

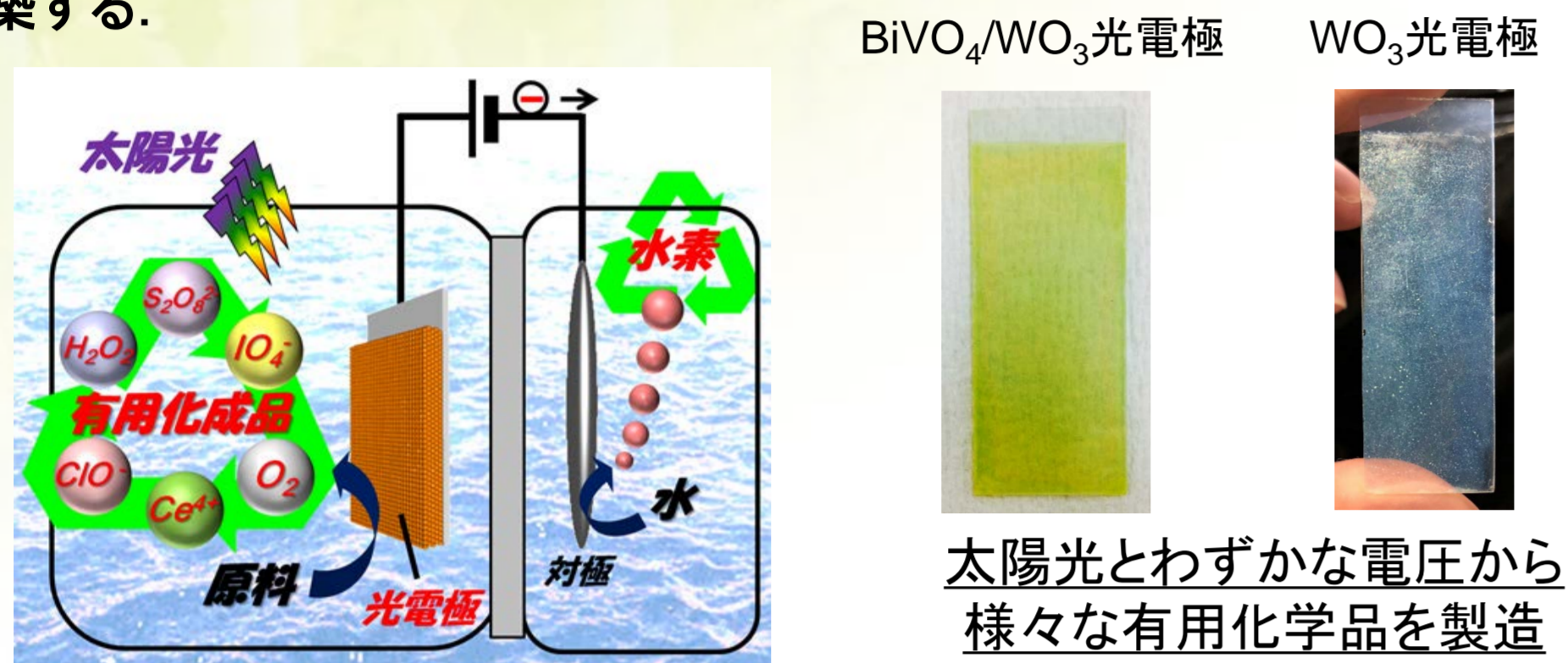
光半導体電極を用いた酸化的有機変換反応の開発

舘野 拓之・三石 雄悟・佐山 和弘

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 機能性材料チーム

研究の目的

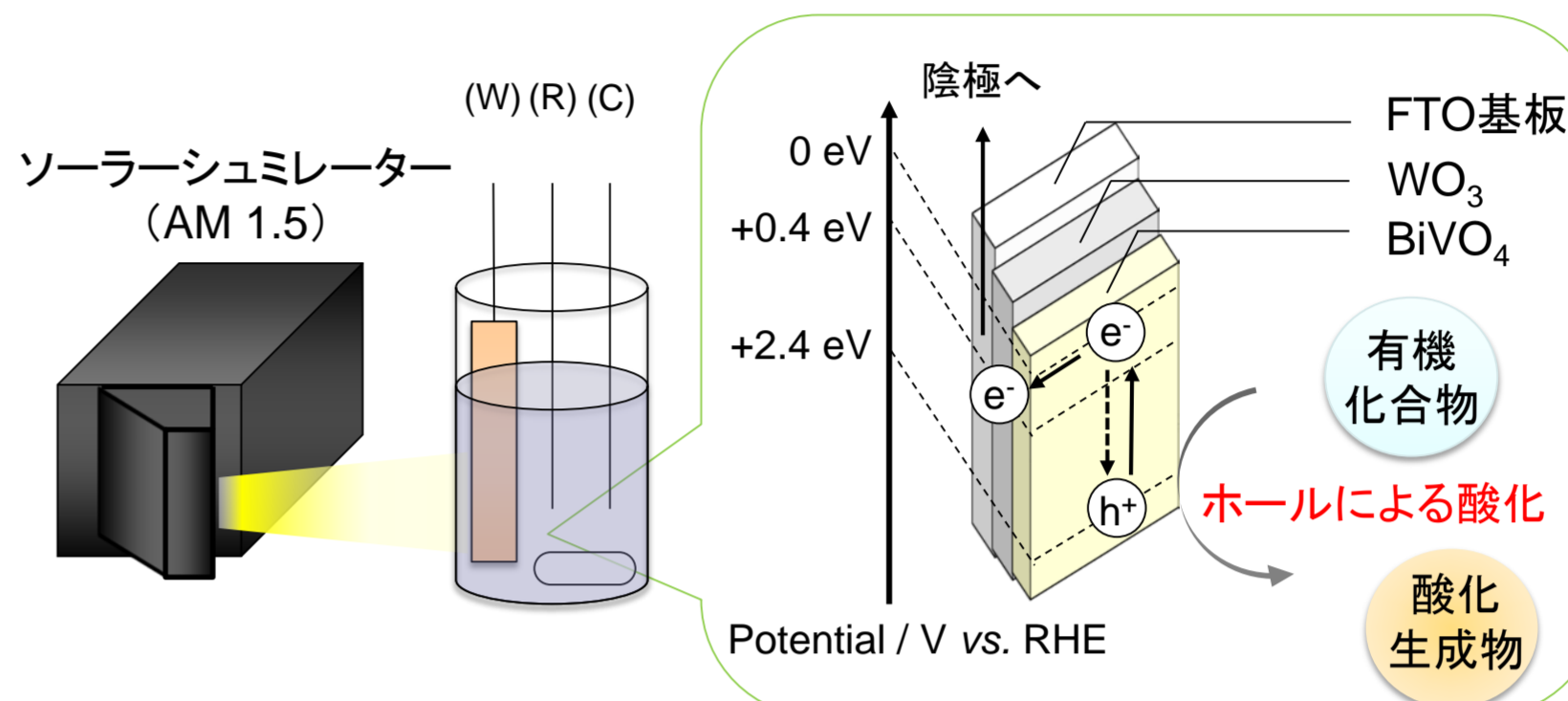
化学品製造プロセスの省エネとCO₂フリー化のため、太陽エネルギーにより、低電圧で有用化学品を製造できる光電気化学システムを構築する。



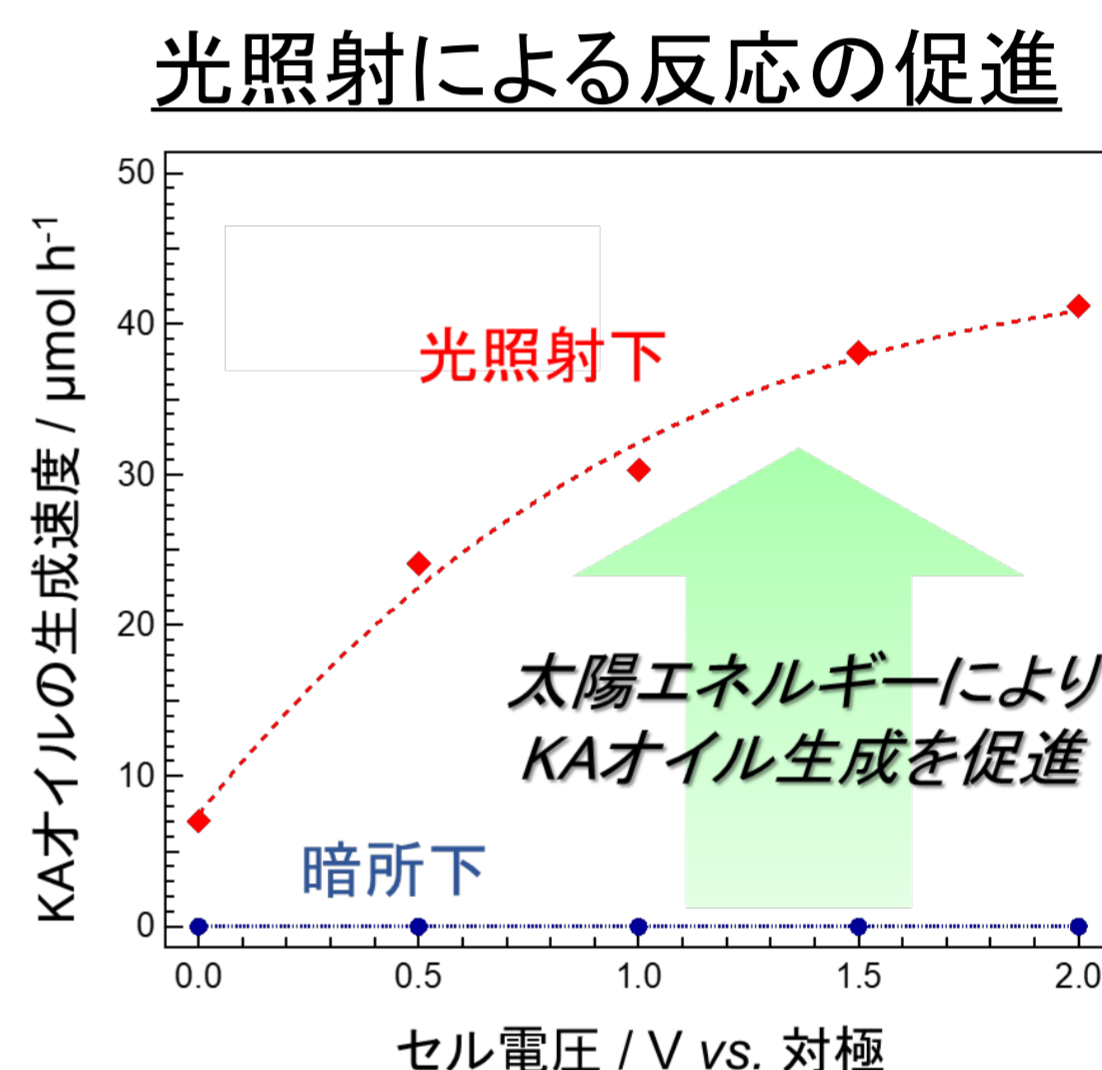
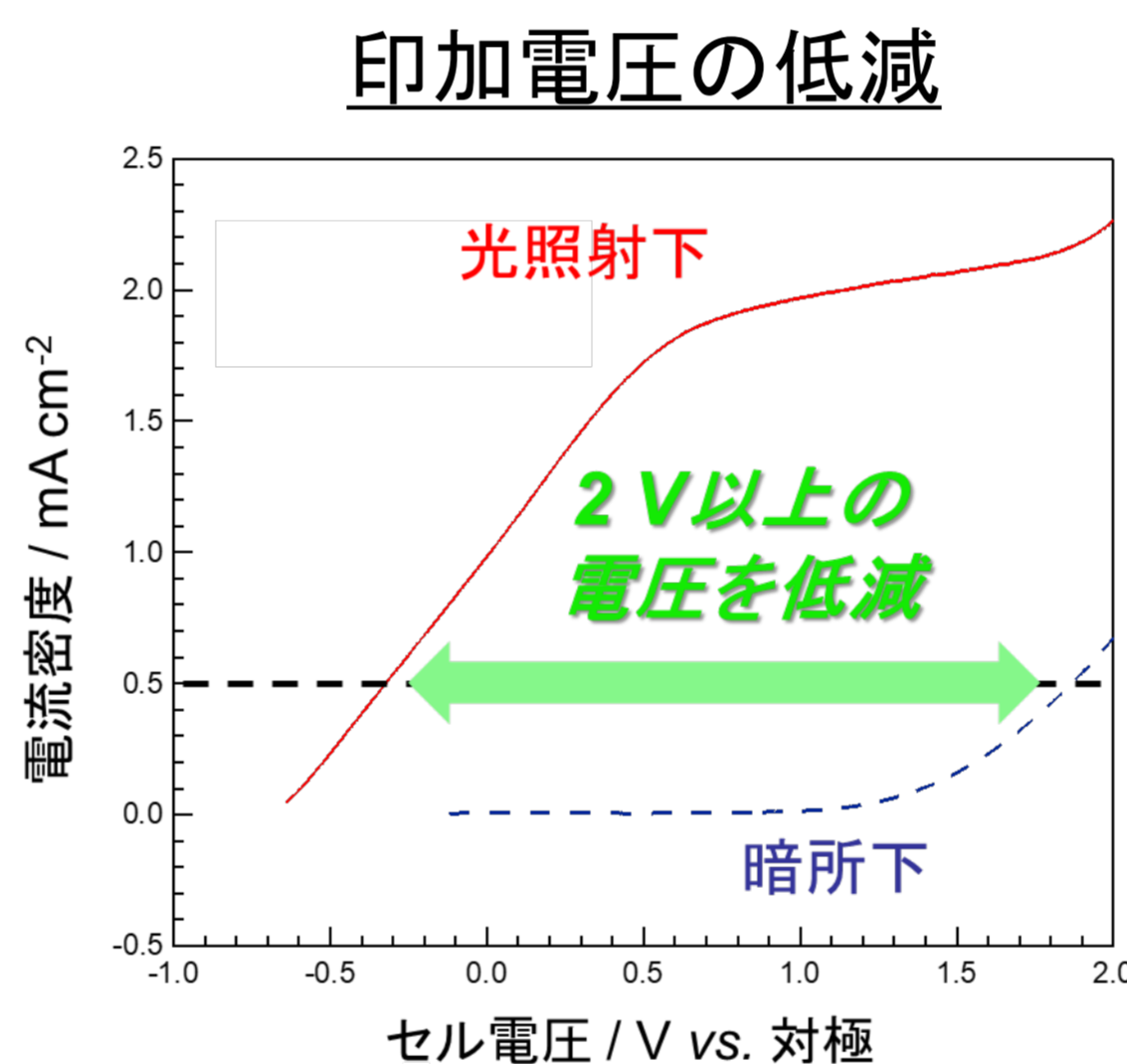
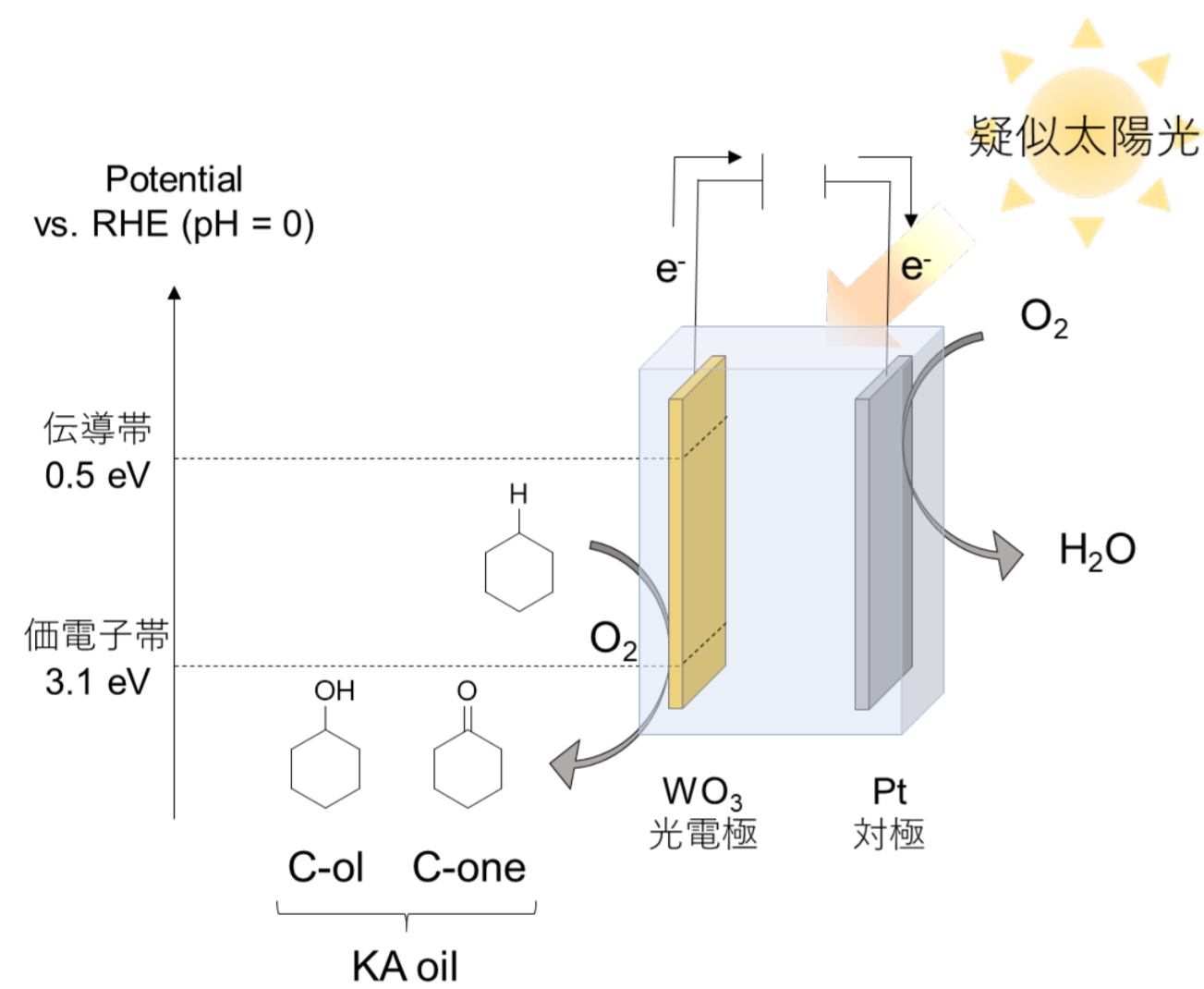
産総研 太陽光発電研究センター 機能性材料チームHPより

実験操作

ソーラーシミュレーターによる疑似太陽光照射下、光半導体電極を用いることで種々の有機化合物の光電解酸化を行った。本反応系では、光のエネルギーを利用することにより、投入するエネルギーを大幅に低減することが可能である(図はBiVO₄/WO₃光電極を用いた例)。



結果と考察 ① 難酸化性化合物であるシクロヘキサンの光電気化学的酸化反応



シクロヘキサンの酸化はナイロン繊維等の製造において重要な工程の一つとなっているが、シクロヘキサンは非常に酸化を受けづらいために、高温高压という過酷な条件が必要である。我々は、強い酸化力を有するWO₃光半導体電極と、高い耐酸化性を示す硝酸・t-BuOH混合溶媒を組み合わせることにより、常温常圧下でのシクロヘキサン酸化に成功した。

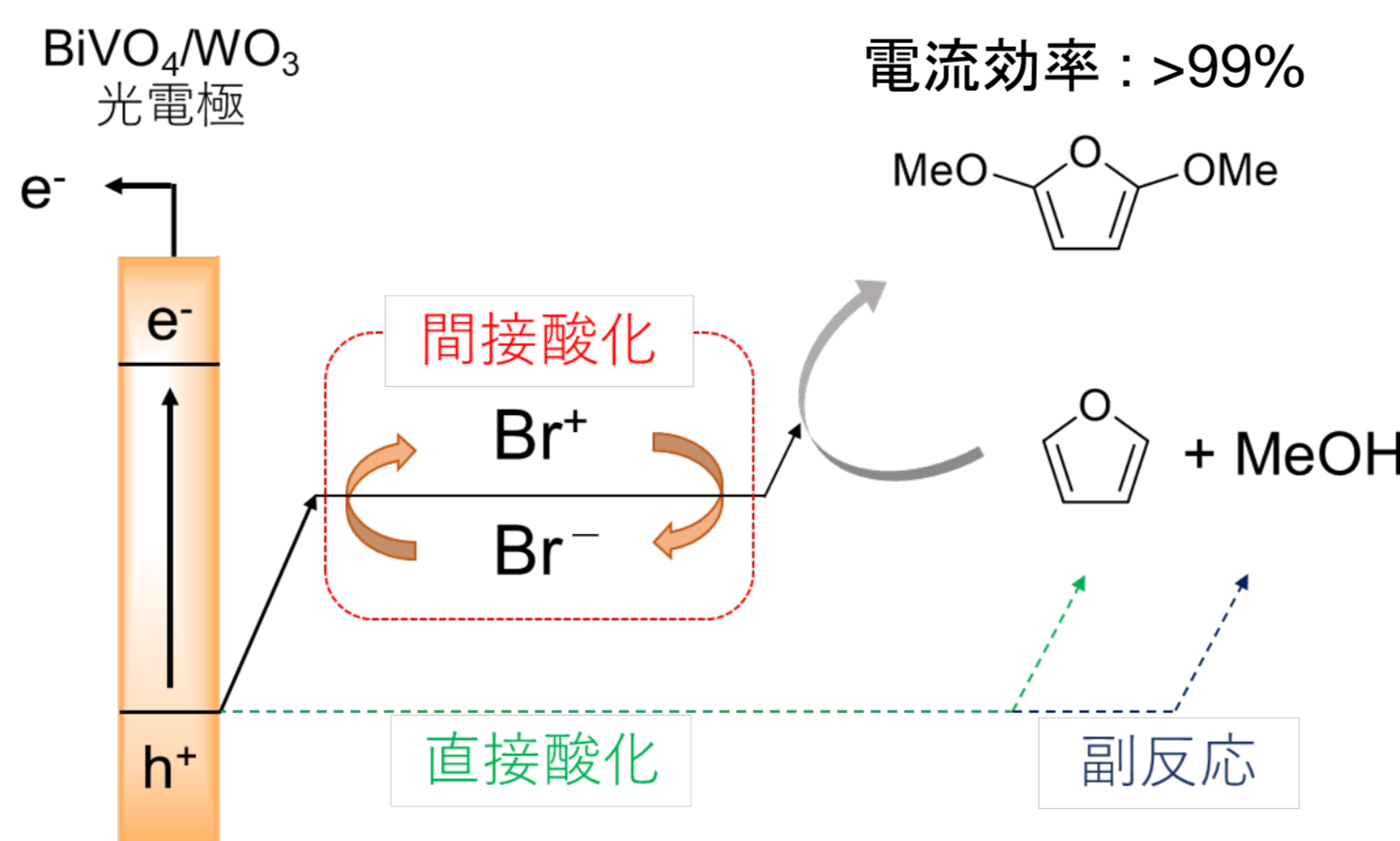
結果と考察 ② 電子移動メディエーターを用いた間接的光電気化学反応の開発

光電極は強い酸化力を持つ
↓
溶媒や支持電解質の酸化が競合し、目的とする反応の選択性が低下

間接酸化の導入

電子移動を仲介するメディエーターを導入した間接酸化により、反応の選択性を向上し、多彩な有機合成反応へと適用

世界で初めてメタノールを反応剤とした光電気化学的メキシ化反応に成功



酸化力の異なる種々のメディエーターを利用したシクロアルケンの酸化に成功

	<chem>C1=CCCC=C1</chem> $\xrightarrow[0^\circ\text{C}, 5\text{ C}]{\text{BiVO}_4/\text{WO}_3 - \text{Pt}, 10\text{ mM Mediator}, 0.1\text{ mA cm}^{-2}}$ <chem>C1=CC(=O)C=C1</chem>		
電流効率	>99% (1.2 V)	78% (1.3 V)	>99% (1.5 V)
電流効率	65% (1.0 V)	19% (0.3 V)	19%

カッコ内はAg/AgNO₃を参照極として測定した酸化還元電位

結論

- 酸化力の強いWO₃光半導体電極と耐酸化性の溶媒系を組み合わせることにより、これまで困難であった常温常圧下でのシクロヘキサン酸化に成功した。
- 光半導体電極と反応基質との電子移動を効率よく仲介するメディエーターを導入することで、反応の選択性を劇的に向上し、メタノールなどの容易に酸化される化合物存在下においても高効率で反応を行うことに成功した。

謝辞・参考文献

本研究の一部は、経済産業省革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業「太陽光による有用化学品製造」による支援を受けたものである。

H. Tateno, Y. Miseki, K. Sayama, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 4378.
H. Tateno, Y. Miseki, K. Sayama, *ChemElectroChem*, **2017**, 4, 3283.
H. Tateno, S. Iguchi, Y. Miseki, K. Sayama., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 11238.
H. Tateno, Y. Miseki, K. Sayama, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 9339.