

THE CHEMICAL TIMES

2023 No.4 (通巻270号)
ISSN 0285-2446

特集 | 光触媒

02 600 nm以上の長波長の光に応答する 粉末光触媒を基礎とした人工光合成システム

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 講師 山口 友一
東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 教授 工藤 昭彦

07 光を用いた炭化水素のC-H酸素化反応

大阪大学高等共創研究院・先導的学際研究機構 教授 大久保 敬

14 過酸化水素生成反応を駆動する Metal-Organic Framework光触媒の開発

大阪大学産業科学研究所 助教 近藤 吉史
大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 教授 山下 弘巳

21 高還元力有機分子光レドックス触媒が拓く ラジカル的フルオロアルキル化の新展開

日本工業大学 基幹工学部 応用化学科 准教授 小池 隆司

27 マイクロリアクターを利用した ニトロベンゼンの化合物選択的光還元反応

和歌山県工業技術センター 化学技術部 主査研究員 藤井 亮 主査研究員 西山 靖浩
副主査研究員 芳井 朝美 部長 森 一



KANTO CHEMICAL CO., INC.

600 nm以上の長波長の光に応答する 粉末光触媒を基礎とした 人工光合成システム

Artificial photosynthetic system based on powdered photocatalysts
responding to visible light with long wavelength

山口 友一
Yuichi Yamaguchi

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科(講師)
Faculty of Science, Development of Applied Chemistry, Tokyo University of Science (Junior Associate Professor)
東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点
Research Institute for Science and Technology, Carbon Value Research Center, Tokyo University of Science

工藤 昭彦
Akihiko Kudo

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科(教授)
Faculty of Science, Development of Applied Chemistry, Tokyo University of Science (Professor)
東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点 拠点長
Research Institute for Science and Technology, Carbon Value Research Center, Tokyo University of Science

KEYWORD ▶

人工光合成

光触媒

水分解

長波長応答

はじめに

01

脱炭素社会の実現には、化石資源依存からの脱却が不可欠である。2050年までの温室効果ガス排出ゼロという大きな目標に向けて、現在、水素が次世代のクリーンエネルギーとして注目を集めている。クリーンエネルギーとしてのみならず、化学工業における基幹物質として欠かすことのできない水素をクリーンな手法で製造し、その技術を社会実装することが世界規模での課題である。再生可能エネルギーを利用して水から作り出した水素をグリーン水素という。近年、実用可能性を秘めているグリーン水素製造法として、人工光合成である粉末光触媒を用いたソーラー水分解が注目されている。この反応は太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換・蓄積できるアップヒル反応であり、社会的のみならず学術的にも大きな意義をもつ(図1)¹⁻³⁾。最近、信州大・東京大の堂免らのグループによって、100 m²規模の水分解光触媒パネルを用いたソーラー水分解の実証実験が行われ、世界的に大きなインパクトを与えている^{4,5)}。この技術を社会実装するためには、更なる高効率な光触媒を開発することが必須である。太陽光エネルギーをいかに有効利用できるかが高効率光触媒開発の鍵となる。ひと昔前では太陽光に5%程度しか含まれない紫外光に応答する光触媒の開発が主であったが、最近では太陽光のおよそ半分を占める可視光(400~800 nm)に応答する光触媒材料が数多く見いだされている。そのなかでも、実用化を見据えた場合、およそ600 nm以上の光に応答する光触媒を開発することが望ましい。本稿では、基本的な光触媒の作動原理および水分解光触媒システムについて解説した後、近年、われわれのグループで主に開発された600 nm以上の長波長の光に応答する光触媒について紹介する。

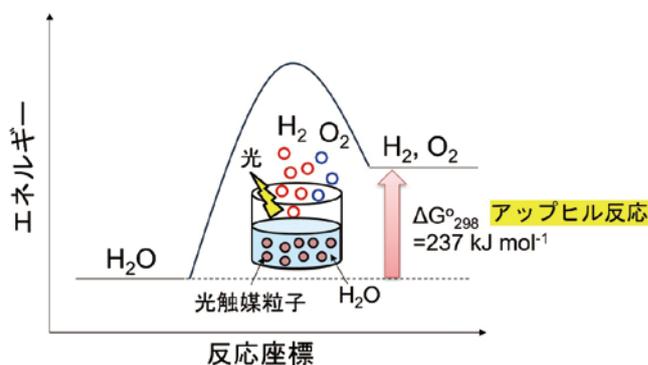


図1 粉末光触媒を用いた水分解反応

半導体光触媒の作動原理

02

光触媒には、金属錯体や色素のような均一系および金属酸化物や金属硫化物のような半導体からなる不均一系が存在する。そのなかでも本稿では不均一系の光触媒について焦点を当てる。半導体光触媒は電子が詰まった軌道からなる価電子帯および電子が空の軌道からなる伝導帯で構成される(図2a)。その価電子帯と伝導帯の間を禁制帯といい、その幅をバンドギャップという。そのバンドギャップよりも大きい光エネルギーが光触媒に照射されると価電子帯の電子が伝導帯に励起し、価電子帯に正孔が生じる。そして、その励起電子および正孔が再結合を起こさずに光触媒粒子の表面に到達することによって、還元および酸化反応がそれぞれ起こる。また、光触媒粒子の表面に金属や金属酸化物などの助触媒を担持させることは水の酸化および還元に必要な過電圧を低下させる効果があり、水分解活性がしばしば向上する。

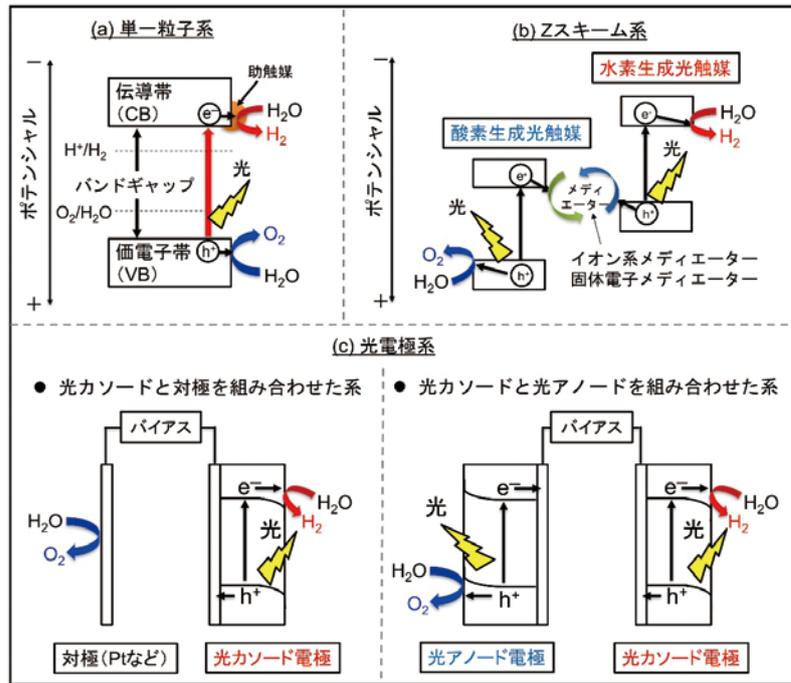


図2 粉末光触媒を用いた種々の人工光合成システム

水分解光触媒システム

03

光触媒を用いて水分解反応を進行させるシステムとして、一種類の光触媒上で水素および酸素を生成するシステムがあり、それを単一粒子系という(図2a)。この系では、水を酸化する準位よりも価電子帯の上端が貴側に位置し、かつ、水を還元する準位よりも伝導帯の下端が卑側に位置することが熱力学的必要条件となる。本系において、可視光照射下で水分解反応を進行させるためにはこの熱力学的条件を満たしつつ、バンドギャップを狭窄化させる必要がある。そのため、単一粒子系での可視光応答性水分解光触媒の開発は難易度が高く、その数も少ないのが現状である。その他の水分解系として、植物の天然光合成を模した「Zスキーム系」がある(図2b)。この系は水素を生成することができる光触媒(水素生成光触媒)と酸素を生成することができる光触媒(酸素生成光触媒)、および電子伝達剤から構成される。電子伝達剤としては、鉄イオン、コバルト錯体、ヨウ素系イオンなどのイオン系メディエーター⁶⁻⁸⁾や、還元型酸化グラフェン(RGO)や導電性高分子ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)などの固体電子メディエーター⁹⁻¹²⁾が用いられる。単一粒子系とは異なり、水素もしくは酸素のどちらか片方を生成できる光触媒を組み合わせることが可能であるため汎用性が高い。また、粉末光触媒を電極に固定した光電極を用いた水分解系(光電極系)も存在する(図2c)。光電極および白金などを用いた電極を導線でつなぎ、その光電極に対して光を照射することで水分解が進行する。このとき、水分解に必要な印加電圧1.23 Vよりも小さい電圧を印加す

ることが人工光合成型(アップヒル)反応のための条件である。また、更なる応用として光電極同士を導線でつないだ光電極系を構築することが可能であり、両電極に光を照射することで水分解を進行させることができる。

長波長の光に応答する光触媒およびそれらを用いた水分解光触媒システム

04

1. 遷移金属ドーピング型金属酸化物光触媒

ホスト材料の金属イオンを微量の他の金属イオンと置換する「ドーピング」は光触媒の可視光応答化の有効な手段である^{1, 2)}。ドーパント由来の不純物準位(電子供与性もしくは電子受容性)が禁制帯内に形成されることで、ホスト材料のバンドギャップよりも長波長の光を吸収することが可能となる(図3)¹³⁻¹⁵⁾。この不純物準位と伝導帯もしくは価電子帯との間をエネルギーギャップという。

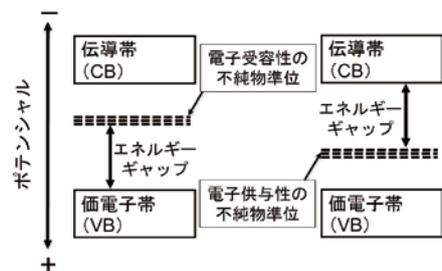
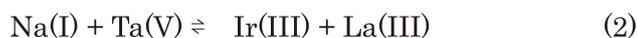
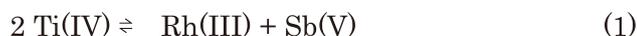


図3 ドーピング系光触媒のバンド構造

RhおよびSbを共ドーピングしたTiO₂ (TiO₂:Rh,Sb)は600 nmまでの可視光に反応して酸素を生成できる光触媒である^{16, 17)}。RhおよびSbはそれぞれRh(III)、Sb(V)イオンとしてTi(IV)サイトにドーピングされている(式1)。Sb(V)イオンによる電荷補償の効果によってRhの酸化数がRh(III)に制御される。Rhを単独ドーピングしたTiO₂は可視光酸素生成活性を示さない。これはTi(IV)サイトにドーピングされたRhが再結合サイトとして働くRh(IV)イオンとして存在するためである。

また、IrとLaを共ドーピングしたNaTaO₃ (NaTaO₃:Ir,La) およびIrとSrを共ドーピングしたNaNbO₃ (NaNbO₃:Ir,Sr) 光触媒はそれぞれ、およそ600 nmおよび620 nmまでの光に反応して水素を生成することができる¹⁸⁾。LaおよびSrはSb同様、Irの酸化数をIr(III)に制御するだけでなく(式2, 3)、粒子を微小化させる効果を有する。特に、NaTaO₃:Ir,La微小粒子の表面は特徴的なナノステップ構造を有している。



その他にも、明治大の岩瀬らによって開発されたIr,Sr共ドーピングKNbO₃ (KNbO₃:Ir,Sr) 酸素生成光触媒(反応波長:約600 nm)¹⁹⁾、Ir,La共ドーピングBaTa₂O₆ (BaTa₂O₆:Ir,La) 水素生成光触媒(反応波長:640 nm)²⁰⁾、Ru,Sb共ドーピングSrTiO₃ 酸素生成光触媒(反応波長:670 nm)²¹⁾、IrドーピングSrTiO₃ (SrTiO₃:Ir) 水素生成光触媒(反応波長:800 nm)²²⁾がある。SrTiO₃:Irの場合、水素のみならず酸素も生成することができ、その反応波長は700 nmである¹⁷⁾。これら長波長の可視光に反応する光触媒を用いてZスキーム型可視光水分解系を構築することができる。長波長の可視光に反応する光触媒からなる種々のZスキーム型可視光水分解系を図4に示す。イオン系メディエーターを用いた場合、水素および酸素生成光触媒から生成した光励起キャリアによるメディエーターのレドックス反応が起こると同時に水分解が進行する。一方で電子伝達剤としてRGOを用いた場合、RGOを修飾した酸素生成光触媒と水素生成光触媒の接触により粒子間の電子伝達が起こり、それに伴い水分解が進行する。また最近では、可視光水分解に高い活性を示すIr、Rh、RuおよびCrを微量ドーピングしたSrTiO₃単一粒子系光触媒の開発にも成功している²³⁻²⁵⁾。これらはおよそ600 nmの光に反応して水を分解できる有望な光触媒である。

2. 価電子帯制御型光触媒

金属酸化物光触媒の価電子帯はO2p軌道によって構成されている。この価電子帯上端は水の酸化の準位よりもかなり深い貴側の位置に存在するため、金属酸化物光触媒のバンドギャップは広くなる傾向にある。したがって、O2p軌道からなる価電子帯よりも卑側に価電子帯を形成する元素を利用することが求められる。Cu(I)、Ag(I)、Sn(II)、Pb(II)、Bi(III)などの金属カチオンはO2p軌道からなる価電子帯上端よりも卑側の位置に価電子帯を

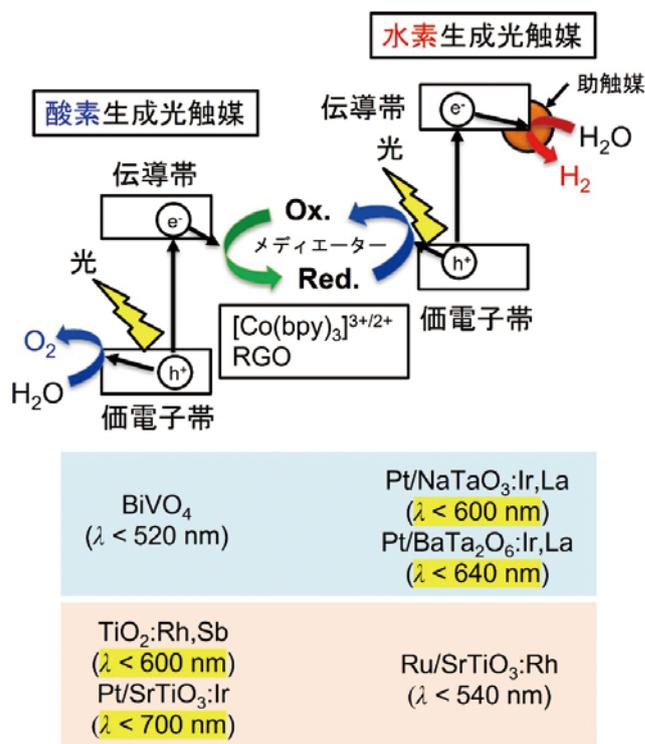


図4 長波長の可視光に反応するドーピング型金属酸化物光触媒を組み合わせたZスキーム型可視光水分解系

形成する。これら金属カチオンのなかでも、特にCu(I)イオンは卑側の位置に価電子帯を形成する(図5)。ペロブスカイト構造を有するNaTaO₃のNa(I)サイトをCu(I)イオンで一部置換したCu(I)-NaTaO₃光触媒は620 nmの光に反応して水素を生成する²⁶⁾。また、Ruddlesden-Popper型の層状ペロブスカイト型構造を有するK₂SrTa₂O₇、K₂SrNb_{0.2}Ta_{1.8}O₇およびK₂La₂Ti₃O₁₀の層間に存在するK(I)サイトをCu(I)イオンで置換した光触媒は、それぞれ600 nm、640 nm、620 nmの光に反応して水素を生成する^{26, 27)}。これら光触媒のCu(I)置換率を比較すると、Cu(I)-NaTaO₃はおよそ9%と低いのに対し、層状構造を有するCu(I)-K₂SrTa₂O₇、Cu(I)-K₂SrNb_{0.2}Ta_{1.8}O₇およびCu(I)-K₂La₂Ti₃O₁₀はほぼ100%であり、ほぼすべてのK(I)サイトがCu(I)イオンと置換している。バルキーな結晶構造を有するNaTaO₃と異なり、K₂SrTa₂O₇、K₂SrNb_{0.2}Ta_{1.8}O₇およびK₂La₂Ti₃O₁₀は層状構造を有しているため、層間のアルカリ金属イオンがCu(I)イオンに置換されやすいユニークな特徴をもつ。

Cl⁻、S²⁻およびN³⁻イオンなどのアニオンもO2p軌道から構成される価電子帯よりも卑側の位置に価電子帯を形成する^{8, 28)}。信州大・東京大の堂免らのグループは酸硫化物や酸窒化物光触媒の開発を精力的に行っている。Y₂Ti₂O₅S₂はおよそ640 nmという長波長の光に反応して水を分解できる酸硫化物単一粒子系光触媒である²⁹⁾。通常、アニオン系の光触媒は光照射によって生じた正孔による自己酸化(自己腐食)を起こしてしまうため、水分解を進行させることが難しい。しかし、適切な水素生成および酸素生成助触媒を担持させることでアニオン系価電子帯制御型光触媒も水分解に活性を示すようになる。Y₂Ti₂O₅S₂の場合、Cr₂O₃/Rh水素生成助触媒³⁰⁾およびIrO₂酸素生成助触媒を担持させる

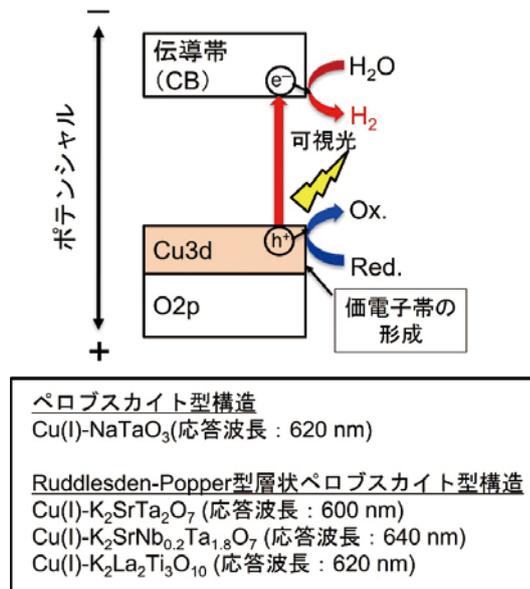


図5 長波長の可視光に反応するCu(I)イオンを含む価電子帯制御型水素生成光触媒

ことで可視光水分解に活性を示す。この光触媒は疑似太陽光照射下でも水分解活性を示し、その太陽光-水素変換効率はおよそ0.007%を与える。また、LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂Nは600 nmまでの光に反応する単一粒子系水分解光触媒である³¹⁾。RhCrO₃助触媒による水素生成活性点の導入とアモルファスのTiO₂による表面修飾を施すことが本光触媒の水分解活性発現の鍵である。このとき、TiO₂層は水の還元との競争反応である酸素の還元、および自己酸化に伴うN₂生成を抑制する効果を発揮する。その他にも650 nmまでの光に反応するBaTaO₃N水素生成光触媒は、Pt助触媒を担持することで高い水素生成能を発現する³²⁾。この光触媒は犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成におけるみかけの量子収率6.8% (@420 nm) を与える。また、産業技術総合研究所の佐山および三石らのグループによって開発されたCs(I)修飾WO₃酸素生成光触媒^{33, 34)}およびヨウ素イオンメディエーターをBaTaO₃Nと組み合わせたZスキーム型ソーラー水分解においては、太陽光-水素エネルギー変換効率0.24%という高い値を示す³²⁾。最近では、合成法の改良やMg(II)イオンのドーピングによってBaTaO₃N単一粒子系光触媒による可視光水分解が達成されている^{35, 36)}。

3. 固溶体光触媒

バンドギャップの異なる半導体による固溶体を形成する手法も可視光応答性光触媒を開発する上で有用である。類似した結晶構造をもつ半導体同士を組み合わせると固溶体を形成しやすい。本手法はカルコゲナイド系光触媒に対して多く適用され、固溶させる材料の組成比を変えることでバンド構造を制御することができる。われわれはこれまでに数多くの可視光に反応する金属硫化物光触媒の開発に成功している。この材料群は光照射によって自己酸化(自己腐食)を起こすため、単一粒子での水分解に活性を示さない。一方で、高エネルギーを有する硫化物イオン

や亜硫酸イオンなどの強い還元剤を用いることで自己酸化を防ぐことができる。

われわれのグループによって開発された600 nm以上の長波長の光に反応する種々の金属硫化物水素生成光触媒について紹介する(表1)。スタンナイト構造を有するAg₂ZnSnS₄³⁷⁾および層状構造を有するCuGa₂In₃S₈³⁸⁾とMnGaInS₄³⁹⁾は、それぞれおよそ620 nm、680 nm、620 nmまでの光に反応して水素を生成することができる。それら光触媒のみかけの量子収率は、それぞれおよそ3% (@約575 nm)、15% (@560 nm)、0.3% (@約420 nm) を与える。カルコパイライト構造を有するZnS-CuInS₂-AgInS₂ ((CuAg)_{0.15}In_{0.3}Zn_{1.4}S₂) 固溶体もおよそ600 nmの長波長の光に反応して水素を生成できる光触媒であり、そのみかけの量子収率はおよそ7.4% (@520 nm) を与える⁴⁰⁾。AgもしくはCuを固溶していないZnS-CuInS₂およびZnS-AgInS₂はそれぞれ520 nmまでの光しか吸収しないが、Zn、AgおよびCuを固溶することで600 nm以上の長波長にまで可視光を吸収するようになる。先に述べたAg₂ZnSnS₄と同様のスタンナイト型を有するCu₂ZnSnS₄³⁷⁾およびサルバナイト型構造を有するCu₃VS₄^{39, 41)}は、800 nmまでの可視光全領域を吸収できる有望な黒色の金属硫化物水素生成光触媒である。なかでもCu₃VS₄は800 nmまでの光に反応して水素を生成することができ、0.7% (@500 nm) のみかけの量子収率を与える。また、Cu₃NbS₄との固溶体を形成することで水素生成活性は大きく向上する⁴¹⁾。Cu₃VS₄-Cu₃NbS₄ (Cu₃Nb_{0.9}V_{0.1}S₄) 固溶体の応答波長は720 nmであり、Cu₃VS₄単体よりも少しばかり短波長化してしまうが、みかけの量子収率は広範囲の波長においてCu₃VS₄単体よりも高く、およそ520 nmの波長におけるみかけの量子収率はおよそ1.5%である。このように、金属硫化物光触媒は長波長の可視光を利用して水素を生成できる有望な光触媒群である。

表1 長波長の可視光に反応する金属硫化物水素生成光触媒の応答波長およびみかけの量子収率

光触媒	応答波長 / nm	みかけの量子収率 % (測定波長 / nm)	Ref.
Ag ₂ ZnSnS ₄	620	3 (約575)	37
CuGa ₂ In ₃ S ₈	680	15 (560)	38
MnGaInS ₄	620	0.3 (約420)	39
(CuAg) _{0.15} In _{0.3} Zn _{1.4} S ₂	600	約7.4 (520)	40
Cu ₃ Nb _{0.9} V _{0.1} S ₄	720	1.5 (520)	41
Cu ₃ VS ₄	800	0.7 (500)	39, 41

Cu(I)イオンを含む金属硫化物光触媒の多くはp型特性を示すため、光電極系における光カソードとして用いることができる。(CuGa_{1-y}In_y)S₂とZnSの固溶体であるCu_{0.8}Ga_{0.4}In_{0.4}Zn_{0.4}S₂は、n型性のCdSで表面修飾することによりp-n接合が形成される。その表面にアモルファスTiO₂層による修飾を行い、水素生成活性点として働くPt助触媒を担持することにより優れた光カソードを示す。この光カソードはおよそ650 nmまでの光に反応し、光電変換効率はおよそ28% (@570 nm, 0 vs RHE) と高い値を示す⁴²⁾。先に述べたCu₃VS₄光触媒も光カソードとして

機能する。粒子転写法により作製したPt担持Cu₃VS₄光カソードは、およそ820 nmまでの長波長の光に応答し、13.7%の光電変換効率(@460 nm, 0 vs RHE)を与える⁴³⁾。また、Cu₃VS₄にCu₃NbS₄を固溶させると光カソード特性も飛躍的に向上する。Cu₃Nb_{0.9}V_{0.1}S₄光カソードおよびPt電極からなる光電極系は疑似太陽光照射下において、バイアスを印加した条件ではあるが、ファラデー効率ほぼ100%で水を分解する⁴¹⁾。

おわりに

05

人工光合成光触媒によるグリーン水素製造の社会実装は、カーボンニュートラル社会を実現するために不可欠である。本技術を工業化するためには、太陽光を有効利用できる高効率な光触媒を開発することが求められている。本稿で紹介したように、600 nm以上の長波長の可視光を利用できる光触媒が近年になって見いだされていることは大きな進歩である。今後はそれら光触媒の効率を実用化レベルまで上げていくことが重要である。高い量子収率を示す光触媒を開発するためには、活性低下の要因である再結合サイトの少ない高品質な光触媒材料を合成すること、適切な水素および酸素生成活性点の導入や表面改質を行うことが有用である。これまでの数多くの研究者の尽力により見いだされてきた高活性な光触媒開発の有用なストラテジーを最大限に活かし、実用化ラインの太陽光-水素変換効率5%以上を達成できる高活性な光触媒材料が開発されることに期待したい。

参考文献

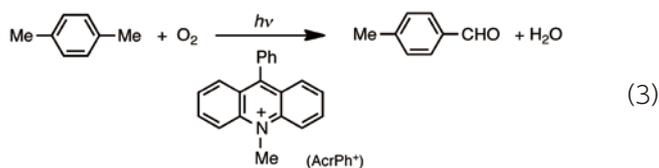
1. A. Kudo, H. Kato and I. Tsuji, *Chem. Lett.*, 2004, 33, 1534-1539.
2. A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 253-278.
3. T. Hisatomi, J. Kubota and K. Domen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 7520-7535.
4. Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada and K. Domen, *Joule*, 2018, 2, 509-520.
5. H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi and K. Domen, *Nature*, 2021, 598, 304-307.
6. Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, *J. Catal.*, 2008, 259, 133-137.
7. Y. Sasaki, H. Kato and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 5441-5449.
8. Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D. J. Martin, M. Higashi, D. Kong, R. Abe and J. Tang, *Chem. Rev.*, 2018, 118, 5201-5241.
9. A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo and R. Amal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 11054-11057.
10. K. Iwashina, A. Iwase, Y. H. Ng, R. Amal and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 604-607.
11. A. Iwase, S. Yoshino, T. Takayama, Y. H. Ng, R. Amal and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 10260-10264.
12. 夏目 脩平, 高山 大鑑, 山口 友一, 工藤 昭彦, 第124回触媒討論会, 2019, P036.
13. R. Konta, T. Ishii, H. Kato and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 8992-8995.
14. Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, 80, 885-893.
15. R. Niishiro, S. Tanaka and A. Kudo, *Appl. Catal., B*, 2014, 150-151, 187-196.
16. R. Niishiro, R. Konta, H. Kato, W.-J. Chun, K. Asakura and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 17420-17426.
17. A. Kudo, S. Yoshino, T. Tsuchiya, Y. Udagawa, Y. Takahashi, M. Yamaguchi, I. Ogasawara, H. Matsumoto and A. Iwase, *Faraday Discuss.*, 2019, 215, 313-328.
18. A. Iwase, K. Saito and A. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, 82, 514-518.
19. A. Iwase, R. Sakamoto and H. Misono, *Chem. Commun.*, 2022, 58, 12951-12954.
20. A. Iwase and A. Kudo, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 6156-6159.
21. S. Suzuki, A. Iwase and A. Kudo, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, 10, 4912-4916.
22. S. Suzuki, H. Matsumoto, A. Iwase and A. Kudo, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 10606-10609.
23. 海谷 恭平, 渡邊 健太, 吉野 隼矢, 山口 友一, 工藤 昭彦, 第126回触媒討論会, 2020, P058.
24. 植木 義也, 川本 寛真, 海谷 恭平, 吉野 隼矢, 山口 友一, 工藤 昭彦, 第11回CSJ化学フェスタ, 2021, P4-004.
25. 山口 友一, 海谷 恭平, 川本 寛真, 植木 義也, 八木橋 克, 工藤 昭彦, 第42回光がかわる触媒化学シンポジウム, 2023, 2C01.
26. K. Iwashina, A. Iwase and A. Kudo, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 687-692.
27. K. Watanabe, K. Iwashina, A. Iwase, S. Nozawa, S.-i. Adachi and A. Kudo, *Chem. Mater.*, 2020, 32, 10524-10537.
28. J. Xiao, T. Hisatomi and K. Domen, *Acc. Chem. Res.*, 2023, 56, 878-888.
29. Q. Wang, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, S. Sun, S. Akiyama, Z. Wang, Z. Pan, X. Xiao, T. Watanabe, T. Yamada, N. Shibata, T. Takata and K. Domen, *Nat. Mater.*, 2019, 18, 827-832.
30. K. Maeda, N. Sakamoto, T. Ikeda, H. Ohtsuka, A. Xiong, D. Lu, M. Kanehara, T. Teranishi and K. Domen, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 7750-7759.
31. C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 2955-2959.
32. Z. Wang, Y. Luo, T. Hisatomi, J. J. M. Vequizo, S. Suzuki, S. Chen, M. Nakabayashi, L. Lin, Z. Pan, N. Kariya, A. Yamakata, N. Shibata, T. Takata, K. Teshima and K. Domen, *Nat. Commun.*, 2021, 12, 1005.
33. Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara and K. Sayama, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 1196-1200.
34. Y. Miseki, S. Fujiyoshi, T. Gunji and K. Sayama, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 1750-1756.
35. H. Li, J. Xiao, J. J. M. Vequizo, T. Hisatomi, M. Nakabayashi, Z. Pan, N. Shibata, A. Yamakata, T. Takata and K. Domen, *ACS Catal.*, 2022, 12, 10179-10185.
36. S. Nishimae, J. J. M. Vequizo, Y. Inoue, A. Yamakata, M. Nakabayashi, T. Higashi and K. Domen, *J. Mater. Chem. A*, 2023, 11, 6299-6310.
37. I. Tsuji, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi and A. Kudo, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1402-1409.
38. H. Kaga, K. Saito and A. Kudo, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 3779-3781.
39. T. Takayama, I. Tsuji, N. Aono, M. Harada, T. Okuda, A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, *Chem. Lett.*, 2017, 46, 616-619.
40. I. Tsuji, H. Kato and A. Kudo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 117, 3631-3634.
41. S. Ikeda, N. Aono, A. Iwase, H. Kobayashi and A. Kudo, *ChemSusChem*, 2019, 12, 1977-1983.
42. T. Hayashi, R. Niishiro, H. Ishihara, M. Yamaguchi, Q. Jia, Y. Kuang, T. Higashi, A. Iwase, T. Minegishi, T. Yamada, K. Domen and A. Kudo, *Sustain. Energy Fuels*, 2018, 2, 2016-2024.
43. H. Fukai, K. Nagatsuka, Y. Yamaguchi, A. Iwase and A. Kudo, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2022, 11, 063002.

んど知られていなかった。本稿ではこれら高難度C-H酸化反応について、電子移動および水素移動の2種類の方法をもって容易に達成できることを見いだした著者らの研究成果を紹介したい。

アクリジニウム光触媒を用いた
電子移動によるC-H酸化

02

式1に示すように、炭化水素基質のC-H結合を活性化するための方法として、基質の電子移動酸化によってラジカルカチオン種を生成させ、その後、酸素や水と反応させる方法がある。炭化水素の一電子酸化電位はサイクリックボルタンメトリーなどの方法を用いて電気化学的に決めることができ、一般的な芳香族化合物では+1.0 V~+2.5 V vs SCE程度であるものが多い。例えばトルエンで+2.2 V vs SCE、ベンゼンで+2.49 V vs SCE という値が知られている。このような炭化水素基質を電子移動酸化するためには、その一電子酸化電位よりも正側の還元電位をもつ還元剤が必要となる。有機合成でしばしば使用されるDDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン)で+0.51 V vs SCEであり、先に示した芳香族基質を電子移動酸化するには到底足りない。高い酸化力を得るためには、酸化剤を光励起する方法がある。光照射前(基底状態)ではほぼ酸化力が無い電子受容体であっても、光励起後は励起エネルギーの分だけ酸化力が増し、基質を一電子酸化することができる。例えば9-フェニル-10-メチルアクリジニウムイオン(AcrPh⁺)の基底状態の還元電位は-0.55 V vs SCEであるが、光励起後では励起エネルギー2.72 eVが加えられ、+2.17 V vs SCEとなり、極めて高い酸化力を有する。従って、種々の炭化水素を一電子酸化することができるようになる。*p*-キシレンを基質として用いた場合、*p*-キシレンの一電子酸化電位は+1.93 V vs SCEであるためにより正側の還元電位を有するAcrPh⁺の励起状態で容易に酸化することができる。そこで、*p*-キシレンとアクリジニウムの光反応を酸素存在下で行うと、*p*-トルアルデヒドが選択的に得られる(式3)。*p*-キシレンのメチル基の酸化反応は、教科書的には過マンガン酸カリウムを用いた反応などが知られているが、この反応に興味深いのは片側のメチル基のみをアルデヒドで選択的に止めるところにある。これは、アクリジニウムの励起状態で、*p*-キシレンは電子移動酸化できるが、メチル基よりも強い電子吸引基であるホルミル基で置換された*p*-トルアルデヒドは電子移動酸化を受けないことに起因する。そのためこの部分酸化反応の選択率はほぼ100%となる。



しかし、反応の量子収率が4%であり、効率はあまり良くなかった^{1,2)}。光照射によって生成するAcrPh⁺の励起状態の寿命が数ナ

ノ秒と非常に短いために、励起状態が基質にアクセスする前に電子移動不活性な基底状態に戻ってしまうためである。

そこで、電子移動活性な状態ができるだけ長い光触媒の開発が必要となる。そこで、筆者らは光合成反応中心の電荷分離状態に着目した。光合成では、ポルフィリン骨格を有するクロロフィル二量体からキノン等への多段階電子移動によって、正電荷と負電荷を遠く引き離し、長寿命電荷分離状態を獲得して、これが水の酸化や二酸化炭素の還元 of 駆動力となっている。光合成における電子供与体と電子受容体は電子移動特性の優れたπ電子系化合物であることから、光合成電荷分離系を分子レベルで再現するためには、適切な電子ドナー・アクセプター連結分子を選択することによって実現できると考えた。そこで様々な組み合わせの電子ドナーとアクセプターを連結した分子において、その光電荷分離状態のエネルギーおよび寿命について比較した結果、アクリジニウムイオンの9位にメチレンを結合させた、9-メチル-10-メチルアクリジニウム(Acr⁺-Mes, 図1a)が、光励起と分子内電子移動によって、長寿命かつ高エネルギーの電荷分離状態を生成することがわかった³⁾。

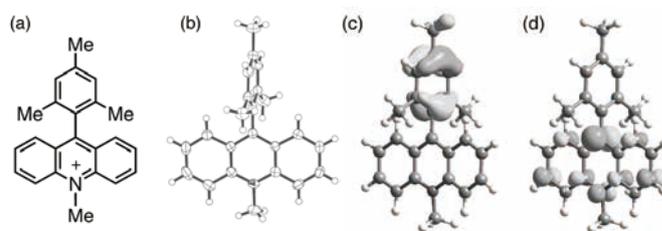


図1 (a) メチルアクリジニウム(Acr⁺-Mes); (b) 結晶構造; (c) HOMO軌道; (d) LUMO軌道³⁾

Acr⁺-Mesではドナー部位であるメチレンのベンゼン環は、オルト位2カ所がメチル基となっているため、アクセプター部位のアクリジニウム環と立体障害により直交している(図1b)。その結果、HOMOはドナー部位、LUMOはアクセプター部位に完全に分離している(図1c, 1d)。この電子移動状態のエネルギーは2.37 eVであり、光合成反応中心よりはるかに高く、その寿命も温度の低下とともに長くなり、-70℃では2時間という驚異的な長さになる。さらに、温度を液体窒素温度(77 K)にすると、電子移動状態は全く消失しなくなり、寿命はほぼ永久になることがわかった⁴⁾。

Acr⁺-Mesの電子移動状態(Acr⁺-Mes⁺)はメチレンラジカルカチオン部位の一電子還元電位が2.06 V vs SCEであることから非常に強力な酸化力を有している。それと同時に、アクリジニルラジカル部位の一電子酸化電位は-0.57 V vs SCEであり、比較的強い還元力も有している。すなわち、酸化剤と還元剤が同一分子内に存在することになり、様々な電子ドナー分子およびアクセプター分子の酸化と還元を同時に行うことが可能となる³⁾。従って、酸素を電子アクセプター分子として用いると、Acr⁺-Mes⁺との電子移動反応によって生成する基質ラジカルカチオン(S⁺)とスーパーオキシドイオン(O₂⁻)とのラジカルカップリングにより光触媒酸素化反応が進行する(図2)⁵⁾。

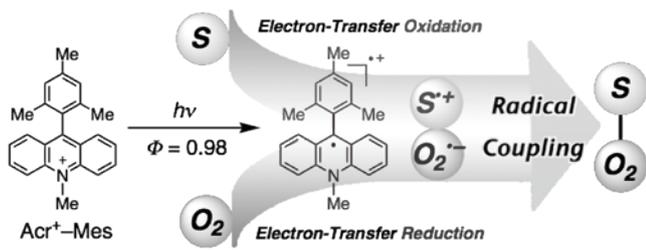


図2 炭化水素基質の一電子酸化と酸素還元を経由する基質の酸化反応

そこで、電子ドナー（基質）としてアントラセン、電子受容体として分子状酸素を用いて光反応を行うと、効率よくエンドペルオキシドが得られる。アントラセンエンドペルオキシドはさらに光反応が進行し、9-ヒドロキシアントロンを経由して最終的にアントラキノンと過酸化水素が生成する⁵⁾。この反応機構は図3に示すように、Acr⁺-Mesを光励起するとAcr⁺-Mesの電子移動状態(Acr⁻-Mes⁺)が生成する。

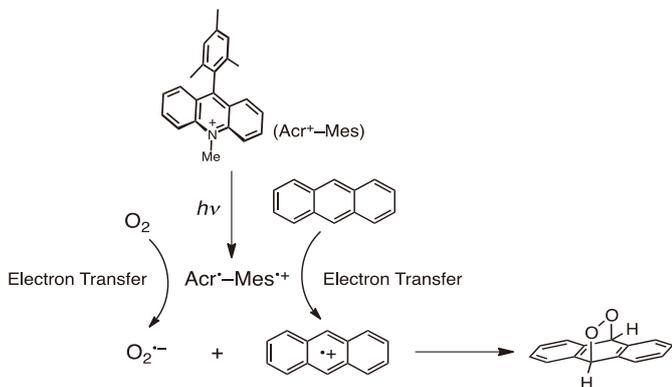


図3 アントラセンの[4+2]環化付加反応

アントラセンからAcr⁻-Mes⁺のMes⁺部位への電子移動によってアントラセンラジカルカチオンを与える。それと同時に、Acr⁺部位から酸素への電子移動が起こりスーパーオキシドイオンを生成する。次に生成したアントラセンラジカルカチオンとスーパーオキシドイオンは、ラジカルカップリングをすることでアントラセンエンドペルオキシドを与える。アントラセンエンドペルオキシドはさらに電子移動状態(Acr⁻-Mes⁺)によって酸化され、最終的にアントラキノンへと変換される(図4)⁵⁾。

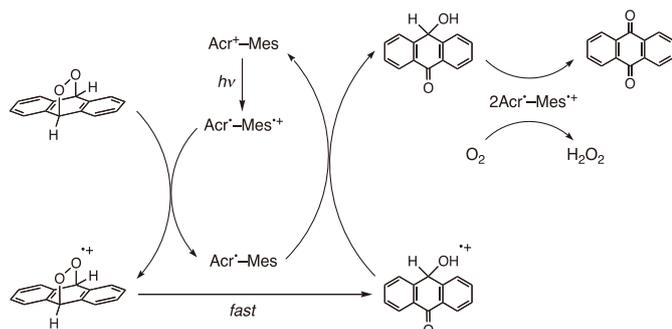


図4 アントラセンエンドペルオキシドの光触媒酸化

基質としては、メチレンラジカルカチオンによって電子移動酸化できるものであれば基本的には適用可能である。アルキル芳香族の中では*p*-キシレンのメチル基をAcr⁺-Mesの電子移動状態によって選択酸化することができる。この光触媒反応は、まずAcr⁺-Mesの電子移動状態によって、*p*-キシレンは電子移動酸化されて*p*-キシレンラジカルカチオンが生成する。この脱プロトン化によって生成した*p*-メチルベンジルラジカルに酸素が付加してパーオキシルラジカルとなり、これが不均化して*p*-メチルベンジルアルコールと*p*-トルアルデヒドが得られる。一方、酸素はAcr⁻-Mesにより還元されてスーパーオキシドイオンとなり、プロトン化、不均化を経て過酸化水素を生成する。*p*-メチルベンジルアルコールはさらにAcr⁺-Mesの電子移動状態によって酸化されて*p*-トルアルデヒドを与える(図5)⁶⁾。ここで*p*-トルアルデヒドはAcr⁺-Mesの電子移動状態によって酸化されないため、選択的部分酸化反応が可能になったものと考えられる。さらに光触媒能の向上を目指して、電子移動状態(Acr⁻-Mes⁺)の還元力を強化するために、電子受容基であるアクリジニウムイオンの2箇所にメチル基を導入したMe₂Acr⁺-Mes過塩素酸塩を光触媒とし、同様に*p*-キシレンの光酸化反応を行うと、*p*-トルアルデヒドと過酸化水素の収率・選択性は、それぞれほぼ100%に達する。また、光反応の量子収率も25%から37%へ向上する。Acr⁺-Mesに比べてMe₂Acr⁺-Mesの方が電子移動状態における酸素の還元速度が約10倍速いことも分かった。すなわち、酸素をいかに速く還元し、光触媒自身が基底状態に戻るかが反応の鍵となっている⁶⁾。

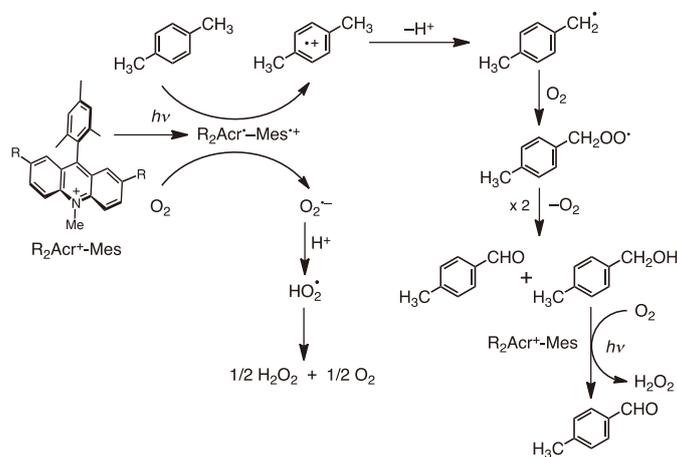


図5 メチルアクリジニウム(R = H, Me)による*p*-キシレンの酸化反応と過酸化水素生成⁶⁾

キシレンの代わりにトルエンを用いると酸化反応は全く進行しない。これはトルエンの一電子酸化電位は+2.20 V vs SCE⁷⁾であり、Acr⁺-Mesの電子移動状態の還元電位(+2.06 V vs SCE)よりも正側であるためにトルエンラジカルカチオンを生成させることはエネルギー的に不可能であるからである。しかし、電子移動酸化ができなくてもトルエンのメチル基の水素を引き抜き、ベンジルラジカルを生成させることができれば、基質の酸化電位によらず酸化反応が可能となる。そこで、次に強力な水

素引き抜き能力を有する塩素ラジカルの生成を伴う酸素化反応について検討した。この反応を塩酸存在下で同様に行うと、塩化物イオンが酸化されて塩素ラジカルが生成するため、トルエンの酸化反応も進行して安息香酸が生成する(図6)⁹⁾。またこの反応ではトルエンのパラ位にニトロ基やシアノ基などの電子求引基で置換した誘導体においても、同様の酸化反応が効率よく進行し、対応したカルボン酸及びアルデヒド体が高収率で得られる⁹⁾。この反応では前項の電子移動酸化の場合とは異なり、生成物の生成速度が光強度の平方根に比例することから、ラジカル連鎖反応によって進行していると考えられる。この反応ではハロゲン化物イオンが一電子酸化されることによって生成するラジカル種による水素引き抜きによって開始されるため(図6)、基質の酸化電位によらずにトルエン類からベンズアルデヒドの生成を経由して安息香酸誘導体への酸素化反応が進行する⁹⁾。

p-キシレン以外でも炭化水素が電子移動酸化できれば、基質を

酸素化し、酸素は過酸化水素へ還元される。例えば、石油精製の時に廃棄物として排出されるコールタールに含まれる芳香族化合物をAcr⁺-Mesを使うことで光酸化し、それと同時に過酸化水素を得ることに成功している⁹⁾。これは新しい安価な過酸化水素製造法として実用化が期待される。

塩素ラジカルにより炭化水素の炭素-水素結合を切断することで活性ラジカル種を生成させ、酸素付加による酸素化を行うことは、脂肪族の酸素化反応にも適用できる。例えば、Acr⁺-Mes過塩素酸塩、シクロヘキサン、塩酸を含む酸素飽和アセトニトリル溶液にキセノンランプ光を3時間照射すると、シクロヘキサノールとシクロヘキサノンが得られる。基質の転化率は16%、生成物はそれぞれ31%、50%の選択率で得られた。また同時に過酸化水素が生成していることも分かった¹⁰⁾。このシクロヘキサノールの酸素化反応は図7に示す反応機構で進行する。

上述の酸素化反応と同様に、光照射によってAcr⁺-Mesの電子

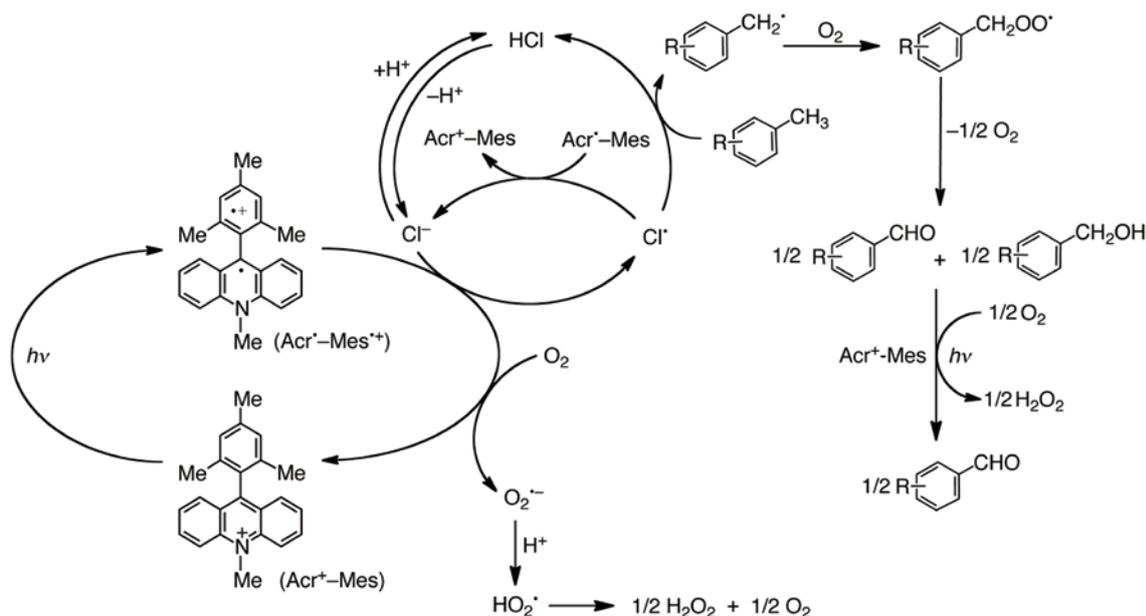


図6 塩化物イオンとアクリジニウムイオンによるアルキルベンゼンの酸素化反応⁹⁾

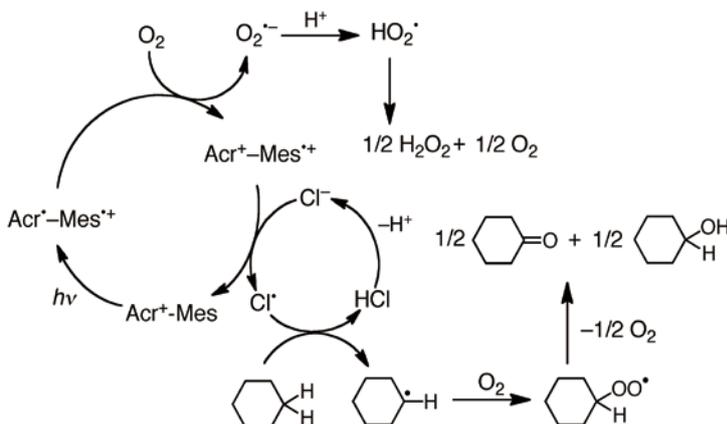


図7 塩化物イオンとアクリジニウムイオンによるシクロヘキサンの酸素化反応¹⁰⁾

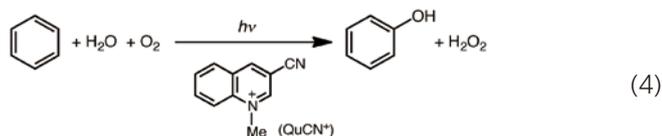
移動状態(Acr⁺-Mes⁺)が生成する。Acr⁺-Mes⁺は塩化物イオンを電子移動酸化、酸素を電子移動還元し、塩素ラジカルとスーパーオキシドイオンを与える。塩素ラジカルの水素引き抜き能力は非常に強いので、系中に大過剰に存在するシクロヘキサンの水素を引き抜く。それに続く酸素付加、不均化反応によってシクロヘキサンの酸化物である、シクロヘキサノールとシクロヘキサノンを与える。一方、スーパーオキシドイオンは塩酸酸性中では容易にプロトン化され不均化反応により過酸化水素を与える。通常、シクロヘキサンのような飽和炭化水素の酸素化反応は金属酸化物や金属錯体を必要とするが、ここでは、Acr⁺-Mes⁺の強力な酸化力と塩素ラジカルの強力な水素引き抜き力を利用することで、有機光触媒によるシクロヘキサンの酸素化が可能となった¹⁰⁾。

ベンゼンの電子移動酸化によるフェノール合成

03

ベンゼンを電子移動酸化でフェノールへ一段階で変換するのは最もチャレンジングな有機反応の一つである。現在、フェノールの製造法であるクメン法は、過酸化物を経由した多段階反応で高エネルギー消費であり、加えて低収率であるなどの問題点を抱えている。そこで、ベンゼンの直接酸化による、高効率かつ高選択的なフェノール合成プロセスの開発が切望されている。最近では固体触媒を用いた不均一系における研究が広く行われているが、未だ高効率な触媒反応系は見いだされていなかった。前章までに述べたAcr⁺-Mes⁺の電子移動状態の還元電位は+2.06 V vs SCE であるので、ベンゼン($E_{ox} = +2.48$ V vs SCE)を電子移動酸化することはエネルギー的に不可能である。一方、塩化物イオンを電子移動酸化して塩素ラジカルを発生させる方法は、ベンゼンのクロロ化反応が副反応として進行する可能性があり、特に6塩素化物であるベンゼンヘキサクロリド(BHC)は猛毒である。

そこで電子移動でベンゼンの酸素化反応を行うために、アクリジニウムよりも高い酸化力を有するキノリニウム誘導体を用いることにより、ベンゼンの電子移動酸化が可能になる。中でも、3-シアノキノリニウム(QuCN⁺)過塩素酸塩は、励起状態の還元電位が+2.72 V vs SCEであり、ベンゼンを電子移動酸化することが出来る。実際には、QuCN⁺、ベンゼン、水を含む酸素飽和アセトニトリル溶液にキセノンランプ光を照射すると、収率30%でフェノールと過酸化水素が得られる(式4)¹¹⁾。さらに5時間まで光照射を続けると、73%の転化率で収率51%まで達する。本反応は、グラムスケール合成への拡張も可能であり、2.3gのベンゼンからフェノール1.1gを収率41%で与えることも見いだしている¹¹⁾。



次に、H₂¹⁶Oの代わりに、H₂¹⁸Oを用いて同様の光反応を行うと、Ph¹⁸OHが生成することから、酸素源は水であることが分かった¹¹⁾。蛍光消光実験や過渡吸収スペクトル測定でその反応機構を詳細に検討した結果、図8に示すようであることがわかった。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効率良く進行し、ベンゼンラジカルカチオンとシアノキノリニルラジカルが生成する¹¹⁾。ベンゼンラジカルカチオンは水と反応して水酸化反応が進み、最終生成物であるフェノールを与える。同時にシアノキノリニルラジカル(QuCN[•])は効率良く酸素を還元でき、過酸化水素が得られる。

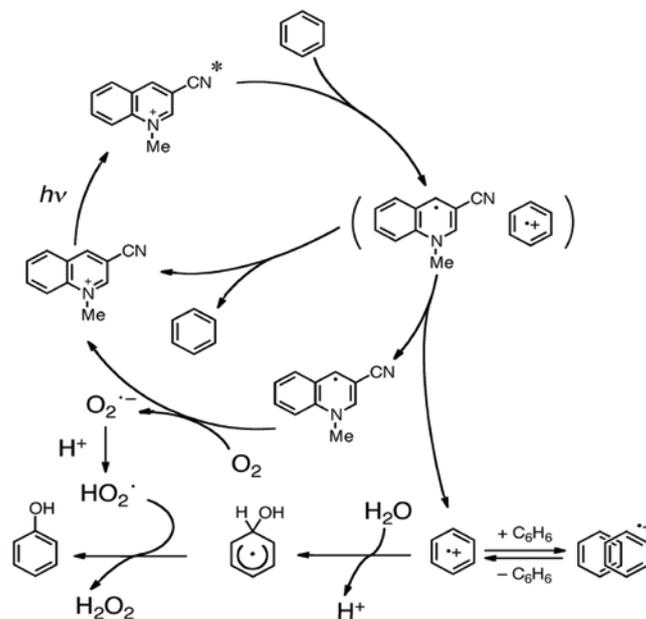


図8 シアノキノリニウムを光触媒とするベンゼンの水酸化反応機構¹¹⁾

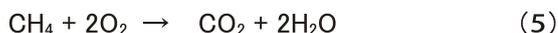
ベンゼンラジカルカチオンは、非常に強力な求電子剤となり得るので、弱い求核剤との反応も可能となる。上記の水はベンゼンラジカルカチオンに対して求核付加することで、フェノールを効率よく与えたが、水の代わりにアルコールを使用しても同様の求核付加反応が起こる。例えばメタノールを添加して光反応を行った場合、アニソールが得られる¹²⁾。さらに、フッ化物イオンを用いた場合でも同様にフッ素化反応が進行することを見いだしている¹³⁾。

メタンのC-H引き抜きによるメタノール・ギ酸合成

04

メタンから酸素を使ってメタノールを一段階で作出す反応は、アメリカ化学会が1990年代当時に21世紀に開発を望んでいる10個の反応の1つに含まれ、いわゆる「ドリームリアクション」と言われていた。それが常温・常圧条件下となるとさらに難易度は高くなる。現在においても、メタンを基質とした化学反応の開発が盛んに行われているが、メタンの安定なC-H結合を活性化させ

することは非常に困難であり、特に常温・常圧反応となると今日に至るまで有用な反応は見いだされていない。それ故、天然ガスの主成分として産生されているメタンの大部分は、火力発電や都市ガスなどの「燃やす」ことによる熱源として消費されているのが現状である。このメタンの酸素燃焼反応を化学式で表記すると式5のようになり、二酸化炭素と水へと変化する発熱反応である。



メタンは強固な炭素-水素結合が4つからなる非常に安定な分子である。そのためメタンを反応剤とした化学反応は例が非常に少なく、強力な水素引き抜き剤が必要である。このメタンの強力なC-H結合を開裂させることができる化学種として塩素ラジカルが知られている。通常、塩素ラジカルは、塩素分子(Cl₂)に光照射を行うことで生成させるが、基質から水素を引き抜いた後、即座に塩素付加が起こるなど連鎖反動的に塩化メタン(CH₃Cl)のみを与える。仮にこの反応系に酸素分子があったとしても、中間体のメチルラジカルは酸素分子と出会うことなく即座に塩素化されるので、メタノールへの酸素化反応は進行しない。この方法では2分子の塩素ラジカルが同時に生成することが問題であり、塩素ラジカルが水素を引き抜いた後に即座に酸素が付加するような反応系を設計すればうまくいくことになる。そこで我々が着目したのが二酸化塩素(ClO₂)である。

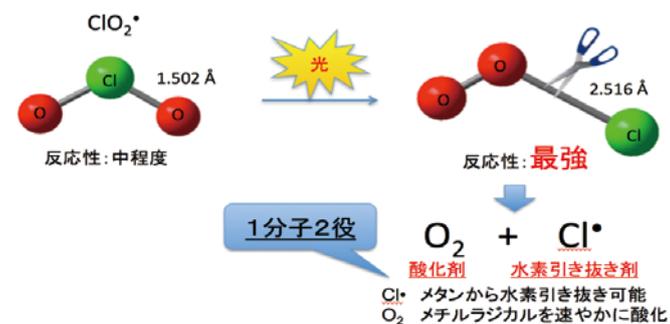


図9 二酸化塩素ラジカルへ光照射することによる活性化機構¹⁴⁾

二酸化塩素ラジカルは塩素とは異なり光照射あるいは熱分解で塩素ラジカルと酸素を1分子ずつ与える。これは、二酸化塩素ラジカルが光を吸収するとO-Cl-Oの結合様式がO-O-Clと組み替わり、O-Cl結合が切断される。その結果、一重項酸素と塩素ラジカルが生成する(図9)。この塩素ラジカルがメタンから水素を引き抜き、その後即座に酸素が付加する。塩素分子の連鎖反応とは異なり二酸化塩素ラジカルによる反応では、フリー塩素ラジカルによる連鎖停止反応は起こらないので酸素化反応が優先して起こる¹⁴⁾。

この反応の達成の鍵は反応系、特に溶媒であった。メタンは化学的に極めて安定な物質なので、メタンを酸化するためには、高

活性な反応中間体の反応性の制御を行わなければならなかった。すなわち塩素ラジカルやメチルラジカルなどが失活しないような反応系を設計する必要があった。そこで我々は、図10に示すようなフルオラス溶媒と水の二相反応系を考案した。このフルオラス溶媒として使用したパーフルオロヘキサンは(n-C₆F₁₄)、分子内にC-H結合がなくC-FとC-C結合だけで構成されている溶媒である。すなわち、反応中に生成する様々な高活性ラジカル種と反応することはない。またさらに都合が良いことに、メタンや酸素などのガスを多く溶かす性質を持ちあわせていたので、反応をより効率よく進めることができる¹⁴⁾。

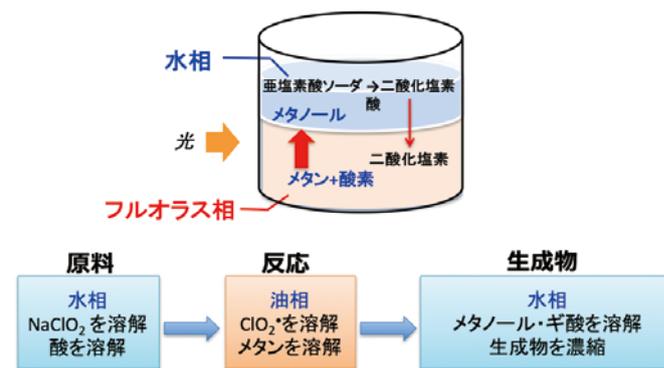
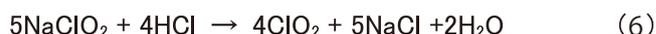


図10 フルオラス溶媒と水の二相反応系によるメタン酸化の概略

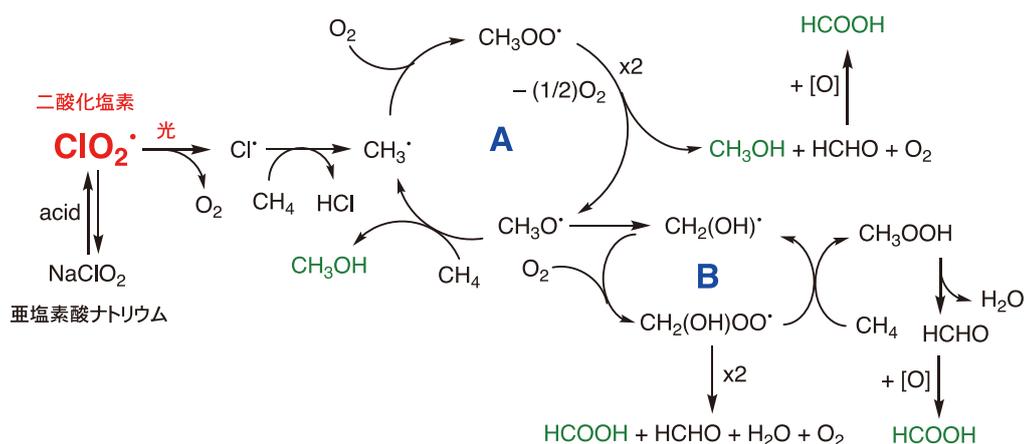
まず、水中では亜塩素酸ソーダと酸が反応して二酸化塩素が発生し(式6)¹⁴⁾、その後、二酸化塩素はフルオラス溶媒に溶け易いのでここでメタンと反応する。



生成物のメタノールやギ酸は、フルオラス溶媒に溶けにくく、速やかに水中に移動するので、これらが二酸化炭素などへ酸化されることなく生成物は次々に水中に濃縮される。フルオラス溶媒は、水や多くの有機溶媒と混ざり合わないという特徴を有しているので、生成物の分離、リサイクルの面で非常に優れており、さらに不燃性であることから可燃性ガスを使用する本反応において安全性に極めて適している。

メタンの酸化反応の収率は、メタンは仕込んだ分だけすべて消費され、メタノールが14%、ギ酸が85%の収率となった。収率の合計は99%となり、本反応により二酸化炭素は全く排出されない。また、二酸化塩素ラジカル1モルあたりメタンは2.1モル反応させることができることもわかった。光反応の反応速度のパラメータである反応量子収率は130%と異常に高い値を示した。光照射に用いる光源も上記実験ではキセノンランプを用いたが、LEDランプや太陽光でも反応は同様に進行する。

本反応の反応機構を図11に示すが、自動酸化によるかなり効率の良い連鎖サイクルが関与していることがわかった。サイクルAだけで進行することをまず想定したが、我々の反応はメタノールよりもギ酸が多く生成する。当初は、反応中に生成したメ

図11 二酸化塩素によるメタン酸素酸化の反応機構¹⁴⁾

タノールがさらに酸化されてギ酸に変換されていると予測したが、反応初期の生成比を調べると最初からギ酸が同じ比で生成していることがわかり、メタノールがさらに酸化されたわけではなかった。すなわち速度論的にメタノールとギ酸の生成比がコントロールされていることになり、サイクルAだけでは、どうしてもメタノールの生成比が多くなりこの矛盾を解決する必要があった。そこで、メトキシラジカルの異性化を経由しサイクルBが進むことを考案することによって、ギ酸の収率が多くなる反応機構で説明できることがわかった。すなわちギ酸とメタノールの生成比は、メトキシラジカル($\text{CH}_3\text{O}^\cdot$)の異性化反応の速度により決まっている¹⁴⁾。

まとめ

05

本稿では、光反応を利用した炭化水素の選択酸素化反応について概説した。その鍵となるステップは炭化水素基質の電子移動酸化と水素移動によるラジカル種の生成である。酸化反応では種々の重金属触媒を用いた高温・高圧のプロセスが実施されているものがあるが、メタルフリー光反応に置き換えることができれば、反応に必要なエネルギーを大きく削減することができる。限りある化石燃料を有効利用しながら、有用ケミカルに変換する方法の選択肢の一つになり得ると確信している。

参考文献

1. K. Ohkubo, K. Suga, K. Morikawa and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 12850-12859.
2. K. Ohkubo and S. Fukuzumi, *Org. Lett.*, 2000, 2, 3647-3650.
3. S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko and H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 1600-1601.
4. K. Ohkubo, H. Kotani and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 2005, 4520-4522.
5. H. Kotani, K. Ohkubo and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 15999-16006.
6. K. Ohkubo, K. Mizushima, R. Iwata, K. Souma, N. Suzuki and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 601-603.
7. S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, K. Kato, M. Fujitsuka and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8459-8467.
8. K. Ohkubo, K. Mizushima and S. Fukuzumi, *Res. Chem. Intermed.*, 2013, 39, 205-220.
9. H. Kotani, K. Ohkubo and S. Fukuzumi, *Appl. Catal. B*, 2008, 77, 317-324.
10. K. Ohkubo, A. Fujimoto and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8515-8517.
11. K. Ohkubo, T. Kobayashi and S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 8652-8655.
12. K. Ohkubo, T. Kobayashi and S. Fukuzumi, *Opt. Express*, 2012, 20, A360-A365.
13. K. Ohkubo, A. Fujimoto and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, 10719-10725.
14. K. Ohkubo and K. Hirose, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 2126-2129.

過酸化水素生成反応を駆動する Metal-Organic Framework 光触媒の開発

Development of Metal-Organic Frameworks
for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production

近藤 吉史
Yoshifumi Kondo

大阪大学産業科学研究所(助教)
SANKEN, Osaka University (Assistant Professor)

山下 弘巳
Hiromi Yamashita

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(教授)
Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (Professor)

KEYWORD ▶ 光触媒 Metal-Organic Framework 過酸化水素

はじめに

01

カーボンニュートラルの達成を目指す現代社会において、再生可能エネルギーを利用した持続・安定的な生産技術の構築は喫緊の課題である。再生可能エネルギーの一つである太陽光エネルギーは、恒久的かつ膨大な量が地球上に降り注ぎ、地理的制約がないという特出した利点がある一方で、悪天候や夜間に利用できないなどの時間的な制約を伴っている。そのため、現在検討・実施されている太陽光発電と蓄電池との併用だけに留まらない太陽光エネルギーの貯蔵を目的とした新たな変換プロセスの開拓が切望されている。その一つとして、光触媒を用いて太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成が注目されている。近年、特に水からの水素生成に関する光触媒研究が多数報告されている。しかし、水素は常温常圧で気体であり、安全性の観点から高エネルギー密度での常温常圧下での取り扱いが困難である。そのため、前述の条件下で高い体積エネルギー密度を持ち、貯蔵・輸送・利用が容易な燃料の利用が望まれる。

筆者らは、この条件を満たす燃料として、過酸化水素(H_2O_2)に着目している。 H_2O_2 は常温常圧で液体であるため、高エネルギー密度かつ簡便な貯蔵・運搬・利用を両立することができる。また、 H_2O_2 は燃料電池を用いることで、電気エネルギーを取り出すことが可能である。 H_2O_2 燃料電池は、水素の二室型燃料電池に匹敵する出力電圧(1.09 V)を有し、隔膜の不要な一室型燃料電池であるため、省コスト・コンパクト化が期待されている¹⁾。 H_2O_2 は、地球に豊富に存在する酸素の二電子還元反応や水の二電子酸化反応により、光触媒を用いて合成できる²⁾。そのため、地球に豊富に存在する酸素と水、太陽光エネルギーを利用することで、

H_2O_2 製造と H_2O_2 燃料電池を組み合わせた持続可能なエネルギーシステムを構築することが可能である(図1)。

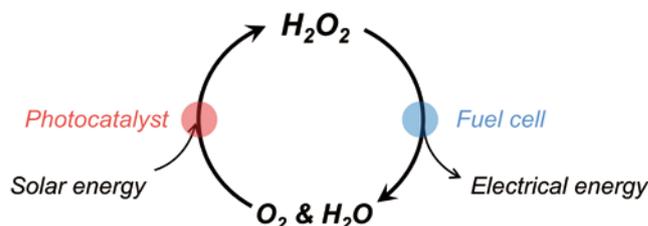


図1 太陽光による H_2O_2 製造と H_2O_2 燃料電池による持続可能なエネルギーシステム

H_2O_2 生成を駆動させる光触媒としては、酸化チタンやバナジウム酸ビスマスなどの酸化物半導体だけでなく、グラファイト状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)や有機高分子などの有機半導体や金属有機錯体等、これまで様々な材料が検討されている³⁻⁵⁾。しかし、依然として H_2O_2 生成量は低く、さらなる高活性化が求められている。そのためには、光吸収特性の向上、励起電子-正孔の再結合の抑制、反応点への電子移動の促進、電子供与剤フリーの反応系の構築などの光化学的物性に加え、酸素還元反応や水の酸化反応における H_2O_2 生成選択性を向上させる必要がある²⁾。 H_2O_2 生成反応における大きな課題は、生成物である H_2O_2 が反応中に分解してしまうことである。実例を挙げれば、酸化チタンを用いた H_2O_2 生成反応では、生成した H_2O_2 の大部分は水へと分解されてしまうため、 H_2O_2 選択性は最大でも33%に留まっている²⁾。そのため、 H_2O_2 生成反応において、光触媒的特性の改善による H_2O_2 生成量の向上のみならず、 H_2O_2 と光触媒との反応による分解を低減

有機リンカー・助触媒をデザインした
MOF光触媒によるH₂O₂生成

02

する光触媒の材料探索・設計、反応場の制御が強く求められている。

筆者らはH₂O₂生成反応を駆動する光触媒材料として、金属有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)と呼ばれる材料群に注目している。MOFは金属酸化物クラスターと有機リンカーが二次元もしくは三次元的に配位することによって構築される、無機-有機ハイブリッド型の多孔質材料である(図2a)^{6, 7)}。MOFは均一な骨格構造に基づく、高い比表面積や多くの露出活性サイトを有している。また、MOFのナノ細孔空間には単原子触媒やナノ粒子を安定的に固定できる^{6, 8)}。さらに、MOFの無機部位や有機部位を適切に組み合わせることで、細孔構造や物理化学的特性を容易に制御可能である。このデザイン性の高さがMOFの魅力を高めている所以であり、MOFは高度な制御・設計を実現する有力な材料候補として期待されている。筆者らは、このようなMOFの際限のない機能拡張性を活用し、H₂O₂生成反応を指向したMOF光触媒の開発や反応場の開拓に取り組んでいる(図2b)^{2, 9)}。本稿では、筆者らが取り組んだMOFの光触媒的H₂O₂生成反応系の構築からMOF光触媒の構造設計、疎水性MOFを用いた二相反応場への応用検討について紹介する。

酸化チタンに代表される酸化物半導体の多くは、H₂O₂生成反応を紫外光照射下でしか駆動できないという課題を潜在的に抱えている。筆者らはMOFの光学特性とMOFの光吸収サイトである有機リンカーとの関係に着目した⁶⁾。テレフタレート系のリンカーを有するMOFでは、MOFの光吸収特性は有機リンカーに修飾された官能基のハメット則と線形相関があることが知られている²⁾。例えば、MIL-125と呼ばれるTi-MOFの場合、2-アミノテレフタレートのように、有機リンカーに電子供与性の高いアミノ基を付加すると、MOFの光吸収領域が紫外域のみから可視域へ拡張される(図3a)。筆者らは、この可視光応答性を有するアミノ基修飾Ti-MOF(MIL-125-NH₂)を光触媒として用いることで、世界で初めてMOFを光触媒としたH₂O₂生成系を報告した(図3b)¹⁰⁾。MIL-125-NH₂の推定反応機構を図3cに示す。MIL-125-NH₂に可視光を照射すると、リンカー部位で光励起が生じ、励起電子と正孔が生成される。励起電子は有機リンカーからクラスターへと移動し、クラスターの金属種であるTi⁴⁺をTi³⁺に還元する。このような有機リンカーからクラスターへの電子移動は通称

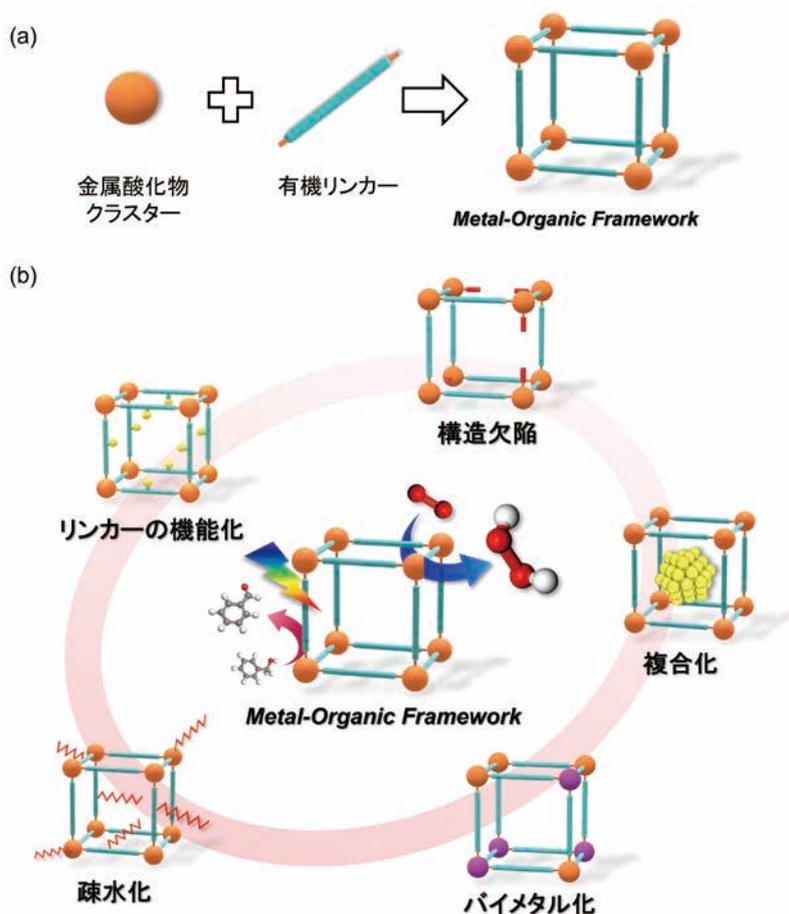


図2 (a) MOFの構成要素。(b) H₂O₂生成反応を駆動するMOF光触媒の材料設計の概略図。

Linker-to-Metal Charge Transfer (LMCT)と呼ばれる。LMCT後、リンカー部位に存在する正孔は酸化反応に利用され、クラスターへ移動した励起電子は酸素を一電子還元しスーパーオキシドラジカルアニオン(O₂⁻)を生成する。生成したO₂⁻の不均化反応を経て、H₂O₂が生成する。

上記の研究より、MIL-125-NH₂を光触媒として用いることで、酸素還元によりH₂O₂が生成することが明らかとなった。そこで、H₂O₂生成量のさらなる向上を目指し、①反応機構と②MOF光吸収特性の二つの観点からMIL-125-NH₂光触媒の高活性化の検討を行った¹⁰⁻¹²。まず、図3cに示すようにMIL-125-NH₂を光触媒として用いた場合、酸素の一電子還元を介した逐次的な酸素の二電子還元反応により、H₂O₂が生成する(式2-1, 2-2)。



逐次的な酸素の二電子還元反応を経る場合、直接的な酸素の二電子還元反応(式2-3)とは異なり、不均化反応の進行のしやすさがH₂O₂生成量に大きく影響する。これは中間生成物である反応性の高いO₂⁻とH₂O₂が反応し、H₂O₂が分解されることに起因する(式2-4)。



すなわち、式2-2の不均化反応をより効率的に進行させることで、式2-4の分解反応を抑制できる。筆者らは、MIL-125-NH₂にニッケル酸化物(NiO_x)ナノ粒子を担持することで、O₂⁻の不均化過程(式2-2)が促進され、H₂O₂生成量が大幅に向上することを見出した¹⁰。本手法では、NiO_xという安価な金属酸化物を用いた簡便な方法で、O₂⁻種の反応性を制御し、90%を超える高い選択性でH₂O₂を得ることができる。光触媒的に酸素をO₂⁻に還元できる光触媒は酸化チタンやルテニウム錯体をはじめとして非常に多く存在するため、本研究で得られた知見はH₂O₂生成反応を駆動する光触媒一般に広く応用できると考えられる。

また、MOFの有機リンカーをチューニングすることによって、光吸収特性をさらに向上させることが可能である。実際には、ピレン基を有するようなπ共役の大きい有機リンカーのMOF構造内への導入や、有機リンカーのアミノ基にπ共役性の高い分子を共有結合させることにより、光吸収特性を高め、H₂O₂生成量を大幅に向上させることに成功している^{11, 12}。以上の研究から、MOFを用いたH₂O₂生成系の構築と有機リンカーのチューニングによる更なる高活性化を実現した。

リンカー構造欠陥をデザインしたMOF光触媒によるH₂O₂生成

03

MOF材料においても、酸化物半導体光触媒のように構造欠陥を導入することによって光触媒活性を向上させることができる^{13, 14}。筆者らは、MOFの構造欠陥の一種である有機リンカーが欠落した「リンカー欠陥」に着目した(図4a)。リンカー欠陥導入法

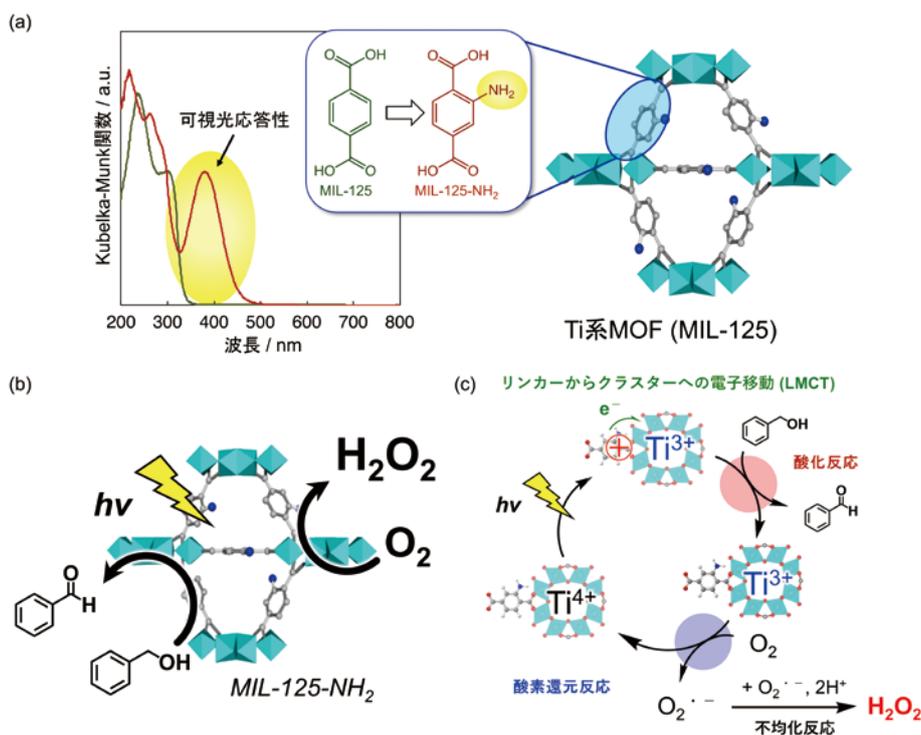


図3 (a) Ti系MOF (MIL-125) の有機リンカーと光吸収特性の関係。
 (b) MIL-125-NH₂を用いた光触媒的H₂O₂生成反応の概略図。
 (c) MIL-125-NH₂でのH₂O₂生成反応の推定反応機構の概略図。

の一つとして、MOFのソルボサーマル合成時に酢酸等のカルボン酸を添加する手法が知られている。本手法は、ソルボサーマル合成時の有機リンカーとカルボン酸のクラスターへの配位に対する競合反応を利用しており、カルボン酸の添加量で欠陥導入量を制御することができる。筆者らも酢酸を添加剤とした本手法を用いて、Zr-MOFやHf-MOFにリンカー欠陥を導入した。リンカー欠陥の導入により、 H_2O_2 生成反応が大きく促進され、特に約17%のリンカー欠陥導入量で H_2O_2 生成量が最大値を示すことが明らかになった(図4b)^{13, 14}。

この H_2O_2 生成量の向上は光触媒的な H_2O_2 生成の促進に加え、生成した H_2O_2 の分解の抑制によるものであると考えられる(図4c, d)。リンカー欠陥導入によるMOFの光触媒特性の向上要因は、実証例の少なさから、未解明なところが多い。現在Zr-MOFで報告されている光触媒活性の向上要因の一つは、有機リンカーからクラスターへの電子移動(LMCT)促進による光励起種の長寿命化と推定されている。しかし、Hf-MOFの場合では、リンカー欠陥導入後もLMCTは誘起されず、励起電子は有機リンカーに局在化しており、前述の活性向上理由では説明がつかなかった¹⁴。筆者らの研究より、Hf-MOFの光触媒活性が向上した要因は、リンカー欠陥導入後、Hf-MOFの構造強直性が向上し、有機リンカーの非放射的緩和過程が抑制されたためであることが分かった。以上の結果は、リンカー欠陥がHf-MOF内部での電荷分離を促進するのではなく、光触媒サイトである有機リンカー部位を活性化することを意味し、これまでにない新たな活性向上因子を提案するものである。一方、図4bで示すようにリンカー欠

陥導入量と光触媒活性が火山型序列を示した理由としては、リンカー欠陥の導入による光吸収サイトの有機リンカー量が低下したこと由来する負の側面の影響だと考えられる。

さらに興味深いことにリンカー欠陥を導入することによって、反応速度が向上するだけでなく、Hf-MOFの H_2O_2 分解能が低下していることが分かった(図4c)。リンカー欠陥による H_2O_2 分解抑制は、①MOF内部の疎水性の向上による H_2O_2 の拡散性の促進と②金属酸化物クラスターと H_2O_2 との反応性の低下によるためであることが明らかとなった。つまり、リンカー欠陥はMOFの光化学特性のみならず、表面化学特性の改質からも、 H_2O_2 生成量向上に寄与している。

本触媒(Hf-MOF)は水に対する高い安定性を示すため、酸素と水からの H_2O_2 生成反応への利用を試みた。本触媒をより高活性化するために、Ni単原子助触媒の担持を施した。図4eにリンカー欠陥やNi助触媒担持の有無の異なる4種類の触媒を用いた酸素と水からの H_2O_2 生成反応結果を示す。リンカー欠陥導入とNi助触媒の担持を組み合わせることで、相乗効果が発現し、 H_2O_2 生成量が飛躍的に向上した。担持したNi単原子助触媒は、MOFで生成した正孔がNi助触媒へ流れることによる電荷分離効果と、Ni助触媒での水の酸化反応における高選択的な H_2O_2 選択性をもたらすことが分かった。以上から、構造欠陥による H_2O_2 生成量向上と光触媒活性向上要因を解明し、さらに最適な助触媒の担持を組み合わせることによって、欠陥導入MOF光触媒の高機能化を実現した。

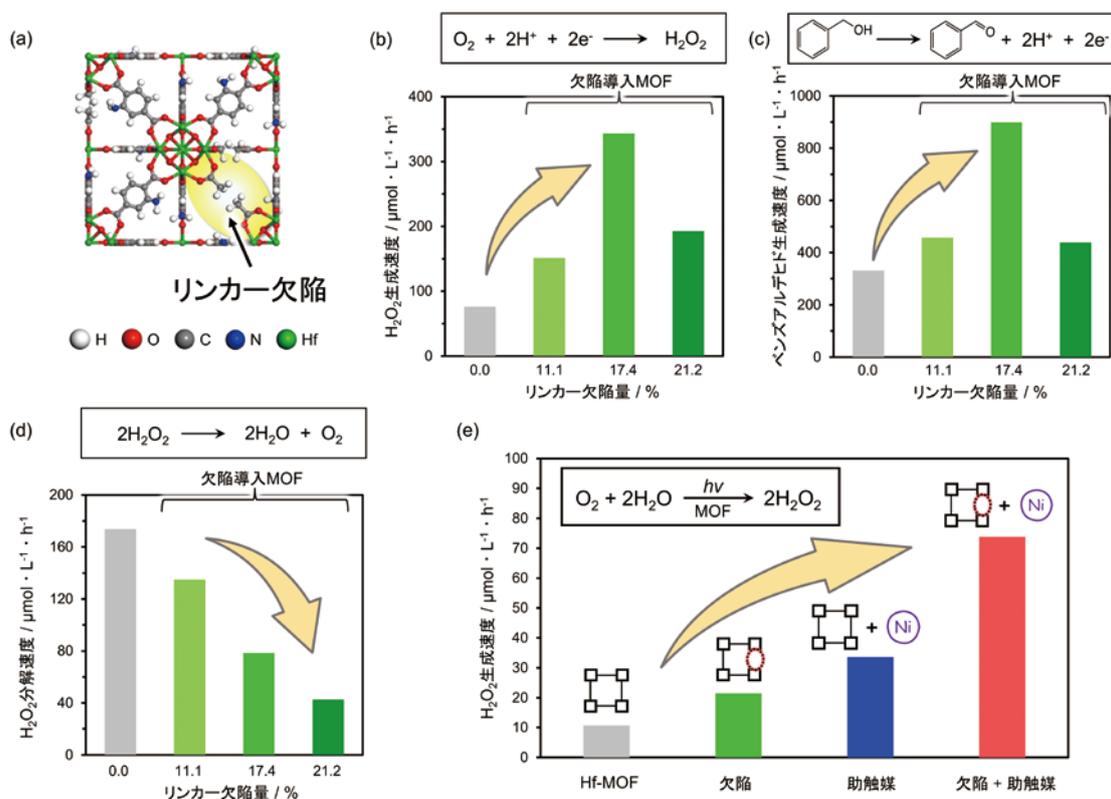


図4 (a) リンカー欠陥が導入されたMOFの概念図。Hf-MOFにおけるベンジルアルコールを電子源とした酸素還元による H_2O_2 生成反応での可視光照射1時間当たりでの(b) H_2O_2 生成速度と(c) ベンズアルデヒド生成速度。(d) 欠陥導入Hf-MOFでの H_2O_2 分解速度。(e) Hf-MOFへの欠陥導入とNi助触媒による H_2O_2 生成量の向上。

金属酸化物クラスターをデザインしたMOF光触媒によるH₂O₂生成

04

生成したH₂O₂の分解抑制は、H₂O₂生成量の向上に非常に大きく寄与する。実際に既存のMOF光触媒では、生成したH₂O₂のうち7割以上のH₂O₂は、反応中に分解してしまっていた²⁾。MOF光触媒において、H₂O₂はMOFの酸化物クラスター上で分解される。そこで筆者らは、H₂O₂と反応しにくいクラスター金属種の最適化を行った。その結果、Al-MOFが非常に低いH₂O₂分解特性を有することが分かったため(図5a)、H₂O₂生成反応へのAl-MOFの利用を検討した¹⁵⁾。3種類のアミン修飾Al-MOF(Al-MIL-101-NH₂とAl-MIL-53-NH₂、Al-CAU-1)を用いて酸素還元による可視光照射下でのH₂O₂生成反応を行った。図5bにAl-MOFを用いた可視光照射4時間後のH₂O₂生成量を示す。Al-MIL-101-NH₂やAl-MIL-53-NH₂ではH₂O₂の生成が確認された一方で、Al-CAU-1ではH₂O₂が生成されなかった。これはAl-MIL-101-NH₂やAl-MIL-53-NH₂では伝導帯下端が酸素の一電子還元電位を満たしていたのに対し、Al-CAU-1では満たしていなかったことに起因すると考えられる(図5b)。つまり、MOFのトポロジは、光吸収特性や電子構造に大きく影響を与えている。興味深いことに、Al-MIL-101-NH₂とAl-MIL-53-NH₂は似た電子構造を取るにも関わらず、Al-MIL-101-NH₂のH₂O₂生成量がAl-MIL-53-NH₂の約13.5倍高い値を示した。また、Al-MIL-101-NH₂のクラスターに存在するルイス酸点が酸素への電子移動を促進させていることが実験より明らかになった。つまり、Al-MIL-

101-NH₂のルイス酸点が酸素還元反応を促進したため、Al-MIL-101-NH₂はAl-MIL-53-NH₂よりも優れた活性を示したと考えられる。特に、Al-MIL-101-NH₂を用いた場合、酸化生成物に対するH₂O₂の割合が91%という既存のMOF光触媒のH₂O₂選択性を凌駕する値を示した(図5d)。H₂O₂分解反応試験でAl-MIL-101-NH₂とH₂O₂を共存させてもH₂O₂の分解がほとんどみられなかったことを踏まえると、Al-MIL-101-NH₂の極めて低いH₂O₂との反応性により、非常に高いH₂O₂選択性を示したと考えられる。つまり、MOFの金属酸化物クラスターの金属種の最適化やルイス酸点の付与によって、H₂O₂生成量を向上させることが可能であることが示された。Al-MOFでさらに高活性な触媒を開発するためには、光励起電子や正孔の長寿命化が求められる。しかし、Alクラスターの難還元性から、LMCTのようなリンカー・クラスター間の電子移動を利用することはできない。そのため、Al-MOFのようなMOFではMOF骨格内に2種類の有機リンカーを組み込み、有機リンカー間のエネルギー移動を活用することで、さらなる高活性化が可能である¹⁶⁾。

水相/油相から構成される二相反応系と疎水性MOF光触媒によるH₂O₂生成

05

前章までの単一相を用いた反応系では、生成したH₂O₂と犠牲的還元剤であるアルコール、その酸化生成物が同一相に存在し、生成物であるH₂O₂のみを抽出することが困難である(図6a)。

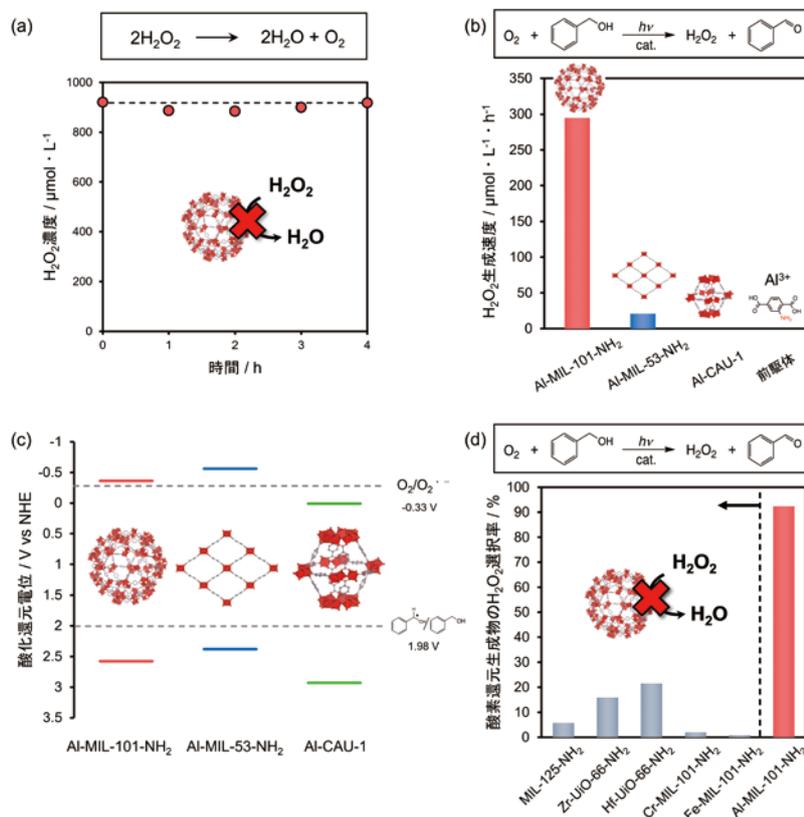


図5 (a) Al-MIL-101-NH₂によるH₂O₂分解挙動。(b) Al-MOFでの可視光(λ > 420 nm)照射1時間当たりのH₂O₂生成速度の比較。(c) Al-MOFの推定バンド構造。(d) 酸素の還元生成物におけるH₂O₂の選択率のMOF光触媒での比較。

さらに生成した H_2O_2 がMOFと反応して分解することによって、 H_2O_2 収率が低下することも懸念される¹⁷⁾。そこで、前章で犠牲的還元剤として用いていたベンジルアルコールが非極性溶媒であり、極性分子である H_2O_2 の溶解度が非常に低いことに着目し、水相と油相の二相構造の反応系を着想した。本章では、生成物である H_2O_2 が自発的な分離と生成量の向上を目的とした水とベンジルアルコールの二相から構成される新規触媒系の開発について紹介する。

まず、MOFを油相に選択的に分散させるために、MOF合成後にアルキル基を修飾する手法を用いてMOFの疎水化を行った。具体的には、MIL-125- NH_2 内の有機リンカーにあるアミノ基(- NH_2)とカルボン酸の脱水反応によって、MOFにアルキル基を導入した。アルキル基修飾により、MOFの水に対する接触角が 30° から 124° へと大きく変化し、アルキル基修飾後のMOFは疎水性を発現した。MOFを水とベンジルアルコールから構成される二相反応系に分散させた結果を図6bに示す¹⁷⁾。親水性MOFの場合は極性溶媒である水相(上層)に分散するのに対し、疎水性MOFでは非極性溶媒である油相(下層:ベンジルアルコール相)に分散した。この反応系を用いて、酸素雰囲気・可視光照射下での H_2O_2 生成反応を行ったところ、 H_2O_2 は水相に、ベンジルアルコールの酸化生成物であるベンズアルデヒドは油相にのみ生成した。つまり、二相反応系を用いることで、生成した

H_2O_2 のみを選択的に水相へ分離することに成功した。図6cに示すように有機リンカーをアルキル化した疎水化MOFを用いることで、親水性MOFに比べて H_2O_2 生成速度が約4倍向上することが分かった。図6dに二相反応系での推定反応メカニズムを示す。光照射によりMOF内で生成した励起電子が酸素を一電子還元し、 $\text{O}_2^{\cdot -}$ を生成する。生成した $\text{O}_2^{\cdot -}$ は素早く水相に輸送され、水相での不均化反応により、 H_2O_2 へと変換される。一方、MOFで生じた正孔は油相に存在するベンジルアルコールを酸化し、ベンズアルデヒドを生成する酸化反応に利用される。疎水化MOFを用いた場合、疎水性MOFは油相、生成した H_2O_2 は水相に存在し、両者が空間的に分離されるため、 H_2O_2 分解反応が大幅に抑制され、 H_2O_2 生成量が飛躍的に向上したと考えられる。

興味深いことに、本手法では水相の量やpH条件を最適化することによって、さらに H_2O_2 生成量を向上させることができる。水相の液量は生成される H_2O_2 の量に影響しないため、水相の液量を低下させることにより、水相に H_2O_2 を濃縮することが可能である。さらに、水相のpHを下げることや塩化ナトリウム水溶液を水相に用いることによって、 H_2O_2 の安定化や $\text{O}_2^{\cdot -}$ の不均化が促進され、 H_2O_2 濃度が上昇することが分かった。特に、 $\text{pH} < 1.0$ という通常Ti-MOFが崩壊する強酸性条件でも、二相反応系を用いることで持続的に反応を進行させることが可能であり、これは疎水性MOFが油相に存在する二相反応系における大きな特長の一

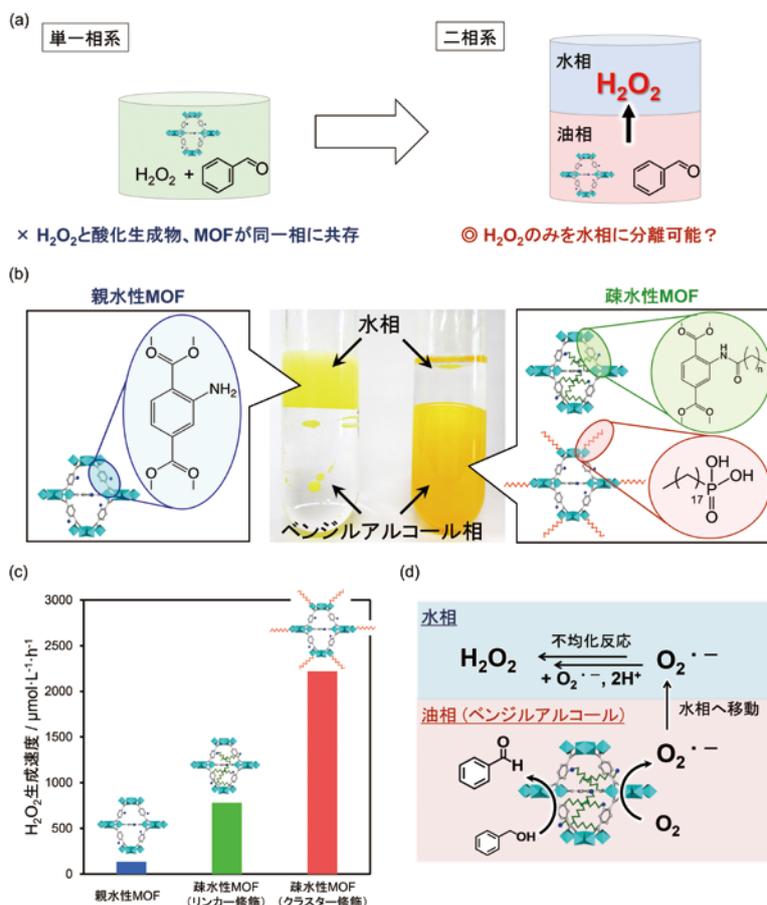


図6 (a) 二相反応系のコンセプト。(b) 親水性MOFや疎水性MOFを分散させた水とベンジルアルコールから成る二相反応系の外観図。(c) 親水性MOFと疎水性MOF(リンカー修飾とクラスター修飾)による二相反応系での一時間当たりの H_2O_2 生成速度。(d) 疎水化MOFの二相反応系での推定反応メカニズムの概略図。

つである。

リンカー修飾によるMOFの疎水化の場合、細孔空間内に長いアルキル基が導入されてしまい、細孔内の基質の拡散性が損なわれる場合がある¹⁷⁾。そこで、筆者らはアルキル基が非常に長いオクタデシルホスホン酸(OPA)を用いることで、MOFの細孔空間を封鎖することなく、MOFの粒子表面のみを疎水化させる手法を開発した¹⁸⁾。本触媒を用い、二相反応系でH₂O₂生成反応を行ったところ、リンカー修飾を施した疎水化MOFよりも約3倍のH₂O₂生成量の向上が見られた(図4c)。これは、MOF細孔内での反応基質であるベンジルアルコールや酸素の拡散性が向上したことに加え、O₂の拡散性を向上によってH₂O₂の分解が抑制されたためである。

以上のOPA修飾による疎水化と二相反応系はMOFの種類にかかわらず応用することができる^{9, 19, 20)}。Zr系MOFにおいても、疎水化して二相反応系で用いることにより、H₂O₂生成量が向上する¹⁹⁾。さらにZr-MOFのZr酸化物クラスターにTiを置換固溶させることによって、光触媒活性が向上した。これはTi添加により、有機リンカーからクラスターへの電子移動が促進され、クラスターに電子、有機リンカーに正孔という電荷の空間的分離により、光励起電子・正孔が長寿命化したためであると考えられる。つまり、二相反応系では疎水化するMOFの光触媒特性を向上させることによって、H₂O₂生成量を増加させることができる。

FeのようにH₂O₂と反応性の高い元素が含まれている光触媒はH₂O₂生成反応に利用することは極めて難しい。しかし、二相反応系では、光触媒とH₂O₂が空間的に分離されているため、反応系中でのH₂O₂分解反応を抑制できるという利点を有している。実際、Feを添加したZr-MOFを疎水化し、二相反応系で用いたところ、H₂O₂生成反応が高効率かつ持続的に進行した²⁰⁾。すなわち、H₂O₂を自発的に光触媒のない水相へ分離する二相反応系では、「光触媒とH₂O₂との反応性」という光触媒設計時の制約を除外できるため、光触媒の利用範囲を大幅に拡大させることができる。

本反応系は、H₂O₂の生成・分離を同時に行う初めの実証例であるとともに、MOFの水に対する構造不安定性やH₂O₂の光触媒共存条件下での不安定性に対して、反応場の構成からアプローチする独創的な試みといえる。さらに、本手法はMOFを触媒としたH₂O₂の生成・利用のみならず、さらには他の触媒材料や液相生成物の簡便な分離が望まれる他の反応系への応用展開も可能である。

稿で紹介した研究により、これまでMOF光触媒分野で敬遠されていた難還元性金属種のMOFが、優れた活性を示すことを見出している。さらに、光触媒として未開拓の物質群であったAl系やHf系MOFの光触媒特性の創出、およびMOFの新たな光化学物性を実証した^{15, 16)}。今後、H₂O₂生成反応の高効率化のみならず、MOFの光触媒特性に関する学理構築に向けた新たな足掛りとなることを期待している。MOFは無機分野と有機分野の橋掛けの材料であることから、両分野の知見や手法を活用し、高活性化を目指すことが可能である。飛躍的な活性向上を達成するためには、既存材料の視点からの改良ではなく、新材料の創製が必要不可欠である。機能拡張性に際限のないMOFだからこそ実現できる魅力的な材料設計を駆使することで、新規触媒の創出や反応場の開拓、さらには、その新規材料開発を通じた新たな知見や概念を提示することが可能であると筆者らは考えている。

参考文献

1. Y. Yamada, M. Yoneda and S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 1698-1701.
2. Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Chem*, 2022, 8, 2924-2938.
3. K. Fuku, R. Takioka, K. Iwamura, M. Todoroki, K. Sayama and N. Ikenaga, *Appl. Catal. B*, 2020, 272, 119003.
4. Y. Shiraishi, T. Taki, T. Hagi, S. Mori, Y. Kofuji, Y. Kitagawa, S. Tanaka, S. Ichikawa and T. Hirai, *Nat. Mater.*, 2019, 18, 985-993.
5. Y. Isaka, S. Kato, D. Hong, T. Suenobu, Y. Yamada and S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12404-12412.
6. P. Verma, Y. Kondo, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, R. Raja and H. Yamashita, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2021, 63, 165-233.
7. H. Yamashita, K. Mori, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, M. Wen, P. Verma and M. Che, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 8072-8096.
8. Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, 9, 1511-1517.
9. X. Chen, Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 14404-14414.
10. Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 9270-9273.
11. X. Chen, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 2815-2821.
12. X. Chen, Y. Kondo, S. Li, Y. Kuwahara, K. Mori, D. Zhang, C. Louis and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 26371-26380.
13. Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 27909-27918.
14. Y. Kondo, K. Honda, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Kobayashi and H. Yamashita, *ACS Catal.*, 2022, 12, 14825-14835.
15. Y. Kondo, K. Hino, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Kobayashi and H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 2022, 58, 12345-12348.
16. Y. Kondo, K. Hino, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2023, 11, 9530-9537.
17. Y. Isaka, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 5402-5406.
18. Y. Kawase, Y. Isaka, Y. Kuwahara, K. Mori and H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 2019, 55, 6743-6746.
19. X. Chen, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 1904-1910.
20. X. Chen, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis and H. Yamashita, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4, 4823-4830.

おわりに

06

本稿ではH₂O₂生成を目的としたMOF光触媒の開発と、二相反応場の利用について紹介してきた。MOFの金属酸化物クラスターや有機リンカーのチューニング、助触媒担持によって、本反応の高効率化のみならず、犠牲的還元剤を必要としない酸素と水からH₂O₂を生成するMOF光触媒の開発を実現した^{14, 16)}。本

高還元力有機分子光レドックス触媒が拓くラジカル的フルオロアルキル化の新展開

New development of radical fluoroalkylation by highly reducing organic photoredox catalysts

小池 隆司
Takashi Koike

日本工業大学 基幹工学部 応用化学科(准教授)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Fundamental Engineering,
Nippon Institute of Technology (Associate Professor)

KEYWORD ▶ 光レドックス触媒作用

有機フッ素化合物

有機分子触媒

はじめに

01

フッ素は全元素中最大の電気陰性度を有し、フッ素原子を含む有機化合物はユニークな性質を示す。とくにフッ素原子に起因する化学安定性や代謝安定性、脂溶性の向上、水素原子のミミック効果などから、医農薬分野において有機フッ素化合物の価値は増し続けている¹⁾。一方、フッ素のユニークさゆえに、良くも悪くも通常の合成戦略が有機フッ素化合物の合成に適用できないことが多い。すなわち、原料や試薬、反応性化学種、反応条件などの選択や反応設計には特有の制限があり、試行錯誤が必要である。そのため、簡便で高効率・高選択的な有機フッ素化合物の合成は合成化学における重要な研究テーマとなっている。一方、この10年ほどはラジカル化学のルネサンスと呼べる期間であり、ラジカル的分子変換法が急速に進展した²⁾。その理由のひとつは、2010年ごろから活発に研究されている光レドックス触媒作用³⁾がラジカル反応の開始システムとして強力なツールとなり、合成化学の潮流となっていることが考えられる。その中で、多様な構造の有機フッ素化合物をラジカル種経由で合成する好例が多数報告されている⁴⁾。有機フッ素化合物の合成は、フッ素化反応とフッ素を含む有機基を導入する反応に大別されるが、フッ素を含む炭素ユニット(フルオロアルキル基)を導入する手法は、最近、フルオロアルキル源となる試薬の開発が進み、活発に研究されている。本稿では、光レドックス触媒作用を基盤とするラジカル的なフルオロアルキル化反応を議論する。

背景:光レドックス触媒作用を基盤としたラジカル的トリフルオロメチル化

02

Ru錯体光触媒([Ru(bpy)₃]²⁺, bpy: 2,2'-bipyridine)を用いた光レドックス触媒作用は、40年ほど前にKelloggらが単純なラジカル反応に応用できることを報告し⁵⁾、その後散発的にいくつか

のグループから研究が報告されていたが、状況が一変したのは2010年ごろである。MacMillan, Yoon, Stephensonや著者らのグループが相次いでRu触媒を用いたラジカル反応を報告して以降⁶⁾、爆発的に合成化学分野へと広がっていった。

本セクションではまず光レドックス触媒作用の基本的なコンセプトについてRu錯体触媒を例に説明する。

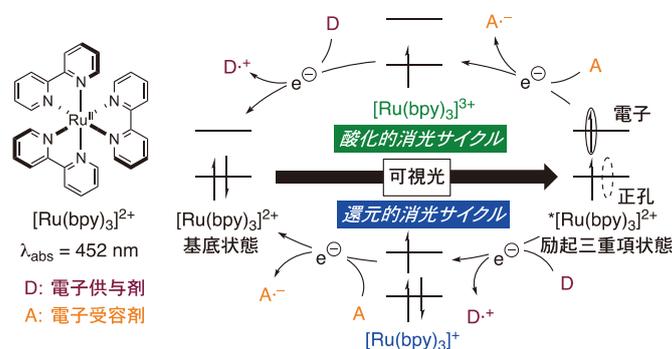


図1 [Ru(bpy)₃]²⁺の基本的な光レドックス触媒作用

図1に示すように基底状態のRu錯体は可視領域に吸収帯を有し、可視光で容易に励起可能である。その励起状態(*[Ru(bpy)₃]²⁺)は発光性の三重項状態であり、化学反応(電子移動やエネルギー移動)に利用できるだけの十分な寿命(1.1 μs)がある。励起状態はその電子配置から予想されるように、エネルギーの低いSOMOが一種の正孔のように働き、外部の電子豊富な化合物(D)を一電子酸化できる。触媒は還元状態([Ru(bpy)₃]⁺)となり、外部の電子不足な化合物(A)に電子を与え触媒を再生する。このプロセスを還元的消光サイクルと呼ぶ。エネルギーの高いSOMOの電子を使った外部の電子不足な化合物(A)の一電子還元から始まり、酸化状態の触媒([Ru(bpy)₃]³⁺)による電子豊富な化合物(D)の酸化で触媒を再生するプロセスも可能である。こちらを酸化的消光サイクルと呼

ぶ。いずれのサイクルでも、ラジカル種(D⁺, A[•])を系内に発生できるのでラジカル反応を促進できる。とくに反応系を適切に設計すれば過剰な酸化還元剤を必要としない連続した一電子移動(SET)を基盤とするレドックスニュートラルな反応システムを構築できる。

本触媒作用は触媒種が引き起こす酸化還元反応を基盤としているが、その酸化還元電位は中心金属や配位子によってチューニング可能である。例えば、頻用される光触媒である[Ru(bpy)₃]²⁺と*fac*-[Ir(ppy)₃] (ppy: 2-pyridylphenyl)の励起状態に関連した酸化還元電位を図2に示した。また、金属触媒だけでなく有機分子光レドックス触媒(OPC)の研究も近年大きく進展している。なかでも福住、大久保らによって開発されたアクリジニウム塩触媒(福住・大久保触媒: Acr⁺-Mes)は、金属錯体光触媒の酸化力を超える触媒として多くの反応に用いられている革新的な触媒である⁷⁾。これらも基本的には図1の連続した一電子酸化還元反応を実現できる。

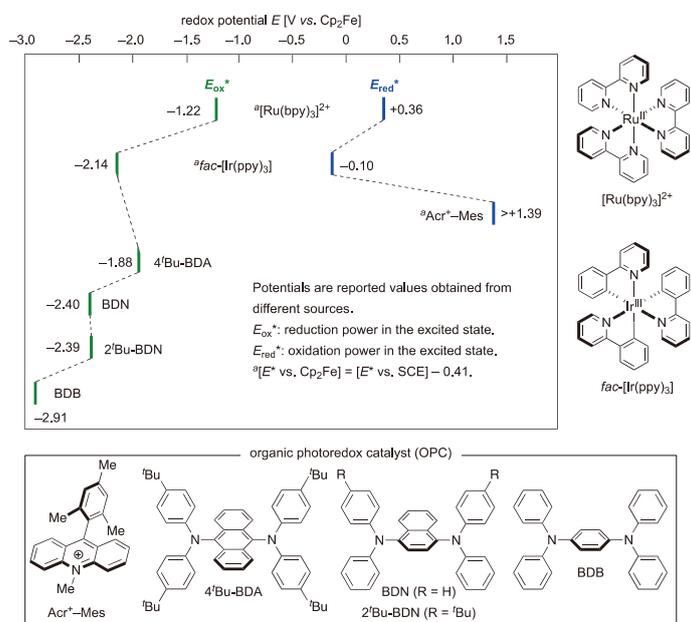


図2 本稿に関連する触媒の光レドックス特性

CF₃I, CF₃SO₂Cl, CF₃SO₂Naをトリフルオロメチルラジカル源としたトリフルオロメチル化反応は古くから知られていた⁸⁾が、上述した光レドックス触媒作用をラジカル的トリフルオロメチル化反応に展開した先駆的な研究が報告されている。MacMillan、Stephenson、Nicewiczらは電子受容型トリフルオロメチルラジカル源としてCF₃SO₂ClやCF₃Iを、電子供与型トリフルオロメチルラジカル源としてCF₃SO₂Naを用いた反応系をそれぞれ開発した⁹⁾。

また、著者らのグループは、*fac*-[Ir(ppy)₃] (0.5 mol%)を光触媒として用い、芳香族アルケン類(2)と求電子のトリフルオロメチル化剤として知られる梅本試薬(1a)からradical-polar crossover型のヒドロキシートリフルオロメチル化反応を見出し報告した¹⁰⁾。本反応は図3に示すように、まず光励起されたイリジ

ウム触媒(**fac*-[Ir(ppy)₃])が梅本試薬(1a)へ一電子移動(SET)しCF₃ラジカルが生じる。生じたラジカルが芳香族アルケン類(2)と反応し、ラジカル中間体(A)を選択的に生成する。最初の電子移動で高酸化状態にある触媒(*fac*-[Ir(ppy)₃]⁺)がラジカル中間体を酸化し、生成するカルボカチオン中間体(B)に系内に存在する水が求核攻撃することで進行していると考えている。一見すると二重結合にCF₃基と水酸基を一工程で導入する単純な分子変換に見えるが、当時このようなアルケン類からトリフルオロメチルアルコール類(3)を簡便に得る反応は前例がなかった。本反応系は水以外のアルコールやカルボン酸などの酸素求核剤にも適用可能で、対応するCF₃基を含むエーテルやエステル合成にも展開できる。

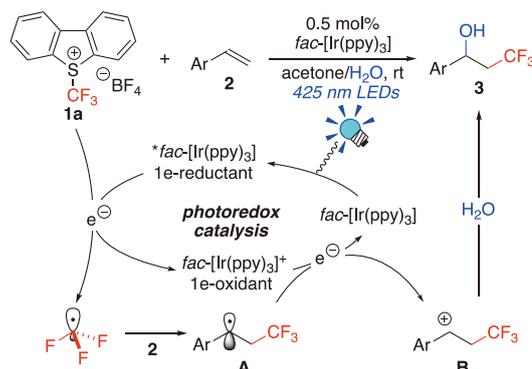


図3 芳香族アルケン類の光触媒的ヒドロキシートリフルオロメチル化反応

さらに光レドックス触媒(PC)、求電子のトリフルオロメチル化剤(CF₃⁺)、求核剤または求核ユニット(Nu)の組み合わせを適切に設計すると、図3のカルボカチオン中間体(B)を鍵中間体とする二重結合へのCF₃基の導入と様々なヘテロ官能基化が可能である(図4)¹¹⁾。適切な位置に求核部位(Nu: カルボン酸やアミドなど)を有するアルケニル基質を設計すれば、二重結合部位をCF₃化するとともにカルボカチオン中間体(B)に環化反応が進行し、CF₃基を有するヘテロ環化合物(4)が簡便に合成可能である¹²⁾。また、溶媒をアセトン系から水をわずかに含む有機ニトリルやDMSOに変えると、有機ニトリルが求核剤となるRitterアミノ化やDMSOが求核剤となるKornblum酸化がCF₃化とともに二重結合に対して進行し、アミノトリフルオロメチル化生成物(5)¹³⁾やケートトリフルオロメチル化生成物(6)¹⁴⁾が得られる。本稿では、図4に示すようなフルオロアルキルラジカル種のオレフィン類への付加とカチオン種(B)の反応を鍵とするradical-polar crossover型の反応を議論する。

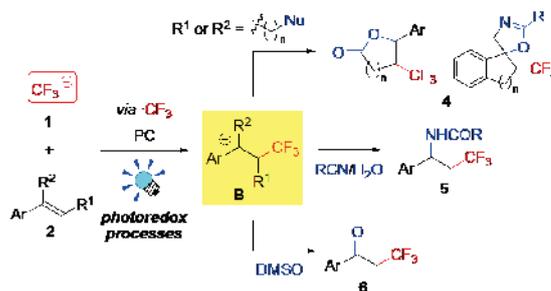


図4 オレフィン類のトリフルオロメチル二官能基化反応

これまでの研究は、適切なポテンシャルを有する光触媒と電子供与または受容型フルオロアルキルラジカル源を選択すると、フルオロアルキルラジカル種の発生を伴って、様々な含フッ素有機化合物を合成できることを示唆している。現在までに、多くのグループから光触媒的トリフルオロメチル化反応が報告された¹⁵⁾。とくに著者のグループでは、最近、高い還元力を有する有機分子光レドックス触媒(OPC)系(図2に示したBDA(9,10-bis(diphenylamino)anthracene)誘導体、BDN(1,4-bis(diphenylamino)naphthalene)誘導体、BDB(1,4-bis(diphenylamino)benzene))に着目し、電子受容型フルオロアルキル化試薬を用いることで、オレフィン類のフルオロアルキル二官能基化に展開している。以下のセクションで概説する。

戦略①: 電子受容型フルオロアルキル化試薬

03

セクション2で述べたように、著者のグループではRuやIr金属錯体光触媒と電子受容型のトリフルオロメチル化剤を組み合わせたオレフィン類のトリフルオロメチル官能基化(図3と4)を開発した。次の段階として、トリフルオロメチル基以外のフルオロアルキル基導入への展開を考えた。

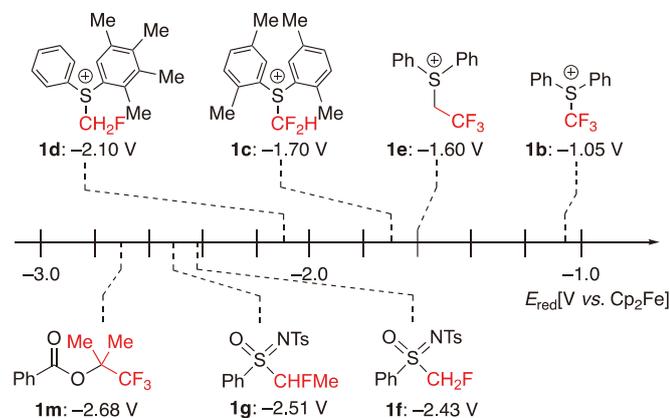


図5 関連する電子受容型フルオロアルキルラジカル前駆体の還元電位

図5には、著者のグループで使用した電子受容型のフルオロアルキル化剤とその還元電位を示した。例えば、梅本試薬と類似のスルホニウム塩型試薬に関しては、フッ素の数が減ると還元されにくくなるのがわかる(1b-d)。くわえて、β位にフッ素を有するスルホニウム塩型CF₃CH₂試薬(1e)においても還元されにくくなるのがわかる。スルホニウム塩型試薬の特徴として求電子性の高さがあるが、スルホニウム塩型のモノフルオロメチル(CH₂F)化試薬(1d)では、一電子還元を受けるとS-CH₂F結合とS-C(aryl)結合の両方が非選択的に切断されることがわかった¹⁶⁾。そのため、新たな電子受容型試薬の設計が必要となった。著者のグループでは、スルホキシミン型のフルオロアルキル試

薬が光触媒の還元作用でフルオロアルキルラジカル源となることを報告した¹⁷⁾。スルホキシミン型の試薬(1f, g)は固体で取り扱い容易であるが、電荷的に中性であり難還元性であることがわかる。さらに、β位にフッ素を有するアルコール類は、カルボニル化合物のフルオロメチル化で容易に合成可能であり、フルオロアルキル源として有望と考える。このようなフルオロアルキルアルコール類から簡便に誘導可能なベンゾエート(1m)が、一電子還元によってフルオロアルキルラジカル前駆体となることを最近著者らが見出した(セクション4)¹⁸⁾。いずれにしても、これらの試薬を用いてラジカル発生を実現するためには高い還元力を有する光触媒が必要である。

著者らのグループでは元素戦略的に有望な環境調和型の触媒系として、有機分子光レドックス触媒(OPC)に注目している。とくに、高い酸化力を有する触媒として頻用されている福住・大久保触媒(Acr⁺-Mes)に対して高い還元力を有する触媒の開発に注力してきた。

戦略②: 高い還元力を有する芳香環架橋型ジアリールアミノ光触媒

04

著者らのグループでは、小さな芳香環に架橋されたジアリールアミノ化合物が高い還元力を有する光触媒として機能することを見出した¹⁹⁾。ペリレンなどの芳香族化合物をOPCとして用いる研究例²⁰⁾はあるが、単純な芳香族化合物は酸化還元反応の繰り返し(光レドックス触媒サイクル)に対して頑健であるとは言えない。繰り返される電子移動に対する安定性は触媒設計の重要な指針と考える。トリアリールアミン構造は光増感剤によく見られる構造単位であり、実際に、適切に設計されたトリアリールアミン構造は電気化学的測定で繰り返し可逆な酸化還元挙動を示す²¹⁾。本稿ではアントラセン型の触媒をBDA、ナフタレン型の触媒をBDN、ベンゼン型の触媒をBDBと呼ぶが、これらの励起状態における還元力(E_{ox}^* vs. Cp₂Fe)を図2に示した。還元力は架橋部位の芳香環がアントラセン、ナフタレン、ベンゼンと小さくなるにつれて強力になる。

アントラセン型の触媒4^tBu-BDAは、イリジウム触媒の還元力に匹敵することがわかる。実際に、図6に示すように4^tBu-BDAを光触媒に用いて、スルホニウム塩型の試薬(1c, e)を使ったフルオロアルキル化反応が可能である²²⁾。光励起された4^tBu-BDA(*[4^tBu-BDA])は、1cや1eに対する十分な還元力を有している。*[4^tBu-BDA]からのSETによって・CF₂Hや・CH₂CF₃(・R_F)が発生し、スチレン(2a)に付加するとラジカル中間体(A)、続くSETによってカルボカチオン中間体(B)を経由してRitter型アミノ化反応を受けるとアミノフルオロアルキル化生成物(5ca: 66% yield, 5ea: 77% yield)を与える。

スルホキシミン型のモノフルオロメチル化試薬(1f)は、電荷的に中性であり、RuやIr触媒では還元が難しい電子受容型試薬である。ナフタレン型の触媒BDNは、Ir触媒よりも高い還元力を励起状態で実現でき(図2)、1fを用いたラジカルモノフル

オロメチル化反応が可能である(図7)^{16, 23}。本反応は、図3に示したイリジウム光触媒のヒドロキシトリフルオロメチル化と同様の機構で進行していると考えており、芳香族アルケン類(2)から一工程でγ-フルオロアルコール類(3f)を合成できる(35例、30–84% yields)。本反応は官能基許容性が高く、図7に示すように対応するアルケン類から含フッ素estrone、bexarotene、flavonoid誘導体が得られた。

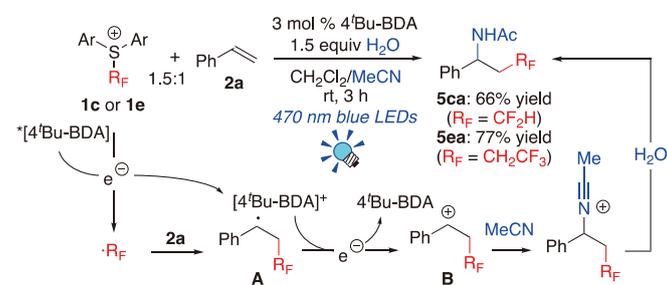
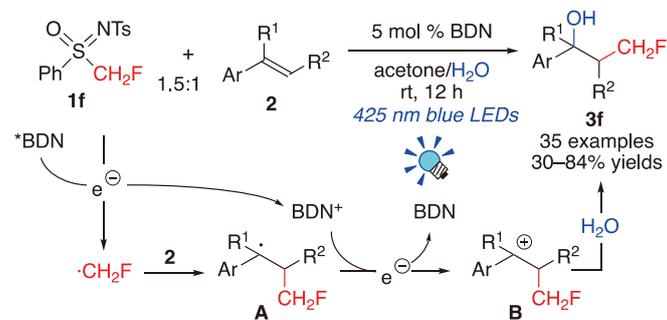


図6 スルホニウム塩型ジフルオロメチル化、トリフルオロエチル化試薬を用いた4^tBu-BDAによるスチレンのアミノフルオロアルキル化反応



late-stage functionalization

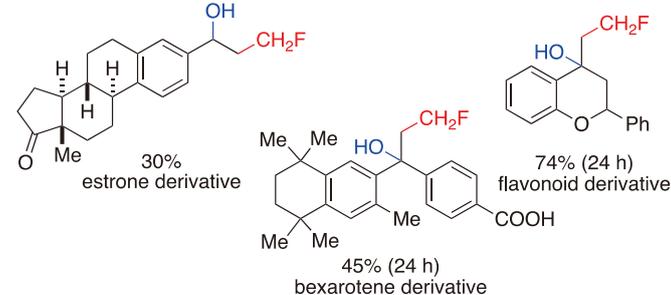


図7 BDN触媒による芳香族アルケンのヒドロキシモノフルオロメチル化

スルホキシイミン型試薬は様々な誘導体の合成が報告されている²⁴。α-モノフルオロアルキル誘導体(1g-l)は1fから調製可能である。対応する含フッ素スルホキシイミン試薬に高い還元力の2^tBu-BDNを触媒として作用すると、発生したα-モノフルオロアルキルラジカル種(·R_F)経由でフッ素が結合したキラル炭素骨格を構築できる。図8に示すようにアルケニルアセテート(2b)をラジカルアクセプターとして用いると、合成化学的に有用なβ-モノフルオロケトン(6gb-6lb)が良好な収率(56–76% yield)で得られた²⁵。

モノフルオロメチル化は、フッ素化反応では得ることが難しい含フッ素化合物を得る方法として研究されている²⁶。今後、光触媒

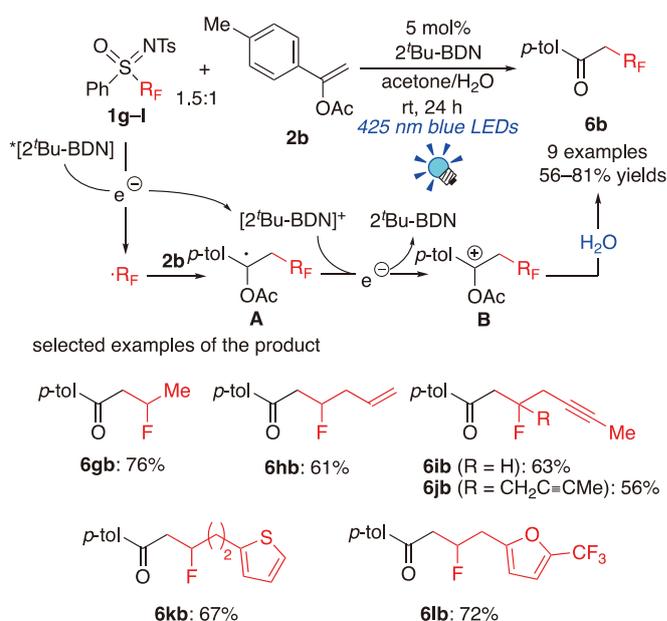


図8 ラジカルα-モノフルオロアルキル化によるβ-モノフルオロケトン類の合成

的に発生可能なモノフルメチルラジカル種やα-モノフルオロアルキルラジカル種と、オレフィン類以外のラジカルアクセプターとの反応で多様な含フッ素化合物の合成が期待される。

ベンゼン型の触媒BDBは、可視光領域に吸収帯がほとんどないため紫外光の照射(365 nm)が必要であるが、難還元性のフルオロアルキルベンゾエート類(1m-o)の一電子還元から対応するフルオロアルキルラジカル種を発生できる。アルキルベンゾエートの一電子還元をトリガーに、炭素-酸素結合の切断を経たアルキル化反応はMarkó-Lam反応と呼ばれ、電解やサマリウム塩を使った方法が知られている²⁷。しかし、電解やサマリウム塩を用いた条件ではラジカル反応だけでなく、カルボアニオン種を経由した反応が起こる。本反応系は光触媒の制御されたSETを基盤とするため、選択的にアルキルラジカル種を発生できる特徴があり、入手容易なβ-フルオロアルキルアルコール類からベンゾエートを合成し、ラジカルフルオロアルキル化反応に適用できる(図9)¹⁸。

まだ詳細な反応機構は明らかになっていないが、励起されたBDB(*BDB)は図2に示すように高い還元力を示し、ベンゾエートを一電子還元しアニオンラジカル種(1·-)を与える。1·-からの炭素-酸素結合切断を経た三級アルキルラジカル種の発生は熱力学的に有利な反応である。生じたラジカル種は図3の反応機構と同様に4-ビフェニルビニル(2c)に付加し、その後、一電子酸化によって生じるカルボカチオン中間体(B)と水の反応を経て、フルオロアルキルアルコール類(3c)となる。

本稿で述べたように、小さな芳香環に架橋されたジアーリールアミノ化合物は架橋部位の芳香環によって劇的に還元力が変化する。それに対してジアーリールアミノ基のアーリーの構造が触媒性能に及ぼす影響は現在調査中であるが、本稿で示した^tBu基は触媒の安定性の向上に効果があると考えている。また、有機分子光触媒は遷移金属錯体光触媒に比べて励起状態寿命が短いことが多い。本系でも励起状態寿命は<10ns程度である。短い励起

状態寿命にも関わらず、効率よく反応が進行していることは特筆すべきことである。今後、短寿命過渡種の時間分解解析などで電子移動過程を明らかにしていきたいと考えている。

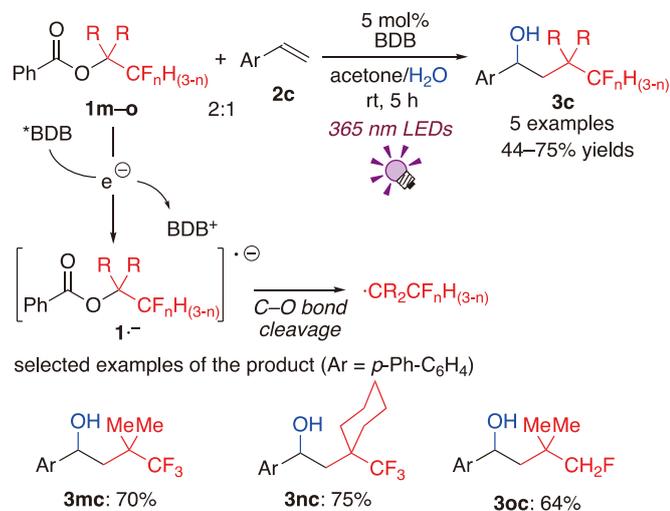


図9 難還元性フルオロアルキルベンゾエートをフルオロアルキルラジカル源とした光触媒的フルオロアルキル化反応

まとめと展望

05

含フッ素有機化合物を合成する手法として、ラジカルのフルオロアルキル化は強力なツールである。とくに本稿で述べたように、光レドックス触媒のレドックス能を拡張することで、新たなフルオロアルキル化剤による反応を実現できる点は有望である。本稿では触れなかったが、高い酸化力を有する酸化チタン光触媒でトリフルオロ酢酸をトリフルメチルラジカル源とする反応が報告されている^{2b)}。今後、さらなるレドックス窓を拡張した光触媒系やフルオロアルキル源の開発は、より実用的な含フッ素有機化合物の合成戦略になると考えている。加えて、現代有機合成化学において反応系の環境調和性や反応の操作性はとても重要である。本稿で述べた有機分子光レドックス触媒反応は、汎用ガラス器具に長寿命のLED光源を組み合わせることで実施できるため、環境調和性や操作性に優れた方法と言える。また、有機フッ素化合物を合成する際のフッ素源の入手や取り扱いには大きな課題であるが、本稿で紹介したベンゾエート型やスルホキシイミン型のフルオロアルキル源は、入手容易な原料の利用や新しい簡便な合成法の進展により、合成原料としての利用価値がより一層高まることが期待される。

謝辞

06

本稿で紹介した研究内容は、著者が東京工業大学科学技術創成研究院に助教として在籍していた際のものであり、当時研究室

を主宰されていた穂田宗隆教授、本研究に関わった学生諸氏らに深く感謝申し上げます。

参考文献

- I. Ojima (Ed.), *Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology*, Wiley-Blackwell, 2009.
- (a) A. Studer and D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 58-102. (b) D. Leifert and A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 74-108.
- C. R. J. Stephenson, T. P. Yoon and D. W. C. MacMillan (Eds.), *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 2018.
- (a) P. Kirsch (Ed.), *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Wiley-VCH, 2013. (b) D. Cahard and J.-A. Ma (Eds.), *Emerging Fluorinated Motifs*, Wiley-VCH, 2020. (c) K. J. Szabó and N. Selander (Eds.), *Organofluorine Chemistry*, Wiley-VCH, 2021.
- D. M. Hedstrand, W. M. Kruizinga and R. M. Kellogg, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 19, 1255-1258.
- (a) D. A. Nicewicz and D. W. C. MacMillan, *Science*, 2008, 322, 77-80. (b) M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du and T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 12886-12887. (c) T. Koike and M. Akita, *Chem. Lett.*, 2009, 38, 166-167. (d) J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker and C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 8756-8757.
- S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko and H. Lemmety, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 1600-1601.
- (a) R. N. Hazeldine, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2856-2861. (b) N. Kamigata, T. Fukushima and M. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 1559-1560. (c) B. R. Langlois, E. Laurent and N. Roidot, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 7525-7528.
- (a) D. A. Nagib, M. E. Scott and D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 10875-10877. (b) J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska and C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 4160-4163. (c) D. A. Nagib and D. W. C. MacMillan, *Nature*, 2011, 480, 224-228. (d) D. J. Wilger, N. J. Gesmundo and D. A. Nicewicz, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 3160-3165.
- Y. Yasu, T. Koike and M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 9567-9571.
- T. Koike and M. Akita, *Acc. Chem. Res.*, 2016, 49, 1937-1945.
- (a) Y. Yasu, Y. Arai, R. Tomita, T. Koike and M. Akita, *Org. Lett.*, 2014, 16, 780-783. (b) N. Noto, K. Miyazawa, T. Koike, M. Akita, *Org. Lett.*, 2015, 17, 3710-3713. (c) N. Noto, T. Koike and M. Akita, *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 7064-7071.
- Y. Yasu, T. Koike and M. Akita, *Org. Lett.*, 2013, 15, 2136-2139.
- R. Tomita, Y. Yasu, T. Koike and M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 7144-7148.
- (a) T. Koike and M. Akita, *Top. Catal.*, 2014, 57, 967-974. (b) S. Barata-Vallejo, S. M. Bonesi and A. Postigo, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13, 11153-11183. (c) E. Cho, *J. Chem. Rec.*, 2016, 16, 47-63.
- N. Noto, T. Koike and M. Akita, *ACS Catal.*, 2019, 9, 4382-4387.
- (a) Y. Arai, R. Tomita, G. Ando, T. Koike and M. Akita, *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 1262-1265. (b) T. Koike, *Chem. Rec.*, 2023, DOI: 10.1002/tcr.202300032.
- T. Koike, R. Okumura, T. Kato, M. Abe and M. Akita, *ChemCatChem*, 2023, 15, e202201311.
- T. Koike, *Synlett*, DOI: 10.1055/a-2126-1897.
- (a) C. D. McTiernan, S. P. Pitre and J. C. Scaiano, *ACS Catal.*, 2014, 4, 4034-4039. (b) G. M. Miyake and J. C. Theriot, *Macromolecules*, 2014, 47, 8255-8261. (c) S. Okamoto, K. Kojiyama, H. Tsujioka and A. Sudo, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 11339-11342. (d) N. Noto, T. Koike and M. Akita, *Chem. Sci.*, 2017, 8, 6375-6379. (e) Y. Iwata, Y. Tanaka, S. Kubosaki, T. Morita and Y. Yoshimi, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 1257-1260.
- (a) C. Lambert, C. Risko, V. Coropceanu, J. Schelter, S. Amthor, N. E. Gruhn, J. C. Durivage and J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8508-8516. (b) Y. Su, X. Wang, Y. Li, Y. Song, Y. Sui and X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 1634-1637. (c) M. Uebe, T. Kato, K. Tanaka and A. Ito, *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 18923-18931.

22. N. Noto, Y. Tanaka, T. Koike and M. Akita, *ACS Catal.*, 2018, 8, 9408-9419.
23. N. Noto, K. Takahashi, S. Goryo, A. Takakado, K. Iwata, T. Koike and M. Akita, *J. Org. Chem.*, 2020, 85, 13220-13227.
24. (a) J. F. Lohier, T. Glachet, H. Marzag, A. C. Gaumont and V. Reboul, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 2064-2067. (b) S. Chaabouni, J.-F. Lohier, A.-L. Barthelemy, T. Glachet, E. Anselmi, G. Dagousset, P. Diter, B. Pégot, E. Magnier and V. Reboul, *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 17006-17010.
25. R. Taniguchi, N. Noto, S. Tanaka, K. Takahashi, S. K. Sarkar, R. Oyama, M. Abe, T. Koike and M. Akita, *Chem. Commun.*, 2021, 57, 2609-2612.
26. (a) J. Hu, W. Zhang and F. Wang, *Chem. Commun.*, 2009, 7465-7478. (b) T. Koike and M. Akita, *Org. Biomol. Chem.*, 2019, 17, 5413-5419. (c) M. Reichel and K. Karaghiosoff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 12268-12281. (d) M. Colella, P. Musci, M. Andresini, M. Spennacchio, L. Degennaro and R. Luisi, *Org. Biomol. Chem.*, 2022, 20, 4669-4680.
27. (a) K. Lam and I. E. Markó, *Org. Lett.*, 2008, 10, 2773-2776. (b) K. Lam and I. E. Markó, *Org. Lett.*, 2009, 11, 2752-2755. (c) K. Lam and I. E. Markó, *Chem. Commun.*, 2009, 95-97. (d) K. Lam and I. E. Markó, *Tetrahedron*, 2009, 65, 10930-10940.
28. J. Lin, Z. Li, J. Kan, S. Huang, W. Su and Y. Li, *Nat. Commun.*, 2017, 8, 1453-1459.

マイクロリアクターを利用した ニトロベンゼンの化合物選択的光還元反応

Selective photoreduction of nitrobenzenes using microreactor

和歌山県工業技術センター 化学技術部
Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture Department of Chemical Engineering

藤井 亮

Akira Fujii

主査研究員
(researcher)

西山 靖浩

Yasuhiro Nishiyama

主査研究員
(researcher)

(現所属 和歌山県産業技術政策課)

芳井 朝美

Asami Yoshii

副主査研究員
(researcher)

森 一

Hajime Mori

部長
(manager)

KEYWORD ▶

マイクロリアクター

光還元反応

ニトロベンゼン

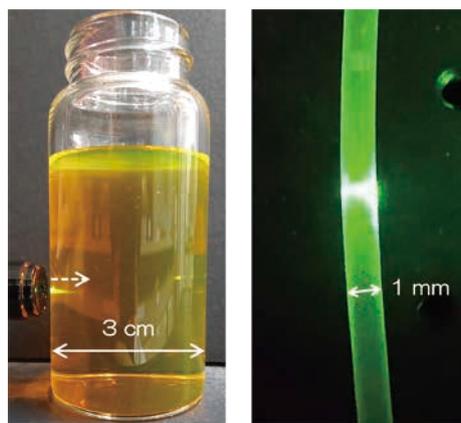
はじめに

01

光照射によって進行する、いわゆる有機光反応は、高ひずみ・特異構造・不安定化合物等、電子の励起状態に由来する特有の生成物を与えることができるため、熱反応と相補的な特徴を持つ重要な合成手法である。また、光は波長選択的に物質を活性化し、かつ反応系中に残存しない「活性化試薬」として扱えるため、光反応は「特異的かつクリーンな化学反応」と捉えることもできる。

しかし、以上の特長を持つ有用な反応である一方で、スケールアップの面で光反応には深刻な課題が存在する。通常、光反応は透明な反応器の外側から光照射して行うが、光の吸収はランベルト・ベールの法則に従うため、バッチ系では反応系内部まで光を到達させることが難しくなる(図1左)。一方近年、その課題を解決する手段としてマイクロリアクターが注目されている^{1, 2)}。マイクロリアクターでは、直径1 mm以下の細い流路に送液しながら反応を行うため、流路内で光が減衰することなく、効率的に光を利用することが可能になる(図1右)。

我々はこれまでに、県内化学企業への技術的支援を目的に、各種合成反応手法の研究を行ってきた。今回それらの検討の中で、マイクロリアクターを用いたニトロベンゼン類の光還元反応について興味深い現象を見出したので、その事例を紹介する。



バッチ系

マイクロリアクター

図1 光を照射した際の透過の様子

アゾキシベンゼンの合成³⁾

02

アニリンは染料やゴム、農薬や医薬品製造における重要な中間体である。工業的にはニトロベンゼンの還元によって製造されているが、一般的に高温・高圧条件が必要で、また反応後には金属廃棄物の処理も必要となる。近年、Yangらによって、エオシン Y(EY)を触媒とするニトロベンゼンの光還元反応により、アニリンを合成する手法が報告された⁴⁾。この反応は、緑色の可視光照射下、アルコール/水の混合溶媒中で進行することから、金属試薬が不要な室温で進行するクリーンな反応である。さらに、官能基選択的にニトロ基のみが還元される反応でもある。一方で、バッチ式であるため、反応を完結するためには長時間(24時間)

の光照射が必要という欠点もあった。そこで我々は、この光還元反応を効率的に進行させることを目的として、マイクロリアクターを用いた検討を開始した。

フロー系光照射装置として、ビーカーの内側に市販のテープ型緑色LEDライトを貼り付けたものを用いた。反応チューブは内径1 mmのFEP (fluorinated Ethylene Propylene copolymer) 又はPTFE (poly tetrafluoroethylene) チューブを用い、これを先述のビーカーよりも一回り小さなビーカーに巻き付けた上で上記の光照射装置の内側に入れ、光照射を実施した。LEDライトの除熱は、光照射装置を恒温槽に浸けることで対応した。光反応は、pHを8.5に調整したニトロベンゼン**1**、EY、トリエタノールアミン (TEOA) を含むメタノール/水溶液混合溶液を送液しながら緑光を照射して実施した (図2)。4時間の光照射により、基質**1**が完全に消費されたことを確認した。また、得られた生成物の¹H NMRや質量分析の結果、参考文献の結果 (アニリン**2**が主生成物) とは異なり、2分子が縮合したアゾキシベンゼン**3**が主成分として得られていることがわかった。原料の転化時間の短縮は十分に予想できたことであったが、得られる主生成物がバッチ系とは異なる想定外の結果となった。

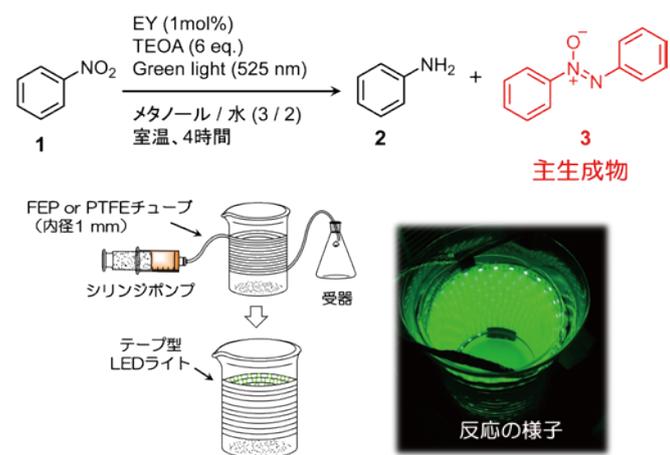
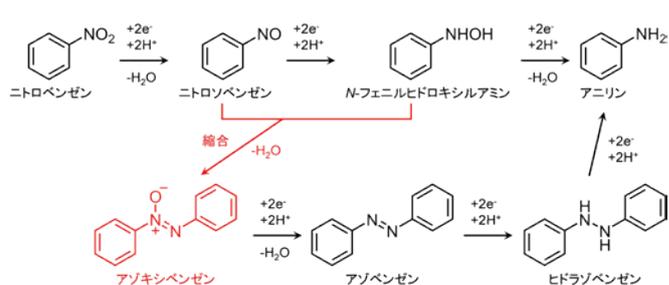


図2 EYを用いたニトロベンゼン類のフロー系光還元反応

Yangらの報告では、種々の検討から少なくともバッチ反応ではN-フェニルヒドロキシルアミンからアニリンが生成していると結論付けられている (式1)⁴⁾。一方、マイクロリアクターの場合、何らかの影響でニトロソベンゼンとN-フェニルヒドロキシルアミンの縮合反応が進行したことによりアゾキシベンゼンが得られたことになる。

そこで我々は、マイクロリアクターの特性の一つである「細い流路に起因する高せん断力」と「短い物質拡散距離に伴う高効率な混合効果」がアゾキシベンゼンの選択的合成の要因であると考えた。この効果による反応への影響を確認するため、反応時間を4時間に固定し、流速に対する**3**の収率の流速依存性を調べた (図3)。その結果、流速が速くなるほど**3**の収率が向上すること



式1 ニトロベンゼンの還元反応機構

が明らかとなった。一方で、バッチ系で激しく攪拌しながら反応を行うと、アゾキシベンゼン類の生成は確認できたが、24時間の反応で収率は30%未満であった。このことから、マイクロリアクター内の効率的な混合効果が光還元反応最中の縮合反応を促進することが示唆された。さらに、数mL/hと非常に遅い流速であっても縮合反応が進行していることを考えると、マイクロリアクターの混合性能はバッチ系よりもはるかに高いことが確認できる。

これは反応器選択的に主生成物がスイッチする興味深い知見であり、マイクロリアクターの特性を活かすことで、従来の合成反応の拡張が期待できる事例の一つである。

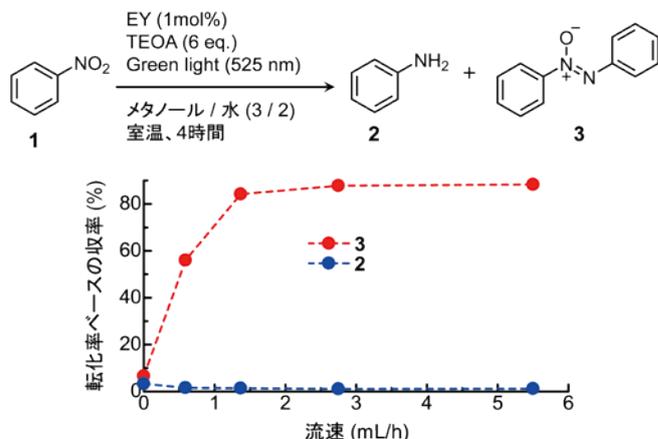


図3 **3**の合成における流速検討

スラグ流を用いた光閉じ込め効果による反応効率の向上

03

さらなる反応の効率化を目指して、スラグ流条件下での検討を行った。以前の報告で、著者らの一人は水や不活性ガス等の反応に関与しない成分 (第二成分) とのスラグ流条件下で、光反応がより効率的に進行することを見出している^{5, 6)}。これは、反応溶液よりも小さな屈折率を示す第二成分により、反応溶液セグメント内に効率的に光が導入 (光閉じ込め効果) されることと、反応溶液セグメント内で循環流が発生することが効率向上の要因と考えられている (図4)。

これまでに検討してきた反応溶液は水と親水性有機溶媒との

均一な混合溶媒であった。今回、2項で用いた反応溶液と、それらと混じりあわない第二成分としてフルオラス溶媒であるテトラデカフルオロヘキサン(TDFH)やオクタデカフルオロオクタン(ODFO)を用いて、スラグ流条件下で4-クロロニトロベンゼン**4**の光還元反応を行った結果、単一流よりも反応性が向上することがわかった(表1)⁷⁾。ここで注目すべきは**4**の転化率と**5**の収率が両方向上している点である。この結果は、光閉じ込め効果及び反応溶液セグメント内の循環流が、それぞれ**4**の変換と縮合反応に効果的であることを示唆している。

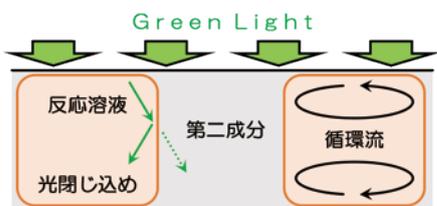


図4 光閉じ込め効果と循環流による反応効率向上

表1 フルオラス溶媒とのスラグ流を用いた光還元反応

Clc1ccc([N+](=O)[O-])cc1 (**4**) + EY (1mol%), TEOA (6 eq.), Green light (525 nm) → Clc1ccc(NHOH)cc1 (**5**)
 エタノール / 水 (3 / 2) フルオラス溶媒 室温, 1時間

Entry	フルオラス溶媒	流し方	転化率 (%)	収率 (%)	
				6	5
1	なし	単一流	48	24	
2	TDFH	スラグ流	53	38	
3	ODFO	スラグ流	57	32	

有機溶媒/水系スラグ流による ヒドロキシルアミン類の合成

04

前項までの反応系は、アルコール/水の混合溶媒に基質、EY、TEOAが全て溶解している均一系であるため、反応物の取り出しには抽出・洗浄操作を行なう必要があった。そこで、より簡便な生成物回収及び触媒の再利用の可能性を検討するため、EYとTEOAを溶解させた水溶液と、基質を溶解させた有機溶液(水と混和しない)のスラグ流を利用した不均一系での反応を検討した(図5)。本反応系では、3項で述べた光閉じ込め効果や循環流により、反応効率の向上も期待できる。

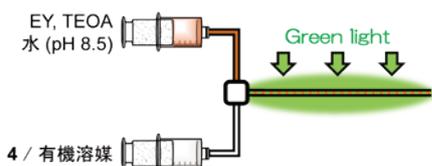
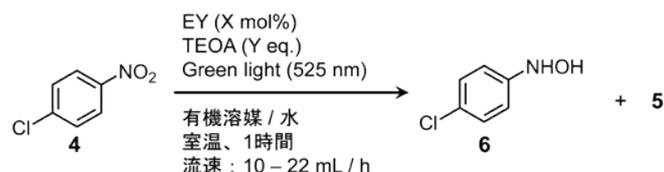


図5 スラグ流を利用した不均一系光還元反応

はじめに、**4**を含むトルエン溶液と、EYとTEOAを含む水溶液をそれぞれ送液・混合させスラグ流を形成させ、緑色光を1時間照

射し反応させた。その後トルエン層を回収することで有機物を得たが、¹H NMR分析の結果、反応は全く進行していないことがわかった(表2, entry 1)。一方、酢酸エチルやイソプロピルエーテル(IPE)、ジブチルエーテル(DBE)を用いた場合、反応は進行し、EYやTEOAの添加量を調整することで転化率を向上させることができた(entry 2-5)。一方興味深いことに、得られた主生成物は主に**5**ではなく、ヒドロキシルアミン体**6**であることがわかった。

表2 スラグ流を用いた光還元反応



Entry	EY (mol%)	TEOA (eq.)	溶媒	転化率 (%)	収率 ^a (%)	
					6	5
1	1	6	トルエン / 水 (3 / 2)	0	0	0
2	1	6	酢酸エチル / 水 (3 / 2)	37	73	0
3	3.6	20	IPE / 水 (3 / 2)	80	61	3
4	7	40	DBE / 水 (3 / 4)	99	31	3
5	6	34	酢酸エチル / 水 (8 / 9)	95	80	3
6	1.3	72	酢酸エチル / 水 (5 / 12)	>99	81	<1

a) 転化率をベースとした収率

トルエンを用いた系で反応が進行しなかった理由として、我々は表1で述べた光閉じ込め効果に関係していると考えている。反応に用いた溶媒の屈折率はそれぞれ1.33(水)、1.37(酢酸エチル)、1.37(IPE)、1.40(DBE)、1.50(トルエン)であり、トルエンの屈折率が水よりも顕著に高い。屈折率の差が大きい場合、EYを含む水溶液への光の導入効率が減少する。この反応はEYが光を吸収することで開始するため、光閉じ込めが逆効果となり、トルエンを用いた条件では反応が進行しなかったと考えられる(図6)。以上の結果から、これまでの報告通り、スラグ流を用いる光反応では、各溶媒(又は気体)の屈折率を考慮する必要があることが改めて確認できた。

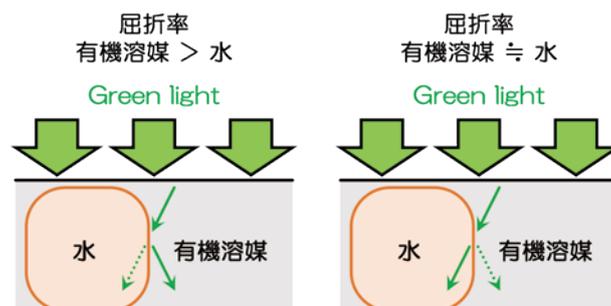
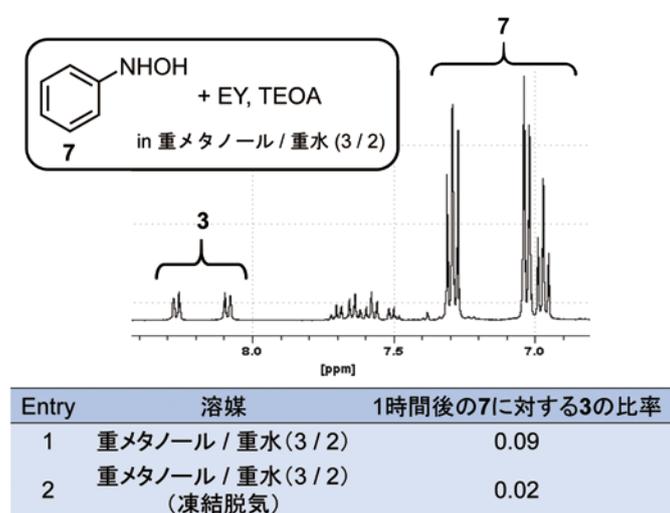


図6 転化率に対する光閉じ込め効果の影響

また、もう一つ注目すべき結果として、ヒドロキシルアミン体**6**が主生成物であるということが挙げられる。この結果は、アルコール/水の均一溶媒とは異なり、有機溶媒/水のスラグ流中で反応を行うことで、反応中間体の縮合が抑制されていることを示唆している。

フローモード(均一溶媒流又はスラグ流)によって得られる主生成物に変化する原因として、ヒドロキシルアミン体の安定性が影響していると考えられる。ヒドロキシルアミン類は一般的に安定性が非常に低い。実際に、*N*-フェニルヒドロキシルアミン**7**を重溶媒に溶かし、1時間静置した後¹H NMRを測定したところ、脱気していない条件では**3**の生成が確認された(表3)。このことから、均一溶媒流では、反応中に一度生成した**7**の一部が酸化されニトロソ体が生成し、それが**7**と縮合することで**3**が生成されると考えられる。

表3 **7**の安定性



また、別途単離精製した**6**を用いて光還元反応条件に曝したところ、EYと**6**が同一溶媒に共存するエタノール/水系の反応では、**5**がさらに還元されたと思われるアゾベンゼン**8**の生成が確認された(図7)。一方で、EYと**6**がそれぞれ別の溶液中に溶解しているスラグ流条件(酢酸エチル/水)では、僅かな**5**の生成が見られたものの、ほとんどが原料回収という顕著な差が見られた。このことから、フローモードによってヒドロキシルアミン体に対する酸化的環境が異なることが考えられる。

以上の結果を受けて現在我々は、EYと原料・中間体が同一溶液中に溶解している場合、生成した**6**の一部がEYの犠牲剤として働き、ニトロソ体に酸化され、その後、系内で縮合し**5**が得られるのではないかと考えている。一方で、有機溶媒/水のスラグ流条件では、EYと**6**がそれぞれ異なる溶媒中に存在することでニトロソベンゼンへの酸化が抑制された結果、**6**の選択的な合成が可能になったと推察している(図8)。

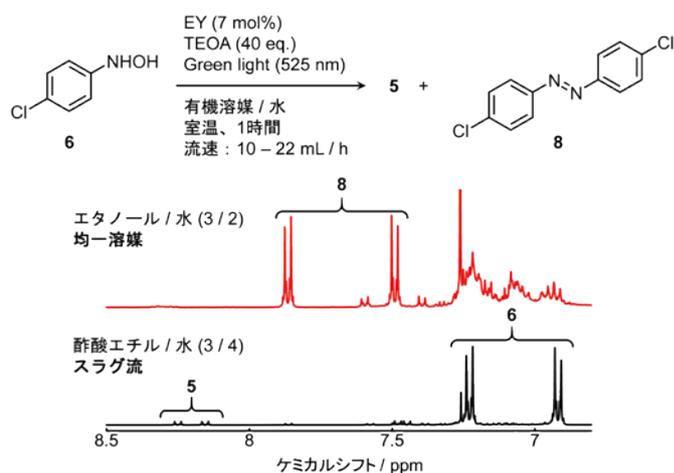


図7 **6**を光還元条件に曝した際の生成物の¹H NMRスペクトル

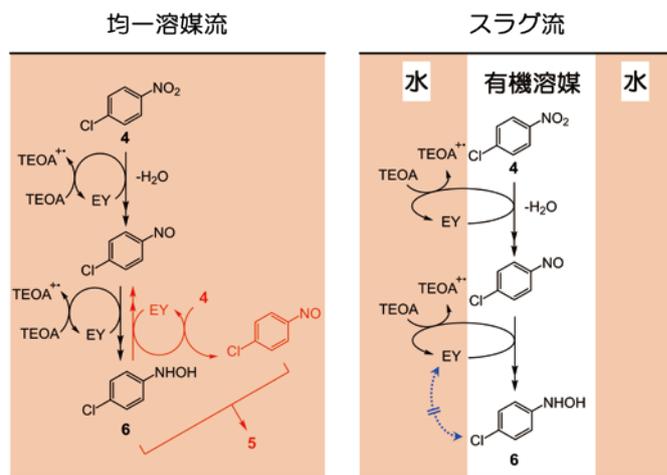


図8 各フローモードで想定される反応機構

インライン分析による不安定化合物の分析評価

05

4項のとおり、ヒドロキシルアミン類は不安定なため、反応の進行を確認するためには流路出口から得られた反応溶液を速やかに回収し、¹H NMR分析を行う必要があった。

通常、こうした不安定な化合物の生成確認を行なう際には、一旦安定な化合物に誘導化することが求められる。しかし分析のためだけに誘導化する手法は煩雑性が増し、さらにヒューマンエラーによる誤った分析評価が得られる恐れがある。したがって、反応後の処理や分析も一連の流れで(自動的に)行えることが望ましい。

そこで4項の反応流路に、水溶液と有機溶液を分離するためのZaiput社製のセパレータ及びビートセンシング社製の近赤外光(NIR)センサーを取り付けた実験系を組み、光還元により生成する**6**のインライン分析を検討した(図9)。フロー合成におけるインライン分析には赤外分光等も利用されているが、今回は比較的安価で導入障壁の低いNIRセンサーを選択した。

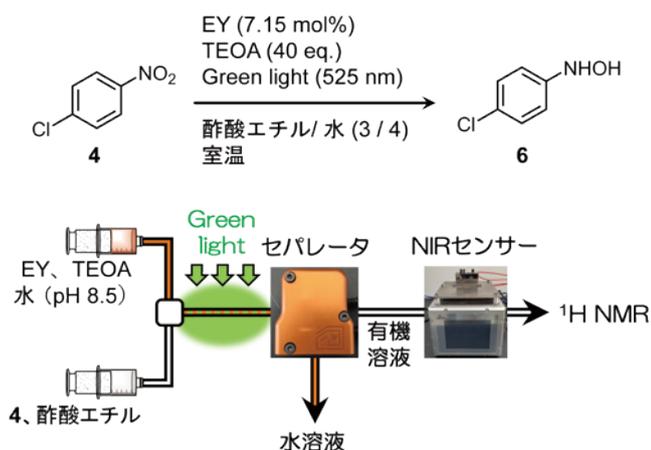


図9 4の光還元におけるインライン分析

まず検量線作成のため、反応時間をそれぞれ0~1.4時間に調整した合計5条件で4の光還元反応を行った。次に、反応溶液をセパレータを通して酢酸エチル溶液と水溶液に分離し、酢酸エチル溶液をNIRセンサーに送液してNIRスペクトルを取得した(図10)。その後、NIRセンサーから出てきた溶液について、濃縮後¹H NMR測定を行い6の収率を計算した。最終的に、収集したNIRデータを装置に付属の多変量解析システムを用いて解析し、NMRで算出した収率との関係について検量線を作成した。

作成した検量線を用いて、任意の条件で反応を行いNIRと¹H NMRから6の収率を求めたところ、それぞれ58%と51%であり、良好な一致を示した。今回は5点の反応データから検量線を作成しているが、プロット数を増やすことでより正確な収率が求められると期待している。

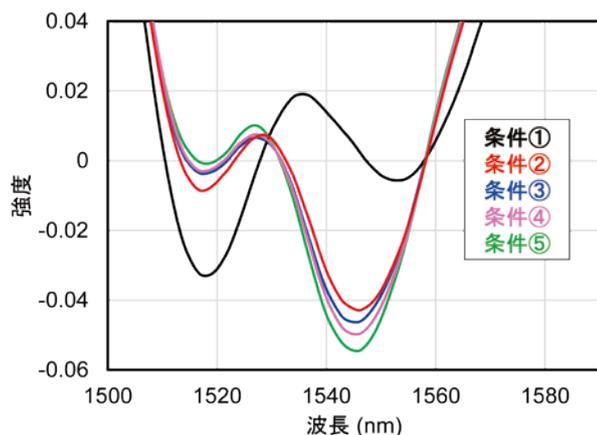


図10 各反応条件におけるNIRスペクトル

今回、ニトロベンゼン類のフロー系光還元反応に関する事例を紹介した。その中で、図11の様に反応器(バッチ系(試験管) or フロー系(マイクロリアクター))及びフローモード(単一流 or スラッグ流)によって得られる化合物の選択性が変化する結果が得られたことは興味深い。さらに、比較的安価なNIRセンサーを用いたインライン分析の有効性を示せたことも、マイクロリアクター技術普及の観点から意義が大きいと考えている。今後、マイクロリアクターの特徴である効率的な光照射、伝熱、混合、フローモードを巧みに利用することで、現行のバッチ反応からは予想外の新規な反応性が見出せるのではないかと期待している。

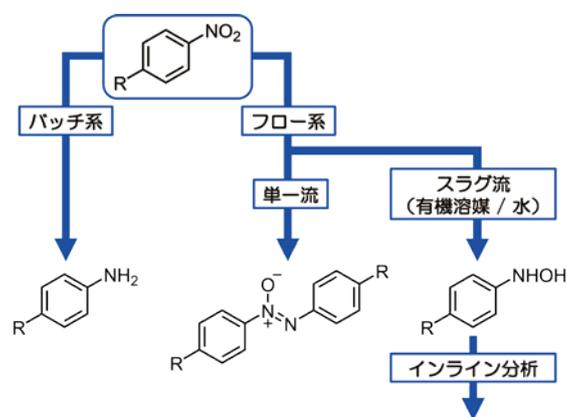


図11 紹介事例のまとめ

参考文献

1. F. Politano and G. Oksdath-Mansilla, *Org. Process Res. Dev.*, 2018, 22, 1045-1062.
2. K. Mizuno, Y. Nishiyama, T. Ogaki, K. Terao, H. Ikeda and K. Kakiuchi, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2016, 29, 107-147.
3. Y. Nishiyama, A. Fujii and H. Mori, *React. Chem. Eng.*, 2019, 4, 2055-2059.
4. X. Yang, B. Chen, L. Zheng, L. Wu and C. Tung, *Green Chem.*, 2014, 16, 1082-1086.
5. M. Nakano, T. Morimoto, J. Noguchi, H. Tanimoto, H. Mori, S. Tokumoto, H. Koishi, Y. Nishiyama and K. Kakiuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2019, 92, 1467-1473.
6. M. Nakano, Y. Nishiyama, H. Tanimoto, T. Morimoto and K. Kakiuchi, *Org. Process Res. Dev.*, 2016, 20, 1626-1632.
7. Y. Nishiyama, A. Fujii and H. Mori, *J. Flow Chem.*, 2022, 12, 71-77.

キーワード解説

■ 光触媒

光のエネルギーによって化学反応を促進する物質の総称。

金属酸化物や金属硫化物のような半導体からなる不均一系触媒、および、有機金属錯体や有機分子のような均一系触媒が知られている。光エネルギーにより酸化還元能を有する励起状態を形成し、続く基質の一電子酸化または一電子還元により触媒反応が開始される。通常の触媒プロセスでは困難な化学反応を穏和な条件下で進行させることも可能である。

脱水溶媒

特長

有機合成から素材研究まで使用できる
幅広い水分規格値を保証

充填ガスに
アルゴンガスを使用



グレード	保証値	水分値	溶存酸素量 (O ₂ として)
脱水溶媒 -Super ² plus-		1ppm 以下	1ppm 以下
脱水溶媒 -Super ² -		1ppm 以下	-
脱水溶媒 -Super plus-		10ppm 以下	10ppm 以下
脱水溶媒 -Super-		10ppm 以下	-
脱水溶媒		20 ~ 50ppm 以下	-

脱水溶媒 -Super² plus-

脱水溶媒 -Super²-

脱水溶媒 -Super plus-

脱水溶媒 -Super-

脱水溶媒

当社HPでは、ケミカルタイムス最新号、バックナンバーを公開しております。

ケミカルタイムス URL

<https://www.kanto.co.jp/times.html>

関東化学 URL

<https://www.kanto.co.jp/>

2次元バーコードはこちらです ▶▶▶



※無断転載および複製を禁じます。

 関東化学株式会社

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
室町東三井ビルディング

電話(03)6214-1090 FAX(03)3241-1047

E-mail : chemiti-info@kanto.co.jp 編集責任者：菅 孝剛

2023年10月発行