

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14477

研究課題名(和文) 二酸化炭素によるアミンの光触媒的ホルミル化

研究課題名(英文) Photocatalytic formylation of amine with carbon dioxide

研究代表者

吉田 寿雄 (Yoshida, Hisao)

京都大学・人間・環境学研究科・教授

研究者番号：80273267

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素の有効利用のために、光触媒を用いて二酸化炭素によるアミン類のホルミル化反応を検討した。金属添加酸化チタン光触媒を用いると、アセトニトリル中でアミン類と二酸化炭素から目的生成物が得られた。この生成物はこの溶媒中でのみ得られ、速度論的検討からアセトニトリルの炭素水素結合の開裂が反応に関与していることが判明した。気相に二酸化炭素がなくても反応は進行したが、気相に二酸化炭素があったほうが生成量は多かった。これらより、アセトニトリルが酸化されて生成したラジカル種が、アミンに相互作用した二酸化炭素と反応し目的生成物が生成する、という反応機構を提案した。

研究成果の概要(英文)：To utilize carbon dioxide, we examined photocatalytic formylation of amine with carbon dioxide. Metal-loaded titanium oxide photocatalyst was found to give the aimed product from carbon dioxide and some amine compounds in acetonitrile. The reaction took place only in the acetonitrile solvent. A kinetics study revealed that the C-H bond activation of acetonitrile was an important step in the reaction mechanism. Although the product was obtained without carbon dioxide in the gas phase, the amount of the product was higher in the atmosphere of gaseous carbon dioxide. Based on these results, the following reaction mechanism was proposed: the radical species, formed from acetonitrile, reacts with the carbon dioxide, which interacts with amine, to provide the aimed product.

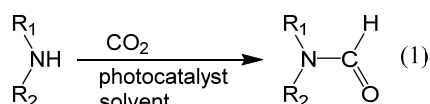
研究分野：触媒化学，光触媒化学

キーワード：光触媒反応 二酸化炭素 アミン

1. 研究開始当初の背景

現在大気中の二酸化炭素濃度が上昇し地球温暖化の原因とされており、二酸化炭素の排出量低減のための技術開発や、二酸化炭素の固定化について様々な方法が研究されている。二酸化炭素を化学的に固定化する方法としては、エポキシ化合物と反応させて五員環カーボナートを生成する触媒反応 (例えば *JACS*, **1999**, 121, 4526) や、メタノールと反応させてジメチルカーボネートを生成する触媒反応 (例えば *Catal. Lett.* **1999**, 58, 225) や、アミンと反応させてホルムアミド化合物を得る触媒反応 (例えば *Chem. Commun.* **2014**, 50, 189) 等が挙げられる。このうちアミンのホルミル化は応用範囲も広く魅力的ではあるが、現状では高圧の水素と二酸化炭素を必要とする点など、改良の余地が多い。

光触媒は、光エネルギーを用いて化学反応を促進する触媒であるが、大きな2つの特徴を持つ。一つは、反応の前後で系のポテンシャルが上がる吸エルゴン反応であっても、光エネルギーでその増加分を補うことができるために、進行させることができる点である。もう一つは、通常の触媒が吸着により分子を活性化させるのに対して、光触媒では光励起により生じる励起電子と正孔が同時に独立に還元反応と酸化反応をそれぞれ進行させるために、これまでにないような化学反応を進行させることができることである。我々は、光触媒の存在下でアミンと二酸化炭素の反応を試してみたところ、ホルムアミド化合物が得られることを見出した (式1)。しかしまだ、その反応機構などの詳細は何もわかっていなかった。



2. 研究の目的

そこで本研究では、二酸化炭素の固定化のために、光触媒を用いたアミンの二酸化炭素によるホルミル化反応の効率の向上を目指すとともに、本系の反応機構を明らかにすることを目的として研究を開始した。

3. 研究の方法

本研究では、反応条件の最適化、光触媒の組成と構造の最適化と解析、基質拡張性の検討、同位体化合物による反応速度論的解析をおこない、反応機構の解明を検討した。

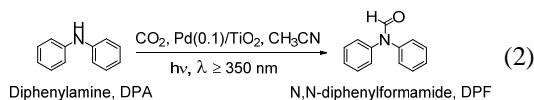
光触媒は、光析出法で調製した金属添加光触媒 ($M(x)/TiO_2$, x は添加金属 M の重量%) を用いた。

光触媒活性評価は、試験管内で光触媒の前照射処理を行った後、気相を二酸化炭素で置換しアミン化合物と溶媒等を導入し、所定

の時間攪拌しながら光を照射した。反応後の気相と液相にある生成物を、それぞれ GC-TCD と GC-MS で分析した。

4. 研究成果

$Pd(0.1)/TiO_2$ 光触媒とアセトニトリル溶媒を用いてジフェニルアミンと二酸化炭素の反応を検討した。その結果、ホルミル化生成物として DPF が得られた。スクシノニトリル等の副生成物も得られた。気相には生成物としては水素のみが検出された。



そこで、まずは反応条件の検討を始めた。光触媒を用いた有機化学反応においては、少量の水が活性を向上させることがしばしばみられるので、ここでも試してみたところ、図1のように少量の水を加えた時に DPF の選択率は向上したが、DPF の収率は増加していなかった。よって、少量の水の添加はホルミル化反応には直接関与しないが、副反応を抑える効果があることが示唆された。

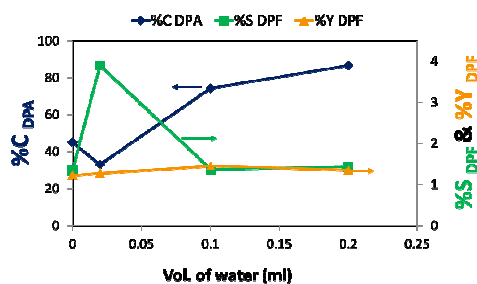


図1 二酸化炭素によるアミンの光触媒的ホルミル化反応における水の影響。アセトニトリル溶媒 2mL, DPA 20 mmol, $Pd(0.1)/TiO_2$ 光触媒 0.1 g, 波長 ≥ 350 nm, 光量 40 mW/cm^2 at 365 ± 20 nm, 反応時間 5 h. %C_{DPA}: DPA の転化率, %S_{DPF}: DPF への選択率, %Y_{DPF}: DPF の収率。

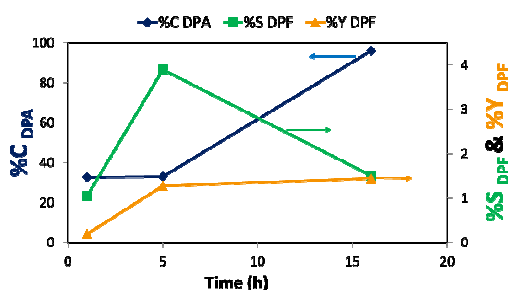


図2 二酸化炭素によるアミンの光触媒的ホルミル化反応における反応時間の影響。アセトニトリル溶媒 2mL, DPA 20 mmol, 水 20 μ L, $Pd(0.1)/TiO_2$ 光触媒 0.1 g, 波長 ≥ 350 nm, 光量 40 mW/cm^2 at 365 ± 20 nm。

図2には光照射時間の影響を示した。DPAは時間と共に転化しているが、DPFの生成は残念ながら5時間以降は増えないことが判明した。したがって継続的にホルミル化反応は進行していないか逐次反応により消費されてしまい、光照射は5時間以内とする方が効率が良いことが示唆された。

表1には、様々な溶媒を用いた反応試験の結果を示す。数ある溶媒の中でアセトニトリルのみが特異的にDPFを与えた。これほど顕著に溶媒効果が出ることは特異的で、溶媒として加えたアセトニトリルが反応に関与していることが示唆された。

表1 二酸化炭素によるアミンの光触媒的ホルミル化反応における溶媒効果

No	溶媒	DPF 生成量/ μmol	% Y _{DPF}
1	CH ₃ CN	0.2	1.3
2	Ethanol	0	0
3	Acetone	0	0
4	THF	0	0
5	Octane	0	0
6	DMSO	0	0

Pd(0.1)/TiO₂ 光触媒, 反応時間 5 h. 溶媒以外は図2の条件に同じ。

次に、光触媒の最適化を行った。図3のようにいくつかの助触媒のうち、0.1 wt%のPd助触媒が最も高いDPA選択率を示した。興味深いことにPd(0.1)/Al₂O₃とPt(0.1)/TiO₂を混合させた場合に最も高い選択率と収率を与えた。

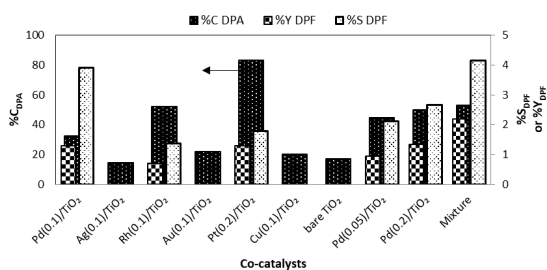


図3 光触媒の最適化。アセトニトリル溶媒 2 mL, DPA 20 mmol, 水 20 μL , Pd(0.1)/TiO₂ 光触媒 0.1 g, 波長 ≥ 350 nm, 光量 40 mW/cm² at 365 \pm 20 nm. 反応時間 5 h. Mixture は Pd(0.1)/Al₂O₃ (80 mg) and Pt(0.1)/TiO₂ (25 mg)の混合物

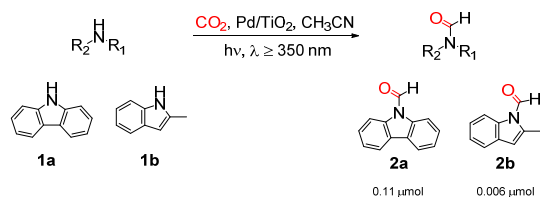


図4 アミンの適応性。アセトニトリル溶媒 2 mL, アミン化合物 20 mmol, 水 20 μL , Pd(0.1)/TiO₂ 光触媒 0.05 g, 波長 ≥ 350 nm, 光量 40 mW/cm² at 365 \pm 20 nm. 反応時間 5 h. 生成物量の定量には DPF 用の検量線を用いた。

次に、別の二つのアミンを試してみたところ、図4のように、それぞれホルミル化生成物を与えた。

次に反応機構の検討を行うために、標準的な反応条件で Pd(0.1)/TiO₂ 光触媒を用い、同位体化合物を使った速度論的解析を行った。その結果、アセトニトリルの同位体化合物を用いた時に、表2のように、DPFの生成量が減少した。つまり同位体効果が見られたことになる。よって、溶媒であるはずのアセトニトリルのH-C結合の開裂が、反応速度を決定づける律速段階として、反応機構に関与していることが示された。つまり、アセトニトリルは単なる溶媒ではなく、アセトニトリルが酸化されプロトンを放出する過程がこの光触媒反応の鍵となっていることが明らかとなった。

表2 同位体化合物を用いた反応試験

No	同位体	DPF / μmol	k _H /k _D
1	None	0.21	-
2	CD ₃ CN	0.15	1.4

アセトニトリル溶媒 2 mL, アミン化合物 20 mmol, 水 20 μL , Pd(0.1)/TiO₂ 光触媒 0.05 g, 波長 ≥ 350 nm, 光量 40 mW/cm² at 365 \pm 20 nm. 反応時間 5 h.

表3には、気相に二酸化炭素ではなく、一酸化炭素やアルゴンを満たして同じ反応操作を行ったときの結果を示した。

表3 アミンの光触媒的ホルミル化反応における気相分子の影響

No	気相	%C _{DPA}	DPF / μmol	%Y _{DPF}	%S _{DPF}
1	CO ₂	77.8	0.20	1.4	1.6
2	CO	19.0	0.0	0.0	0.0
3	Ar	86.0	0.17	1.2	1.3

Pd(0.1)/TiO₂ 光触媒 0.05 g, 反応時間 5 h. 気相ガス以外の条件は表2に同じ。

二酸化炭素が光触媒によって還元されると一酸化炭素ができる可能性があるが、気相を一酸化炭素を満たしてもDPFは得られなかった。したがって、一酸化炭素がホルミル化反応の中間生成物となっている可能性は否定された。

一方、アルゴンを満たしたときにはDPFが生成した。つまり、気相の二酸化炭素がなくてもDPFは生成するというのである。DPAからDPFが生じるためには、DPA分子に炭素と酸素が付与されている必要がある。二酸化炭素が反応していると考えるのが妥当であろうと考えられるが、光触媒上に吸着していた二酸化炭素もしくは有機酸等の含酸素化合物が反応した可能性や、アセトニトリルが表面上の吸着種と反応してできた部分酸化生成物が反応したとも考えることもできる。経時的にDPFの生成速度が減少したことも、このことを支持するのかもしれない。

ただし、気相を二酸化炭素で満たした場合の方が、生成量が1.2倍ほど多いことから、二酸化炭素が本ホルミル化に参与している可能性も残っている。現在のところ、これらの可能性の検証はまだ終わっていない。

そこで、本研究では、二酸化炭素が反応に関わっているという仮定のもとで、図5のように反応機構を提案した。二酸化炭素はアミンに吸着され、正孔により酸化されたアセトニトリルがその二酸化炭素と反応し、アセトニトリルが二酸化炭素由来の酸素を引き抜き、ホルミル化生成物が生成すると考えた。

ただし、ここで提案した本反応機構は、さらなる検証が必要である。

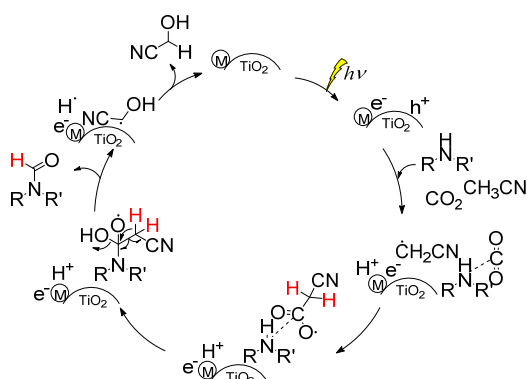


図5 仮説として提案される二酸化炭素によるアミン類の光触媒的ホルミル化反応の反応機構

以上の検討結果を得るまでに、様々な試行錯誤を行い、副次的に、いくつかの新規な光触媒反応を見出すことができた。例えば、炭化水素とエーテル類の間の脱水素的クロスカップリング、可視光化におけるベンゼンとシクロヘキサンの間の脱水素的クロスカップリング、ジオール類からの脱水的ラクトン化や、飽和炭化水素のシアノメチル化などである。本研究の研究期間内にこれらの反応機構も検討し、論文として提案するに至った。内容は下記論文を参照いただきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① E. Wada, T. Takeuchi, Y. Fujimura, A. Tyagi, T. Kato, H. Yoshida, Direct cyanomethylation of aliphatic and aromatic hydrocarbons with acetonitrile over metal loaded titanium oxide photocatalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2017) 2457–2466. 査読有 [DOI: 10.1039/c7cy00365j]

② A. Tyagi, A. Yamamoto, T. Kato, H. Yoshida, Bifunctional property of Pt nanoparticle deposited on titanium oxide for the photocatalytic sp^3C-sp^3C cross-coupling reactions between

tetrahydrofuran and alkanes, *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2017) 2616–2623. 査読有 [DOI: 10.1039/C7CY00535K]

③ E. Wada, A. Tyagi, A. Yamamoto, H. Yoshida, Dehydrogenative lactonization of diols with platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 16 (2017) 1744–1748. 査読有 [DOI: 10.1039/c7pp00258k]

④ A. Yamamoto, T. Ohara, H. Yoshida, Visible-light-induced photocatalytic benzene/cyclohexane cross-coupling utilizing a ligand-to-metal charge transfer benzene complex adsorbed on titanium oxides, *Catal. Sci. Technol.*, 8 (2018), 2046–2050. 査読有 [DOI: 10.1039/c7cy02566a]

⑤ A. Tyagi, A. Yamamoto, M. Yamamoto, T. Yoshida, H. Yoshida, Direct cross-coupling between alkenes and tetrahydrofuran with platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, accepted. 査読有 [DOI: 10.1039/C8CY00129D]

[学会発表] (計29件)

① Akanksha Tyagi, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Carbon dioxide fixation by titanium oxide photocatalysts, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, April 4, 2016, Osaka

② Akanksha Tyagi, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, CO₂ functionalization by amines over titania photocatalysts, International Symposium on Nanostructured Photocatalysts and Catalysts (NPC2016), April 9-10, 2016, Osaka

③ Akanksha Tyagi, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Fixation of carbon dioxide by amines with titanium oxide photocatalyst, The 16th International Congress on Catalysis (ICC 16), July 3-8, 2016, Beijing, China

④ H. Yoshida, M. Sato, N. Fukuo, L. Zhang, Y. Yamamoto, T. Yoshida, T. Morikawa, T. Kajino, M. Sakano, T. Sekito, S. Matsumoto, H. Hirata, Sodium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for CO₂ reduction with water, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, 2017.05.15-17, Sapporo

⑤ 吉田寿雄, 光触媒によるあたらしい有機化学反応, 第8回触媒科学研究発表会, 2017.06.09, 大阪府立大学, 大阪

⑥ 吉田寿雄, 光触媒を用いた有機化学反応の開発とその反応機構, 第36回光がかわる

触媒化学シンポジウム, 2017.06.30, 近畿大学

⑦ 安齋亮彦, 山本旭, 吉田寿雄, フラックス法によって調製したチタン酸カルシウムの構造と二酸化炭素光還元活性, 第36回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2017.06.30, 近畿大学

⑧ 浪花晋平, 山本旭, 吉田寿雄, 酸化チタン光触媒を用いた含窒素芳香族化合物の選択的クロスカップリング, 第36回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2017.06.30, 近畿大学

⑨ H. Yoshida, E. Wada, T. Takeuchi, Y. Fujimura, T. Kato, Photocatalytic cyanomethylation of hydrocarbons with acetonitrile over metal loaded titanium oxide, EUROPACAT2017, Aug 27-31, 2017, Florence, Italy

⑩ Akihiko Anzai, Naoto Fukuo, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Highly selective photocatalytic reduction of carbon dioxide with water over silver-modified calcium titanate, EUROPACAT2017, Aug 27-31, 2017, Florence, Italy

⑪ Akanksha Tyagi, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Pt/TiO₂ hybrid catalysts for the sp³C-sp³C cross-coupling reaction between cyclohexane and tetrahydrofuran, EUROPACAT2017, Aug 27-31, 2017, Florence, Italy

⑫ Shimpei Naniwa, Tomoyuki Ohara, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Direct cross-coupling between cyclohexane and pyridine over metal loaded titanium oxide photocatalyst, EUROPACAT2017, Aug 27-31, 2017, Florence, Italy

⑬ 安齋亮彦, 山本旭, 吉田寿雄, 二酸化炭素光還元反応におけるチタン酸カルシウム光触媒の構造と活性, 第120回触媒討論会, 2017.09.12-14, 愛媛大学, 愛媛

⑭ 浪花晋平, 山本旭, 吉田寿雄, 酸化チタン光触媒を用いた含窒素芳香族化合物の選択的 direct クロスカップリング, 第120回触媒討論会, 2017.09.12-14, 愛媛大学, 愛媛

⑮ Hisao Yoshida, Photocatalysis in various chemical reactions, International Conference of the Indonesian Chemical Society 2017 (ICICS2017), Palembang, South Sumatera, Indonesia, Oct. 17-18, 2017

⑯ Hisao Yoshida, Photocatalytic organic synthesis with titanium oxide photocatalyst, Guest Lecture Series in Material Chemistry for Energy

Health and Environment, University of Indonesia, Depok, Indonesia, Oct. 16, 2017

⑰ Akanksha Tyagi, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Efficient room temperature photocatalytic Ullmann coupling of aryl halides, 第10回触媒表面化学研究発表会, 2017.10.27-28, 関西大学, 大阪

⑱ Xing Zhu, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Photoreduction of carbon dioxide with water over Ag-modified Na₂Ti₆O₁₃, 第10回触媒表面化学研究発表会, 2017.10.27-28, 関西大学, 大阪

⑲ Hisao Yoshida, Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Silver Loaded Titanate Photocatalysts, OKCAT2017, 2017.10.27-28, 関西大学, 大阪

⑳ Xing Zhu, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Photocatalytic conversion of CO₂ by water over Ag-modified Na₂Ti₆O₁₃, 第36回固体・表面光化学討論会, 2017.11.21-22, 滋賀県立大学交流センターホール, 滋賀

㉑ 安齋亮彦, 山本旭, 吉田寿雄, フラックス法により調製したチタン酸カルシウム光触媒の構造と二酸化炭素の光還元活性, 第36回固体・表面光化学討論会, 2017.11.21-22, 滋賀県立大学交流センターホール, 滋賀

㉒ Akanksha Tyagi, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Room temperature Ullman coupling of aryl halides by metal loaded TiO₂ photocatalysis, 第36回固体・表面光化学討論会, 2017.11.21-22, 滋賀県立大学交流センターホール, 滋賀

㉓ 浪花晋平, 山本旭, 吉田寿雄, 酸化チタン表面錯合体光励起による芳香族化合物の選択的 direct クロスカップリング, 第36回固体・表面光化学討論会, 2017.11.21-22, 滋賀県立大学交流センターホール, 滋賀

㉔ Akihiko Anzai, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Study of structure and activity of calcium titanate for photocatalytic reduction of CO₂, Photocatalysis 2 & SIEMME'23, 2017.12.01-03, Tokyo University of Science, Tokyo

㉕ Shimpei Naniwa, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Selective cross-coupling of heteroaromatic compounds over titanium oxide photocatalyst, Photocatalysis 2 & SIEMME'23, 2017.12.01-03, Tokyo University of Science, Tokyo

㉖ 清弘泰三, 安齋亮彦, 山本旭, 吉田寿雄, カチオンドーピングチタン酸カルシウム光触媒

による二酸化炭素還元反応, 日本化学会 第 98 春季年会, 2018.03.20-23, 日本大学, 千葉

⑳ Zhu Xing, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Optimization of silver-loaded sodium titanate photocatalyst for the reduction of carbon dioxide with water, 日本化学会 第 98 春季年会, 2018.03.20-23, 日本大学, 千葉

㉑ 安齋亮彦, 山本旭, 吉田寿雄, フラックス法により調製したチタン酸カルシウム光触媒の構造と二酸化炭素の光還元活性, 第 121 回触媒討論会, 2018.03.22-23, 東京大学, 東京

㉒ 浪花晋平, 山本旭, 吉田寿雄, ピリジン酸化チタン表面錯合体による光励起クロスカップリング第 121 回触媒討論会, 2018.03.22-23, 東京

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 寿雄 (YOSHIDA, Hisao)
京都大学・人間・環境学研究科・教授
研究者番号: 8 0 2 7 3 2 6 7

(2)研究分担者

吉田 朋子 (YOSHIDA, Tomoko)
大阪市立大学・複合先端研究機構・教授
研究者番号: 9 0 2 8 3 4 1 5

(3)連携研究者

山本 旭 (YAMAMOTO, Akira)
京都大学・人間・環境学研究科・助教
研究者番号: 3 0 7 6 9 4 4 3