

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月12日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750014

研究課題名（和文）ベンゼンの電子移動酸化による芳香族置換光触媒反応の開発

研究課題名（英文）Development of photocatalytic aromatic substitution reactions by electron-transfer oxidation of benzene

研究代表者

大久保 敬 (OHKUBO KEI)

大阪大学・大学院工学研究科・特任准教授

研究者番号：00379140

研究成果の概要（和文）：2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン（DDQ）、ベンゼン、水を含む酸素飽和アセトニトリル溶液に $\lambda > 390$ nmのキセノンランプ光を5時間照射すると、DDQと当量のベンゼンが消費され、対応するヒドロキノン（DDQH₂）とフェノールが生成した。一方、亜硝酸 *tert*-ブチル（TBN）を加え、同様に光照射をおこなうと、TBNより発生した一酸化窒素と酸素によってDDQH₂がDDQへと酸化され、触媒的にフェノールを生成した。反応後のベンゼンの転化率は61%、フェノールの選択率は92%で得られた。

研究成果の概要（英文）：Photocatalytic oxygenation of benzene occurs in an oxygen-saturated acetonitrile solution containing 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ), benzene and water under UV light irradiation to yield phenol. In the presence of *tert*-butyl nitrite, phenol was formed photocatalytically via recovery from 2,3-dichloro-5,6-dicyanohydroquinone to DDQ. The conversion of benzene as a reactant was 61% and selectivity of phenol formation was 92% under the catalytic conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ベンゼン、フェノール、光触媒、酸素、レーザーフラッシュフォトリシス、ラジカル反応、ハロゲン化、電子移動

1. 研究開始当初の背景

近年、環境問題が深刻化する中で、地球環境への悪影響が少ない化学プロセスおよび試薬を利用する必要性が高くなってきている。各種有機化合物の酸化反応過程においても空気中の酸素を酸化剤に用いることができれば、理想的なものになる。酸化反応は全化学工業プロセスの約30%を占めているが、その中でもベンゼンからフェノールの合成は、クメン法で行われ、世界中で毎年7メガトン以上も生産され、各種化成品の原料として非常に重要である。クメン法には、多段階反応、低収率、アセトン副生などの問題点があり、

高選択的なベンゼンの直接酸化によるフェノール合成プロセスの開発が切望されている。そこで最近、安価で、安全性の面でも優れている分子状酸素を酸化剤として用いた研究が世界中で行われているが、収率が低いだけでなく、逐次酸化が進行して、フェノールの選択的合成は困難である。また、これまでに数多くのベンゼン酸化の試みは行われてきたが、ベンゼンは安定であるため反応性が非常に低く未だ実用的な直接酸化法は報告されていない。

これまでの研究では、重金属触媒や高温などの反応条件を必要とすることから環境へ

の付加の高い酸化反応であった。これはベンゼンが安定なため反応性が低いことに起因するが、電子移動酸化して電子不足になれば求核剤と容易に反応すると考えられる。最近の報告では、酸化チタン (TiO_2) を紫外光励起することでベンゼンを電子移動酸化することで、フェノールを得ているが、 TiO_2 の酸化力が強すぎるために、酸化反応はフェノールで止まらずにキノンや二酸化炭素まで進んでしまう。そこで、ベンゼンをぎりぎり電子移動酸化することが出来るような適切な酸化力を有する光触媒を用いれば、ベンゼンからフェノールへ選択的に酸化できると考えられる。

2. 研究の目的

均一溶媒系でベンゼンラジカルカチオンを効率よく生成できる有機光触媒についてはこれまでに全く報告例が無く、且つフェノールの酸化を完全に抑制することで、選択性100%、転化率・収率もこれまでの世界最高値の倍以上である50%以上を本研究の数値目標とする。また H_2O 以外に種々の性求核剤とベンゼンラジカルカチオンの反応についての展開、さらには光触媒を固体へ担持させた高効率触媒反応系の開発についても検討を行う。光触媒としては、これまでの申請者の研究でベンゼンを電子移動酸化することが分かっている、キノリニウム誘導体がシアノベンゼン誘導体が候補である(図1)。これらは、ベンゼンの一電子酸化電位 (2.4 V vs SCE) より大きな還元電位 (E_{red}) を有しているため、発熱的な電子移動反応が進行する。キノリニウム誘導体はカチオン性色素で水溶性であるために、有機溶媒だけでなく水を溶媒とした反応系で使用可能である。シアノベンゼン誘導体はベンゼンに可溶なので、基質 (ベンゼン) を溶媒とする無溶媒反応への適用が可能である。

ベンゼンラジカルカチオンの物理化学は、上記表にある固体触媒を利用した研究や、量子化学の分野で幅広く行われている。しかし、均一溶媒中では、ベンゼンを電子移動酸化する困難さや、ベンゼンラジカルカチオンの高すぎる反応性、その安定性等の問題があり、まだ多くの課題が残されている。本研究で用いる強力な酸化力を有する光触媒を用いるは、溶液中でも効率よくベンゼンラジカルカチオンを発生させることが可能となる。

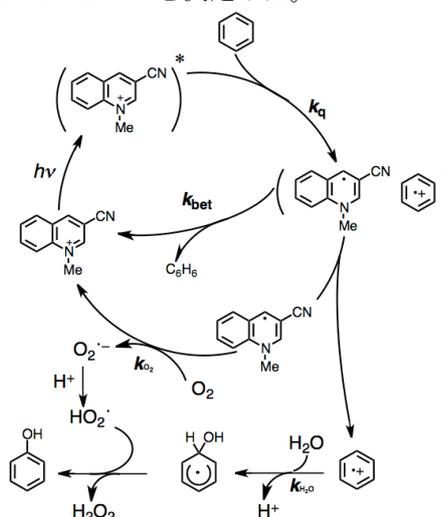
3. 研究の方法

分子状酸素を酸化剤、酸素源として水を用いて、ベンゼンからフェノールへの直接酸化する光触媒システムの構築を行う。光励起状態が強力な酸化力を有するキノリニウム誘導体を光触媒として用い、ベンゼンを電子移動酸化することで、ベンゼンラジカルカチオン

を発生し、水の付加を経由したフェノールの選択的合成法の開発を行う。また水の代わりに種々の求核剤とベンゼンラジカルカチオンを反応させることで、種々の芳香族置換反応の開発についても検討を行う。

4. 研究成果

3-シアノ-1-メチルキノリニウム (CNQuH^+) 過塩素酸塩 (5.0 mM)、ベンゼン (30 mM)、水 (3.0 M) を含む酸素飽和アセトニトリル溶液に $\lambda > 290 \text{ nm}$ のキセノンランプ光を6時間照射すると、選択率71%、収率51%でフェノールと過酸化水素が得られた。次に、 H_2^{16}O の代わりに、 H_2^{18}O を用いて同様の光反応を行うと、 Ph^{18}OH が生成することから、酸素源は水であることが分かった。反応機構を明らかにするため、まず蛍光消光実験を行った。アルゴン飽和アセトニトリル中 CNQuH^+ の430 nmの蛍光は、ベンゼンの添加に伴い消光し、Stern-Volmerプロットより蛍光消光定数を $k_q = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。次に、この溶液に、355 nmのレーザー光を照射すると、ベンゼンダイマーラジカルカチオンとシアノキノリニルラジカルに由来する吸収帯が観測され、ベンゼンから励起一重項状態のシアノキノリニウムへの電子移動が起きていることがわかった。シアノキノリニルラジカルの吸収帯は、酸素濃度の増大に伴い、擬一次反応速度則に従い減衰し、シアノキノリニルラジカル (CNQuH^\bullet) は $5.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の速度定数で酸素を還元する事がわかった。また、ベンゼンダイマーラジカルカチオンの吸収帯も、水濃度の増大により擬一次反応速度則に従い減衰し、水の付加速度定数を $1.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。



スキーム 1

以上の結果から、本反応のメカニズムはスキーム1のように考えられる。光電子移動が起こりベンゼンラジカルカチオンと

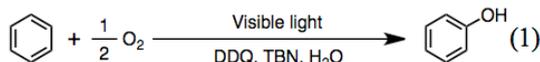
CNOuH[•]が生成した後、生成したベンゼンラジカルカチオンに水が付加し、ベンゼン OH 付加体ラジカルが生成する。その一方で CNOuH[•]が酸素を還元しスーパーオキシドを与えその後プロトン化され生成した HO₂[•]がベンゼン OH 付加体ラジカルから水素を引き抜き、フェノールと過酸化水素を与える。反応基質としてベンゼンの代わり

にハロゲン化ベンゼンを用いた場合も同様の光反応が進行し、オルト位または、パラ位が酸素化された生成物を与えることもわかった

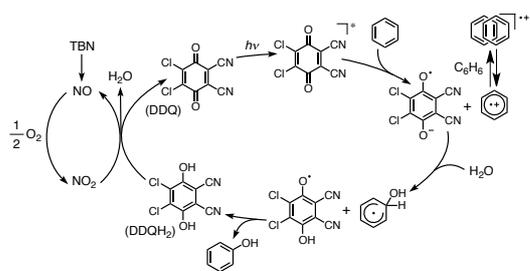
CNQ⁺uH[•]、ベンゼンを含む酸素飽和アセトニトリルに、メタノール、エタノール等のアルコール類や、アンモニアまたは、アセトアミド等のアミド類を加えてλ > 290 nm の紫外光照射を行うと、それぞれ対応するアルコキシベンゼン、アニリン、アニリド類を生成する事もわかった

(2) 水を酸素源とするベンゼンの可視光酸素化反応

DDQ (3.0 mM)、ベンゼン (30 mM)、水 (0.5 M) を含む酸素飽和アセトニトリル溶液にλ > 390 nm のキセノンランプ光を5時間照射すると、DDQ と当量のベンゼンが消費され、対応するヒドロキノン (DDQH₂) とフェノールが生成した。一方、亜硝酸 tert-ブチル (TBN, 1.5 mM) を加え、同様に光照射をおこなうと、TBN より発生した一酸化窒素と酸素によって DDQH₂ が DDQ へと酸化され、触媒的にフェノールを生成した (式1)。反応5時間でのベン



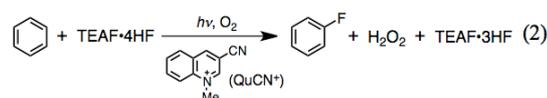
ゼンの転化率は61%、フェノールの選択率は92%で得られ、光触媒量に対するフェノール生成の触媒回転数 (TON) は6、光量子収率は0.45であった。また、180水を用いたラベル実験やナノ秒レーザーフラッシュフォトリスによる反応中間体の検出の結果から、本反応はベンゼンラジカルカチオンと水との反応を経由してスキーム2に従って進行することが分かった。



スキーム2

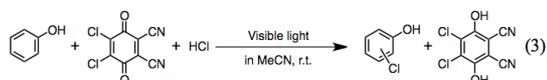
(3) フッ化物イオンを用いたベンゼンの光フッ素化反応

ベンゼンの一電子酸化によって生成するベンゼンラジカルカチオンは強い求電子剤であることから、フッ化物イオンを用いたベンゼンの一段階光フッ素化反応について試みた。QuCN⁺過塩素酸塩 (2.0 mM)、ベンゼン (20 mM)、また扱いの容易なフッ化物イオン源としてフッ化テトラエチルアンモニウム・4 フッ化水素塩 (TEAF・4HF, 50 mM) を含む酸素飽和アセトニトリル溶液にλ > 290 nm のキセノンランプ光を50分間照射すると、ベンゼンが37%転化し、フルオロベンゼンは選択率51%で得られた。また同時に過酸化水素が生成している事も分かった(式2)。また本反応はベンゼンラジカルカチオンにフッ化物イオンが付加することによって進行することが分かった。



(4) 塩酸を用いた芳香族炭化水素の光塩素化反応

塩素より発生する塩素ラジカルはメタンの塩素化反応に用いられているが、塩素分子の均一開裂に伴う連鎖反応を含み、その反応の制御は非常に困難となっている。そこで、DDQ が塩化物イオンを電子移動酸化して塩素ラジカルを生成出来ることに着目し、塩酸によるフェノールの光塩素化反応について検討を行った。DDQ (5.0 mM)、フェノール (4.0 mM)、また塩化物イオン源として塩酸 (0.1 M) を含むアセトニトリル溶液にλ > 390 nm のキセノンランプ光を5時間照射すると、フェノールの消費に伴い、2-クロロフェノールと4-クロロフェノールがそれぞれ18%、70%の収率で得られた (式3)。また、



フェノールの代わりにメトキシナフタレンなどの基質を用いても反応は良好に進行し、モノクロロ化物が生成することが分かった。また、生成量子収率の基質濃度依存性と塩酸濃度依存性の結果から、本反応機構は、発生した塩素ラジカルが基質に付加し進行することが分かった。

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87件)

①Kei Ohkubo, Takaki, Kobayashi, Shunichi Fukuzumi, Direct Oxygenation of Benzene to Phenol Using Quinolinium Ions as Homogeneous Photocatalysts, *Angewandte Chemie, International Edition*, 査読有り, 50, (2011) 8652-8655.

②Kei Ohkubo, Atsushi Fujimoto, Shunichi Fukuzumi, Visible Light Induced Oxygenation of Benzene by the Triplet Excited State of 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有り, 135 (2013), 5368-5371.

③Kei Ohkubo, Kentaro Mizushima, Ryosuke Iwata, Shunichi Fukuzumi, Selective Photocatalytic Aerobic Bromination with Hydrogen Bromide via an Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion, *Chemical Science*, 査読有り, 2, (2011) 715-722.

④Shunichi Fukuzumi, Kei Ohkubo, Selective Photocatalytic Reactions with Organic Photocatalysts, *Chemical Science*, 査読有り, 4, (2013) 561-574.

⑤Kei Ohkubo, Atsushi Fujimoto, Shunichi Fukuzumi, Metal-free Oxygenation of Cyclohexane with Oxygen Catalyzed by 9-Mesityl-10-methylacridinium and Hydrogen Chloride under Visible Light Irradiation, *Chemical Communications*, 査読有り, 47 (2011), 8515-8517.

⑥ Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, Selective Oxygenation by Electron Transfer, *有機合成化学協会誌*, 査読有り, 70 (2012), 343-353.

[学会発表] (計 25 件)

①大久保 敬、小林崇希、福住俊一、キノリニウムを光触媒として用いたベンゼンからフェノールへの直接光酸素化反応、2011 年光化学討論会、2011. 9. 7 (宮崎)

②大久保 敬、光電荷分離状態を用いた選択的光酸素化反応、境界領域の光化学ワークショップ、2011. 9. 9 (宮崎)

③大久保 敬、小林崇希、藤本敦司、福住俊一、キノリニウムイオンを光触媒として用いたベンゼンからフェノールへの直接酸化反応、第 44 回酸化反応討論会、2011. 11. 4 (大阪)

④大久保 敬、小林崇希、藤本敦司、福住俊一、光誘起電子移動によるベンゼンからフェノールへの直接酸化反応、第 36 回有機電子移動化学討論会、2012. 6. 21 (東京)

⑤大久保 敬、電荷分離状態を用いた光触媒反応、第 33 回光化学若手の会、2012. 6. 23 (群馬)

⑥大久保 敬、Selective Oxygenation by

Electron Transfer Using Organic Photocatalysts, 2012 年光化学討論会、2012. 9. 12 (東京)

⑦大久保 敬、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノンの三重項光励起状態によるベンゼンの光酸素化反応、第 45 回酸化反応討論会、2012. 11. 17 (名古屋)

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称：芳香族化合物の酸化反応生成物の製造方法

発明者：大久保敬、福住俊一、水島健太郎

権利者：国立大学法人大阪大学

種類：特許

番号：特許第 5213142 号

取得年月日：平成 25 年 3 月 8 日

国内外の別：国際 (PCT/JP2010/065898)

[その他]

ホームページ等

<http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/mlset010/fukuweb/intro/ohkubo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 敬 (KEI OHKUBO)

大阪大学・工学研究科・特任准教授

研究者番号：00379140