

学 位 論 文 題 名

酸化タングステン系光触媒を用いた高選択的有機合成反応の開発

(Development of highly selective organic synthesis reactions using tungsten(VI) oxide photocatalysts)

学位論文内容の要旨

光触媒反応とは、半導体材料がそのバンドギャップ以上のエネルギーを吸収することによって半導体粒子内に生成した励起電子と正孔が、その表面において化学物質をそれぞれ還元・酸化することによって起こるものである。光触媒反応を起こす代表的な半導体材料として、酸化チタンが知られており、空気中の酸素分子を励起電子によって還元しながら、正孔によって様々な有機物を酸化分解し無害化できることから、環境浄化用の光触媒として実用化が進められている。また、光触媒反応では、吸収された光エネルギーの一部を化学エネルギーへと変換することも可能であり、例えば光触媒を用いた水の分解による水素生成は、太陽光エネルギー変換系として期待され盛んに研究されている。これらに加え、光触媒の有機合成反応への応用も古くから検討されてきた。光エネルギーが反応に利用されることによって、通常の有機合成系における酸化・還元剤が不要となり、例えば空気中の分子状酸素や水分子を反応剤として反応が進行しうることから、クリーンな次世代型の合成プロセスとして注目され、特に酸化チタン光触媒を用いた研究が盛んに行われてきた。しかし、これまでのところ実用化に値するような有機合成反応が進行した例はほとんど無い。最大の課題は、目的生成物への選択性が低いことである。環境浄化用光触媒としての応用からも推察できるように、酸化チタンでは有機物を二酸化炭素と水まで完全に酸化分解する反応が一般的に進行しやすく、いったん生成した目的生成物も、その表面において速やかに逐次酸化され、結果として選択性が低下する。また、酸素分子存在下において酸化チタン光触媒を用いた場合には、励起電子と酸素分子の反応によって生成した酸素ラジカル種、および有機ラジカル種と酸素分子の反応によって生成する有機ペルオキシ種、これらも有機物の酸化分解を促進していること、すなわち酸素分子の存在自体が選択率の低下を引き起こしていることが示唆されている。反応系内から酸素分子を除去し、高選択的な合成反応を実証している例もあるが、ごく稀であり、またその反応効率も高いとは言えない。地球上で最も豊富かつ安価な酸化剤といえる酸素分子を有効に利用し、高選択的な有機合成反応を実証することは、グリーンケミストリーの観点から極めて重要な研究課題と言える。また、実用化を鑑みた際には、その光源の選択も避けて通れない重要な課題となるが、酸化チタンはそのバンドギャップの大きさから、紫外光しか吸収できない。紫外光は自然の太陽光中にわずかにしか含まれず、また各種の人工光源を想定した際にも紫外光の発光効率が低いため、より豊富で安価な可視光の利用が強く望まれる。

本論文では、以上に述べた背景に基づいて、可視光応答型光触媒である酸化タングステンを有機合成反応に新たに導入し、その反応特性および反応機構の解明を行った研究成果を第2～4章に、得られた知見を基に新規な高性能環境浄化用光触媒の開発を行った成果を第5章にまとめたものであり、緒言を述べた第1章と結論を述べた第6章を加えた構成となっている。以下の各章の内容を概説する。

第1章では、研究の背景と概要について述べている。

第2章では、酸化タングステン光触媒を、最も困難な有機合成反応の1つとも言われる、ベンゼンの直接水酸

化によるフェノール生成へと適用した結果について述べている。各種の酸化タングステン粒子の表面に微量の白金助触媒を担持させた試料を光触媒とし、ベンゼンおよび酸素分子を含む水溶液中において光照射を行うと、フェノールが定常的に生成することを見出した。各種の酸化チタン光触媒を用い、同様の反応を行ったところ、白金の有無にかかわらず、フェノールの生成は初期にのみ観察され、その生成量が頭打ちになるとともに、気相に二酸化炭素が多量に生成し、基質のベンゼンあるいは生成したフェノールや他の中間体が速やかに酸化されることが明らかとなった。ベンゼン減少量から算出したフェノール選択率は、酸化チタン系が30%以下であったのに対し、酸化タングステン系では、ベンゼン転化率が60%を超えてもなお70%近い値となり、光触媒による有機合成反応において最大の課題である逐次酸化が進行し難く、有望な光触媒系であることが見出された。

第3章では、酸化タングステン系光触媒において見られた特異な反応特性の起源を明らかにすることを目的として、主たる素過程と考えられる励起電子による酸素分子の還元過程、および正孔による有機基質または水分子の酸化過程に着目し、酸素の安定同位体を含む水分子および分子状酸素を用いてベンゼンの水酸化反応を検討した。その結果、酸化タングステン光触媒では、分子状酸素の有無はフェノール選択率にほとんど影響を与えないこと、さらには生成したフェノールに含まれる水酸基が水分子由来であることが明らかとなった。一方の酸化チタン系光触媒では、酸素分子の存在によって基質の過酸化が促進されてフェノール選択率が低下していることが示唆されるとともに、生成したフェノールの水酸基が酸素分子と水分子の両方から導入されていることが明らかとなった。ラジカルトラップ剤を用いた検討などから、酸化タングステン光触媒上では、正孔は水分子と選択的に反応して水酸ラジカルを生成し、これがベンゼンと反応することによってフェノールが生成する機構が主であることが強く示唆された。これに対して、酸化チタン光触媒では、上記の機構の他に、ベンゼンが光触媒表面において正孔と直接反応してラジカル種を生じ、これに分子状酸素が反応してペルオキシ種が生成して、最終的にフェノールが生成する機構が存在し、この過程によって生成物の過酸化が促進されていることが示唆された。すなわち、酸化タングステン光触媒は、従来の酸化チタン光触媒とは、正孔による酸化機構が全く異なっており、これが選択的な有機合成反応を実現し得る鍵となることを提唱した。

第4章では、酸化タングステン系光触媒の物質変換触媒としての汎用性を検討するため、選択的液相アルコール酸化反応の構築を目指した。微量のパラジウムを担持した酸化タングステン光触媒が、2-プロパノールからのアセトン生成に高い選択性を示すことを見出した。

第5章では、第3章において得られた知見を基に、可視光照射下において芳香族化合物を高効率に酸化分解できる新規の環境浄化用光触媒の開発を行った結果を述べている。酸化タングステン表面ではトルエンの芳香環開裂が起こり難く、二酸化炭素までの酸化分解速度が遅いが、この表面を酸化チタンによって被覆すると、可視光照射下すなわち酸化タングステンのみを励起した場合においても、トルエンの二酸化炭素までの分解速度が顕著に増大することを見出した。酸化タングステンに生成した正孔が酸化チタンへと移動し、その表面においてトルエンの直接酸化を引き起こしていることが強く示唆され、第3章において提唱した両者における正孔の反応性の差を裏付ける結果になるとともに、環境浄化用光触媒の高活性化の新たな指針を提案するに至った。

第六章では、本研究のまとめと結論について述べている。これまで、詳細に顧みられることがなかった酸化タングステン系光触媒表面の正孔の反応性に関して、従来の酸化チタン光触媒との違いを示し、有機物の吸着状態が重要であることを提唱し、選択酸化に適した光触媒の設計指針の一端を示した。さらに、酸化チタン光触媒表面の酸化特性を利用した可視光応答型光触媒を設計し、酸化タングステン光触媒単独よりも高い分解活性を示す光触媒を構築した。これらの研究成果は、従来の光触媒を用いた有機合成反応における課題を大きく改善し、分子状酸素と水を酸化剤とする有機合成反応の今後の幅広い応用と展開に指針を与えるものである。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	大 谷 文 章
副 査	教 授	嶋 津 克 明
副 査	准教授	神 谷 裕 一
副 査	教 授	阿 部 竜 (京都大学大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

酸化タングステン系光触媒を用いた高選択的有機合成反応の開発

(Development of highly selective organic synthesis reactions using tungsten(VI) oxide photocatalysts)

光触媒反応は半導体がバンドギャップ以上のエネルギーを吸収することによって生成した励起電子と正孔が化学物質をそれぞれ還元・酸化することによって起こる。代表的な半導体材料として酸化チタンがあり、酸素を励起電子によって還元し正孔によって有機物を酸化分解できることから、環境浄化の実用化が進められている。また、光触媒反応では光エネルギーを化学エネルギーに変換することも可能で、水の分解による水素生成が知られている。これらに加え、有機合成反応への応用も検討されてきた。通常の有機合成系における酸化・還元剤が不要で、空気中の分子状酸素や水分子を試薬として反応が起こるので、クリーンな次世代型の合成プロセスとして研究が行われてきた。しかし、実用化された有機合成反応の例はない。最大の課題は目的生成物の選択性が低いことである。環境浄化用光触媒としての応用からも推察できるように、酸化チタンでは二酸化炭素まで完全に酸化分解する反応が進行しやすく、生成した化合物も速やかに逐次酸化されて選択性が低下する。また、酸素存在下で酸化チタン光触媒を用いると、励起電子と酸素分子の反応によって生成した酸素ラジカル種や有機ラジカル種と酸素から生じるペルオキシ種も有機物の酸化分解を促進し、酸素が選択率を低下させる。酸素がない系での高選択的な合成反応を実証している例は少なく、その反応効率も低い。最も豊富かつ安価な酸化剤である酸素を有効活用し、高選択的な有機合成反応を実証することは、グリーンケミストリーの観点から極めて重要な研究課題と言える。また、酸化チタンは紫外光しか吸収できないが、紫外光は太陽光中にわずかにしか含まれておらず、人工光源でも紫外光の発光効率が低いいため、可視光の利用が強く望まれる。

本論文では、可視光応答型光触媒である酸化タングステンを新たに導入し、その反応特性および反応機構の解明を行った。まず、最も困難な有機合成反応の1つとも言われる、ベンゼンの直接水酸化によるフェノール生成を検討した。各種の酸化タ

ングステン粒子の表面に微量の白金助触媒を担持させた光触媒、ベンゼンおよび酸素を含む水に光照射するとフェノールが定常的に生成した。各種の酸化チタン光触媒で同様の反応を行ったところ、白金の有無にかかわらずフェノールは初期にのみ生成したが、二酸化炭素が多量に生成して基質のベンゼンあるいは生成したフェノールや他の中間体が速やかに酸化された。ベンゼン減少量から算出したフェノール選択率は、酸化チタン系が30%以下であったのに対し、酸化タングステン系では、転化率が60%を超えてもなお70%近い値となり、光触媒による有機合成反応において最大の課題である逐次酸化が進行し難く、有望な光触媒系であることが見出された。

次に、酸化タングステン系光触媒系の特異な反応特性の起源を明らかにするために、主たる素過程と考えられる励起電子による酸素の還元および正孔による有機物または水の酸化に着目し、酸素の安定同位体を含む水および酸素を用いてベンゼンの水酸化反応を検討した。その結果、酸化タングステン光触媒では酸素の有無はフェノール選択率にほとんど影響を与えないこと、生成したフェノールに含まれる水酸基が水由来であることが明らかとなった。一方、酸化チタン系光触媒では酸素によって基質の過酸化が促進されてフェノール選択率が低下し、生成したフェノールの水酸基が酸素分子と水分子の両方から導入されていた。ラジカルトラップ剤を用いた検討などから、酸化タングステン光触媒上では、正孔と水の反応で生じる水酸ラジカルがベンゼンと反応してフェノールが生成するのに対して、酸化チタン光触媒では、ベンゼンが光触媒表面において正孔と直接反応してラジカル種を生じ、これに酸素が反応してペルオキシ種を経由してフェノールが生成する機構も存在し、これによって生成物の過酸化が促進されることが示唆された。

さらに、酸化タングステン系光触媒の物質変換触媒としての汎用性を検討するため、選択的液相アルコール酸化反応の構築や芳香族化合物を高効率に酸化分解できる新規の環境浄化用光触媒の開発を行った。

以上のとおり、これまでの光触媒活性と構造・物性の相関についての科学的根拠のない経験的な通説を、独創的な手法によって精査するとともに、新たな手法によって高活性な光触媒を開発することに成功したものである。これらは、光触媒の本質的な理解に迫る基礎的、学術的な成果のみならず、実際の光触媒反応系の開発に直接結びつくものであり、環境化学に関わる材料設計および開発に貢献するものである。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また、研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。