

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15328

研究課題名（和文）難分解性有機フッ素化合物の無機化に資する酸化的フッ素転移反応系の構築

研究課題名（英文）The Creation of Oxidative Transfer Fluorination Contributing to Mineralization of Environmentally Persistent Fluorinated Organic Compounds

研究代表者

下山 祥弘 (Shimoyama, Yoshihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：70859082

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：パラジウムおよびセリウム酸化物を逐次含浸法により担持したSiO<sub>2</sub>を触媒として調製した。TEM測定では、Pdを核、CeO<sub>x</sub>を殻とするコアシェル構造がSiO<sub>2</sub>上に形成されていた。過硫酸塩存在下のPFOA代替基質の分解反応を行い、BF<sub>4</sub>がB(OH)<sub>3</sub>から触媒的に生成することを確認し、分解によるフッ化物イオンの生成が見出された。また、過酸化水素を酸化剤とするペンタフルオロフェニルスルホン酸塩の触媒的酸化を行い、転換率や、フッ素化合物の収率を求めた。その結果、セリウムを除き、添加した希土類の元素番号が大きくなるにつれ、基質の転換率やテトラフルオロホウ酸イオンの収率が向上する傾向が見出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パーフルオロアルキルスルホン酸(PFAS)等は、その安定性に基づき、環境中で分解を受けずに半永久的に堆積する。PFASは通例の分解処理法では厳しい条件を必要とし、分解が進行しても有害なフッ化物イオンが生成し、環境・人体に対して依然として重篤な悪影響をもたらす。そこで希土類金属や貴金属の特異な反応性を利用することで、より温和な条件で分解することが可能になり、また生成するフッ化物イオンを他の化合物に付加させることで、有害物から有価物への変換をワンポットで行うことができる。セリウムは希土類元素の中でも安価なため、大スケール反応への展開も見据えることが可能である。

研究成果の概要（英文）：SiO<sub>2</sub> supported by sequential impregnation of palladium and cerium oxides was prepared as a catalyst. TEM measurements showed that a core-shell structure with Pd as the nucleus and CeO<sub>x</sub> as the shell was formed on the SiO<sub>2</sub>. In the presence of persulfate, BF<sub>4</sub> ion was produced from B(OH)<sub>3</sub> in the oxidative degradation of PFOA alternative substrate, and F ion was produced by the decomposition. In addition, catalytic oxidation of pentafluorophenylsulfonate was carried out using hydrogen peroxide as a sacrificial oxidant, and the conversion yields and the yields of fluorinated compounds were determined. As a result, except for cerium, it was found that the substrate conversion yields and the yields of tetrafluoroborate ion tended to improve as the elemental number of the added rare earth increased.

研究分野：無機・錯体化学

キーワード：コアシェル構造 PFOA代替基質 テトラフルオロホウ酸イオン パラジウム セリウム 逐次含浸法

### 1. 研究開始当初の背景

パーフルオロオクタン sulfonic acid (PFOS) やパーフルオロオクタン酸 (PFOA) は、非常に安定な炭素-フッ素 (C-F) 結合を有し、高耐久性であることから、エッチング剤や半導体レジスト、界面活性剤などに用いられていた。また、テフロン® は耐熱、耐腐食性に優れることから、フライパンの表面被覆などの用途に用いられる。しかし、その安定性ゆえに微生物による代謝も受けず、高反応性のラジカル種によっても分解されにくいいため、これらの物質は廃棄後、環境中に半永久的に堆積し続ける物質でもある。特に PFOS と PFOA といった水溶性の高フッ素化有機化合物は残留性有機汚染物質と呼ばれ、ストックホルム条約締結国会議において 2005 年に規制対象物質に加えられた。電子線照射等で強引にこれら进行处理した場合には、環境に対し非常に有害な CF<sub>4</sub> が放出されるため、好ましい手段ではない。現行、これらの化合物を分解する手法には、水中におけるヘテロポリ酸を用いる方法が考案されている【H. Hori *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6118-6124】。しかし、分解を進行させた後に生じる F<sup>-</sup> が依然として残留するため、水中で有害なフッ化水素酸が生じる。したがって、PFOS, PFOA 処理後の排水は環境・人体に対して依然として重篤な悪影響をもたらす。

一方で、フッ素化合物が導入された有機化合物には、医薬品としての有用性が非常に高いことが知られている。例えば、高脂血症治療薬であるロスバスタチンや、糖尿病治療薬であるシタグリブチンがあり、いずれも分子内にフッ素原子を有している。これらに代表される含フッ素医薬品を合成するには、フッ化水素酸 (HF) や求電子的フッ素化試薬が利用される。これらのフッ素化試薬は、HF における H-F 結合の反応性の低さや、生体への毒性、原子効率の低さなどが問題となり、高反応性かつ高選択的なフッ素化試薬を必要とする分、含フッ素医薬品の値段を高価とする点で問題がある。フッ素源が、廃棄物としてのテフロン® や PFOS 等の有機汚染物質から供給できるようになれば、環境汚染問題を解決すると同時に、安全にフッ素源を貯蓄できる上、高価な薬剤の低コスト化にも直結する。本転移反応の例は全く無い上に、分解反応の反応機構の詳細の知見を得ることは、温和な分解反応の触媒系構築の指針につながるはずであるが、この知見も明らかとされていない。

これまでに、PFOS および PFOA を水中で分解する反応が発案されてきたが、多くは亜臨界水を用いる手法【H. Hori *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1049-1054】や、水銀ランプによる紫外光照射を用いる手法【上述 H. Hori *et al.* **2004**】であり、いずれも分解した後は CO<sub>2</sub> と F<sup>-</sup>などを生成することで終結させている。また、これらの技術は本転移反応へ応用した際、高エネルギーを要する反応であるが故に、フッ素転移前後の基質も分解しうる点で問題がある。したがって、本研究は、難分解性のフッ素化合物を温和な条件で分解するだけでなく、立体、位置選択的なフッ素化を進行させる触媒を開発する点で独創性が高く、このような触媒の開発には巧妙な金属の選定と触媒の緻密な設計が必要となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、「パーフルオロアルキル化合物の触媒的分解反応を行う不均一系触媒の開発」と「位置選択的な酸化的フッ素転移反応」を、水中、単一触媒で安価な酸化剤を用いて実現することを目的とし、均一系での同様の触媒系の開発も同時に行うことで、反応機構の詳細を明らかとする。本研究において達成されるべき課題は、不活性な C-F 結合を水中で温和に活性化し、結果得られる F<sup>-</sup> を有効利用することである。

### 3. 研究の方法

本研究に対して解決されるべきポイントは 2 つある。1 つ目は、安定な C-F 結合を水中で活性化する手法の確立である。C-F 結合は、その均一開裂のエネルギーが非常に高く、低級アルカンのそれをはるかに凌ぐ。一方、C-F 結合を不均一開裂させる場合は比較的容易に進行することが知られており、AlCl<sub>3</sub> や B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> といった Lewis 酸触媒による C-F 結合の切断反応が多数報告されている【T. Stahl *et al.*, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1578-1587】。したがって、水中で Lewis 酸として作用する金属中心を触媒に導入することが有効である。しかしながら、Lewis 酸となる金属中心を水系溶媒に溶解させた場合、水分子による Lewis 酸サイトの失活が問題となる。そのため、多くの Lewis 酸-Lewis 塩基による反応は非水系溶媒で行われることが多いが、希土類元素 (RE) は、水中においても Lewis 酸としての機能を発現することが知られており、数々の有機合成に利用されてきた【S. Kobayashi and I. Hachiya, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3590-3596】。さらに、C-F 結合の活性化後の基質を酸化できるような酸化触媒サイトを助触媒として導入する。Lewis 酸サイトとの協奏効果が得られる金属の組み合わせを選定

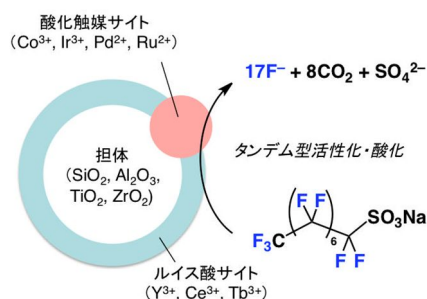


図 1. PFOS の活性化・酸化

し、タンデム型の C-F 活性化および酸化触媒系を構築する(図 1)。しかし、均一触媒で構築される場合には、触媒と生成物の分離が必要となり、また再利用できないという欠点がある。したがって、分離が容易かつ回収可能な不均一触媒へ展開する。担体に適切なものを用いることで、反応物との接触面積を拡大でき、反応の高効率化も可能である。調整した固体触媒に対しては、吸着等温線測定や X 線回折、X 線光電子分光、電子顕微鏡等によるキャラクタリゼーションを行う。表面積や担持金属元素の価数、配位構造等についての知見を得ながら、触媒活性との相関を得る。

2 つ目は、分解が進行した後の F の有機物への導入手法の開発である。PFOS や PFOA の分解が高効率に進行し得られた F ないし  $RE^{n+}-F$  を他の有機化合物へと転移させる反応系も構築する必要がある。 $RE^{n+}-F$  による有機基質のフッ素化は、その結合が強固なために、高温条件下での F 原子の遊離によるものが報告されているのみであり【A. Hamwi *et al.*, *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 1402–1409】、このような高温条件下では生成物の熱的な分解は避けられない。また、ルイス酸塩基対となった  $RE^{n+}-F$  からルイス酸サイトを復活させる必要がある。したがって、より温和な条件で基質のフッ素化を行うべく、前述の複合触媒に、新たに第 3 の遷移金属触媒を導入することで、 $RE^{n+}-F$  の開裂と酸化的なフッ素化触媒としての役割を担う反応サイトをナノ接合する。これにより、先のルイス酸サイトとの協奏効果による選択性および反応性の向上を期待する(図 2)。

このような固体触媒中での異種金属間の協奏効果による選択性および反応性の向上には、ルテニウム-セリウム酸化物複合触媒による高効率かつ高選択的なスチレンの二量化的例がある【S. Shimura *et al.*, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 2062–2067】。酸化的なフッ素化触媒サイトの候補としては、 $Pd^{4+}$ 種を用いる。これは、 $Pd^{4+}$ が F<sup>-</sup>との親和性が高く、かつ芳香環の触媒的な求電子的フッ素化が進行することが Ritter らによって確かめられているためである【T. Ritter *et al.*, *Nature* **2018**, *554*, 511–514】。そして、均一系で同様の反応を構築することにより、溶液中における反応速度の触媒や酸化剤、基質濃度の依存性を測定することによって、速度論解析を行うことが可能になる。これにより、より詳細な反応機構を明らかとし、有用性のみならず、学術的にも多大な波及効果をもたらす。

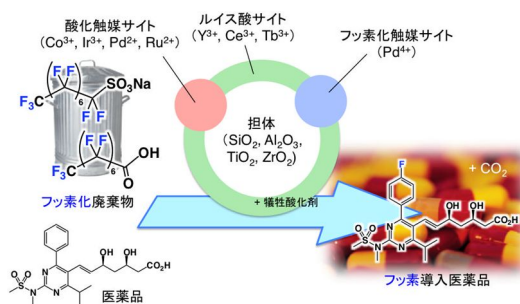


図 2. 本研究の概略図

#### 4. 研究成果

パラジウムおよびセリウム酸化物を逐次含浸法により担持した  $SiO_2$  や  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$  粉末を触媒として調製した。触媒の TEM 測定では、Pd を核、 $CeO_x$  を殻とするコアシェル構造が  $SiO_2$  上に形成されていることが確認された(図 3)。過硫酸塩存在下の重水中での PFOA 代替基質の分解反応を行い、有機合成で重要な  $BF_4^-$  が  $B(OH)_3$  から触媒的に生成することを確認し、分解により F<sup>-</sup>が生成することが示唆された。また、温和で安価な犠牲試薬として過酸化水素を酸化剤に用いた、モデル基質のペンタフルオロフェニルスルホン酸塩のフェントン反応を基軸とする触媒的酸化を行った。硝酸鉄を触媒とし、さらに希土類の硝酸塩、ホウ酸を共存させ、上記基質の酸化における転換率や、フッ素化合物の分解から得られるフッ化物イオンをフッ素源とするテトラフルオロホウ酸イオンおよびトリフルオロヒドロキシホウ酸イオン( $BF_3OH^-$ )の収率を  $^{19}F$  NMR スペクトル測定により求めた。その結果、セリウムを除き、添加した希土類の元素番号が大きくなるにつれ、基質の転換率やテトラフルオロホウ酸イオンの収率が向上する傾向が見られた。ユウロピウムやサマリウムの塩を用いた場合には、希土類塩非添加条件よりも収率が低下する結果となった。一方、セリウム塩を用いた場合が特異的に転換率と収率が高く、この 2 つを組み合わせた固体触媒の開発を試みた。鉄塩を酸化セリウム上に含浸担持して調製する手法(含浸担持法)と、鉄塩とセリウム塩の水溶液にカルボン酸を添加させて調製する手法(共沈法)の 2 通りにより、鉄とセリウムの複合酸化物触媒を合成した。予想に反し、これらの手法で調製した触媒はいずれも本反応を進行させず、ほとんど原料回収となった。

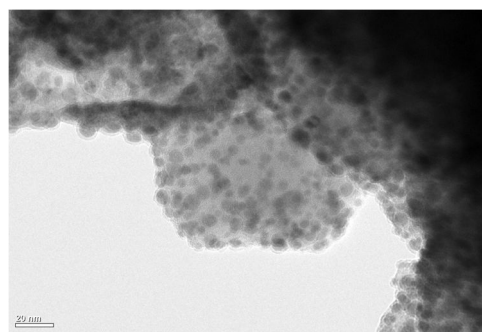


図 3. Pd- $CeO_x@SiO_2$  の TEM 像

本研究の目的反応の完遂には至らなかったものの、難分解性化合物のパーフルオロアルキル化合物の分解を通し、企業や大学との共同研究を幅広く展開し、クラスター触媒や錯体触媒、固体触媒の精密な設計のほか、希土類の硝酸塩を触媒、PFOS モデル化合物を界面活性剤とする難分解性プラスチックの分解反応の開発、特異な化学種のキャラクタリゼーション技術の会得を達成し、論文や知的財産の発表に至った。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shimoyama Yoshihiro, Ohgomori Yuji, Kon Yoshihiro, Hong Dachao	4. 巻 50
2. 論文標題 Hydrogen peroxide production from oxygen and formic acid by homogeneous Ir-Ni catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9410 ~ 9416
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT01431E	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 Shimoyama Yoshihiro, Koga Kenji, Tabe Hiroyasu, Yamada Yusuke, Kon Yoshihiro, Hong Dachao	4. 巻 4
2. 論文標題 RuO <sub>2</sub> Nanoparticle-Embedded Graphitic Carbon Nitride for Efficient Photocatalytic H <sub>2</sub> Evolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 11700 ~ 11708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c02301	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 Shimoyama Yoshihiro, Tamura Satoru, Kitagawa Yasutaka, Hong Dachao, Kon Yoshihiro	4. 巻 10
2. 論文標題 A cobalt-substituted Keggin-type polyoxometalate for catalysis of oxidative aromatic cracking reactions in water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 8042 ~ 8048
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY01758B	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 Shimoyama Yoshihiro, Kitagawa Yasutaka, Ohgomori Yuji, Kon Yoshihiro, Hong Dachao	4. 巻 12
2. 論文標題 Formate-driven catalysis and mechanism of an iridium-copper complex for selective aerobic oxidation of aromatic olefins in water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5796 ~ 5803
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC06634F	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 Hong Dachao, Shimoyama Yoshihiro, Ohgomori Yuji, Kanega Ryoichi, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Kon Yoshihiro, Himeda Yuichiro, Kojima Takahiko	4. 巻 59
2. 論文標題 Cooperative Effects of Heterodinuclear IrIII-MII Complexes on Catalytic H <sub>2</sub> Evolution from Formic Acid Dehydrogenation in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11976 ~ 11985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00812	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 Fujisaki Hiroto, Ishizuka Tomoya, Shimoyama Yoshihiro, Kotani Hiroaki, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 56
2. 論文標題 Selective catalytic 2e-oxidation of organic substrates by an FeII complex having an N-heterocyclic carbene ligand in water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9783 ~ 9786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03289A	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 Tamura Satoru, Shimoyama Yoshihiro, Hong Dachao, Kon Yoshihiro	4. 巻 496
2. 論文標題 Selective aerobic oxidation of allyl phenyl ether to methyl ketone by palladium/polyoxometalate hybrid catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 111178 ~ 111178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2020.111178	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 Kameo Hajime, Tanaka Yudai, Shimoyama Yoshihiro, Izumi Daisuke, Matsuzaka Hiroyuki, Nakajima Yumiko, Lavedan Pierre, Le Gac Arnaud, Bourissou Didier	4. 巻 62
2. 論文標題 Square Planar Anionic Pt(0) Complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202301509	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Yoshihiro Shimoyama, Yasutaka Kitagawa, Yuji Ohgomori, Yoshihiro Kon, Dachao Hong
2. 発表標題 イリジウム-銅二核錯体によるギ酸駆動の芳香族オレフィンの空気酸化反応
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林優太、下山祥弘、洪達超、北河康隆、中野雅由
2. 発表標題 p-スチレンスルホン酸が配位した3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾール架橋イリジウム - 銅二核錯体における分散力補正の効果に関する理論研究
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhang Heng, Yoshihiro Shimoyama, Yumiko Nakajima
2. 発表標題 Hydrogenolysis of Esters Catalyzed by a Cobalt(II) Complex Bearing a Phenanthroline-Based Tetradentate PNNP Ligand
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 王涛、下山祥弘、中島裕美子
2. 発表標題 四座PNNP配位子を有するコバルト錯体によるアルキンの選択的部分水素化反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下山祥弘、田村聡、洪達超、今喜裕
2. 発表標題 コバルト置換ポリオキソメタレートを用いた炭酸緩衝液中での触媒的芳香環分解
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤崎寛人、石塚智也、下山祥弘、小谷弘明、塩田淑仁、吉澤一成、小島隆彦
2. 発表標題 FeII-NHC錯体を触媒とする水中における有機基質の高選択的電子酸化反応
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Dachao Hong, Yoshihiro Shimoyama, Yuji Ohgomori, Ryoichi Kanega, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Yoshihiro Kon, Yuichiro Himeda, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Cooperative Effects of Hetero-Dinuclear IrIII-MII Complexes on Catalytic H <sub>2</sub> Evolution from Formic Acid Dehydrogenation in Water
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 発表論文：カバーピクチャー  <a href="https://irc3.aist.go.jp/result/result_list">https://irc3.aist.go.jp/result/result_list</a>          汎用プラスチックの再利用に向けて-錯体触媒による結合切断反応を利用したケミカルリサイクル  <a href="https://jglobal.jst.go.jp/detail?JGLOBAL_ID=202202284099502262">https://jglobal.jst.go.jp/detail?JGLOBAL_ID=202202284099502262</a>          産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 発表論文：カバーピクチャー  <a href="https://irc3.aist.go.jp/result/result_list/">https://irc3.aist.go.jp/result/result_list/</a>          世界初！「謎の化学種」アニオン性白金0価の分子構造を解析 ～革新的な触媒反応の開発に繋がる成果～  <a href="https://www.omu.ac.jp/info/research_news/entry-05513.html">https://www.omu.ac.jp/info/research_news/entry-05513.html</a></p>
---

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------