

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620148

研究課題名(和文) 光触媒化学変換に基づくバイオマス関連物質の高効率選択酸化反応プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of efficient catalysts for selective photooxidation with molecular oxygen

研究代表者

宍戸 哲也 (SHISHIDP, Tetsuya)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：80294536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化ニオブを光触媒、分子状酸素を酸化剤とする各種光酸化反応について検討を行った。具体的には、各種アミン類とアルコール類の酸化的C-Nカップリング、置換フェノールとアルコール類の酸化的C-Oカップリングについて検討した。また、アルコール光酸化について流通式反応器を適用し、定常的に酸化生成物が得られること、表面反応過程あるいは生成物の脱離過程が律速段階であること、酸素の供給方法即ち酸素濃度についてさらに検討が必要なことを明らかにした。さらに活性錯合体の濃度の向上には比表面積の向上が有効であること、生成物の脱離速度については適切なルイス酸点の強度の選択が重要であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Cross-dehydrogenative coupling of alcohols with amines to imine, imidazole, and quinoxaline over niobium oxide (Nb₂O₅) photocatalyst under mild conditions via in situ doping mechanism were investigated. The C-N coupling reactions of various alcohols with amines to form secondary imines take place over Nb₂O₅. The C-O coupling between substituted phenols and alcohols took place over Nb₂O₅ under visible light irradiation. Various alcohols including unstable functional group can be coupled with substituted phenols to form asymmetric ether under visible light irradiation. The correlation between photocatalytic activity and surface property of Nb₂O₅ was examined. The amount of surface complex is important factor for photooxidation on Nb₂O₅. The adsorption behavior of both substrates and products on surface of photocatalyst should be controlled to achieve a high activity.

研究分野：触媒化学・表面化学

キーワード：バイオマス 光触媒 選択酸化 酸素 アルコール アミン

1. 研究開始当初の背景

現在、光触媒は、広い分野で注目を集めている。主にこれは、光照射下での酸化チタン半導体の親水性発現という「物理的機能」と高い酸化力という「化学的機能」に着目したものである。一方、光エネルギーの化学エネルギーへの変換が光触媒化学の大きなテーマであるとするならば、「水を水素と酸素に変換」したり、「高選択化学反応」を目指したり、あるいはまた、「新しい化学物質の合成」といった、物質を創り出すための化学反応への展開が重要であることは論を俟たない。

実際、光触媒による水分解は、堂免、工藤ら日本の研究者を中心に精力的な研究が展開されている。また、現行の光触媒の特徴は「極めて低濃度の有機物の完全酸化分解が行える」ことにあるが、その一方で高効率物質変換に適用するためには、さらなる検討が必要である。選択酸化についてもその検討の大半は、極めて希薄な基質濃度かつ少量の触媒を用いた系による検討[Zhao, J. C. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3934, 134, 1452, Hirai, S. et al., *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2013**, *52* (20), 5295-5299.]であり、光触媒による高効率物質変換プロセスの実現にはさらなる改善が必須である。

我々は、これまでに (1) 励起状態の長寿命化による活性の向上、(2) 非選択的酸素活性種生成の抑制を主な触媒能の向上の指針とし設計・構築した光触媒がアルコール類、アミン類の選択酸化反応系に適用可能であること、実験室レベルで mmol から数 100 mmol オーダー量の選択的物質変換が可能であることを示してきた。また、種々の分光法、速度論的検討、量子化学計算を組み合わせ、反応機構を解明し、得られた結果を触媒の設計にフィードバックすることにより活性の向上を実現した[J. *Phys. Chem. C.*, 2009, *113*, 18718 等]。また、我々は、上記(1)、(2)を考慮した高機能光触媒のデザインを行い、アルコール類やアミン類等の液相光選択酸化に関する研究を展開している[J. *Phys. Chem. C.*, 2009, *113*, 18718, *ACS Catal.* **2011**, *1* (10), 1150 等]。さらに、反応機構の検討から、基質が触媒表面に吸着することによって形成される表面錯体の光励起過程を含む反応機構を提案し、さらに表面錯体の励起は可視光領域の光照射によっても可能であることを示した。また、銅を添加することで飛躍的に活性が向上し、見かけの量子収率は、340 nm において選択酸化生成物ベースで約 40 % という高い水準に達することを見出している[*ChemPhysChem* **2011**, *12* (15), 2823]。このような表面錯体の光励起を含む反応機構は、長波長の光、即ち可視光を利用可能とする光触媒の作用メカニズムとして、これまでにほとんど例がないユニークなものである。即ち、本触媒系は、広い範囲の光エネルギーを利用可能であり、かつ高

い選択性・活性を示すことから本触媒系を選択的な物質変換にすることは非常に意義深いと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、(1) 設計した光触媒を分子状酸素を酸化剤とする非可食性バイオマス関連物質の必須化成品への選択光酸化を含む各種酸化反応に適用し、反応機構の検討ならびに光触媒の改良を行う。また、(2) 光触媒を効果的に機能させるフロー型反応装置のデザインを行い、(1)で検討した反応機構を踏まえ、反応条件を最適化することによって光触媒による高効率かつ高選択的物質変換システムの構築を実現することを目的として検討を行った。

3. 研究の方法

光触媒能の評価は、バッチ式反応器を用いてアルコール、アミン、置換フェノール類等を基質として検討した。光触媒用流通式反応装置を設計し、速度論的な検討を行った。

また、窒素吸着、XRD, TEM, FT-IR, Raman 分光によるキャラクタリゼーションを行なった。

4. 研究成果

(1) 各種 C-N 酸化のカップリング反応への展開

酸化ニオブ (Nb_2O_5) を用いて第一級アミンであるベンジルアミン及びその誘導体、そして第二級アミンを基質に用いて光照射 ($\lambda > 300 \text{ nm}$) を行ったところ、酸化的脱水素生成物であるイミンが選択的に得られた。さらに、可視光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 照射下においても選択的にイミンが得られた。また、これらの反応は、解離吸着したアミンから生成した表面錯体の光励起を経由する機構で進行していることを FT-IR, ESR, DFT 計算および速度論的検討から明らかとした。

Nb_2O_5 上でのアミン光酸化の反応機構をもとに、アルコールおよびアミンを出発物質としたイミン及びベンゾイミダゾール、キノキサリンの one-pot 合成への展開を試みた。 Nb_2O_5 を触媒として分子状酸素存在下において、様々なアルコール及びアミン、そしてアニリン及び 1,2-フェニレンジアミンを基質とした one-pot 合成を行った。ベンジルアミン類を基質に用いたときは、ベンジルアミン同士のカップリングが優先して進行するため、目的生成物の選択性が低下する結果となった。一方で、基質にアルコールを用いることで、いずれの系においても対応するイミン及びベンゾイミダゾール、キノキサリンを選択的に得ることに成功した。これらの反応は可視光照射下においても進行することから、アルコールまたはアミンの吸着により生成した吸着種の光励起により、有機分子が触媒表面上で活性化され、酸化的脱水素されることで生成したアルデヒドが、アニリン及び 1,2-

フェニレンジアミンと縮合することで対応する生成物が得られたと考えられる。

(2) 置換フェノールとアルコール類の C-O 酸化のカップリング反応への展開

酸素雰囲気下、 Nb_2O_5 を触媒として 2,4,6-trimethylphenol を基質、各種アルコールを溶媒に用いて可視光照射($\lambda > 400$ nm)を行ったところ、主生成物として C-O カップリングした非対称エーテル、副生成物として 4-hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyde が得られた。本反応系では脂肪族、芳香族アルコール共に選択的にエーテルを生成した。さらに開環しやすいと考えられるシクロプロパン環をもったアルコールも C-O カップリング反応に十分な活性と高い選択性を示した。まず、反応の初期段階において非対称エーテルとアルデヒドが生成する。また、この非対称エーテルを基質として長時間可視光照射を行ったところ、エーテルが分解することでアルデヒドが選択的に得られた。これはおそらく生成したエーテルが再び触媒表面上で活性化され、アルコールとカップリングしてジエーテルを生成した後に、加水分解して最終的にアルデヒドが得られたと考えられる。

次に Nb_2O_5 上での C-O カップリングの反応機構について検討を行った。本反応では Nb_2O_5 自身が吸収をもたない可視領域の光を利用して反応が進行していること、また基質としてヒドロキシ基をもたないメシチレンやヒドロキシ基の代わりにクロロ基をもったメシチルクロリドを用いると反応は進行せず、オルト位に高い *t*-Bu 基をもった基質では反応活性が低下した。これらの結果から本反応系においてもアルコールやアミンの酸化的脱水素化反応と同様の光励起機構を介して反応が進行していると考えられる。さらに 2,4,6-trimethylphenol よりもメチル基が少ない 2,4-xyleneol を基質として用いたところ、活性が低く、エーテルやアルデヒドの他に二量体なども生成して選択性が低下した。これはおそらく中間体としてキノンメチドが存在しており、この安定性が活性に大きく影響していると考えられる。また、本反応には触媒、光、酸素いずれも必要である。

さらにこの Nb_2O_5 触媒系による C-O カップリング反応を有用な反応へと展開するためにアリルエーテル合成の検討を行った。アリルエーテルは不飽和モノマーであり、天然物の合成中間体である。例えば、アリルエーテルはウィリアムソン合成法やトリフェニルホスファイトが配位したパラジウム触媒を用いて合成する手法が報告されている。しかし、前者は反応後の塩の処理やハロゲンによる装置腐食、後者はアルコールを活性化することで反応が進行するためにジアリルエーテルが生成し、低い選択性を示すといった問題を抱えている。本研究では、基質として 2,4,6-trimethylphenol、アルコールとしてアリルアルコールを用いたところ、非常に高い選

択性でアリルエーテルを合成することができた。これは Nb_2O_5 がアルコールではなく、フェノールを活性化するために、副生成物であるジアリルエーテルなどが生成せず、選択的に目的生成物が得られたためと推測している。

(3) 流通式反応器によるアルコール光酸化への展開

流通式反応器を設計し、アルコール光酸化に適用した。まず、無溶媒条件でのベンジルアルコールの光酸化反応における部分酸化生成物であるベンズアルデヒドの生成速度と選択性の経時変化を検討したところ、99%以上の選択性でベンズアルデヒドを連続的に得ることができた。転化率は 0.22%であった。速度論的検討から律速段階は基質低濃度領域、高濃度領域いずれにおいてもカルボニル化合物生成過程あるいは生成物脱離過程であると推定された。今後、さらに反応管の形状、材質、酸素の供給方法を改善することでさらに高い活性が得られると考えられる。

(4) アルコール光酸化の活性に対する酸化ニオブの物性の影響

基質由来の活性種が光励起される機構では、表面錯合体の量と光酸化の活性との間に正の相関があると予測される。そこで比表面積の異なる酸化ニオブを調製し、表面錯合体の量とアルコールの光酸化活性との相関について検討を行った。さらに、その他の因子（表面酸性質、結晶性、基質の吸着形態など）と活性との関連についても検討を行った。

比表面積の異なる酸化ニオブに対するベンジルアルコールの吸着量とベンジルアルコール光酸化の反応初速度の関係を検討した。ベンジルアルコール吸着量とベンジルアルコール光酸化の反応初速度は、酸化ニオブの調製法によらず、直線的な関係にあることが分かった。ベンジルアルコールの吸着量は、ベンジルアルコールと酸化ニオブからなる表面錯合体の表面濃度に関連していると考えられる。従って、この結果は、ベンジルアルコール光酸化がベンジルアルコールと酸化ニオブからなる表面錯合体の光励起を経由することで進行していることを支持している。一方、二級アルコールやアミンなどの光酸化については、基質の吸着量と正の依存性は認められるものの、特に基質濃度が高い領域では、吸着量と光酸化活性に直線的な関係は認められない場合もあった。これまでの検討から酸化ニオブ上での光酸化は、1) 基質の吸着、2) 錯合体の光励起、3) 基質の酸化(脱水素)、4) 生成物の脱離、5) 酸化ニオブの還元サイトの分子状酸素による再酸化により進行すること、また、反応の律速段階は生成物の脱離段階であることを明らかにしている。反応の結果と合わせて考えると、光触媒の反応速度については、光吸収の過程だけではなく、生成物の吸着・脱離挙動も影響することを示唆している。従って、光触媒

のバンド構造など光吸収を支配する因子だけではなく、生成物ならびに基質の吸着・脱離挙動を制御するために表面の特性を制御することは光触媒活性を向上する重要な因子であると考えられる。

基質をジオール、トリオールとして光酸化を検討したところ、モノオール類と比較して反応速度が大幅する、あるいは反応が進行しないことが分かった。これは、中間体である活性錯合体の形成が多点吸着では進行しないか、有効なドナー順位が形成されないこと、また、生成物の吸着が強く脱離が不利であることなどを反映していると考えられる。現在、反応温度が光酸化の活性に与える影響について詳細に検討を進めている。

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3件)

1. K. Tamai, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Shishido, T. Tanaka, Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticles with Plate Morphology Utilizing Solvothermal Reaction and Their Performances for Selective, Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182, 469-475 DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.10.003 査読有
 2. A. Yamamoto, Y. Mizuno, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Shishido, T. Tanaka, Visible-Light-Assisted Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Dye-Modified TiO₂ Photocatalysts, ChemCatChem, 2015, 7, 1818-1825 DOI: 10.1002/cctc.201500207 査読有
 3. S. Furukawa, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Selective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes over Nb₂O₅ Photocatalyst with Visible Light, ChemPhysChem (2014), 15(13), 2665-2667. DOI:10.1002/cphc.201402343 査読有
- [学会発表](計18件)
1. T. Shishido, A. Noda, Y. Ohno, S. Shimada, H. Miura, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, Selective C-N and C-O Coupling Reactions Over Semiconductor Photocatalyst, 26th IUPAC Symposium on Photochemistry, April 3-8, 2016, Osaka City Central Public Hall 大阪府大阪市
 2. 相原 健司・小林 隼人・三浦 大樹・宍戸 哲也 Pd/L-Nb₂O₅ 触媒によるグリセロールの選択的水素化分解 日本化学会第96春季年会 2016年3月24日(木)~27日(日) 同志社大学 京都府京田辺市
 3. T. Shishido, A. Noda, Y. Ohno, S. Shimada, H. Miura, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, Selective C-N and C-O Coupling Reactions Over Semiconductor Photocatalyst, The 20th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-20), November 15-20, 2015, San Diego, California, USA
 4. 嶋田沙和子・三浦大樹・宍戸哲也 層状酸化ニオブ光触媒を用いる複素環化合物の合成 第45回石油・石油化学討論会 名古屋大会 2015年11月5日(木)~6日(金) ウィンクあいち 愛知県名古屋市
 5. 米山成美・三浦大樹・宍戸哲也 層状Nb酸化物およびTa酸化物によるアルコール光酸化 第45回石油・石油化学討論会 名古屋大会 2015年11月5日(木)~6日(金) ウィンクあいち 愛知県名古屋市
 6. 嶋田沙和子・野田敦裕・三浦大樹・田中庸裕・宍戸哲也 酸化ニオブを用いる光触媒的 C-O および C-N 結合生成反応 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日(木) - 29日(日) 日本大学船橋キャンパス 千葉県船橋市
 7. 米山成美・三浦大樹・田中庸裕・宍戸哲也 アルコール光酸化活性に対する酸化ニオブの表面性質の影響 第115回触媒討論会, 2015年3月23日(月) - 24日(火) 成蹊大学 東京都吉祥寺市
 8. 米山成美・三浦大樹・田中庸裕・宍戸哲也 可視光照射下におけるメソポーラス酸化ニオブによるアルコール光酸化 第4回CSJ化学フェスタ2014 2014年10月14日(火)~16日(木) タワーホール船堀 東京都江戸川区
 9. 玉井和樹・細川三郎・寺村謙太郎・宍戸哲也・田中庸裕 ソルボサーマル法によるニオブ酸化物ナノ結晶の合成とその触媒能 第114回触媒討論会(2014) 2014年9月25日(木)~27日(土) 広島大学 東広島キャンパス
 10. 米山成美・三浦大樹・田中庸裕・宍戸哲也 可視光照射下におけるメソポーラス酸化ニオブによるアルコール光酸化 第114回触媒討論会(2014) 2014年9月25日(木)~27日(土) 広島大学 東広島キャンパス 広島県東広島市
 11. 細川三郎・玉井和樹・寺村謙太郎・宍戸哲也・田中庸裕 ソルボサーマル法を利用した Nb₂O₅ ナノ結晶の合成とその選択光酸化性能 日本セラミック協会第27回秋季シンポジウム(2014) 2014年9月10日 鹿児島大学 郡元キャンパス 鹿児島県鹿児島市
 12. 玉井和樹・細川三郎・寺村謙太郎・宍戸哲也・田中庸裕 ソルボサーマル合成した酸化ニオブによるアルコールの選択光酸化 第35回触媒学会若手会「夏の

研修会』(2014) 2014年8月6-8日 伊豆熱川温泉 熱川ハイツ 静岡県東伊豆町

13. 宍戸哲也 in-situ doping による基質分子の光活性化 酸化ニオブによる液相選択光酸化 第45回触媒学会サマーセミナー 2014/7/21 箱根仙石原 ホテル花月園 神奈川県箱根町
14. 玉井和樹・細川三郎・寺村謙太郎・宍戸哲也・田中庸裕 ソルボサーマル合成した酸化ニオブナノ結晶による選択光酸化 第33回光がかかわる触媒化学シンポジウム(2014) 2014年7月18日 東京理科大学 葛飾キャンパス 東京都葛飾区
15. A. Yamamoto, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Shishido, T. Tanaka, Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Organic Dye-Modified TiO₂ photocatalysts under Visible-Light Irradiation, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7, Kyoto) June 1-6, 2015 京都府京都市
16. T. Shishido, A. Noda, Y. Ohno, H. Miura, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, Photocatalytic Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions Over Nb₂O₅ 8th Symposium on Group Five Compounds (Maraga, Spain) 2014/6/24
17. A. Yamamoto, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Shishido, Tsunehiro Tanaka, Dye-sensitized photocatalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃ under visible light irradiation 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, Materials for Photoelectrochemical and Photocatalytic Solar-Energy Harvesting and Storage, April 21-25, 2014, San Francisco, California, United States of America

〔図書〕(計 2件)

1. 宍戸哲也・田中庸裕 活性酸素・フリーラジカルの科学 (CSJ Current Review 21) Part II, Chapter 8 半導体型光触媒による液相選択酸化, 102-107 化学同人 2016
2. 寺村謙太郎・山本旭・山添誠司・宍戸哲也・田中庸裕 吸着分子の固体表面上での光活性化から始まる光触媒反応とその反応機構解明 触媒 56(2), 114-119 (2014) 触媒学会

〔産業財産権〕

出願状況(計 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 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
宍戸 哲也 (SHISHIDO TETSUYA)
首都大学東京 都市環境科学研究科・教授
研究者番号：80294536

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：