

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760628

研究課題名(和文) 錯体と固体を融合した光触媒材料を用いた可視光照射下での高難度選択光酸化反応

研究課題名(英文) Photocatalytic Aerobic Epoxidation of Alkenes under Visible Light Irradiation by an Iron(III) Porphyrin with Mg Al Hydrotalcite Anionic Clay

研究代表者

寺村 謙太郎 (TERAMURA KENTARO)

京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教

研究者番号：80401131

研究成果の概要(和文)：5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin iron(III) chloride [Fe(TPFPP)Cl]を用いた可視光照射下でのシクロヘキサンの光酸化において、固体塩基が存在すると1,2-エポキシシクロヘキサンの選択性が飛躍的に向上することを見出した。固体塩基がない場合は鉄ポルフィリン錯体が増感剤として働き、アリル位酸化が進行した。様々な固体塩基を検討した結果、ハイドロタルサイトをを用いた時に最も高いシクロヘキサンの転化率及び1,2-エポキシシクロヘキサンの選択性を示した。

研究成果の概要(英文)：In photocatalytic aerobic oxidation of cyclohexene catalyzed by 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin iron(III) chloride [Fe(TPFPP)Cl] under visible light irradiation, the coexistence of solid bases was found to enhance the selectivity to 1,2-epoxycyclohexane drastically. In the absence of solid bases, however, only the allylic oxidation of cyclohexene was catalyzed by the porphyrin complex acting as a sensitizer. Among the various metal oxides investigated, hydrotalcite exhibited the highest conversion of cyclohexene and selectivity to 1,2-epoxycyclohexane.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：光触媒・層状化合物・ポルフィリン・選択酸化

1. 研究開始当初の背景

現在、化学工業を支える各種の有機合成反応を環境負荷の小さい合成法へと変換することが省資源・環境保全・安全という観点からも急務となっている。様々な有機合成反応がターゲットとされているが、このようなグ

リーンケミストリーの考えに基づいた環境調和型の反応は従来型の反応に比べて限られた条件下での達成を求められており、化学プロセスの見直しというよりも新規触媒によるブレイクスルーが求められている。中でも分子状酸素を用いた選択酸化はベンゼン

から一段階でフェノールを合成する例でもわかるように高難度選択酸化として知られている。分子状酸素を使った酸化は、安価な酸化剤である空気を用いる、副生成物が水のみで環境に対する負荷が少ない、付加価値の高いものを得ることができるといった特徴があり、非常に魅力的な反応プロセスである。様々な研究例があるが、アルカンやオレフィンなどの炭化水素に酸素を一分子挿入し、部分酸化生成物を得る反応は通常の触媒を用いた場合においては過酷な条件下で行う必要があり、駆動温度の低温化及び駆動圧力の低減化は現在においても重要なテーマの一つである。

一方、光触媒を用いると常温・常圧下での温和な反応条件下で上記のような高難度選択酸化が進行することがよく知られている。つまり、これらの反応に光触媒を応用することは問題解決への一つの答えになりうると考えられる。しかし、その活性は現在のところ通常の触媒反応に比べて著しく低いことが問題である。また、一般的に触媒の活性を評価する際には「転化率」、「選択率」、「寿命」で評価することが多いが、光触媒の場合はこれに加えて、「駆動する波長領域」が重要となる。将来的に太陽光利用を考えるのであれば、可視光領域の波長を吸収する光触媒の開発が重要となる。ところが、高難度選択酸化に活性を有する可視光応答型光触媒の例は非常に少ない。そもそもこのような有機合成反応に光触媒を用いる研究は1970年代をピークに現在はほとんど行われておらず、申請者の研究グループ以外には世界でも数グループが行っているに過ぎない。この理由としては、研究テーマの重要性の問題ではなく、達成の困難性にあると考えられる。しかし、困難であるという理由で研究を中断すべきではなく、長期的視野に立った研究を進める必要があると考えられる。

これまでに我々の研究グループは「限定した酸素活性種」を形成させることによって、常温・常圧の温和な条件下での分子状酸素を用いた高難度選択酸化を実現してきた。具体的にはアルミナ上に高分散担持した金属酸化物を光触媒として用いて、ベンゼンやシクロヘキサンから高分子樹脂合成の原料として不可欠なフェノールやシクロヘキサノンを一段階で合成できることを報告している。この反応の特徴としては高分散金属担持種の酸素原子が選択酸化に関与するところであり、このような光触媒設計を行うことで「限定した酸素活性種」を実現している。励起発光スペクトルによる検討から高分散担持された金属酸化物の励起状態をすでに明らかにしている。また、FT-IR や EPR による検討により、高分散担持金属酸化物種と基質である炭化水素とが相互作用してできた反

応中間体や励起種を補足している。これらの結果により、反応機構を明らかにし、高難度選択酸化には「限定した酸素種」の存在が不可欠であるという結論に達した。最近、我々は基本骨格としてポルフィリン環を持つ化合物と固体酸化物の両方の存在下で、可視光照射下での分子状酸素を用いた高難度選択酸化が進行することを見出した。生成物として、1,2-エポキシシクロヘキサン、2-シクロヘキセン-1-オール、2-シクロヘキセン-1-オンが生成し、1,2-エポキシシクロヘキサンの選択性が他の二つに比べて圧倒的に高かった。均一系触媒であるポルフィリン化合物は酸素分子を活性化できることがよく知られている。しかし、ポルフィリン化合物のみでは反応は進行せず、一方、不均一系触媒のみでも反応が進行しないことから、これら二つの触媒の間での相互作用が光触媒反応の進行に大きくかかわっていると考えられる。つまり、均一系触媒と不均一系触媒が「限定した酸素種」を形成するために、両者が協同して機能している可能性が高いと考えられる。

2. 研究の目的

本研究においては均一系触媒と不均一系触媒を融合させた有機-無機ハイブリッド材料を用いて可視光照射下での高難度選択酸化の転化率及び選択率を飛躍的に向上させることを目的としている。これまでも色素増感型の光触媒が用いられた例はあるが、本研究はこれまでの研究とは一線を画している。つまり、本研究を遂行するにあたってまずは合成条件と反応条件の最適化の必要がある。さらに科学的な本質にアプローチする必要があり、均一系触媒と不均一系触媒を融合させると何故活性が向上するのかという問題を明らかにするつもりである。

3. 研究の方法

<平成21年度>

本反応のファクターとして、基質の種類、ポルフィリン化合物の量や種類、金属酸化物の量や種類、溶媒の種類、反応条件の五つがある。平成21年度の計画として、まずこれらのファクターの最適化を行う必要がある。先にも述べたように に関しては光触媒の反応性にかかわるファクターであるので、平成21年度中は検討を行わない。また、 に関してはポルフィリン化合物の合成には設計指針が必要であり、2年間で検討するには時間的余裕がないと判断し、本研究ではすでに活性があることを見出している 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin iron(III) chloride (以下、Fe(TPFPP)Cl)のみを用いることにする。この錯体を用いて予備的な実験を行ったところ、MgO や La₂O₃等の金属酸化物を用いると、

生成物として、1,2-エポキシシクロヘキサン、2-シクロヘキセン-1-オール、2-シクロヘキセン-1-オンが生成し、1,2-エポキシシクロヘキサンの選択性が他の二つに比べて圧倒的に高かった。これを踏まえて、本研究においてはまずファクターの の項目の検討を行う。単純な金属酸化物だけではなく、層状化合物やゼオライト・メソポーラス材料等の機能性材料にも触媒探索の幅を広げて、今後本研究を遂行するに当たって、基盤となるべき固体材料を見出すのと同時に、どのような種類の固体材料がこの反応に協働効果あるいは協奏効果を示すのかを推定できるようなデータを得る。基盤となるべき固体材料が定めれば、項目 及び の検討を行い、どのような条件の場合に最も高い転化率、選択率を示すかを明らかにする。当然、ブランク反応の検討も同時に行い、この反応における必要条件を決定する。ここまでを行うことにより、反応の最適化が終了し、さらにはこの反応を科学的に考察できる素地ができると考えている。

次に本研究で用いている均一触媒である Fe(TPFPP)Cl と不均一触媒である固体材料との協働効果を明らかにするためにあたって、平成 21 年度においては、反応系全体を考えるのではなく、まずは錯体と固体の相互作用を明らかにするような研究を進めていく。つまり、ここでの目標は均一触媒と不均一触媒が共存する場合において、どのような状態になった場合に光触媒活性が発現するかという条件を明らかにすることである。それには錯体と固体が変化している様子を観察することが必要であり、具体的には錯体が固体上にどの程度吸着可能であるかの測定や吸着した場合に変化すると思われる紫外可視吸収スペクトルの測定などを実行する。また、錯体と固体が化学結合的に相互作用しているというのであれば、結合や配位数を直接的に観察する XAFS 等の使用も視野に入れている。平成 21 年度は「基盤となるべき固体材料の探索」、「反応条件の最適化」、「光触媒活性が錯体と固体の相互作用に基づくものであるという証明」の三つの柱を中心に研究を遂行する予定をしている。

<平成 22 年度>

平成 21 年度の目標として掲げた三つの事項すべてに関して、検討が終了している場合においては、平成 22 年度は「光励起種の同定」及び「光触媒反応機構の決定」の二つを目標にして、各種の検討する予定をしている。さらにこれらの検討が短時間で終了した際には、検討結果を元にした触媒設計を行い、活性の向上を図る。

これまでの我々のグループの光触媒反応へのアプローチとして、基質の吸着と吸着種

の光励起に着目した研究を行ってきた。つまり、光触媒反応は光励起機構を含むいくつかの素反応によって形成される触媒反応であるとし、物理化学的手法及び分光学的手法で素反応を観察し、妥当な反応機構を予想して、これに基づく反応速度論解析を行って律速段階を決定してきた。すでにいくつかの事例も存在しており(文献)、本研究においても「光触媒反応機構における吸着と光励起の重要性」の枠組みの中で光励起種及び反応機構を検討する予定である。

光励起種に関しては ESR による検討が最も効果的であると考えられる。さらにポルフィリン化合物には Q-band と Soret 帯と呼ばれる特徴的な吸収が紫外可視吸収スペクトルに現れることがよく知られている。これらの二つの吸収が光照射によってどのように変化するかを in-situ 条件下で観察する。またこの吸収が反応に関与しているのかを調べるために反応と組み合わせたアクションスペクトルを測定し、紫外可視吸収スペクトルとの比較を行っていく。さらに励起・発光スペクトルによる検討から、励起種の光緩和過程の同定を行い、全体の光励起過程を明らかにしていく。また、光触媒上の吸着種を明らかにするためには FT-IR スペクトル測定を行うことが最も妥当である。すでに in-situ 条件下で測定可能な FT-IR スペクトル測定装置を準備しており、基質を導入し、光照射を行うことで反応中間体の同定を行う。

ここまでの作業が順調に行われると比較的に容易に妥当な光触媒反応機構を提唱することが可能になると考えられる。この反応機構を元にして反応速度論解析を行い、律速段階を決定する。また、この律速段階を解消するような触媒設計を均一触媒側および不均一触媒側の両面から行い、活性の向上を図るような新たな触媒系を模索する。

4. 研究成果

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin iron(III) chloride (以下、Fe(TPFPP)Cl) と様々な種類の金属酸化物を共存させ、分子状酸素存在下でのシクロヘキセンの光酸化を行った。この反応は可視光照射下で進行し、暗中には反応が進行しなかった。生成物として、1,2-エポキシシクロヘキサン、2-シクロヘキセン-1-オール、2-シクロヘキセン-1-オン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノンが生成し、1,2-エポキシシクロヘキサンの選択性が他の生成物に比べて圧倒的に高かった。ポルフィリンに代表される光増感剤を用いると一重項酸素が生成され、2-シクロヘキセン-1-オール、2-シクロヘキセン-1-オンが主生成物となり、本光触媒系のような光エポキシ化は進行しない。また、Fe(TPFPP)Cl のみまたは金属酸化物の

みで反応を行ったがほとんど反応は進行しなかった。金属酸化物の種類を検討した結果、MgO, CaO, ZnO などの固体塩基が活性向上に寄与し、中でも層状化合物であるハイドロタルサイトを用いた時、最も高いシクロヘキサンの転化率及び 1,2-エポキシシクロヘキサンへの選択率を示した。光照射 20 時間後にはシクロヘキサンの転化率が 52.4%・1,2-エポキシシクロヘキサンへの選択率が 54.5%となり、最初に仕込んだシクロヘキサンの約 4 分の 1 がエポキシ化された。in situ での紫外可視吸収スペクトルの測定を行い、固体塩基が共存すると Fe^{III}(TPFPP)Cl は Fe^{III}(TPFPP)OH へと変化し、光照射によって鉄二価ポルフィリン錯体 Fe^{II}(TPFPP)が生成し、その後、Fe^{II}(TPFPP)は分子状酸素と反応しエポキシ化に関与することが示唆された。

この光触媒システムを用いて、溶媒の検討を行い、クロロホルムを用いた場合に最も高いシクロヘキサンの転化率および 1,2-エポキシシクロヘキサンへの選択率を示した。さらにクロロホルムに各種溶媒を混合し、シクロヘキサンの光酸化を行った。ベンゼン、クロロベンゼン、四塩化炭素を混合した場合はクロロホルムのみで反応を行った場合に比べて 1,2-エポキシシクロヘキサンの生成速度が増加した。クロロホルムとベンゼンを混合する割合を検討したところ、クロロホルムにベンゼンを 38 mol%添加した場合に最も高いシクロヘキサンの転化率 (73.7%) を示した。また、ベンゼンを 28 mol%添加した場合において最も高い 1,2-エポキシシクロヘキサンへの選択率 (44.1%) が得られた。紫外可視吸収スペクトルによる検討から、クロロホルムとベンゼンを混合した溶媒をもちいるとクロロホルムのみを溶媒として用いた場合に比べて Fe(TPFPP)Cl の分解速度が遅くなることが明らかとなった。つまり、Fe(TPFPP)Cl の分解速度が抑制されるため、シクロヘキサンの光酸化において高い活性を示したと結論した。

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1件)

寺村謙太郎, 小倉健太郎, 常岡秀雄, 杉本貴志, 宍戸哲也, 田中庸裕,

Photocatalytic aerobic epoxidation of alkenes under visible light irradiation by an iron(III) porphyrin with Mg-Al hydrotalcite anionic clay, Chemistry Letters, 査読有, No38, 2009年, 1098-1099

[学会発表](計10件)

Kentaro Teramura, Photocatalytic Aerobic Epoxidation of Alkenes under Visible Light Irradiation by an Iron(III) Porphyrin with Mg-Al Hydrotalcite Anionic Clay, Hybrid Materials 2011, 2011年3月8日, Paris

寺村謙太郎, 金属ポルフィリン錯体とハイドロタルサイトを用いた分子状酸素の光活性化, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月29日, 大阪市

Kentaro Teramura, Photocatalytic Aerobic Epoxidation of Alkenes under Visible Light Irradiation by an Iron(III) Porphyrin with Mg-Al Hydrotalcite Anionic Clay, TOCAT5/APCAT6, 2010年7月19日, 札幌市

Kentaro Teramura, Photocatalytic Aerobic Epoxidation of Alkenes under Visible Light Irradiation by an Iron(III) Porphyrin with Mg-Al Hydrotalcite Anionic Clay, 6th European Conference on Solar Chemistry & Photocatalysis: Environmental Applications, 2010年6月15日, Czech

寺村謙太郎, 鉄ポルフィリン錯体とハイドロタルサイトを用いた選択光エポキシ化反応, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月28日, 東大阪市

寺村謙太郎, 鉄ポルフィリン錯体とハイドロタルサイトを用いた可視光照射下での光エポキシ化, 第105回触媒討論会, 2010年3月25日, 京都市

Kentaro Teramura, Photocatalytic Aerobic Epoxidation of Alkenes under Visible Light Irradiation by an Iron(III) Porphyrin with Mg-Al Hydrotalcite Anionic Clay, 6th Singapore International Chemical Conference, 2009年12月17日, Singapore

寺村謙太郎, 金属ポルフィリン錯体とハイドロタルサイトをを用いた選択光酸化反応, 第104回触媒討論会, 2009年9月30日, 宮崎市

寺村謙太郎, 鉄ポルフィリンとハイドロタルサイトをを用いた選択光酸化反応の反応機構解析, 第104回触媒討論会, 2009年9月29日, 宮崎市

寺村謙太郎, 金属ポルフィリン錯体とハイドロタルサイトをを用いた可視光照射下での選択光エポキシ化, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月25日, 長崎市

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺村 謙太郎 (TERAMURA KENTARO)
京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教
研究者番号：80401131

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者