Nuclear Science) により開催される国際常温核融合会議 (ICCF) が現在も開催されている)
- [26] Fleischmann, M. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, *31*, 39–49.
- [27] Nishimoto, S.-i.; Ohtani, B.; Yoshikawa, T.; Kagiya, T. Photocatalytic Conversion of Primary Amines to Secondary Amines and Cyclization of Polymethylene-a,w-diamines by an Aqueous Suspension of TiO<sub>2</sub>/Pt. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7180–7182.
- [28] Ohtani, B.; Osaki, H.; Nishimoto, S.-i.; Kagiya, T. Photocatalytic Formation of Schiff Bases from Primary Amines by Platinized-TiO<sub>2</sub> Suspension in Acetonitrile. *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1075–1078.
- [29] Ohtani, B., Photocatalytic Redox Reactions by Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. Ph. D. Thesis (Engineering) in Kyoto University 1985. <https://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/handle/2115/32340> (北海道大学学術成果コレクション [HUSCAP])
- [30] Ohtani, B.; Osaki, H.; Nishimoto, S.-i.; Kagiya, T. A Novel Photocatalytic Process of Amine N-Alkylation by Platinized Semiconductor Particles Suspended in Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 308–310.
- [31] Ohtani, B.; Osaki, H.; Nishimoto, S.-i.; Kagiya, T. A Redox Combined Photocatalysis: New Method of N-Alkylation of Ammonia by TiO<sub>2</sub>/Pt Suspended in Alcohols. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2019–2022.
- [32] Ohtani, B.; Nakagawa, K.; Nishimoto, S.-i.; Kagiya, T. Electrolytic N-Alkylation of Amines with Alcohols. *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1917–1920.
- [33] <https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-61750819/> (KAKEN (科研費データベース)) 残念ながらこの報告書はダウンロードできないがもとの原稿はのこっている。ちなみに、前年度の(つまり著者が助手になる前年の1984

- 年に申請した) 1985年度分として, 西本清一助手が単独名で「半導体光触媒によるC-N結合生成反応研究」として「エネルギー特別研究(2)」に応募しているが, これは採択されなかった)
- [34] <https://kaken.nii.ac.jp/search/?kw=大谷文章&st=1> (KAKEN (科研費データベース))
- [35] <https://research-er.jp/researchers/view/139644> (日本の研究.com/研究者データ)
- [36] 1980年代の討論会やセミナーの記録はほとんど電子化されていないが, 要旨集などの冊子体は多くのが国立国会図書館に保存されている. エレクトロオーガニックケミストリー討論会(2014年から「有機電子移動化学討論会」に改称・<https://pcat.cat.hokudai.ac.jp/eoc>)についても, 6回(1985)~28回(2004年)のうち, 国際会議を討論会としてカウントした11回と13回をのぞいて収蔵されている. 1987年開催分については, 著者のものも含めて光触媒反応関連の発表はなかった. ちなみに, 国会図書館のカウンターの上部には「真理がわれらを自由にする」ときざまれている(由来については, <http://www.ndl.go.jp/jp/aboutus/missionandroles.html>参照). 満18歳以上ならだれでも利用できる.
- [37] 有機電解合成によるアミノ酸誘導體合成に関連して, 1986年につぎの講演がある. 井澤邦輔「電極反応を利用するアミノ酸合成」第11回エレクトロオーガニックケミストリー(EOC)研究懇談会, 大阪, 1986年5月23日
- [38] <https://ja.wikipedia.org/wiki/アブラハムの子> (ウィキペディア・2019年2月19日現在)
- [39] 日本化学会編「標準化学用語辞典 縮刷版」丸善(1993)
- [40] 鍵谷勤, 西本清一, 大谷文章, 井澤邦輔(発明人)「環状アミノ酸の製造方法」, 平01-050782/平02-229152/特許2866098(1998/12/18)(残念ながらこの特許による工業化にはいたらなかった. 遺伝子組換え大腸菌をもちいる生物化学的なL-ピペコリン酸合成が可能になったからである)
- [41] Ohtani, B.; Tsuru, S.; Nishimoto, S.-i.; Kagiya, T.; Izawa, K. Photocatalytic One-step Syntheses of Cyclic Imino Acids by Aqueous Semiconductor Suspensions. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5551–5553.

- [42] <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/index.html> (富士フイルム和光純薬)
- [43] Ohtani, B.; Aoki, E.; Iwai, K.; Nishimoto, S.-i. Photocatalytic Synthesis of L-Pipecolinic Acid from N<sub>ε</sub>-Carbamyl-L-lysine by Aqueous Suspension of Platinized Titanium(IV) Oxide. *J. Photosci.* **1994**, *1*, 31–37.
- [44] Harada, H.; Sakata, T.; Ueda, T. Effect of Semiconductor on Photocatalytic Decomposition of Lactic-Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1773–1774.
- [45] Awatani, T.; Dobson, K. D.; McQuillan, A. J.; Ohtani, B.; Uosaki, K. In Situ Infrared Spectroscopic Studies of Adsorption of Lactic Acid and Related Compounds on the TiO<sub>2</sub> and CdS Semiconductor Photocatalyst Surfaces from Aqueous Solutions. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 849–850.
- [46] Ohtani, B.; Yako, T.; Samukawa, Y.; Nishimoto, S.-i.; Kanamura, K. An in situ FT-IR Study on Photocatalytic Reaction at Semiconductor-Aqueous Solution Interface—Mechanism of Photocatalytic N-Cyclization of (S)-Lysine. *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 91-92.
- [47] Pal, B.; Ikeda, S.; Kominami, H.; Kera, Y.; Ohtani, B. Photocatalytic Redox-combined Synthesis of L-Pipecolinic Acid from L-Lysine by Suspended Titania Particles: Effect of Noble Metal Loading on the Selectivity and Optical Purity of the Product. *J. Catal.* **2003**, *217*, 152–159.
- [48] Ohtani, B.; Kawaguchi, J.-i.; Kozawa, M.; Nishimoto, S.-i.; Inui, T.; Izawa, K. Photocatalytic Racemization of Amino Acids in Aqueous Polycrystalline Cadmium(II) Sulfide Dispersions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *91*, 1103–1109. (この論文で乾智行教授(故人)が著者にはいつているのは鍵谷教授の退官直後で研究室が「乾教授あずかり」になっていたためである)
- [49] たとえば, Fujishima, M.; Tanaka, K.; Sakami, N.; Wada, M.; Morii, K.; Hattori, T.; Sumida, Y.; Tada, H. Photocatalytic Current Doubling-Induced Generation of Uniform Selenium and Cadmium Selenide Quantum Dots on Titanium(IV) Oxide. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 8917–8924.
- [50] ヘブライ大学のJoseph Rabani教授がGrätzel教授の研究室をおとずれて水の完全分解の実験を目の前で再現してほしいと数日間滞在したがうまくいかず、帰る段になってトイレにいくふりをして観察していたら、研究室の博士研究員が酸



素を注射器で注入するのを確認した。これをGrätzel教授につげたことでGrätzel教授が研究不正があったことを公表（主要研究者に手紙をかいたといわれている）することになった。

- [51] Duonghong, D.; Borgarello, E.; Grätzel, M. Dynamics of Light-Induced Water Cleavage in Colloidal Systems. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4685–4690.
- [52] Ohtani, B.; Kawaguchi, J.-i.; Kozawa, M.; Nakaoka, Y.; Nosaka, Y.; Nishimoto, S.-i. Effect of Platinum Loading on the Photocatalytic Activity of Cadmium(II) Sulfide Particles Suspended in Aqueous Amino Acid Solutions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *90*, 75–80.
- [53] Ohtani, B.; Kusakabe, S.; Okada, K.; Tsuru, S.; Izawa, K.; Amino, Y.; Nishimoto, S.-i. Stereoselective Synthesis of Piperidine-2,6-dicarboxylic Acids by Photocatalytic Reaction of Aqueous Cadmium(II) Sulfide Dispersion. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3189–3192. （この論文では味の素から井澤邦輔博士のほかに網野裕右博士もくわわった。味の素の「あみの」さんである。）
- [54] Kawaguchi, H.; Takazima, S.; Ota, S.; Murai, A. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **1978**, *44*, 1371–1374.
- [55] Ohtani, B.; Kusakabe, S.; Nishimoto, S.-i.; Matsumura, M.; Nakato, Y. Improvement of Photocatalytic Activity and Product Selectivity by Cadmium Metal Deposited in situ on Suspended Cadmium(II) Sulfide Particles. *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 803–804.
- [56] Henglein, A.; Gutierrez, M.; Janata, E.; Ershov, B. G. Absorption Spectrum and Chemical Reactions of Colloidal Cadmium in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4598–4602.
- [57] Ohtani, B.; Pal, B.; Ikeda, S. Photocatalytic organic syntheses: selective cyclization of amino acids in aqueous suspensions. *Catal. Surveys from Asia* **2003**, *7*, 165–176.
- [58] Ohtani, B.; Moriguchi, Y.; Nishimoto, S.-i.; Inui, T. Photocatalytic Isoquinoline Production and N-Alkylation by Platinized Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Alcoholic Solution of Phenethylamines. *J. Photosci.* **1994**, *1*, 107–111.
- [59] Ikeda, S.; Abe, C.; Torimoto, T.; Ohtani, B. Visible Light-induced Hydrogen Evolution from Aqueous Suspensions of Titanium(IV) Oxide Modified with Binaphthol. *Electrochemistry* **2002**, *70*, 442–445.

- [60] Ikeda, S.; Abe, C.; Torimoto, T.; Ohtani, B. Photochemical Hydrogen Evolution from Aqueous Triethanolamine Solutions Sensitized by Binaphthol-Modified Titanium(IV) Oxide under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *160*, 61–67.
- [61] Ohtani, B.; Shintani, A.; Uosaki, K. Two-Dimensional Chirality: Self-Assembled Monolayer of an Atropisomeric Compound Covalently Bound to a Gold Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6515–6516.
- [62] Nakanishi, T.; Yamakawa, N.; Asahi, T.; Osaka, T.; Ohtani, B.; Uosaki, K. Enantioselective Adsorption of Phenylalanine onto Self-Assembled Monolayer of 1,1-Binaphthalene-2,2-dithiol on Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 740–741.
- [63] Nakanishi, T.; Yamakawa, N.; Asahi, T.; Shibata, N.; Ohtani, B.; Osaka, T. Chiral Discrimination between Thalidomide Enantiomers by Using a Solid Surface with Two-Dimensional Chirality. *Chirality* **2004**, *16*, S36–S39.
- [64] Nishikawa, T.; Torimoto, T.; Nakanishi, T.; Osaka, T.; Ohtani, B. Origin of chiral discrimination by a two-dimensionally chiral self-assembled monolayer: A quantum chemical study. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 502–507.
- [65] Kohtani, S.; Kawashima, A.; Masuda, F.; Sumi, M.; Kitagawa, Y.; Yoshioka, E.; Hasegawa, Y.; Miyabe, H. Chiral  $\alpha$ -hydroxy acid-coadsorbed TiO<sub>2</sub> photocatalysts for asymmetric induction in hydrogenation of aromatic ketones. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12620–12623.