

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号：34533

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21590052

研究課題名（和文） 光触媒による新規複合型レドックス反応の開発

研究課題名（英文） Development of novel redox coupling reactions using photocatalysts

研究代表者

甲谷 繁 (KOHTANI SHIGERU)

兵庫医療大学・薬学部・講師

研究者番号：00242529

研究成果の概要（和文）：紫外線照射下の酸化チタン光触媒によるアセトフェノン誘導体などの芳香族ケトンの還元的水素化反応において、対応する芳香族2級アルコールが高収率（約100%）で得られた。この反応は、酸化チタン表面で起こるエタノールの酸化反応との共役複合レドックス反応に伴って効率よく進行することが証明された。一方、タンタル酸化物光触媒（ $\text{NaTaO}_3$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）を使うと、二酸化炭素の還元反応によるギ酸生成とエタノールの酸化反応による酢酸生成の複合型レドックス反応が同時複合的に進行することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Various aromatic ketones such as acetophenone derivatives were photocatalytically hydrogenated on titanium dioxide under UV light irradiation. The desired secondary alcohols were obtained with excellent chemical efficiency (almost 100% yields) by choosing ethanol as a sacrificial hole scavenger, which was oxidized into acetaldehyde. On the other hand, tantalate photocatalysts ( $\text{NaTaO}_3$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) exhibited simultaneous redox coupling reactions including reductive formation of formic acid from carbon dioxide and oxidative production of acetic acid from ethanol.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：薬学・物理系薬学

キーワード：光触媒、酸化チタン、タンタル酸化物、水素化反応、二酸化炭素固定化反応

## 1. 研究開始当初の背景

酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に代表される半導体光触媒は近年、抗菌や防臭、防汚および防曇を目的として様々な材料の表面に塗布されて広く利用されている。その表面では、励起電子( $e^-$ )や正孔( $h^+$ )が引き起こすレドックス反応によって様々な反応活性種が発生し、上述の機能を発揮している。光触媒の研究分野では、こうした短寿命の活性種が引き起こす光

触媒表面での化学反応の解析やメカニズムの解明に注目が集まっている。また、活性種同士の特異な化学反応を利用して、これまでにない新しい化学反応の開発への期待が高まっている。特に、半導体光触媒を用いる複合レドックス反応は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) や窒素などの不活性分子の反応活性化に大きく寄与すると期待されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、1の研究背景のもと、次のような2つの新しい複合型レドックス反応の開発を目指して研究を開始した。

(1) 複合型レドックス反応による高効率還元反応系の開発 —  $\text{TiO}_2$  による芳香族ケトン的高効率光還元反応と反応機構の解析

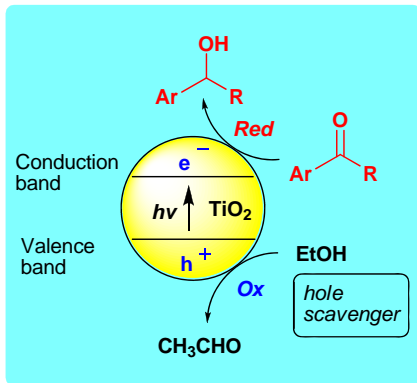


図1  $\text{TiO}_2$  による芳香族ケトン還元とアルコール酸化の複合レドックス反応の模式図

図1に  $\text{TiO}_2$  粉末上での芳香族ケトンの還元反応とアルコール酸化反応の同時複合型レドックス反応の模式図を示す。 $\text{TiO}_2$  の光励起によって伝導帯に発生した  $e^-$  は、粉末表面に移動し、還元サイトに吸着している芳香族ケトン還元する一方、価電子帯に発生した  $h^+$  は表面の酸化サイトに移動し、犠牲試薬であるアルコールを酸化することができる。本研究では、これらの酸化還元反応の組合せにより、芳香族ケトンが効率よく2級アルコールへ還元されるかを検討した。また、表面電子捕捉準位を介した本反応の反応機構の解明を目指した。

(2) 複合型レドックス反応による  $\text{CO}_2$  固定化反応の開発 — タンタル酸化物光触媒を用いたアルコールと  $\text{CO}_2$  からのヒドロキシ酸合成反応系の開発

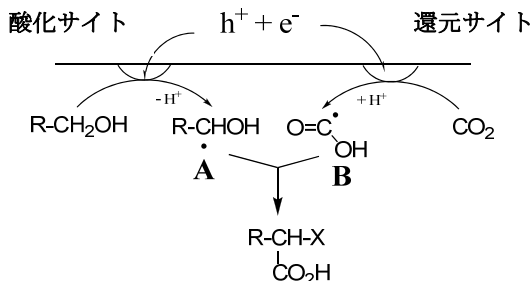


図2 光触媒上でのラジカル的酸化還元反応による複合レドックス  $\text{CO}_2$  固定化反応

タンタル酸化物で構成される光触媒は、

$\text{Ta5d}$  軌道で形成される伝導帯が高い電子エネルギー（電位として大きな負）をもつことから、 $\text{CO}_2$  を効果的に還元できることが分かっている。そこで、本研究では図2に示すように、光触媒表面上の酸化サイトから発生するアルコール由来のラジカル A と還元サイトから  $\text{CO}_2$  還元で発生するラジカル B を反応させ、目的とするヒドロキシ酸が効率よく合成できるかどうかを検討した。

## 3. 研究の方法

(1) 複合型レドックス反応による高効率還元反応系の開発：

(1)-1:  $\text{TiO}_2$  には世界的に有名な Degussa P25

(ルチル/アナターゼ = 約 1/9) 粉末を用いた。まず、芳香族カルボニル化合物のエタノール溶液 (30 mL) に  $\text{TiO}_2$  粉末 (0.10 g) を加えてアルゴン置換した後、 $32^\circ\text{C}$  でカットフィルター (> 340 nm) を通したキセノンランプ光を照射した。その後、反応の進行に伴う反応物と生成物の濃度変化は GC-MS で追跡した。

(1)-2: UV 光照射によりあらかじめ  $\text{TiO}_2$  表面のバンドギャップ内にある電子捕捉準位に反応性電子を蓄積させたのち、過剰量のアセトフェノン誘導体を注入して  $\text{TiO}_2$  から反応物への電子移動を誘起し、生成物量の時間変化を追跡した。具体的には、アルゴンガスを十分に通気して脱気した  $\text{TiO}_2/\text{EtOH}$  懸濁液 (30 mL) に Xe ランプの UV 光 ( $1.28 \text{ W/cm}^2$ ) を 2 時間照射した後、基質 300  $\mu\text{mol}$  量をマイクロシリンジで注入し、適当な反応時間後に反応液をサンプリングして、GC/MS により還元生成物の同定・定量を行った。

(2): 複合型レドックス反応による  $\text{CO}_2$  固定化反応の開発

常温常圧下でエタノールと  $\text{CO}_2$  との反応による乳酸、ギ酸、酢酸の生成の反応性を評価した。エタノール (30 mL) にタンタル酸化物光触媒 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ) あるいは、その銀または金担持光触媒 (0.1–1.0 wt%) の粉末 (0.30 g) を加えて  $\text{CO}_2$  ガスを吹き込みながら、 $32^\circ\text{C}$  でキセノンランプの光を照射した。目的物の乳酸および副生成物のギ酸と酢酸の分析は、発蛍光試薬の 4-アセトアミド-7-メルカプト-2,1,3-ベンゾオキサジアゾール (AABD-SH) で生成物のカルボキシル基を標識し、蛍光検出 HPLC にて定量した。

## 4. 研究成果

(1) 複合型レドックス反応による高効率還元反応系の開発

$\text{TiO}_2$  光触媒によるアセトフェノン (AP) の還元的水素化反応は、図3に示す 1-フェニルエタノール (AP-OH) の定量的生成とともに、エタノールの酸化生成物であるアセトアル

デヒドもほぼ定量的に生成した。反応速度は、反応物の AP の初期濃度が小さくなるにつれて遅くなり、Langmuir-Hinshelwood 速度解析法によってうまく解析できた。

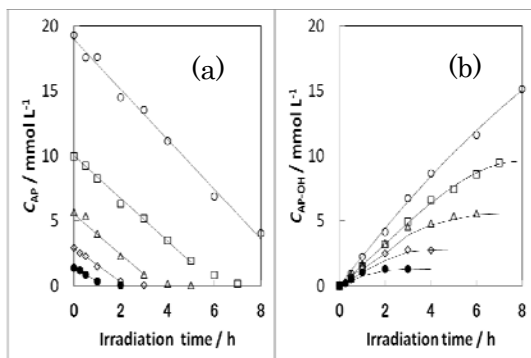
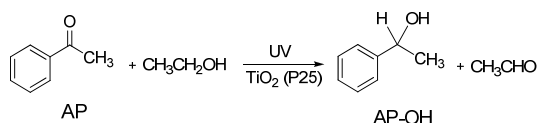
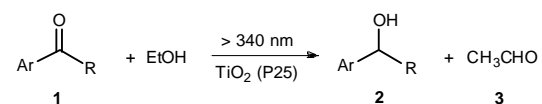





図3 TiO<sub>2</sub>によるアセトフェンの水素化反応  
(a) APの減少と(b)AP-OHの生成

その他の芳香族カルボニル化合物に対する水素化反応の結果を表1にまとめた。15化合物の基質では、ほぼ定量的な反応が観測され、そのうち灰色で示した10種類の基質については生成物2の収率がほぼ100%であった。反応が定量的にいかない基質の特徴として、置換基Rが水素Hのアルデヒド体やCF<sub>3</sub>などの電子吸引性置換基の化合物の場合、副生成物としてアセタールあるいはケタールを生成することが要因であった。それ以外の芳香族ケトンでは、優れた収率で反応進行することが明らかとなった。以上のことから、本反応系では図1のようにTiO<sub>2</sub>の伝導帯に発生したe<sup>-</sup>と価電子帯に発生したh<sup>+</sup>に起因する複合レドックス反応が、効率的にTiO<sub>2</sub>粉末表面で起こるためと結論づけられる。

次に、反応機構に関する知見を得るため、UV照射によりあらかじめTiO<sub>2</sub>表面のバンドギャップ内にある電子捕捉準位に反応性電子を蓄積させたのち、過剰量のAPまたはトリフルオロアセトフェン(TFAP)を注入してTiO<sub>2</sub>から基質への電子移動を誘起し、生成物のアルコール体の生成量の時間変化を調べた。その結果を右の図4に示す。TFAPの場合、アルコール体の生成量は1時間後に5.4 μmolに達し、この時点でTiO<sub>2</sub>の色は完全に白色へと戻った。つまり、TiO<sub>2</sub>表面に蓄積した電子は、1時間後にはすべてTFAPに移動したことを示している。これに対して、APの場合、20時間後でもアルコール体生成量は4.1 μmolにとどまり、TiO<sub>2</sub>の色は薄い灰色を呈したままであった。

表1 P25 TiO<sub>2</sub>粉末による芳香族カルボニル化合物の光触媒的水素化反応



基質 1		反応時間 (h)	2 の収率 (%) (転化率)
Ar	R		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1	76±2 (100)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Me	4	97±2 (100)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Et	8	87 (91)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>i</i> -Pr	8	25 (24)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>t</i> -Bu	8	7 (17)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	8	63 (70)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	78 (82)
2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	8	63 (66)
4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	8	>99 (100)
2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	3	99 (100)
3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	3	97 (100)
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	4	>99 (100)
2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	5	96 (100)
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Me	2	>99 (100)
1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	1	76±3 (95)
1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Me	10	>99 (100)
2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	1	32±7 (94)
2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Me	5	94±4 (100)
		8	>99 (100)
		8	91 (100)
		2	81 (82)

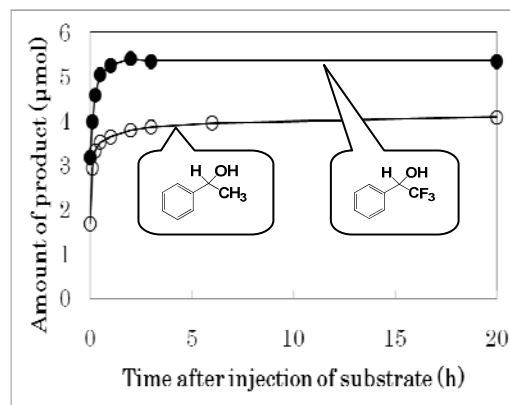


図4 AP (○) または TFAP (●) 注入後のアルコール体生成の時間変化

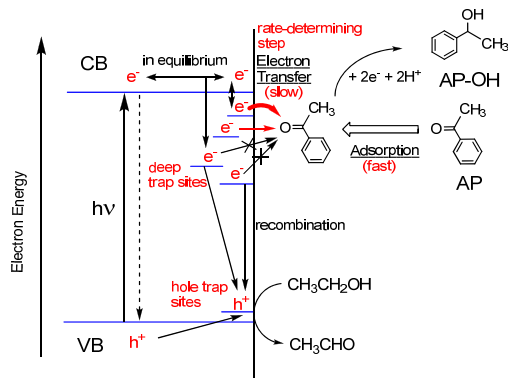


図5 TiO<sub>2</sub>表面上でのAPの光水素化反応機構

以上の結果から、APの場合TiO<sub>2</sub>に蓄積した電子の約2割は20時間経ってもTiO<sub>2</sub>表面に残ることが分かった。これは、基質の還元電位(電子の受け入れやすさ)の違いによって説明できる。APの還元電位はTFAPのそれよりも約0.7 Vも負側に位置しており、捕捉準位に蓄積した電子のうち、浅い準位に捕捉された電子はTiO<sub>2</sub>に吸着したAPに移動できるが、深い準位に捕捉された電子は反応できずにTiO<sub>2</sub>表面に残る(図5)。一方、TFAPではTiO<sub>2</sub>表面に蓄積した電子は全てTFAPに移動し、アルコール体生成に寄与する。

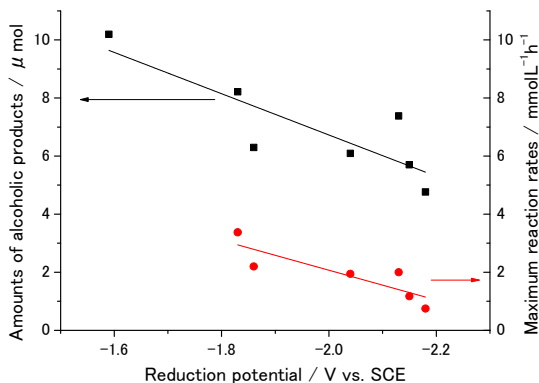


図6 芳香族ケトンの還元電位に対するアルコール生成量(■)と最大反応速度(●)の電位依存性

TiO<sub>2</sub>表面に吸着した7種類の芳香族ケトンへ移動する全電子移動量を調べた(実験(1)-2)。その結果を図6の■で示す。全電子移動量は、芳香族ケトンの還元電位が負に大きくなるにつれて小さくなり、明確な電位依存性が観測された。それと同時に、UV光を連続照射する実験((1)-1)においても、Langmuir-Hinshelwood速度解析で得られた水素化反応の最大速度は、芳香族ケトン(6種類)の還元電位が負になるにつれて小さくなった(図6●)。従って、二つの実験から得られたTiO<sub>2</sub>による芳香族ケトンの水素化

の還元電位依存性は非常に良い対応を示し、芳香族ケトンの電子の受け入れやすさが困難になる(還元電位が負になる)ほど、電子移動量は小さくなり、反応速度は遅くなることが明らかとなった。

これらの結果は、TiO<sub>2</sub>による芳香族ケトンの水素化反応の律速段階が、電子捕捉準位から基質への電子移動過程であることを示している。すなわち、UV照射によってTiO<sub>2</sub>表面の電子捕捉準位に蓄積した励起電子が、吸着した芳香族ケトンに移動し、水素化反応が開始されるとする”電子移動律速機構”を強く支持している。一方、その他の反応機構として、(a) TiO<sub>2</sub>表面のプロトンが還元されて発生した水素原子とのラジカル反応による水素化機構と(b) プロトン還元により発生した水素分子の付加反応による水素化機構、の二つのメカニズムが候補としてあげられる。しかし、本反応において、気体の水素分子の発生がほとんど観測されなかったこと、電子移動量と水素化反応速度に明確な基質還元電位依存性が観測されたことから、反応機構は図5に示す”電子移動律速機構”であると結論づけた。

## (2) 複合型レドックス反応によるCO<sub>2</sub>固定化反応の開発

CO<sub>2</sub>を効率よく還元する光触媒の候補として、タンタル系酸化物光触媒Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NaTaO<sub>3</sub>およびSr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の3種類を検討し、一般に用いられるTiO<sub>2</sub>や硫化亜鉛(ZnS)光触媒との活性を比較した。

3種類のタンタル酸化物光触媒について、CO<sub>2</sub>還元反応で生成するギ酸とエタノール酸化反応で生成する酢酸の照射5~6時間後における生成量を比較した(図7)。3種類の中でNaTaO<sub>3</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、TiO<sub>2</sub>やZnS光触媒よりも活性が高いことが分かった。中でもNaTaO<sub>3</sub>はもっとも活性が高いことが明らかとなった。しかしながら、NaTaO<sub>3</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ともに、目的とする乳酸の生成は認められなかった。

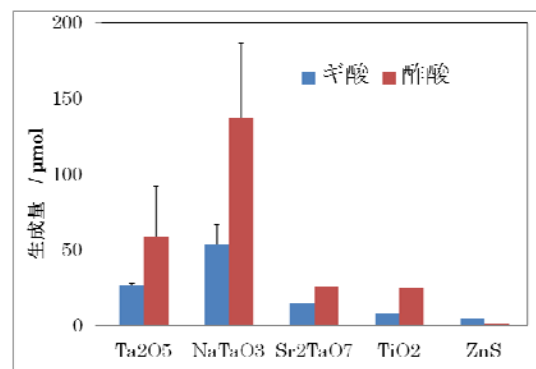


図7 ギ酸と酢酸生成における光触媒活性の比較

光触媒は銀(Ag)や金(Au)などの貴金属微粒子を表面に担持することによって、活性が大きく向上する場合がある。そこで、 $\text{NaTaO}_3$ と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ からのギ酸と酢酸の生成について、貴金属微粒子の担持効果を調べた。最も活性の高かった $\text{NaTaO}_3$ について検討したが、残念ながら活性の向上は認められず、逆に活性は低下した。 $\text{NaTaO}_3$ については、ランタン、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのアルカリ土類金属およびランタンのドーピング効果も調べたが、活性の向上は認められなかった。一方、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ については、図8に示すように銀微粒子を担持した場合、0.2–0.4 wt%の担持量で最大2倍程度の活性向上を示したが、金担持では活性は逆に低下した。

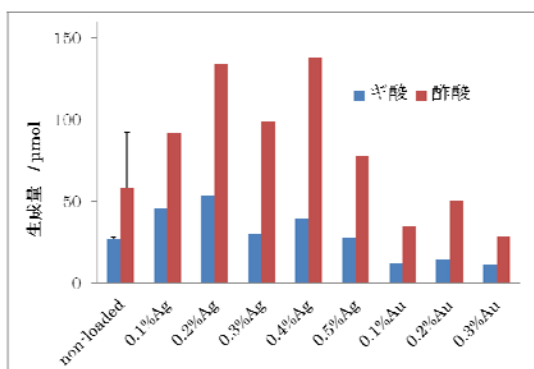


図8  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ のAgまたはAu微粒子の担持効果

本研究では、3種類のタンタル酸化物光触媒を使って乳酸生成の検討を行ったが、貴金属微粒子を担持するしないに関わらず、いずれの光触媒からも乳酸生成は認められなかった。今のところ目的とする乳酸合成には成功していないが、タンタル酸化物光触媒から $\text{CO}_2$ の還元でギ酸が生成すること、およびエタノールの酸化で酢酸が生成することを確認した。つまり、タンタル酸化物光触媒の表面上では、図2に示す複合的レドックス反応は起こっていると予想されるが、生成したラジカルAとラジカルBがうまく反応していないと考えられる。

今後の研究の方針としては、ゼオライトやメソポーラスシリカなどの多孔性細孔を有する無機構造体の内部に、タンタル原子を挿入して活性中心とする新しいシングルサイト光触媒を作成し、細孔内部で発生した二つのラジカル同士をうまく反応させる工夫を持たせた新しい次世代型光触媒の開発が強く望まれる。現在、当研究グループではこの方向に向かって更なる研究を展開している。

謝辞：本研究に協力していただいた齊藤健二博士(現 新潟大学)、趙英美氏、鴨井佑奈氏および川崎友香梨氏(兵庫医療大学)に深く感謝する。

## 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5件)

- ① Cascade Radical Reaction Induced by Polarity-Mismatched Perfluoroalkylation  
E. Yoshioka, Kentefu, X. Wang, S. Kohtani, and H. Miyabe  
*Synlett*, 2011 (14), 2085-2089. 査読有  
[DOI]http://dx.doi.org/10.1055/s-0030-1261167
  - ② A Multicomponent Coupling Reaction Induced by Insertion of Arynes into the C=O Bond of Formamide  
E. Yoshioka, S. Kohtani, H. Miyabe  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50** (29), 6638-6642. 査読有  
[DOI]http://dx.doi.org/10.1002/anie.201102088
  - ③ Sequential Reaction of Arynes via Insertion into the p-Bond of Amides and Trapping Reaction with Dialkylzincs  
Eito Yoshioka, Shigeru Kohtani, Hideto Miyabe  
*Org. Lett.*, 2010, **12**, 1956-1959. 査読有  
[DOI]http://dx.doi.org/10.1021/ol100387h
  - ④ Photocatalytic hydrogenation of acetophenone derivatives and diaryl ketones on polycrystalline titanium dioxide  
Shigeru Kohtani, Eito Yoshioka, Kenji Saito, Akihiko Kudo, and Hideto Miyabe  
*Catal. Commun.*, 2010, **11**, 1049-1053. 査読有  
[DOI]http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.04.022
  - ⑤ Progress in the Carbon Radical Addition to Imine Derivatives  
Hideto Miyabe, Eito Yoshioka, Shigeru Kohtani  
*Current Organic Chemistry*, 2010, **14**, 1254-1264. 査読有  
[DOI]http://dx.doi.org/10.2174/138527210791330477
- [学会発表] (計12件)
- ① 甲谷繁(代表)、酸化チタン表面上でのフッ素化アセトフェノン誘導体の光還元反応—水素化 vs. 脱フッ素化—、第30回固体・表面光化学討論会、2011年11月21日、信州科学技術総合振興センター(長野市)
  - ② 甲谷繁(代表)、酸化チタン表面上でのアセトフェノン誘導体に対する光水素化反

応のメカニズム、2011年11月7日、あわぎんホール（徳島市）

③ 甲谷繁（代表）、酸化チタン光触媒表面上で起こるアセトフェノン誘導体の光水素化反応の活性点、第61回日本薬学会近畿支部大会、2011年10月22日、神戸学院大学（神戸市）

④ 甲谷繁（代表）、酸化チタン上でのフッ素化アセトフェノンの光触媒反応、日本薬学会第131年会、2011年3月29日、ツインメッセ静岡（静岡市）【震災により開催中止：要旨集の発行をもって発表成立】

⑤ 甲谷繁（代表）、酸化チタンによる芳香族カルボニル化合物の光触媒的水素化反応における速度論的解析、日本化学会第91春季年会、2011年3月27日、神奈川大学横浜キャンパス（横浜市）【震災により開催中止：要旨集の発行をもって発表成立】

⑥ Shigeru Kohtani（代表）、Photocatalytic Hydrogenation of Aromatic Ketones on Titanium Dioxide、環太平洋国際化学会議（Pacifichem2010）、2010年12月19日、ハワイコンベンションセンター（ホノルル市）

⑦ 甲谷繁（代表）、TiO<sub>2</sub>光触媒による芳香族カルボニル化合物の還元的な水素化の速度論モデル、第60回日本薬学会近畿支部大会、2010年10月30日、摂南大学薬学部（枚方市）

⑧ 甲谷繁（代表）、酸化チタンによる芳香族ケトン類の光触媒的還元反応に対する速度論的解析(1)、2010年光化学討論会、2010年9月9日、千葉大学西千葉キャンパス（千葉市）

⑨ 甲谷繁（代表）、酸化チタンによる芳香族ケトン類の光触媒的還元反応（第三報）、日本薬学会第130年会、2010年3月29日、岡山桃太郎アリーナ（岡山市）

⑩ 甲谷繁（代表）、酸化チタンによるベンゾイルおよびナフトイル置換カルボニル化合物の光触媒的水素化反応、日本化学会第90春季年会、2010年3月28日、近畿大学本部キャンパス（東大阪市）

⑪ 甲谷繁（代表）、酸化チタンによる芳香族ケトン類の光触媒的還元反応（第二報）、第59回日本薬学会近畿支部大会、2009年10月24日、近畿大学本部キャンパス（東大阪市）

⑫ 甲谷繁（代表）、酸化チタンによる芳香族ケトンからアルコールへの高効率還元反応、2009年光化学討論会、2009年9月18日、桐生市市民文化会館（桐生市）

〔図書〕（計1件）

① Photocatalytic Hydrogenation on Semiconductor Particles  
Shigeru Kohtani, Eito Yoshioka, Hideto Miyabe in Hydrogenation. Ed. Karame, I., INTECH: Croatia, in press. (ISBN 980-953-307-355-7)

〔その他〕

研究者ホームページ

<http://www2.huhs.ac.jp/~h070012h/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

甲谷 繁 (KOHTANI SHIGERU)  
兵庫医療大学・薬学部・講師  
研究者番号：00242529

### (2) 研究分担者

宮部 豪人 (MIYABE HIDETO)  
兵庫医療大学・薬学部・教授  
研究者番号：10289035

### (3) 研究分担者

吉岡 英斗 (YOSHIOKA EITO)  
兵庫医療大学・薬学部・助教  
研究者番号：80435685

### (4) 連携研究者

工藤 昭彦 (KUDO AKIHIKO)  
東京理科大学・理学部・教授  
研究者番号：60221222