

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360359

研究課題名（和文） 機能集積型光触媒による高選択的有機合成プロセスの開発

研究課題名（英文） Development of highly selective synthesis methods based on the functionality assembled photocatalysts

研究代表者

平井 隆之 (HIRAI TAKAYUKI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：80208800

研究成果の概要（和文）：本研究では、表面の精密制御により合成した新規光触媒を用いて、高効率かつ高選択的な有機合成プロセスを実現した。光触媒活性点を有するゼオライトにより、基質の疎水性およびサイズに依存した光触媒反応が進行することを明らかにし、この性質を利用することにより、選択的な物質変換が可能であることを見出した。また、シリカ表面上へCr酸化物を担持した光触媒が、可視光照射下、環状アルカン類の部分酸素化を効率よく進行させることを明らかにした。さらに、酸化チタン粒子上に白金ナノ粒子を担持した触媒を用いると、紫外光照射下、アルコールとジアミンを原料とするベンズイミダゾール合成を効率よく進行させることを見出した。上述のように本研究では、従来、困難とされてきた反応を表面修飾により調製した光触媒が効率よく進行させることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Efficient and selective photocatalytic reactions have been achieved with the photocatalysts prepared by the surface modifications. We clarified that the photocatalytic reactions, which depends on the size and polarity of the molecules, proceed on the porous materials containing photocatalytic active site within the pore. In addition, silica catalyst containing Cr-oxide species on the surface successfully promotes partial oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen under irradiation of visible light. Furthermore, titanium dioxide loading platinum nanoparticles promotes efficient production of benzimidazoles with alcohols and diamines as resources, under UV irradiation. The present works clarified that surface-modified photocatalysts promote several reactions, which have been recognized to be significantly difficult.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	11,900,000	3,570,000	15,470,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：光触媒・有機合成・物質変換・表面修飾・金属酸化物活性種

1. 研究開始当初の背景

光を駆動力とする選択的な物質変換プロセスの開発は、現在最も注目されている課題の一つである。固体光触媒は、近紫外域～可視域の比較的弱いエネルギーの光を吸収することにより触媒反応を引き起こすことができるほか、回収・再利用が簡単であるため、光駆動型の物質変換を実現する上で「鍵」となる材料である。固体光触媒に関する研究には多くの研究者が携わっており、中でも酸化チタンをはじめとする半導体光触媒に対しては膨大な量の研究成果が蓄積されている。しかしながら、これらの研究は、有害な有機化合物の光分解（無害化）を目的としたものがほとんどである。半導体光触媒を選択的な物質変換に利用した研究も散見されるが、酸化力が強いゆえ選択性は極めて低い。それゆえ、「基質を目的の物質に選択的に変換する」ことのできる光触媒反応系、すなわち有機合成を実現できる光触媒反応系の開発はこれまで不可能と考えられてきた。

2. 研究の目的

本研究では、表面の精密制御により合成した新規光触媒を用いて、高効率かつ高選択的な有機合成プロセスを実現することを目的とする。固体表面上へ金属酸化物種を形成させることにより高度な光触媒機能を発現させるほか、ゼオライトなどの多孔体結晶を光触媒反応場として利用する新規多孔体光触媒を創製する。さらに、光触媒材料に「触媒」活性点を導入した、高次の触媒機能を有する融合型触媒の設計・開発を行う。これらの検討を通して、高難度の有機合成反応、例えばアルカンの部分酸素化、ベンゼンの直接水酸化によるフェノール合成などの、従来の光触媒反応ではこれまで達成することの出来なかった有機合成プロセスを実現させることに本研究の狙いがある。

3. 研究の方法

平成 20 年度は、ゼオライト内にチタン酸化物を内包する ETS-10 ゼオライトを用いる光触媒反応を検討した。ゼオライトの細孔径と基質の反応性の関係、およびゼオライト内部の極性と基質の極性の関係を詳細に調べた。これらの結果にもとづき、ゼオライトの特性を活かした光触媒型物質変換法の開発を試みた。

平成 21 年度は、可視光により反応を進行させる光触媒開発を念頭に検討した。特にクロム酸化物を光触媒活性種とする触媒開発を進めた。反応のターゲットには、従来極めて進行しにくい、アルカン類の酸素化を選び、本反応を効率よく進行させる光触媒の開発に注力した。

平成 22 年度は、触媒粒子上に光触媒活性

点と触媒活性点を同時に形成させた複合型触媒粒子を合成した。互いの活性点上で連続的に触媒反応を進行させることにより、従来の光触媒あるいは触媒では進行しない反応をターゲットにした有機合成プロセスの開発を目指した。

4. 研究成果

上述（2. 研究の目的）の課題は全て投稿論文として発表した。ここでは、極めて重要な成果が得られた、平成 22 年度の研究成果について述べる。

(1) ベンズイミダゾール類のワンポット合成

ベンズイミダゾール類は、農薬や抗ガン剤の原料となる極めて重要な化合物の一つである。これらの化合物は、フェニレンジアミンとアルデヒドを縮合させ、生成したベンズイミダゾリン中間体を酸化的に環化する方法により行われている。この方法は、高温（～100 °C）を必要とするほか、不安定なアルデヒドを原料とし、かつ量論量の酸化剤を必要とする。そのため、穏和な条件下で、アルコールやカルボン酸などの安定な反応試薬を原料としてベンズイミダゾール類を合成する方法の開発は重要な課題であった。

本研究では、フェニレンジアミンとアルコールを出発原料として、室温条件下で、酸化剤を用いずにベンズイミダゾールを合成する新しい方法を開発した (Fig. 1)。本方法では、2 nm 程度の Pt ナノ粒子を担持した TiO₂ (Pt@TiO₂) 粒子を、フェニレンジアミンを溶解させたアルコールに懸濁させ、窒素雰囲気下で光照射 (λ > 300 nm) を行う簡単な操作により進行する。本反応系は、Pt により促進される TiO₂ 表面でのアルコール光酸化 (アルデヒド生成) と、生成するベンズイミダゾリン中間体の Pt 表面での脱水素、の二種類の異なる反応を同時に触媒することにより、ワンポットでベンズイミダゾール類を生成させる。

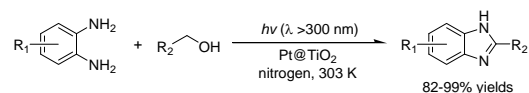


Fig. 1 Benzimidazole synthesis

(2) Pt ナノ粒子の担持効果

TiO₂ および 0.2 wt% の Pt を担持した Pt (0.2)@TiO₂ の存在下でフェニレンジアミン (1) を含むエタノールに光照射 (λ > 300 nm) を行った。各物質の経時変化を Fig. 2 にまとめている。TiO₂ を用いた場合 (Fig. 2a)、1 の減少は極めて遅く、24 h の光照射により 90%以上の転化率に達する。この際、対応す

る 2-メチルベンズイミダゾール (2) の選択率は 60%程度にとどまり、Fig. 3 の化合物 3 などの副生成物も同時に生成する。ところが、Pt(0.2)@TiO₂ を用いた場合、Fig. 2b に示すように、2 時間の照射により 1 の転化率は 99%以上となり、93%以上の極めて高い収率で 2 が生成する。したがって、Pt@TiO₂ 触媒を用いることにより、迅速かつ選択的なベンズイミダゾール合成が可能であることが分かる。

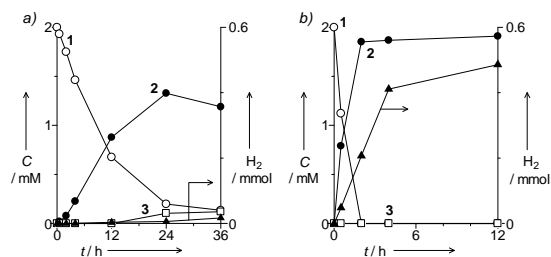


Fig. 2 Time-dependent change in the concentrations of substrate and products during photoirradiation of 1 in EtOH with a) TiO₂ and b) Pt(0.2)@TiO₂ catalysts. Conditions: catalyst (10 mg), 1 (20 μmol), EtOH (10 mL), nitrogen (1 atm), >300 nm, 303 K, where 10 mg Pt(0.2)@TiO₂ contains 0.10 μmol Pt.

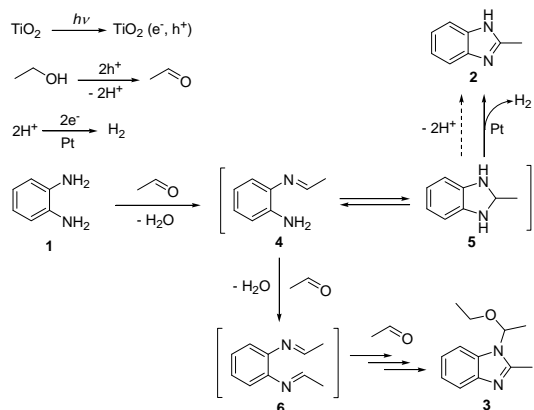


Fig. 3 Proposed mechanism for one-pot benzimidazole production promoted by Pt@TiO₂ catalyst.

(3) Ptナノ粒子によるアルコール光触媒酸化の促進

迅速かつ選択的なベンズイミダゾール (2) の生成は、Fig. 3 に示すように、Pt@TiO₂ 上で同時に進行する光触媒反応と触媒反応による。光を吸収した TiO₂ は、表面に電子と正孔を生成する。正孔はエタノールを酸化することにより、アセトアルデヒドを生成する。生成したアルデヒドは 1 と自発的に縮合し、モノイミン中間体(4)を生成する。Pt@TiO₂ を用いた場合に 1 の転化率が大幅に向上する原

因は、Pt ナノ粒子が TiO₂ 表面の電子を捕捉することにより、電荷分離を促進することによる。このため、アルコールの酸化が促進されることにより多量のアルデヒドが生成し、1 の縮合が促進されるようになる。Fig. 2 に示すように、Pt@TiO₂ を用いた場合には、12 h の照射により 486 μmol の分子状水素が生成する。ところが、TiO₂ の場合には 3 μmol しか生成しない。したがって、TiO₂ 上で生成した電子は Pt 粒子により捕捉され、アルコールの酸化により生成したプロトン還元することにより消費されることが分かる。すなわち、Pt 粒子により促進されるアルコールの光触媒酸化により、中間体 4 の生成が促進される。

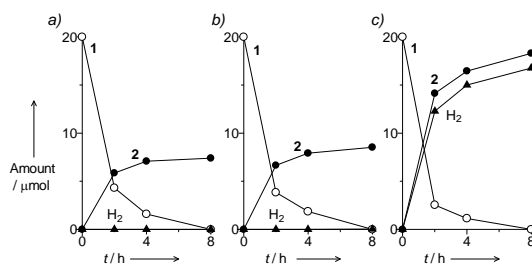


Fig. 4 Time-dependent change in the amount of 1, 2, and H₂ during the reaction of 1 with 1 equiv of acetaldehyde in the dark, a) without catalyst, b) with TiO₂, and c) with Pt(0.2)@TiO₂. Reaction conditions: catalyst (10 mg), 1 (20 μmol), acetaldehyde (20 μmol), EtOH (10 mL), nitrogen (1 atm), 303 K, where 10 mg Pt(0.2)@TiO₂ contains 0.10 μmol Pt.

(4) Ptナノ粒子による脱水素触媒反応

Fig. 3 に示すように、中間体 4 は分子内環化により中間体 5 を生成したのち、自動酸化によりプロトンを放出し、ベンズイミダゾール (2) を生成する。ここで、中間体 4 と 5 は平衡状態にある。4 は他のアルデヒドと縮合してジイミン中間体(6)となり、3をはじめとする副生成物を生成する。そのため、o-フェニレンジアミンとアルデヒドを原料とするこれまでの合成法では、5 から 2 への迅速な変換を行うため酸化剤を添加する必要があった。一方、Pt@TiO₂ 触媒を用いる本プロセスでは、Pt 粒子表面における 5 の脱水素反応により 2 が生成する。Fig. 4 は、1 と等モル量のアセトアルデヒドを、暗所条件下、303 K で攪拌した場合の 1 と生成物 2 の経時変化を示している。Pt@TiO₂ が存在する場合の 1 の減少速度 (Fig. 4c) は、触媒が存在しない場合や TiO₂ が存在する場合 (Fig. 4a, b) とほぼ同じである。一方、Fig. 4a, b の場合には、2 の収率は 40%以下である。ところ

が、Pt@TiO₂を添加した場合には**2**がほぼ定量的に生成しており、Pt粒子が**5**の脱水素を触媒することが分かる。Fig. 2a、bの場合には分子状水素の生成は全く確認されないが、Pt@TiO₂を添加した場合には、**2**とほぼ等量の分子状水素が生成している。すなわち、Pt粒子は**5**を脱水素することにより、**2**と分子状水素を生成することが分かる。したがって、本触媒系ではPt粒子による迅速な**5**の脱水素により、**4**と**5**の平衡が**5**の生成に傾き、選択的に**2**を生成する要因となっている。

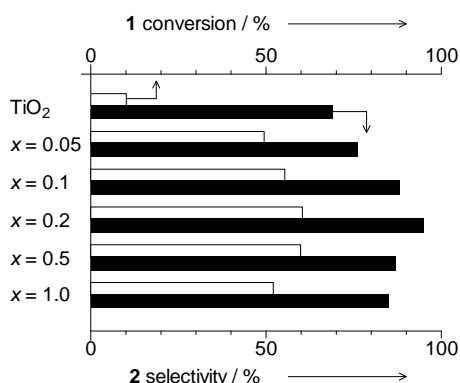


Fig. 5 Conversion of **1** and selectivity of **2** obtained by photoirradiation of an EtOH solution containing **1** with TiO₂ and Pt(x)@TiO₂ for 4 h. Reaction conditions: EtOH (10 mL), **1** (0.1 mmol), catalyst (10 mg), nitrogen (1 atm), $\lambda > 300$ nm, 303 K.

(5) Ptナノ粒子の量およびサイズの効果

迅速かつ選択的なベンズイミダゾールの生成には、Ptナノ粒子の量とサイズが極めて重要なファクターである。Fig. 5には、異なるPt量のPt@TiO₂触媒の存在下、**1**を含むエタノールに4時間の照射を行った場合の、**1**の転化率と**2**の選択率をまとめている。**1**の転化率はTiO₂上のPt量の増加とともに大きくなる。これは、Pt量の増加によりTiO₂上の電子と正孔の電荷分離が促進されるためである。転化率は0.2 wt%のPtを担持した触媒が最も高い値を示し、それ以上のPt量をもつ触媒では減少した。これは、過剰量のPtが存在することにより、TiO₂の光吸収が抑制されることによる。

ベンズイミダゾール(**2**)の選択性もPt量に強く依存する。Fig. 5に示すように、**2**の選択性はPt量の増加とともに大きくなるが、0.2 wt%以上のPtを担持した触媒では減少する。これは、サイズの大きなPt粒子の脱水素活性が低いためである。いくつかの報告にあるが、Pt粒子の脱水素活性はサイズの減少とともに大きくなり、特に4 nm以下の粒子が高い活性を示す。Pt(0.2)@TiO₂上のPtサイズは2.0 nmである。ところが、 $x = 0.5$ お

よび1.0の触媒では4.0および9.3 nmまで大きくなる。**1**と等モル量のアセトアルデヒドの暗所反応(4 h、303 K)を行うと、Pt(0.2)@TiO₂の存在下では91%の収率で**2**が生成する(H₂生成量:82%)。一方、 $x = 0.5$ および1.0の触媒では、**2**(<80%)およびH₂(<48%)の生成量は大幅に減少する。すなわち、4 nm以下のサイズのPtナノ粒子が選択的なベンズイミダゾール生成に重要であることが分かる。

(6) 他のベンズイミダゾール合成への応用

Pt(0.2)@TiO₂を用いる本プロセスは、他のベンズイミダゾール類の合成にも応用できた。特に、置換フェニレンジアミンや芳香族アルコールを原料とした場合にも問題なく合成が可能である。

本プロセスは、Ptにより促進されるTiO₂表面での光酸化とPt表面における脱水素触媒反応により、ワンポットでベンズイミダゾールを合成できる。本プロセスでは、i) 安価かつ安定なアルコールを反応試薬として用いることができる; ii) 酸や酸化剤を必要としない; iii) 副生成物は水と分子状水素だけである; iv) 室温で反応が進行する、などの従来法と比較して多くのメリットを有する。最近では、半導体光触媒を用いる選択的な物質変換が注目を集めているが、その成功例は未だ少ない。本研究で示した光触媒反応と触媒反応を利用する方法は、光触媒を基盤とする物質変換法の開発に新たな指針を与えると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計12件)

- ① Yasuhiro Shiraishi, Makoto Ikeda, Daijiro Tsukamoto, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, "One-Pot Synthesis of Imines from Alcohols and Amines with TiO₂ Loading Pt Nanoparticles," *Chemical Communications*, 47, 4811-4813 (2011), 査読有
- ② Yasuhiro Shiraishi, Hiroshi Ohara, Takayuki Hirai, "Hydrophobic Cr-Si Binary Oxides as a Catalyst for Visible Light-Induced Partial Oxidation of Cyclohexane," *New Journal of Chemistry*, 34, 2841-2846 (2010), 査読有
- ③ Yasuhiro Shiraishi, Takeshi Suzuki, Takayuki Hirai, "Photosensitized Isomerization of Olefin with Benzophenone-Conjugated Amphiphilic Graft

- Copolymers,” Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 213, 80–86 (2010), 査読有
- ④ Yasuhiro Shiraishi, Takeshi Suzuki, Takayuki Hirai, “Selective Photooxidation of Chlorophenols with Molecularly Imprinted Polymers Containing a Photosensitizer,” New Journal of Chemistry, 34, 714–717 (2010), 査読有
- ⑤ Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, Highly Efficient Methyl Ketone Synthesis with Photoactivated Acetone and Olefins Assisted by Mg(II)-Exchanged Zeolite Y, The Journal of Organic Chemistry, 75, 1450–1457 (2010), 査読有
- ⑥ Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, “One-pot Synthesis of Benzimidazoles by Simultaneous Photocatalytic and Catalytic Reactions on Pt@TiO₂ Nanoparticles,” Angewandte Chemie, International Edition, 49, 1656–1660 (2010), 査読有
- ⑦ Yasuhiro Shiraishi, Kenji Manabe, Takayuki Hirai, Visible Light-Induced Photosensitized Decomposition of Organic Pollutants with Polymer Nanocapsules Encapsulating Fe(bpy)₃²⁺ Complex, Applied Catalysis, B: Environmental, 93, 292–298 (2010), 査読有
- ⑧ Yasuhiro Shiraishi, Takeshi Suzuki, Takayuki Hirai, Temperature- and pH-Responsive Photosensitization Activity of Polymeric Sensitizers Based on Poly-N-Isopropylacrylamide, Polymer, 50, 5758–5764 (2009), 査読有
- ⑨ Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Daisuke Inoue, Takayuki Hirai, “Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Particles Embedded in Mesoporous Silica Affected by Substrate Polarity,” Journal of Catalysis, 264, 175–182 (2009), 査読有
- ⑩ Yasuhiro Shiraishi, Daijiro Tsukamoto, Takayuki Hirai, “Highly Efficient Methyl Ketone Synthesis by Water-Assisted C-C Coupling between Olefins and Photoactivated Acetone,” Organic Letters, 10, 3117–3120 (2008), 査読有
- ⑪ Yasuhiro Shiraishi, Daijiro Tsukamoto, Takayuki Hirai, “Selective Photocatalytic Transformations on Titanosilicate Molecular Sieve Driven by Polarity and Size of Molecules,” Langmuir, 24, 12658–12663 (2008), 査読有
- ⑫ Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Selective Organic Transformations on Titanium Oxide-Based Photocatalysts,” Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews, 9, 157–170 (2008), 査読有
- [学会発表] (計 18 件)
- ① Yoshinori Takeda, Yoshitsune Sugano, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pd-Pt合金ナノ粒子担持TiO₂による光触媒利用型脱ハロゲン化反応,” 日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 28 日、神奈川大学、査読無
- ② Akimitsu Shiro, Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Cr, Ti 含有シリカを触媒とするシクロヘキサンの可視光部分酸素化,” 日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 27 日、神奈川大学、査読無
- ③ Yoshitsune Sugano, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “白金ナノ粒子担持酸化タングステンによるシクロヘキサンの選択的可視光部分酸素化,” 第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 17 日、山梨大学、査読無
- ④ Daijiro Tsukamoto, Akimitsu Shiro, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Cr-Ti 含有シリカを触媒とする環状アルカンの可視光酸化,” 第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 17 日、山梨大学、査読無
- ⑤ Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Takayuki Hirai, “白金ナノ粒子担持酸化チタンによるベンズイミダゾールの光触媒利用型ワンポット合成,” 第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 16 日、ベルクラシック甲府、査読無
- ⑥ Makoto Ikeda, Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “酸化タングステン担持酸化チタン光触媒によるアルコール類の選択酸化,” 第 106 回触媒討論会、2010 年 9 月 15 日、ベルクラシック甲府、査読無
- ⑦ Hiroshi Ohara, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Fe/SiO₂ を光触媒とするニトロベンゼン類の光還元,” 日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 26 日、近畿大学東大阪キャンパス、査読無

- ⑧ Daijiro Tsukamoto, Makoto Ikeda, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “ WO_3 担持 TiO_2 光触媒によるアルコール類の選択酸化,” 第 104 回触媒討論会、2009 年 9 月 29 日、宮崎大学、査読無
- ⑨ Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Takayuki Hirai, “Pt ナノ粒子担持酸化チタンによるベンズイミダゾール類の光触媒型合成,” 第 104 回触媒討論会、2009 年 9 月 29 日、宮崎大学、査読無
- ⑩ Yoshitsune Sugano, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pt ナノ粒子担持 WO_3 によるシクロヘキサンの選択的部分可視光酸化,” 2009 年光化学討論会、2009 年 9 月 17 日、桐生市民文化会館、査読無
- ⑪ Makoto Ikeda, Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “アルコールの選択的光り酸化における TiO_2 表面への WO_3 担持効果,” 2009 年光化学討論会、2009 年 9 月 17 日、桐生市民文化会館、査読無
- ⑫ Takeshi Suzuki, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “分子インプリント高分子光増感剤による基質選択型光酸素化反応,” 日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学船橋キャンパス、査読無
- ⑬ Yoshitsune Sugano, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pt ナノ粒子担持酸化チタンによる光触媒型ベンズイミダゾール合成,” 日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学船橋キャンパス、査読無
- ⑭ Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “チタノシリケート ETS-10 による分子サイズおよび分子極性依存型光触媒反応,” 日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 28 日、日本大学船橋キャンパス、査読無
- ⑮ Kenji Manabe, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “鉄トリスピリジン錯体内包ポリマーカプセルによる有機物質の光分解,” 日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、日本大学船橋キャンパス、査読無
- ⑯ Yasuhiro Shiraishi, “光触媒による選択的物質変換法の開発と機能発現,” 平成 20 年度ゼオライトフォーラム、2008 年 8 月 8 日、大阪大学銀杏会館、査読無
- ⑰ Hiroshi Ohara, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Cr 含有疎水性シリカによる炭化水素類の可視光部分酸化,” 第 102 回触媒討論会、2008 年

8 月 26 日、名古屋大学、査読無

- ⑱ Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “金属カチオン交換 Y ゼオライトを触媒とする光化学的メチルケトン合成,” 第 102 回触媒討論会、2008 年 8 月 26 日、名古屋大学、査読無

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai/lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井 隆之 (HIRAI TAKAYUKI)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：80208800

(2) 研究分担者

白石 康浩 (SHIRAIISHI YASUHIRO)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授

研究者番号：70343259