

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20790014  
 研究課題名（和文） ヒトと環境に優しい可視光応答型光酸素酸化触媒の開発に関する研究  
 研究課題名（英文） Study of environmentally friendly catalyst for aerobic visible light oxidation  
 研究代表者  
 多田 教浩（TADA NORIHIRO）  
 岐阜薬科大学・薬学部・助教  
 研究者番号：20468234

研究成果の概要（和文）：ヒトと環境に優しい可視光応答型光酸素酸化触媒の開発に関する研究を行い、メソポーラスシリカである FSM-16 にエステル結合、エーテル結合、およびアミド結合でアントラキノンを含持した有機・無機ハイブリッド型触媒の合成に成功した。合成した有機・無機ハイブリッド型触媒は可視光酸素酸化反応において高い活性を示した。本触媒は良好な回収率で回収可能であり、再利用しても一定の活性が保持されていることを見出した。

研究成果の概要（英文）：

I developed environmentally friendly organic-inorganic hybrid catalysts, anthraquinone on mesoporous silicas, for aerobic visible light oxidation. Aerobic photooxidation of various organic compounds was proceeded efficiently in the presence of these catalysts under visible light irradiation. Furthermore, the catalysts were recovered efficiently, and recovered catalysts also have some activities.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：薬学・化学系薬学

キーワード：光酸素酸化、メソポーラスシリカ、増感剤、可視光、分子状酸素

#### 1. 研究開始当初の背景

現在、有機物の酸化反応は、重金属触媒、強酸などを使用したプロセスが多く採用されているが、これらでは使用される触媒や酸の廃棄処理が大きな問題となっている。申請者はこの問題を解決する手段として、まず水銀ランプ等の人工光源を使いマイルドな条件

での酸化反応の研究を進め成果を上げてきた。一つは、触媒量のプロモソース（LiBr、Br<sub>2</sub>、HBr など）の存在下、紫外光を照射することにより、芳香環上メチル基並びに各種アルコール類を対応するカルボン酸へ収率良く変換する方法である。本法に関してさらに精査した結果、MgBr<sub>2</sub> を触媒量用いると、

紫外光より安全かつ経済的な汎用蛍光灯からの可視光照射で、また NaBr とイオン交換樹脂等の固体酸触媒を用いることにより、太陽光下でも上記酸化反応が効率的に進行することを見出している。これらは究極の酸化剤である分子状酸素と光を用い、室温という穏和な条件下で反応がスムーズに進行する廃棄物の少ない新規な環境調和型プロセスである。しかし、微量ではあるものの再利用困難なハロゲンソースを使用しており、より環境負荷の低い化合物による代替が期待されるところである。一方で当研究室では高分子特有の骨格構造に起因する形状選択性の発現および後処理における分離のしやすさ等の点から、固体高分子であるメソポーラスシリカに注目し、これまでに酸化的光脱炭酸反応等の開発およびメソポーラスシリカの再利用検討を行い、固体光触媒としての利用価値を見出すことに成功している。メソポーラスシリカの光触媒能は、その活性部位 (strained biradical) の水素引き抜き能に起因していると考えられるが、これらは一般に反応速度が遅く、またこの機能の発現のためには紫外光の照射を必要とするという問題点がある。周知のごとく紫外光を照射するためには特殊な光源が必要であり、さらには人体への悪影響が懸念される。以上の結果を踏まえて当研究室でさらに精査したところ、光増感剤を用いることにより同様の酸化反応が進行することが最近明らかになってきた。本反応はハロゲンフリーであり、可視光照射でも進行するという利点がある反面、反応速度が中程度で、また用いた増感剤の回収再利用が困難であるという問題点を有する。

## 2. 研究の目的

前項で述べたように、申請者等が開発した3つの光酸素酸化反応は互いに相補的な長所および短所を有しているが、その中でも光増感剤とメソポーラスシリカの反応における両者の利点を生かした触媒を開発することができれば、グリーンケミストリー概念に叶った理想的な酸化プロセスを構築することができると考えられる。そこで今回の提案では、よりヒトと環境に優しい光酸素酸化反応の実現を目指し、ハロゲンフリーで回収・再利用可能な可視光応答型光触媒の開発を行う。具体的には、当研究室で開発した3つの光酸化反応の内、今回の提案目的に最も近い結果を与えている触媒の光増感剤 (ハロゲンフリー、可視光照射可) を、メソポーラスシリカ (再利用可、構造に起因する独特の特性 -strained biradical- を有する) に固定した有機・無機ハイブリッド型メソポーラスシリカを合成すると同時に、これの可視光酸素酸化反応への適用を検討する。

## 3. 研究の方法

メソポーラスシリカの光触媒能は、シリカ表面上のシラノール基から形成される strained biradical に起因すると考えられている。ところが、当研究室が調査した中ではメソポーラスシリカの触媒能を発現するためにはいずれも紫外光照射が必要であった。そこで、可視光照射下でも反応を行うことができるように光増感剤の導入を検討する。すなわち、直接的な光増感作用による酸化反応活性の向上、増感剤から strained biradical へのエネルギー移動による反応活性部位の増強を期待し、メソポーラスシリカの細孔内或いは表面上にアントラキノン等の光増感剤を固定化する。光増感剤が酸素酸化反応を中程度の反応速度で触媒することは既に分かっているが、シリカ等に固定した場合に立体障害などの影響からその反応活性が低下することも考えられる。そこで、メソポーラスシリカの構造の特徴である strained biradical の利用を考える。この strained biradical が光増感剤の近傍に多数存在すれば、増感剤からのエネルギー移動により、反応活性種と考えられる光励起 NBOHC ( Photoexcited Non-Bridging Oxygen Hole Center ) が多数形成され ( 増殖 )、これが酸化反応活性を向上させるものと考えている。一般的なシリカゲルは非晶質であり、構造が比較的フレキシブルであるため strained biradical が形成されてもその寿命は短い、FSM-16 に代表されるメソポーラスシリカは、その構造が堅牢であるため strained biradical の形成が容易であり、半減期も長いいためその効果が十分に期待でき、今回の目的に合った材料ということが出来る。メソポーラスシリカとしては、既に当研究室で数百グラムのスケールで合成している FSM-16, MCM-41, HMS, Ti-HMS 等を用いる。これら合成したシリカの評価は、当研究室が所有する窒素吸着法による表面積および細孔分布測定装置により行う。増感剤の固定化には、アミンやアルコール、オレフィン等を固定化し、アミド結合やエステル結合、炭素-炭素結合等により増感剤を固定化する方法 各種ケイ素置換基を導入した増感剤を合成後に固定化する方法を用いる。いずれも、トリアルコキシケイ素化合物或いはトリヒドロキシケイ素化合物を用いて行う。これらの増感剤を固定した有機・無機ハイブリッド型メソポーラスシリカを用いて可視光による光酸素酸化反応を行う。具体的には、トルエン類のベンジル位酸化によるアルデヒド、カルボン酸への酸化、アルコール類のアルデヒド、カルボン酸への酸化を行う。

## 4. 研究成果

3 - アミノプロピルトリメトキシシランとアントラキノン - 2 - カルボン酸クロリドとの反応でトリメトキシシリル基を有するアントラキノン合成した後、FSM-16に固定することで、アミド結合によりアントラキノンメソポーラスシリカに固定した有機・無機ハイブリッド型触媒 (AQN-amide-FSM-16) の合成に成功した。エーテル結合で固定された触媒は3 - クロロプロピルトリエトキシシランをFSM-16に固定した後、2 - ヒドロキシアントラキノンと反応させることにより合成した (AQN-ether-FSM-16)。また、3 - クロロプロピルトリエトキシシランをFSM-16に固定した後、アントラキノン - 2 - カルボン酸ナトリウムと反応させることにより、エステル結合によりアントラキノンメソポーラスシリカに固定した有機・無機ハイブリッド型触媒の合成に成功した (AQN-ester-FSM-16) (Figure 1)。

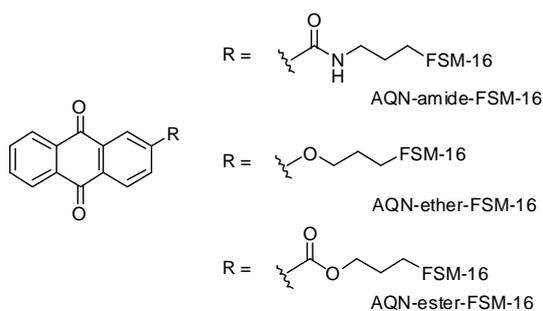


Figure 1. 合成したアントラキノン担持FSM-16

合成した3種の有機・無機ハイブリッド型メソポーラスシリカを用いて4-*tert*-ブチルベンジルアルコールの可視光酸素酸化反応に適用したところ、エステル基で固定した触媒 (AQN-ester-FSM-16) が最も活性が高く、対応する酸化体であるカルボン酸及び過カルボン酸が合計収率81%で得られることを明らかにした (Table 1)。

Table 1. Oxidation 4-*tert*-Butylbenzyl alcohol

entry	catalyst	yield (%) <sup>a</sup>			
		1	2	3	SM
1	AQN-amide-FSM-16	3	5	31	56
2	AQN-ether-FSM-16	6	1	20	74
3	AQN-ester-FSM-16	31	50	14	0

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H NMR yields.

また、AQN-ester-FSM-16を用いると一般に酸化することが困難な芳香環上メチル基の酸化も進行することが分かった (Table 2)。

Table 2. Oxidation 4-*tert*-Butyltoluene

entry	catalyst	yield (%) <sup>a</sup>			
		1	2	3	SM
1	AQN-ester-FSM-16	15	16	17	15

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H NMR yields.

AQN-ester-FSM-16による4-*tert*-ブチルベンジルアルコールの可視光酸素酸化反応後、濾過により触媒を効率よく回収可能であり、再度反応に用いたところ一定の活性が保持されていることが分かった (Table 3)。

Table 3. Recycling and Reuse

entry	yield (%) <sup>a</sup>				AQN-ester-FSM-16 recovery <sup>b</sup>
	1	2	3	SM	
initial	58	5	11	13	87
first reuse	2	2	25	67	89
second reuse	4	1	18	77	89

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H NMR yields. <sup>b</sup> Washed with EtOAc, dried by pump at 50 °C for 5 h.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計8件)

Tada Norihiro, Cui Lei, Okubo Hiroaki, Miura Tsuyoshi, Itoh Akichika, A facile catalyst-free synthesis of gem-dihydroperoxides with aqueous hydrogen peroxide, *Chemical Communications*, 査読有、46巻、2010、1772 - 1774

Miura Tsuyoshi, Imai Kie, Ina Mariako, Tada Norihiro, Imai Nobuyuki, Itoh Akichika, Direct asymmetric aldol reaction with recyclable fluorine or ganocatalyst, *Organic Letters*, 査読有、12巻、2010、1620 - 1623

Hirashima Shin-ichi, Nobuta Tomoya, Tada Norihiro, Itoh Akichika, Acceleration of Norrish type I reaction with molecular oxygen and catalytic CBr<sub>4</sub>, *Synlett*, 査読有、2009、2017 - 2019

Hirashima Shin-ichi, Kudo Yasuhisa, Nobuta Tomoya, Tada Norihiro, Itoh Akichika, Aerobic photo-oxidative c

leavage of the C-C double bonds of styrenes, Tetrahedron Letters, 査読有、50巻、2009、4328 - 4330

Ochiai Masahito, Okada Takuya, Tada Norihiro, Yoshimura Akira, Miyamoto Kazunori, Shiro Motoo, Difluoro- $\lambda^3$ -bromane-induced Hofmann rearrangement of sulfonamides: synthesis of sulfamoyl fluorides, Journal of the American Chemical Society, 査読有、131巻、2009、8392 - 8393

Tada Norihiro, Okubo Hiroaki, Miura Tsuyoshi, Itoh Akichika, Metal-free epoxidation of alkenes with molecular oxygen and benzaldehyde under visible light irradiation, Synlett, 査読有、2009、3024 - 3026

Tada Norihiro, Itoh Akichika, Synthetic organic reaction with photo and molecular oxygen, Kokagaku, 査読有、40巻、2009、148 - 154

Masahito Ochiai, Yufuko Kawano, Takao Kaneaki, Norihiro Tada, and Kazunori Miyamoto, Direct Transfer of the Sulfonylimino Group of Imino- $\lambda^3$ -Bromane to *N*-Heterocycles and Trialkylamines: Synthesis of *N*-Iminoammonium Ylides under Metal-Free Conditions, Organic Letters, 査読有、11巻、2009、281 - 284

[学会発表](計36件)

- 「崔蕾、大久保裕章、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、過酸化水素を用いるgem-Dihydroperoxideの簡便無触媒合成法、日本薬学会第130年会、2010年3月30日、岡山
- 「伊奈万里子、三浦剛、今井貴恵、今井信行、多田教造、伊藤彰近、有機分子触媒を用いた両エナンチオ選択的の不斉アルドール反応、日本薬学会第130年会、2010年3月30日、岡山
- 「金井直彦、中山弘基、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、光と分子状酸素を利用する酸化-転位タンデム反応、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「中島康介、三浦剛、多田教造、伊藤彰近、フルオラスIBXを用いたリサイクル型酸化反応の開発研究、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「今井貴恵、三浦剛、伊奈万里子、今井信行、多田教造、伊藤彰近、フルオラス有機分子触媒を用いた水中での不斉アルドール反応、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「松崎葉子、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、メソポーラスシリカを用いる $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸類の酸化的可視光脱炭酸反応、日本薬

学会第130年会、2010年3月29日、岡山

- 「工藤泰久、平島真一、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、アントラキノンをういた環状アセタール類の光酸素酸化的開裂反応、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「庄村元希、中山弘基、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、単体ヨウ素を用いる1,3-ジケトン類から芳香族カルボン酸への光酸素酸化反応、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「信田智哉、平島真一、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、スチレン類からフェナシルハライドへのワンステップ光酸化反応の開発、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「坂和典、川内彩香、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、光酸素酸化反応を利用する $\alpha$ -ケトエステル類のワンポット合成法、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「多田教造、平島真一、信田智哉、三浦剛、伊藤彰近、アントラキノンをういる芳香環上メチル基の一段階酸化的エステル化、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「服部香澄、平島真一、信田智哉、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、有機分子を用いる芳香環上メチル基の光酸素酸化反応、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山
- 「多田教造、三浦剛、伊藤彰近、光と酸素を活用するヒトと環境に優しい酸化反応に関する研究、岐阜薬科大学・富山大学学術交流セミナー、2009年12月13日、岐阜
- 「多田教造、三浦剛、伊藤彰近、環境負荷低減型光酸素酸化反応の開発、第3回物質科学フロンティアセミナー、2009年11月30日、名古屋
- 「工藤泰久、平島真一、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、光増感剤アントラキノンをういた環状アセタール類の光酸素酸化、第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009年11月8日、岐阜
- 「信田智哉、平島真一、多田教造、三浦剛、伊藤彰近、光酸素酸化によるフェナシルハライドの合成法、第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009年11月8日、岐阜
- 「伊藤彰近、多田教造、三浦剛、有機触媒を用いる光酸素酸化反応、第2回有機触媒シンポジウム、2009年9月25日、京都
- 「多田教造、三浦剛、伊藤彰近、光酸素酸化反応を利用するカルボニル化合物の合成、光反応討論会、2009年9月17日、群馬
- 「伊藤彰近、平島真一、多田教造、三浦剛、光酸素酸化による芳香族カルボン酸エステルの直接一段階合成法、日本プロセス化学会2009サマーシンポジウム、2009年7月16日、東京
- 「多田教造、大久保裕章、三浦剛、伊藤彰近、アントラキノンをういるアルコールの可視光酸素酸化反応日本プロセス化学会2009サマーシンポジウム、2009年7月16日、東京

- 21<sub>⌈</sub> 庄村元希、多田教造、伊藤彰近、光酸素酸化条件における1,3-ジケトンから1,2-ジケトンへの転位反応、日本薬学会第129年会、2009年3月28日、京都
- 22<sub>⌈</sub> 平島真一、多田教造、伊藤彰近、光酸素酸化による芳香族カルボン酸エステルのワンポット合成法、日本薬学会第129年会、2009年3月28日、京都
- 23<sub>⌈</sub> 金井直彦、多田教造、伊藤彰近、光と酸素を用いるマロン酸誘導体の新規合成法、日本薬学会第129年会、2009年3月28日、京都
- 24<sub>⌈</sub> 多田教造、平島真一、伊藤彰近、アルキルベンゼン類を原料とするフェナシルプロミド類のワンポット合成法、日本薬学会第129年会、2009年3月27日、京都
- 25<sub>⌈</sub> 大久保裕章、多田教造、伊藤彰近、光増感剤を用いるアルコールの酸素酸化反応、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- 26<sub>⌈</sub> 小田一博、多田教造、伊藤彰近、光酸素酸化による芳香族アルデヒド類の新規合成法、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- 27<sub>⌈</sub> 服部香澄、平島真一、多田教造、伊藤彰近、光と酸素を用いるアルキンから1,2-ジケトンへの酸化反応、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- 28<sub>⌈</sub> 工藤泰久、平島真一、多田教造、伊藤彰近、光酸素酸化による炭素-炭素二重結合の酸化的開裂反応、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- 29<sub>⌈</sub> 信田智哉、平島真一、多田教造、伊藤彰近、芳香族ケトンから芳香族カルボン酸への光酸素酸化反応、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- 30<sub>⌈</sub> 曾我貴敏、大久保裕章、多田教造、伊藤彰近、光増感剤を用いるイミド類の簡便合成法、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- 31<sub>⌈</sub> 崔蕾、大久保裕章、多田教造、伊藤彰近、光と酸素を用いるスルフィド類の酸化反応、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- 32<sub>⌈</sub> 坂和典、吉田桃子、多田教造、伊藤彰近、可視光酸素酸化反応を利用するイミド類の簡便合成法の開発、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- 33<sub>⌈</sub> 多田教造、平島真一、伊藤彰近、フェナシルプロミド類の新規ワンポット合成法の開発、第34回反応と合成の進歩シンポジウム、2008年11月5日、京都
- 34<sub>⌈</sub> Akichika Itoh, Norihiro Tada, Hiroki Nakayama, Naohiko Kanai, New One-Pot Synthesis of Malonic Acid Derivatives, The First International Symposium on Process Chemistry [ISPC 08], 2008年7月30日、

京都

- 35<sub>⌈</sub> Akichika Itoh, Norihiro Tada, Shin-ichi Hirashima, Hiroki Nakayama, Synthesis of Carbonyl Compounds through Aerobic Photo-oxidation, The First International Symposium on Process Chemistry [ISPC 08], 2008年7月29日、京都
- 36<sub>⌈</sub> 平島真一、多田教造、伊藤彰近、プロモソールを利用するアルコール類の光酸素酸化反応、第6回次世代を担う有機化学シンポジウム、2008年5月31日、東京

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

多田教造 (TADA NORIHIRO)  
 岐阜薬科大学・薬学部・助教  
 研究者番号：20468234

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：