

令和 2 年 6 月 20 日現在

機関番号：16401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K18292

研究課題名(和文) 光触媒作用を利用する水素ガスフリーなヘテロ結合の選択的開裂

研究課題名(英文) Photocatalytic selective cleavage of hetero-bonds under hydrogen-gas free condition

研究代表者

今村 和也 (Imamura, Kazuya)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・助教

研究者番号：30750624

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭素-酸素結合(C-O結合)の選択的な開裂は、有機合成化学、バイオマスの利用において使用される重要な技術である。しかし、この反応は高温・高圧の水素ガス、廃液を発生する酸の添加が必要であり、より温和な条件でクリーンな反応系の開発が求められている。我々は光触媒を利用することで、これを達成することを目的として研究し、パラジウムのナノ粒子を担持したTiO<sub>2</sub>(Pd-TiO<sub>2</sub>)を利用することで、常温・常圧下、水素ガスも酸も使用せずに、C-O結合を選択的に開裂することに成功した。この結果をまとめた論文がChemical Communicationsに受理され、Inside Back Coverに選出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

医薬品、染料、香料、プラスチックなど、身の回りの多くのものは石油から作られている。持続可能社会を実現するためには植物由来の再生可能資源(バイオマス)を原料とする物づくりが必要である。中でも木質系バイオマスに含まれている「リグニン」という物質は石油に代わる材料として注目されている。リグニンを化学製品の原料として利用するにはC-O結合の選択的な切断が必要であるが、この反応には厳しい反応条件が必要であり、そのため非常にエネルギー消費が大きくなる。本研究の成果は光によってこのC-O結合の開裂を実現したものであり、持続可能社会の実現に大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：In the presence of a palladium-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst, the cleavage of benzyl phenyl ether in low-molecular-weight alcohol solvents under de-aerated conditions afforded toluene and phenol simultaneously in a 1:1 molar ratio. This is the first report for the photocatalytic cleavage of C-O bond. The choice of solvent also strongly affected the reaction outcome; in particular, when the reaction was carried out in 2-propanol containing 20 vol% water, no products other than toluene and phenol were obtained. Our results indicate that the utility of H-Pd formed photocatalytically is not limited to hydrogenation reactions and that the protocol described herein constitutes a new strategy for application of the photocatalytic reduction of TiO<sub>2</sub>. These results were summarized in a paper and selected on the cover of Chemical Communications.

研究分野：触媒・光触媒

キーワード：光触媒 化学選択的 水素化分解

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

酸化チタン(IV) ( $\text{TiO}_2$ ) に代表される半導体光触媒の光触媒作用は、そのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射されることにより、価電子帯の電子が伝導帯へと励起し、正孔と励起電子を生成する。正孔は酸化反応、励起電子還元反応を引き起こすため、 $\text{TiO}_2$  の光触媒作用は常温・常圧下、太陽光で駆動する酸化還元反応であると言える。それゆえ、 $\text{TiO}_2$  の光触媒作用を物質変換へと応用する試みが行われてきたが、そのほとんどは酸化反応である。これは、 $\text{TiO}_2$  の伝導帯の電位 (アナタースで  $-0.3 \text{ V vs SHE}$ ) が多くの有機化合物の還元電位より低く、応用できる基質が非常に限られているためである。実際、報告されている  $\text{TiO}_2$  光触媒の還元的物質変換は、ほとんどがニトロ基の還元であり、その他カルボニル基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) の還元が数報あるだけである。一方で、 $\text{TiO}_2$  に白金 (Pt) やパラジウム (Pd) のような金属助触媒を担持すると、 $\text{H}^+$  を還元して  $\text{H}_2$  を生成することが知られており、この過程で、金属助触媒上には活性水素種が生成すると考えられている。申請者はこの活性水素種を物質変換へと利用することで新たな光触媒反応を開拓できると考えた。この戦略のもと、申請者は近年、 $\text{TiO}_2$  光触媒に Pd を担持することによって  $\text{TiO}_2$  光触媒では不可能とされてきたシアノ基 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) やオレフィン ( $\text{C}=\text{C}$ ) の還元初めて成功している。これらの基質を熱触媒と  $\text{H}_2$  ガスによって水素化する場合、やはり Pd が触媒として高活性を示す。このことから、申請者は光触媒的に  $\text{H}^+$  が還元されて生成する助触媒上の活性水素種は、熱触媒の反応系における触媒上に解離吸着した水素と同じ働きをするのではと考えた。

C-S, C-O, C-N, などのヘテロ結合の選択的な切断は、石油化学、バイオマス利用、ファインケミカル、錯体合成、生理活性物質の合成など非常に広い範囲の物質変換系において重要な技術である。これらの結合の選択的開裂は一般に高圧の  $\text{H}_2$  ガスによる水素化分解によって行われるが、 $\text{H}_2$  ガスの製造 (課題 1) と昇圧に莫大なエネルギーがかかる (課題 2)。また、厳しい反応条件が選択率を低下させており (課題 3)、使用される触媒の多くが錯体触媒のため、分離・再利用が困難である (課題 4) などの課題がある。よって、ここで挙げた 4 つの課題を解決するような触媒系の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

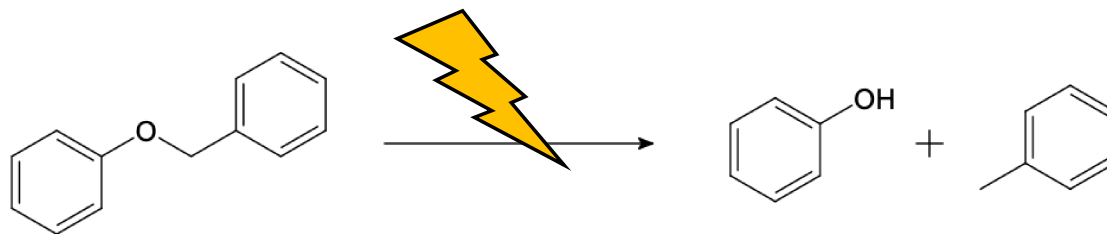
本研究は半導体光触媒の還元反応を利用することで、背景に記述した 4 つの課題を克服し、非常に広範囲の分野に貢献するものである。具体的には、金属担持半導体光触媒による  $\text{H}^+$  の還元によって活性水素種を生成させることで、高圧の  $\text{H}_2$  ガスを使用することなく水素化分解を進行させることができる (課題 1 の解決)。また、光触媒上の金属助触媒は励起電子が注入され続けているため、助触媒に吸着した基質へのバックドネーションも強くなり、基質の活性化エネルギーを劇的に下げることが期待される。それゆえ、常温常圧で反応が進行し、従来の厳しい反応条件による副反応を避けることができる (課題 2・3 の解決)。さらに半導体光触媒はろ過によって用意に分離・再利用することが容易である (課題 4 の解決)。

### 3. 研究の方法

まずは、光触媒として十分に研究され、水素化触媒の担体として使用されることもある  $\text{TiO}_2$  を中心に触媒開発を行った。ヘテロ結合の開裂でもっとも需要が高くなることが予想される C-O 結合の開裂を中心に検討し、続いてメカニズムの解明を行った。具体的には、モデル反応として、ベンジルフエニル化合物の水素化分解反応を検討した。犠牲剤兼溶媒としてアルコール類を使用し、代表的な光触媒である  $\text{TiO}_2$  に金属ナノ粒子を担持した光触媒を検討した。このとき、 $\text{H}^+$  はアルコール類から、電子 ( $e^-$ ) は光触媒から供給される。 $\text{H}^+$  源にアルコール類を使用することには最終的にバイオエタノールを水素源とする意図がある。有効な金属助触媒の種類をスクリーニングするとき、熱分解で使用されている金属触媒を中心に検討し、さらに、結合の活性化に有効である二種類の金属を合金化した助触媒も検討することで高活性な触媒の探索を行った。

### 4. 研究成果

ベンジルフエニルエーテルを基質として C-O 結合の光触媒的開裂反応を検討した (Scheme 1)。光触媒の正孔捕捉剤としてよく使用されるメタノールを溶媒兼正孔捕捉剤として使用し、金属助触媒の検討を行った。



Scheme 1 Photocatalytic cleavage of benzyl phenyl ether.

何も担持していない TiO<sub>2</sub> (non) を光触媒として使用し 30 分間光を照射したところ、ベンジルフェニルエーテルは全く減少せず、一方で、TiO<sub>2</sub> は青色に変色した。これは励起電子によって Ti<sup>4+</sup>が Ti<sup>3+</sup>に還元されたことを示している。つまり、メタノールの酸化反応によって正孔が消費される一方で、TiO<sub>2</sub> の伝導帯の励起電子はベンジルフェニルエーテルの開裂に関与しなかったことを示している。助触媒として銅 (Cu)、銀 (Ag)、金 (Au) を TiO<sub>2</sub> 上に担持した場合もほぼ同様の結果が得られた。しかしながら、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、Pd または Pt を担持した TiO<sub>2</sub> を用いた場合には、H<sub>2</sub> ガスを必要とせず、ベンジルフェニルエーテルの C-O 結合を開裂し、トルエンとフェノールが 1:1 のモル比で生成した。Pd-TiO<sub>2</sub> 触媒は、他の光触媒と比較して、トルエンおよびフェノールの収率ははるかに高かった。Pd-TiO<sub>2</sub> 光触媒を使った還元反応では、Pd 上で H<sup>+</sup>が還元され、活性水素種 (H-Pd) を生成することが報告されている。本反応では、この H-Pd が C-O 結合の水素化分解 (開裂) に関与したと考えられる。この結果は、TiO<sub>2</sub> 光触媒を用いて C-O 結合を選択的に切断した最初の報告である。

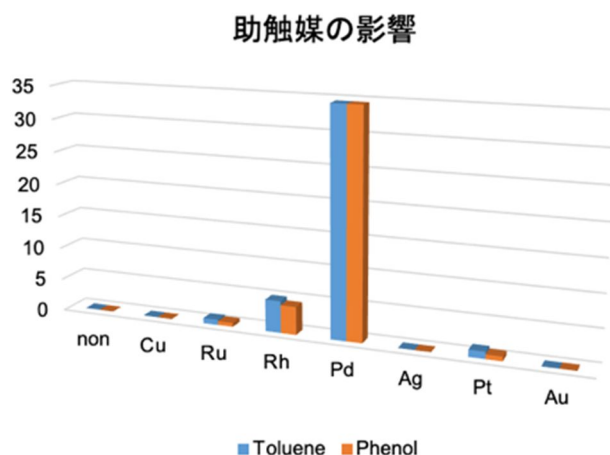


Fig. 1 Effects of metal co-catalysts (0.5 wt%) on photocatalytic cleavage of benzyl phenyl ether in methanolic suspensions under de-aerated conditions after 30-min photoirradiation.

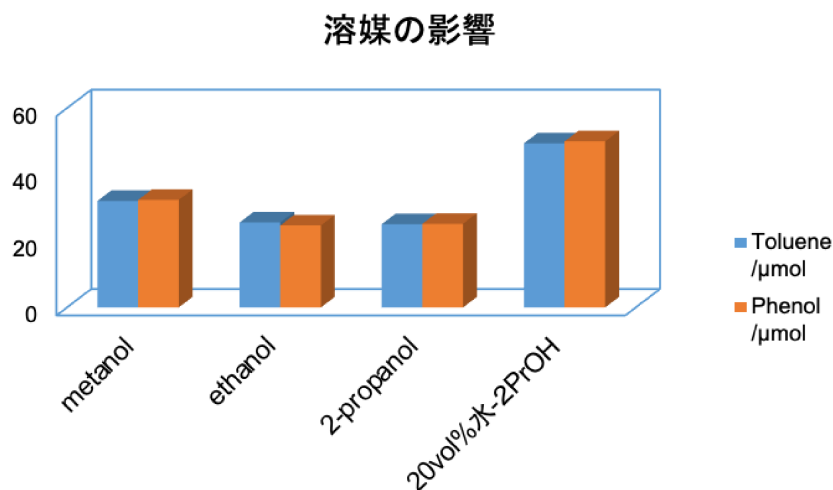


Fig. 2 Effects of solvents on photocatalytic cleavage of benzyl phenyl ether over 0.5 wt% Pd-TiO<sub>2</sub> after 30-min photoirradiation.

Pd-TiO<sub>2</sub> を使用し、メタノール、エタノール、2-プロパノールを溶媒兼正孔捕捉剤として検討した (Fig. 2)。メタノール系の Pd-TiO<sub>2</sub> 懸濁液は、他の触媒の懸濁液に比べて高い活性を示したが、照射時間の増加とともに反応速度が低下し、120 分後にはほぼ完全に反応が停止した。このときのマテリアルバランス (式 1) は 100%であった。

$$\text{Material balance} = \frac{n(\text{toluene}) + n(\text{phenol}) + 2n(\text{benzyl phenyl ether})}{2n_0(\text{benzyl phenyl ether})}$$

この結果は副生成物が発生しておらず、ホルムアルデヒドなどの酸化生成物が光触媒系を失活

させたことを示唆している。また、反応中の物質収支はほぼ 100%で推移しており、C-O 結合の開裂以外の反応は起こっておらず、反応速度低下の原因は正孔捕捉剤の酸化生成物(ホルムアルデヒド)による触媒の被毒である可能性が高いと考えられる。この可能性を探るために、反応混合物に水またはホルムアルデヒド水溶液を添加した場合の効果进行调查した。その結果、ホルムアルデヒド水溶液を添加するとさらに反応速度が低下することがわかった。これらの結果から、メタノール酸化により発生したホルムアルデヒドが光触媒系を失活させることが確認された。メタノールをエタノールや 2-プロパノールに置き換えると反応速度が低下した。ここで、2-プロパノールに水を添加するとクロロベンゼンの光触媒的脱塩素化反応の反応速度を増加させることが報告されている。そこで、本反応でも 20%の水を含む 2-プロパノール水溶液を使用した。期待された通り、この条件では最も高い反応速度を示した。エタノール系や 2-プロパノール系で反応速度が低下した理由を調べるために、0.5 wt% Pt-TiO<sub>2</sub> のアルコール懸濁液を用いて、脱気条件下での H<sub>2</sub> 生成に伴うアルコールの光触媒酸化反応を調べた。この反応系にはアルコールのみが存在し、H<sup>+</sup>が選択的に H<sub>2</sub> に還元されるため副反応を防ぐことができるシンプルな反応系である。したがって、この光触媒による H<sub>2</sub> の生成は正孔捕捉の速度を示す指標として利用することができる。メタノールをエタノールや 2-プロパノールに変更すると反応速度が低下することがわかった。エタノールからの H<sub>2</sub> の生成反応速度は 2-プロパノール系よりも速いが、エタノール中のベンジルフェニルエーテルの開裂速度は 2-プロパノール系とほぼ同じであった。また、エタノールを溶媒として使用した場合、180 分の照射後も少量のベンジルフェニルエーテルが残存していた。一方で、2-プロパノール系は完全に反応が進行した。これらの結果から、第一級アルコールの酸化により生成したアルデヒドがベンジルフェニルエーテルの光触媒開裂に悪影響を及ぼすことが示唆された。2-プロパノール系では水を添加することで反応速度が向上したが、メタノール系では水の添加が反応速度を減少させた。

20vol%の水を含む 2-プロパノール中に 0.5wt% Pd-TiO<sub>2</sub> の経時変化を Fig. 3 に示す。照射開始直後からベンジルフェニルエーテルの量が単調に減少し、トルエンとフェノールが 1:1 のモル比で生成した。照射 20 分後にはベンジルフェニルエーテルはほぼ完全に消費され、トルエンとフェノールが高収率で得られた(いずれも 99%以上)。ベンジルフェニルエーテルが完全に消費された後、H<sub>2</sub> とアセトンが同じ速度で生成したことから、ベンジルフェニルエーテルの水素化分解(開裂)と H<sub>2</sub> 生成が競合しており、ベンジルフェニルエーテルの還元が支配的な反応であることが示唆された。Fig. 3 には、式(2)で算出される酸化還元バランスも示している。

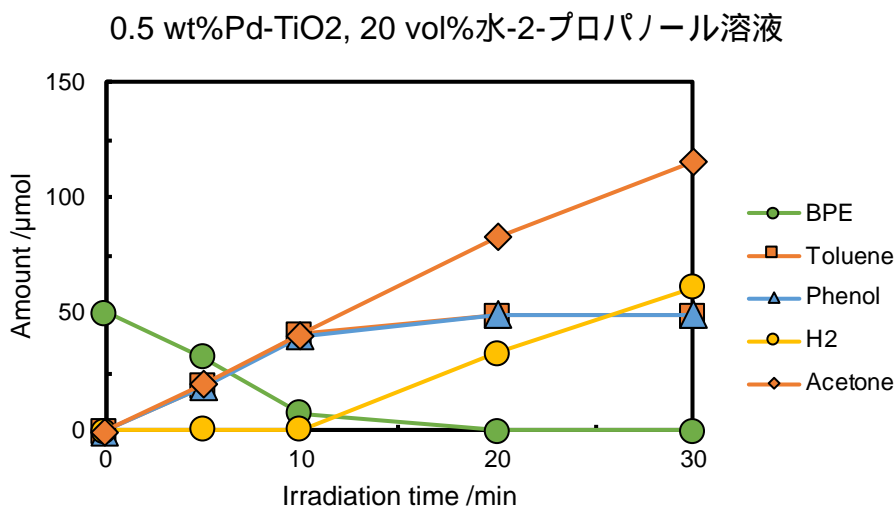


Fig. 3 Time courses of amounts of benzyl phenyl ether, toluene, phenol, acetone, and H<sub>2</sub>, along with the redox balance, during photocatalytic cleavage of benzyl phenyl ether in a suspension in 2-propanol containing 20 vol% water and 0.5 wt% Pd-TiO<sub>2</sub>.

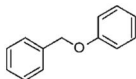
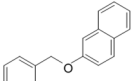
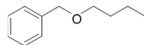
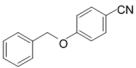
$$\text{Redox balance} = \frac{2n(\text{converted benzyl phenyl ether}) + 2n(\text{H}_2)}{2n(\text{acetone})}$$

ここで、 $n(\text{converted benzyl phenyl ether})$ ,  $n(\text{H}_2)$ ,  $n(\text{acetone})$ はそれぞれ消費されたベンジルフェニルエーテル、生成された H<sub>2</sub>、生成されたアセトンの量である。照射中、酸化還元バランスはほぼ一定であり、さらに照射しても他の生成物は検出されなかった。このことから、正孔による生成物の再酸化が起こらず、2-プロパノールのみが酸化されていることが示された。

C-O 結合を有する様々な基質の反応を行い、本反応の基質拡張性を検討した (Table 1)。その

結果、ベンジルフェニルエーテルよりも嵩高い化合物 (Entry 2) やアルキルエーテル (Entry 3) にも適用することができることがわかった。シアノ基を有する化合物の C-O 結合を H<sub>2</sub> ガスで接触水素化分解するとシアノ基が対応するアミンに還元されるが、光触媒系は C-O 結合に対して高い化学選択性を示すことがわかった (Entry 4)。

Table 1 Photocatalytic cleavage of C–O bonds of benzyl ethers in a 2-propanol suspension containing 20 vol% water and 0.5 wt% Pd-TiO<sub>2</sub> after 120-min photoirradiation.

Entry	Compound	Yield of toluene /%	Yield of alcohol /%	Toluene/Alcohol
1	 Benzyl phenyl ether	99	99	1.00
2	 Benzyl-2-naphthyl ether	>99	>97	1.02
3	 Benzyl butyl ether	>99	99	1.01
4	 4-Benzyloxybenzonitrile	>99	>99	1.00

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件(うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

1. 著者名 Kazuya Imamura, Hiroko Kato, Yuichiro Wada, b Kazuhiro Makabe, Ayumu Onda, Atsuhiko Tanaka, Hiroshi Kominami, Katsutoshi Satobd and Katsutoshi Nagaoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Photocatalytic chemoselective cleavage of C-O bonds under hydrogen gas- and acid-free conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7298-7301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC03362E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Kominami, Misaki Shiba, Akimi Hashimoto, a Shota Imai, Kousuke Nakanishi, Atsuhiko Tanaka, Keiji Hashimoto and Kazuya Imamura	4. 巻 20
2. 論文標題 Titanium(IV) oxide having a copper co-catalyst: a new type of semihydrogenation photocatalyst working efficiently at an elevated temperature under hydrogen-free and poison-free conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19321-19325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1039/C8CP02316F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nakanishi, R. Yagi, K. Imamura, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami	4. 巻 8
2. 論文標題 Ring hydrogenation of aromatic compounds in aqueous suspensions of an Rh-loaded TiO <sub>2</sub> photocatalyst without use of H <sub>2</sub> gas	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Science and Technology	6. 最初と最後の頁 139-146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cy01929g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件(うち招待講演 1件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 櫻木優詞, 眞壁和浩, 恩田歩武, 柳澤和道, 今村和也
2. 発表標題 Pd担持酸化チタン(IV)光触媒によるC-O結合の化学選択的開裂反応
3. 学会等名 第34回若手化学者のための化学道場 (in高知)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池内一真, 恩田歩武, 柳澤和道, 今村和也
2. 発表標題 バイオマスを水素源とした水素ガスフリーな光触媒的水素化
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安井真優, 恩田歩武, 柳澤和道, 今村 和也
2. 発表標題 酸化チタン(IV)光触媒による 1,1-ジエトキシエタンのOne-pot 合成
3. 学会等名 高知化学シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今村和也・加藤宙子・和田雄一郎・眞壁和浩・恩田歩夢・佐藤勝俊・永岡勝俊
2. 発表標題 ベンジルフェニルエーテルの光触媒的開裂反応における各種反応因子の影響
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今村和也
2. 発表標題 酸化チタンによる光触媒的水素化反応
3. 学会等名 2017年日本化学会中四国支部大会・鳥取大会(招待講演)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 Kousuke Nakanishi, Ryosuke Yagi, Kazuya Imamura, Atsuhiko Tanaka, Keiji Hashimoto, Hiroshi Kominami
2. 発表標題 Ring Hydrogenation of Aromatic Compounds in Aqueous Suspensions of Rh-loaded TiO <sub>2</sub> Photocatalyst without Use of H <sub>2</sub> Gas
3. 学会等名 SPEA10
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今村和也, 加藤宙子, 和田雄一郎, 佐藤勝俊, 永岡勝俊
2. 発表標題 Pd-TiO <sub>2</sub> によるC-O結合の選択的開裂
3. 学会等名 2016年日本化学会中四国支部大会(香川大会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----