論文特集「エネルギー変換の化学と技術」

(日本化学会誌, 1988, (8), p. 1201~1207)

© 1988 The Chemical Society of Japan

半導体粉末光触媒を用いたアミン合成とその反応機構

(1988年2月25日受理)

野坂 芳雄*・石川 彰・高津 雅子・藤井 信行・三山 創*

白金担持酸化チタン(IV)粉末半導体光触媒を用いたアンモニアとエタノールからのアミン生成について、その反応機構の詳細を調べ反応の高効率化を目指した。その結果、反応はエタノールの酸化によって生じるアセトアルデヒドと白金吸着水素によるアンモニア分子への逐次アルキル化反応で進行することが示された。このことは今まで予想されてきた機構と矛盾しない。単色光により測定した量子収率は6%であった。また、光照射途中での反応中間体の NMR での分析を試みた。

1 緒 言

半導体光触媒を用いた光エネルギーの化学エネルギーへの変換は太陽エネルギーの利用の一つの方法であることから、多くの研究者の注目を浴び、精力的に研究がなされている¹⁾。その多くものは水の光触媒的還元による水素の発生についてであるが、著者らは半導体光触媒による空中窒素の固定をめざし、窒素と水からアンモニア合成を報告した²⁾。その後も、窒素分子の還元反応についていくつかの報告がなされているがいずれも収量は多くない。ところが、窒素の代わりにアジドイオンを用いた場合には非常に収率よくアンモニアが生成した³⁾。これらのアンモニアの光触媒的生成過程においては、窒素のラジカルが生成していると考えられ、アンモニア生成のほかに光エネルギーを使って含窒素化合物が合成できる可能性がある。そのような観点から、種々の水溶性有機化合物と窒素、アジドイオン、あるいはアンモニアの存在下で、半導体粉末光触媒を用いた反応を試みた。その結果、白金担持酸化チタン(IV) (以下、Pt/TiO₂ と略記する)を用いたとき、アルコールとアンモニアからアミンが高収率で生成することを見いだした⁴⁾。アミンの光触媒反応については、鍵谷⁵⁾や柳田⁶⁾が第一級アミンの第二級化について、またその後、アンモ-

ニア⁷⁾やアミン⁸⁾の *N*-アルキル化についてその生成物分析から反応機構を推定している。しかし、アンモニアのアルキル化において、第一級、第二級アミンの定量が報告されていない⁷⁾ので、本研究では反応機構の詳細を調べ、また半導体光触媒の応用としての Pt/TiO₂ によるアルコールとアンモニアからのエチルアミン生成効率を高める方法を検討した。

2 実 験

2.1 照射装置

本報文でもに述べる実験に用いた光照射装置は外部照射型で図1に示すような構造をしている。光源には 500 W 超高圧水銀ランプ (ウシオ電機: USH-500) を用い、熱線を除くため水、0.05 M (M = mol·dm⁻³) 硫酸銅水溶液、0.05 M 硫酸コバルト水溶液をそれぞれ満たした 300, 1000, 1000 ml のバイレックスガラス製丸底フラスコを用いて反応容器に集光した。これにより

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus for photocatalytic reaction

長岡技術科学大学化学系, 940-21 長岡市上富岡町

- 1) "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", ed. M. A. Gratzel, by Academic Press, Inc., New York, (1983); 『光化学反応とその応用』日化, No.2 (1984); M. Schiavello, ed. "Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors", D. Reidel (1985); E. Pelizzetti, N. Serpone, eds. "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", D. Reidel, Dordrecht (1986).
- 2) H. Miyama, N. Fujii, Y. Nagae, *Chem. Phys. Lett.* 74, 523(1980).
- 3) Y. Nosaka, Y. Ishizuka, K. Norimatsu, H. Miyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 3066(1984).
- 4) H. Miyama, Y. Nosaka, T. Fukushima, H. Toi, *J. Photochem.*, 36, 121(1987).
- 5) S. Nishimoto, B. Ohtani, T. Yoshikawa, T. Kagiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7180(1983).

- 6) S. Yanagida, H. Kizumoto, Y. Ishimaru, C. Pac, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1985, 141.
- 7) B. Ohtani, H. Osaki, S. Nishimoto, T. Kagiya, *Tetrahedron Lett.*, 27, 2019(1986).
- 8) B. Ohtani, H. Osaki, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 308(1986).

約 320~450 nm の光が透過する。また、照射光の波長を変化させるための干渉フィルターを、また、光強度を調整するためのメッシュが、それぞれ取り付けられるようになっている。反応容器のまわりには、恒温槽から恒温にした水を循環し、反応温度の制御を行なった。なお、ランプ、フィルターなどが加熱しないように外部にファンを取り付けた。反応容器は2種類あり、図1に示したもの(反応容器a)は底を平たく加工した内径 25 mm, 円形のバイレックスガラス製試験管(内容積 65 ml)で脱気用の二つの二方コックと気相試料採取用のセプタムラバーを取り付けた密閉容器である。もう一つのもの(反応容器b)は底を平たく加工した内径 15 mm, 円形のバイレックスガラス製試験管(内容積 20 ml)で気相の容量をゼロにして照射するための密閉容器である。反応容器中の触媒の懸濁は、マグネチックスターラーでかきまぜることにより行なった。

反応系そのままの NMR を測るため、図2に示すような照射装置も一部用いた。水として重水を用い、プロトンを含むすべての化合物が検出できるが、反応物のエタノールの信号が大きい

Fig. 2 Schematic diagram of irradiation apparatus for NMR-tube photocatalytic reactor

ため定量性がよくなかった。そこで、本報文で報告する実験の多くは、図1の照射装置を用い以下に述べるように生成物を分離して測定した。

2.2 試料および実験方法

n型半導体である酸化チタン(IV) (以下、 TiO_2 と略記する) 粉末は市販品(高純度化学研究所)のアナタース型を用い、合浸還元焼成法により 400°C で所定量の白金を担持させた⁹⁾。反応系は

Fig. 3 Typical NMR spectrum for reaction products

Peaks were assigned to ethylene protons of (a) ethylamine, (b) diethylamine, and (c) triethylamine

Fig. 4 Time profile of the amount of products for photocatalytic reaction without gas phase in a vessel

(●); Total, (□); Ethylamine, (○); Diethylamine, (△); Triethylamine.

9) Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama, *Chem. Phys. Lett.*, 106, 128(1984).

35.6 mmol アンモニウムを含む 50 v/v% の水-エタノール水溶液 20 ml とし、所定量の触媒を懸濁させて、アルゴンまたは水素を雰囲気ガスとし、所定時間の光照射を行なった。反応後、遠心分離により触媒を取り除き、濃塩酸 5 ml を加えて生成したエチルアミンを塩酸塩にし、この溶液 1 ml を減圧乾燥して粉末として得た。これを重水に溶解し、既知量の 2,2,3,3-テトラデューテリオ-3-(トリメチルシリル)プロピオン酸ナトリウム塩(以下、TSP と略記する)を化学シフトおよびプロトン濃度の基準物質として加え、JEOL, GX-270 NMR 分光分析装置で定量分析を行なった。また、気相生成物は、反応容器からマイクロシリジンで試料採取して、活性炭を用いたガスクロマトグラフィーで定量分析を行なった。入射光量はトリスオキサラト鉄(III)シュウ酸カリウム光量計を用いて測定した。

3 結果および考察

3.1 各種エチルアミンの生成

光照射した Pt/TiO₂ によるエタノール、アンモニア水からの反応生成物の典型的な 270 MHz ¹H-NMR スペクトルを図3に示した。市販試薬の各種エチルアミンを少量加えることによりそれぞれのピークはモノ-, ジ-, およびトリエチルアミンのメチレン基のプロトンの四重線に一致することがわかり、それぞれのアミンを定量することができた。図4に反応生成物の時間変化を示した。30 時間の光照射に対して安定に約 34 μmol/h の速度で生成した。アンモニア水のかわりに同濃度の硫化アンモニウムや塩化アンモニウムの水溶液を用いた場合は全エチルアミンの生成速度はそれぞれ約 1/3, 1/20 であった。また照射光強度を低下させた場合、光強度にほぼ比例して収率は減少した。

トリエチルアミンの生成の立上がりは約1時間の遅れがあることは、エチルアミンの生成が逐次反応であることを示唆している。そこで、逐次アルキル化反応としてアンモニア、エチルアミン、ジエチルアミンに対するエチル化の反応をシミュレートし

Fig. 5 Simulation for the amount of products as sequential ethylation of ammonia

(●); Total, (□); Ethylamine, (○); Diethylamine, (△); Triethylamine
Solid lines show the results of computer simulation

た。その結果、反応速度比が、1:417:175 のとき、実験との一致は図5に示すよう非常に良かった。図では横軸に全アミン量を用いているが、この条件ではアミン以外の含窒素生成物は微量である⁴⁾から、横軸はアンモニアの消費量に相当する。

3.2 触媒量、担持白金量の影響

反応系内に懸濁させる触媒の量を変化させ、5時間の照射を行なった場合のエチルアミンの生成量と、おもな気相生成物である水素の生成量を、図6に示した。

触媒量の増加にともないエチルアミンの生成量は増加した。生成量の増加は、触媒の表面積すなわち反応面積の増加によるものと考えられる。反応溶液 20 ml に対し触媒を 0.5 g 以上懸濁させた場合は、エチルアミンの生成量がほぼ一定になった。これは、入射光が容器の近くに集中して吸収され、溶質の拡散が間に合わないためと考えられる。

Fig. 6 Total amount of amines and evolved hydrogen as a function of the amount of 5 wt %-platinized TiO₂ in 20 ml ethanol-water mixture containing NH₃

Fig. 7 Total amount of amines and evolved hydrogen as a function of the amount of platinum loaded on TiO₂

図6で注目すべきことは、触媒量が少ないほどエチルアミンの生成量が減少しているのに対し水素の生成量が増加したことである。同様な結果が、図7に示したように TiO_2 に担持した白金の量を変化させ、7時間の照射を行なった場合にも観察された。この場合も担持した白金量を小さくした場合、水素の生成量は増加した。

水素は白金表面で生成されたのち、吸着されることによって発生することが知られているが、上に述べた実験結果は白金上の吸着水素（以下、H/Pt と略記する）がエチルアミンの生成反応に関与しており、触媒としての白金量が少ない場合は吸着水素が脱着する速度が速くなるためエチルアミンの生成より水素分子として生成するものと考えられる。

3.3 NMR によるその他の反応生成物の分析

反応途中の液相内生成物を測定するため図2に示すような装置

を用いて NMR 試料管中で光触媒反応を行なった。その結果の代表的なチャートを図8に示す。市販試薬を用いた場合のシフト位置からアセトアルデヒド (9.65 ppm ; q, 2.24 ppm ; d) およびその会合体 (5.245 ppm ; q, 1.33 ppm ; d) そして酢酸 (1.94 ppm ; s) が反応途中に生成していることがわかる。しかし、アルデヒドとアンモニアの反応で生じると考えられるシッフ塩基のシグナルは見いだせなかった。なお、酢酸は酸素存在下で多量に発生する⁴⁾ことから、反応系に残存していた酸素による反応生成物と考えられる。また、アミンのエチレンプロトンが半分が重水素化されるためシグナルが小さくなる。

3.4 反 応 機 構

以前の報告でアミンの生成量の順番とアルコールの酸化されやすさの順番が一致していることから、アルコールの酸化反応を含んでいると予想した⁴⁾。さらに図4で示したようにジ-およびトリ

Fig. 8 Proton NMR spectrum of the 0.5 ml D_2O solution containing 5 mg Pt/TiO_2 , 0.5 mmol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1 mmol ethanol, and 1 μmol TSP irradiated for 37 h with the apparatus shown in Fig. 2

Peaks assigned are ; a, Acetaldehyde ; b, NHD_3^+ ; c, Paraldehyde ; d, Ethanol ; e, Ethylamine ; f, Acetic acid ; s, Carbon satellite of ethanol ; T, TSP ; w, HDO

Table 1 Ethylamines produced in various reaction systems

Substance	Atmosphere	Catalyst	Light	Ethylamines/ μmol		
				mono-	di-	tri-
aq. NH_3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ar	—	ON	0	0	0
			OFF	0	0	0
		TiO_2	ON	0	0	0
			OFF	0	0	0
			ON	7	14	65
			OFF	0	0	0
aq. NH_3^b	Ar	Pt/TiO_2^a	ON	28	19	7
			OFF	0	0	0
CH_3CHO	H_2^c	Pt/TiO_2^a	OFF	0	0	0
			OFF	264	80	146

Amount of catalyst was 0.2 g, reaction time was 5 h, and reaction temperature was 40°C

a) 5 wt % Pt/TiO_2 .

b) Reactant of 20 ml contains 10 ml of 28% aq. NH_3 and 1 ml CH_3CHO .

c) H_2 gas was bubbled for 30 min.

Fig. 9 Reaction scheme for amine formation from ethanol and ammonia

エチルアミンの生成に誘導期が存在することなどから、すでに示唆されているようにアミンの生成にはアルコールの酸化反応とアミンの逐次アルキル化反応を含んでいることがわかった。そこでエチルアミンの生成について反応系を変化させ、反応機構の考察を行なった。表1には各反応系におけるエチルアミンの生成量を示した。

アンモニア-エタノールの反応系では、触媒を懸濁させない場合、および白金を担持しない TiO_2 を懸濁した場合には光照射の有無にかかわらずエチルアミンの生成は観察されなかった。さらに、 Pt/TiO_2 を懸濁した場合でも光照射なしでは生成はみられなかった。

つぎにアンモニア-アセトアルデヒドの反応系では、 Pt/TiO_2 を懸濁した場合と同様に光照射なしではエチルアミンの生成は観察されなかった。 H/Pt のない場合、エチルアミンの生成は観察されなかった。ところが、 H/Pt がある場合には暗反応でエチルアミンを生成した。

以上の結果から、 Pt/TiO_2 によるエチルアミン生成の反応機構は図9のように考えられる。すなわち、

(1) Pt/TiO_2 に光が照射されることにより正孔(以下、 h^+ と略記する)と電子(以下、 e^- と略記する)が生成し¹⁰⁾、この h^+ と e^- は、白金に e^- 、 TiO_2 に h^+ が移動する。

(2) 生成した h^+ は、坂田らにより報告されているように、エタノールを酸化してアセトアルデヒドと水素イオンを生成する¹¹⁾。

(3) e^- は、(2) で生成した水素イオンあるいは、水と平衡にある水素イオンを還元し白金に吸着した水素 H/Pt を生成する¹¹⁾。

(4) アンモニアとアセトアルデヒドが反応し中間体 Schiff 塩基 [2] を生成すると予想される。

(5) 中間体 [2] が H/Pt により水素化されエチルアミンを生成する。

(6) エチルアミンとアセトアルデヒドが反応し Schiff 塩基 [3] をへて H/Pt により水素化されジエチルアミンを生成する。

(7) ジエチルアミンとアセトアルデヒドが反応し Schiff 塩基

Fig. 10 Quantum yield of ethylamines as a function of irradiation wavelength for Pt/TiO_2 photocatalyst

[4] をへて H/Pt により水素化されトリエチルアミンを生成する。

反応中間体として仮定した Schiff 塩基 [2], [3], [4] の生成速度定数は、上に述べたように 1:417:175 であるから、普通の条件ではエチルアミンにとどまることなく素早く、ジ-およびトリエチルアミンに反応してしまう。このことはトリエチルアミンが主生成物である鍵谷らの報告⁷⁾と矛盾しない。

3.5 量子収率

この反応系における、 Pt/TiO_2 によるエチルアミン生成の量子収率の波長依存性を、図10に示した。量子収率の計算は、図9に示された反応機構からエチルアミンの生成には光子が2個、ジエチルアミンの生成には4個、トリエチルアミンの生成には6個必要であるとして、計算を行なった。なお光の強度は波長によって異なるがおよそ 10^{-6} Einstein/min であった。

量子収率は、380 nm 付近で立ち上がり 360 nm で6%と最大になっている。384 nm (3.23 eV) に引かれた点線は、Memmingら¹²⁾により報告されたアナタース型 TiO_2 のバンドギャップに相当する光の波長である。ここで得られた量子収率の値は、同様の

10) A. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 189(1978); A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **86**, 172(1982).

11) T. Sakata, T. Kawai, *Chem. Lett.*, 1981, 341.

12) R. Memming, *Electrochem. Acta*, **25**, 77(1980).

Fig. 11 Amount of photocatalytically formed ethylamines as a function of reaction temperature

Reaction vessel has a space for gas phase as shown in Fig. 1
 (●) ; Total, (□) ; Ethylamine, (○) ; Diethylamine,
 (△) ; Triethylamine

Fig. 12 Amount of photocatalytically formed ethylamines as a function of reaction temperature

Reaction vessel has no space for gas phase
 (●) ; Total, (□) ; Ethylamine, (○) ; Diethylamine,
 (△) ; Triethylamine

反応系で鍵谷ら¹¹⁾の報告した値 0.4% に比べ非常に大きい。これは、彼らが TiO_2 を白金とまぜ合わせただけの触媒を使っているのに対し、本実験で、 TiO_2 に直接白金を担持しているため、光照射により生成した e^- と h^+ が再結合反応を起こしにくく、効率よく電荷分離ができるため¹⁸⁾と考えられる。また、反応系のアンモニア濃度が著者らの場合は高く、したがって反応の効率がよくなったことも一因であろう。

3.6 収率の向上

Pt/TiO_2 によるエチルアミンの生成には、図 8 の (4) 以降の反応に示したように明らかに暗反応を含んでいる。したがって、反応温度を変化させることによりエチルアミンの収率を向上させることが可能であると考えられる。

反応温度を変化させた場合のモノー、ジー、およびトリエチルア

ミンの全生成量とそれに対する各アミンの生成比を、図 11 に示した。30~40°C を境にして全生成量が、低温側でも、高温側でも減少した。また低温側ではモノーおよびジエチルアミンの生成比が増加し、トリエチルアミンの生成比が減少した。ここで注意しなければならないのは、エチルアミンの沸点は 17°C と比較的低く、反応中はそれが気相に移ってしまうが、分析のときは凍結と塩酸酸性化により溶液にもどると考えられることである。すなわち、高温側では第二級化の反応が進行する前にエチルアミンが気体となり溶液中の反応であるアルキル化反応を受けず、エチルアミンの生成比が大きくなっている。一方、低温では生成したエチルアミンが気体になることなくトリエチルアミンまで反応が進みモノーおよびジエチルアミンの生成比が小さく、トリエチルアミンの生成比が大きくなっていると考えられる。これらの結果から Pt/TiO_2 によるエチルアミンの生成は、反応系の気相の容積が重大な影響を与えていることが考えられる。

13) Y. Nosaka, Y. Ishizuka, H. Miyama, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 1199(1986).

そこで、気相の容積がゼロの容器 b を用い同様の実験を行なった。このときの結果を図 12 に示した。これから生成量は反応温度の上昇とともに増加するが、生成比は図 11 に示したような大きな変化はなく、前に述べた考察を裏付けている。

4 結 語

ここで報告した Pt/TiO₂ によるエチルアミンの生成は、TiO₂ によるエタノールの酸化反応と、白金によるシッフ塩基の水素化

反応の二つを含んでいることがわかり、反応温度の制御、または反応容器の改造により収率を向上できることを示した。このように、反応機構を知ることは半導体触媒反応においても効率向上のためには必要などころであると思われる。

おわりに、本研究の遂行中有益な助言を頂いた分子研の坂田忠良博士、京都大学工学部の大谷文章博士に感謝致します。また、この研究の一部は文部省科学研究費（エネルギー）特別研究および岩谷科学技術助成金によったので、謝意を表します。

Special Articles on Chemistry and Technology of Energy Conversion

Amine Synthesis by Using Semiconductor Powder Photocatalysts and Its Reaction Mechanism

Yoshio NOSAKA*, Akira ISHIKAWA, Masako TAKATSU,
Nobuyuki FUJII and Hajime MIYAMA

*Department of Chemistry, Technological University of Nagaoka ;
Nagaoka-shi 940-21 Japan*

Details in the reaction mechanism for ethylation of ammonia with Pt/TiO₂ photocatalysts were described. The sequential ethylation in Fig. 9 was clearly shown experimentally (Fig. 4). The ratio of bimolecular rate constants obtained from a simulation (Fig. 5) was 1 : 417 : 175 for ethylation of ammonia : ethylamine : diethylamine. Reaction mixture in NMR sample tube with catalyst was irradiated with the apparatus shown in Fig. 2 and analyzed by using NMR spectroscopy (Fig. 8). Quantum yield for total amount of ethylated products was 6% on 360-nm irradiation (Fig. 10).

~~~~~