

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760639

研究課題名(和文) 高難度選択光酸化に最も適した活性酸素種のデザイン

研究課題名(英文) Design of active oxygen species suitable for selective oxidations

研究代表者

寺村 謙太郎 (Teramura, Kentaro)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80401131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)： 固体光触媒のみを用いる(Nb₂O₅を用いたアルコールの選択光酸化)、固体表面上に錯体を展開させる(単核のバナジウム錯体を高表面積担体に展開した光触媒系でのプロピレンの光エポキシ化)、錯体と固体との協同効果を利用する(鉄ポルフィリン錯体と固体塩基の協同効果を利用したオレフィンの光エポキシ化)という3つのアプローチによって設計された光触媒系を用いて「反応に最も適した活性酸素種」の形成の重要性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)： We clarified that it is very important to generate active oxygen species suitable for each oxidation investigating (1) selective oxidation of alcohol on Nb₂O₅, (2) photoepoxidation of propylene over highly dispersed vanadium oxide supported on SiO₂, and (3) aerobic epoxidation of olefins by an iron(III) porphyrin with Mg-Al layered double hydroxide.

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：酸化 光触媒 活性酸素種

1. 研究開始当初の背景

現在ファインケミカルズ合成の分野において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の達成が求められている。しかし、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駆動が必須であり、化学プロセスの効率化よりも新規触媒によるブレイクスルーが強く求められている。つまり、「ものづくり」に貢献できる環境負荷の少ない有機合成反応に有効な新規触媒を見出す必要がある。

選択酸化は化学工業の根幹を担う重要な反応系の一つであり、ファインケミカルズ合成の分野においてはなくてはならない反応である。現在、有機過酸化物などが酸化剤として用いられることが多く、量論的な酸化剤からの脱却が望まれている。分子状酸素を使った酸化反応は、安価な酸化剤である空気を用いることが可能である、副生成物が水のみであるため、原子効率が強く環境に対する負荷が少ない、付加価値の高いものを低コストで得ることができるといった特徴があり、非常に魅力的な化学プロセスである。しかし、分子状酸素を用いた選択酸化は達成が非常に難しい高難度選択酸化として知られており、過酷な条件下で反応を行う必要がある。

光触媒反応は常温常圧の温和な条件下で反応が進行することでよく知られている。我々はこれまでに 固体光触媒のみを用いる、固体表面上に錯体を展開させる、錯体と固体との協同効果を利用するという三つのアプローチでいくつかの高難度選択光酸化を実現してきた。

2. 研究の目的

本研究においては 安価な酸化剤である空気を用いることが可能である、副生成物が水のみであるため、原子効率が強く環境に対する負荷が少ない、付加価値の高いものを低コストで得ることができるといった有効性の高い特徴を持つ分子状酸素を用いた高難度選択光酸化を実現することを目的としている。そのためには「反応に最も適した活性酸素種」のみを形成することが高難度選択光酸化を達成する上で最も重要なファクターであると位置づけ、「反応に最も適した活性酸素種」のみを形成可能な新規光触媒系の設計を行う。

3. 研究の方法

固体光触媒のみを用いる (Nb_2O_5 を用いたアルコールの選択光酸化)、固体表面上に錯体を展開させる (単核のバナジウム錯体を高表面積担体に展開した光触媒系でのプロピレンの光エポキシ化)、錯体と固体との協同効果を利用する (鉄ポルフィリン

錯体と固体塩基の協同効果を利用したオレフィンの光エポキシ化) という3つのアプローチによって、「反応に最も適した活性酸素種」の同定を行う。さらにその結果をベースとした光触媒系の改良や反応の多角化を検討する。

4. 研究成果

酸化ニオブ上でのアルコールおよびアミン類の選択光酸化

酸化ニオブ上でのアルコールおよびアミン類の選択光酸化を行い、高い活性を示すことを明らかにした。本反応は吸着種由来のドナー準位から Nb_2O_5 の伝導帯への直接遷移が起こること、つまり基質が酸化ニオブ上に吸着して形成された表面錯合体自身が光励起されることによって、バンドギャップより長波長側の可視光で反応が進行したものと結論した。

シリカ担持バナジウム酸化物上でのプロピレンの選択光酸化

0.1wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 担持量のものが最も高い活性を示すことを明らかにした。りん光スペクトルによる検討から、担持量を増加させると発光スペクトルがレッドシフトすることを明らかにした。担持量を一定にし、担体のシリカの比表面積をコントロールすることによって単位面積当たりのバナジウムの量を増やしても同様なスペクトルの変化を観察した。X線吸収スペクトル等による特性評価によって、バナジウムの構造は変化していないことから、シリカ上に高分散されている孤立四配位バナジウム種同士が相互作用していると結論した。

さらに、水熱合成法を用いて調製した $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ は一般的によく用いられる含浸法を用いて調製した $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ に比べて高い活性を示した。また、含浸法では最適な担持量が 0.2wt% だったのに対して、水熱合成法では最適な担持量は 0.5wt% であった。また、水熱合成法で調製した触媒を用いても、生成物の選択率は大きく変化しなかった。担持量が増加するに伴ってプロピレンオキシドの選択率が減少し、アセトアルデヒドの選択率が高くなった。これは、担持量が増加するに従い、プロピレンオキシドからアセトアルデヒドへの逐次酸化が進行しやすくなるためであると結論した。この反応においては高分散担持された孤立四配位構造のバナジウム種が活性種であるため、水熱合成法では含浸法に比べてより高分散に孤立四配位構造のバナジウム種をシリカ上に安定に固定できると結論した。

鉄ポルフィリン錯体と固体塩基の協同効果を利用したオレフィンの光エポキシ化

各種のオレフィンに対して、層状複水酸化物 LDH と鉄ポルフィリン錯体を共存させて、可視光を照射すると、エポキシ化が進行することを見出した。鉄ポルフィリン錯体と LDH の協同効果を明らかにするため、紫外可視吸収スペクトルを用いて各種の中間体を同定した。その結果、LDH によって鉄ポルフィリン錯体の軸配位子が Cl から OH へと変化し、可視光照射下で軸配位子の OH が外れて Fe が 3 価から 2 価へと還元される。この 2 価に還元された鉄ポルフィリン錯体が分子状酸素を光活性化することを明らかにした。オレフィンを酸化した鉄ポルフィリン錯体は LDH 非共存下では鉄ポルフィリン錯体の軸配位子は容易に Cl へと戻った。一方で、LDH が共存すると、鉄ポルフィリン錯体の軸配位子が OH の状態となるために反応が触媒的に進行した。この光触媒系において LDH は鉄ポルフィリン錯体を光活性化しやすい状態にする助触媒の役割を果たしていると結論した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件) 査読有

Photocatalytic Oxidation of Alcohols over TiO₂ Covered with Nb₂O₅
Furukawa, Shinya; Shishido, Tetsuya; Teramura, Kentaro; Tanaka, Tsunehiro
ACS Catalysis (2012), 2(1), 175-179.
DOI:10.1021/cs2005554
Correlation between the Oxidation State of Copper and the Photocatalytic Activity of Cu/Nb₂O₅
Furukawa, Shinya; Tsukio, Daisuke; Shishido, Tetsuya; Teramura, Kentaro; Tanaka, Tsunehiro
Journal of Physical Chemistry C (2012), 116(22), 12181-12186.
DOI:10.1021/jp303625m
Reaction Mechanism of Selective Photooxidation of Amines over Niobium Oxide: Visible-Light-Induced Electron Transfer between Adsorbed Amine and Nb₂O₅
Furukawa, Shinya; Ohno, Yasuhiro; Shishido, Tetsuya; Teramura, Kentaro; Tanaka, Tsunehiro
Journal of Physical Chemistry C (2013), 117(1), 442-450.
DOI:10.1021/jp310501h
Photoactivation of Molecular Oxygen by an Iron(III) Porphyrin with Mg-Al Layered Double Hydroxide for Aerobic Epoxidation of Cyclohexene
Teramura, Kentaro; Tsuneoka, Hideo; Ogura, Kentaro; Sugimoto, Takashi; Shishido, Tetsuya; Tanaka, Tsunehiro
ChemCatChem, in press

〔学会発表〕(計 件)

遷移金属酸化物によるアミンとアルコールの選択光酸化カップリング
大野泰弘・宍戸哲也・寺村謙太郎・田中庸裕
第 110 回触媒討論会
2012 年 9 月 24 日-26 日
粒子径を制御したシリカナノ粒子を用いて調製した高分散担持バナジウム酸化物の活性評価
高山佳久・寺村謙太郎・宍戸哲也・田中庸裕
第 110 回触媒討論会
2012 年 9 月 24 日-26 日
プロピレンの光エポキシ化に対して高い活性を示す V₂O₅/SiO₂ への Mo の添加効果
西郡達志・高山佳久・寺村謙太郎・宍戸哲也・田中庸裕
日本化学会第 93 春季年会
2013 年 3 月 22 日-25 日
タンタル酸化物によるアルコール類光酸化
野田敦裕・大野泰弘・宍戸哲也・寺村謙太郎・田中庸裕
日本化学会第 93 春季年会
2013 年 3 月 22 日-25 日
Photooxidation of Alcohols and Amines over Nb₂O₅ under Visible-Light Irradiation
Yasuhiro Ohno, Atsuhiko Noda, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka
8th International Mesostuctured Materials Symposium (IMMS 2013)
2013 年 5 月 20 日-24 日
Photooxidation of Alcohols and Amines over Nb₂O₅ under Visible-Light Irradiation
Yasuhiro Ohno, Atsuhiko Noda, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka
International Symposium on Advanced Mesostuctured Catalysts and Photocatalysts (ISAM-cat)
2013 年 5 月 25 日
Photocatalytic Oxidation of Propylene with Molecular Oxygen over Vanadium Oxide
Hirotohi Mineji, Yoshihisa Takayama, Kentaro Teramura, Tetsuya Shishido, Tsunehiro Tanaka
The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis
2013 年 7 月 1 日-3 日
高分散担持バナジウム酸化物の光励起機構の解明と高難度選択光酸化への応用

寺村謙太郎

第 112 回触媒討論会

2013 年 9 月 18 日-20 日

ニオブ、タンタル酸化物を光触媒として
用いた有機合成

野田敦裕・宍戸哲也・細川三郎・寺村謙
太郎・田中庸裕

第 112 回触媒討論会

2013 年 9 月 18 日-20 日

高分散バナジウム酸化物光触媒を用い
たプロピレン選択酸化における触媒調
製法の検討

峯地博敏・山本旭・寺村謙太郎・宍戸
哲也・田中庸裕

第 112 回触媒討論会

2013 年 9 月 18 日-20 日

Selective Oxidation of Alcohols and
Amines Using Nb₂O₅ and Ta₂O₅

Atsuhiko Noda・Yasuhiro Ohno・Tetsuya
Shishido・Saburo Hosokawa・Kentaro
Teramura・Tsunehiro Tanaka

International Symposium on Catalysis
and Fine Chemicals 2013 (C&FC 2013)

2013 年 12 月 1 日-5 日

Renmin University of China, Beijing,
China

高分散担持バナジウム酸化物の光励起
機構の解明と高難度選択光酸化への応
用

寺村謙太郎

平成 25 年度「触媒学会・触媒工業協会
交流サロン」

2013 年 12 月 14 日

水熱合成法で調製した高分散担持バナ
ジウム酸化物を用いたプロピレン選択
光酸化

峯地博敏・山本旭・寺村謙太郎・細川三
郎・田中庸裕

日本化学会第 94 春季年会

2014 年 3 月 27 日-30 日

〔図書〕(計 2 件)

宍戸 哲也, 古川 森也, 寺村 謙
太郎, 田中 庸裕

触媒 (2012), 54(5), 308-313

寺村 謙太郎, 山本 旭, 山添 誠司,
宍戸 哲也, 田中 庸裕

触媒 (2014), 56(2), 114-119

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺村謙太郎 (TERAMURA, Kentaro)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80401131