

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21108

研究課題名（和文）ブレンド触媒による脱水素的クロスカップリングの新展開

研究課題名（英文）Development of dehydrogenative cross-coupling reactions by blended catalysts

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：光触媒と金属触媒を物理混合したブレンド触媒による脱水素的クロスカップリング反応（DCC反応）の開発に挑戦した。まず推定反応機構の検証のため、流通系反応装置で上流と下流に光触媒と金属触媒を空間的に分離した状態で配置してもメタノール改質反応が進行することを示した。次に、統計的活性評価の結果、光触媒の比表面積と励起電子・正孔の寿命の積が反応速度を決める指標となることを示した。表面吸着分子が光励起に関与するタイプのピリジンとのDCC反応も見出した。また、最も不活性なメタン・エタンの脱水素的ホモカップリング反応にも展開した。合金化によるブレンド触媒の高活性化にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒と金属助触媒の物理混合（ブレンド触媒）、そのどちらか一方では達成できない化学反応も達成できることが示され、独立な触媒設計を可能とした点で今後の展開に対し意義深い。光触媒の反応速度が「比表面積と励起電子正孔の寿命の積」という指標で説明できることも示し長く議論されてきた構造物性活性相関に一つの解を与えたことも学術的に有意義である。新展開として、吸着分子光励起型のピリジンとのDCC反応や、メタンやエタンのホモカップリングにも応用できることが示されたことにより、本概念の一般性が示された。また金属触媒を合金化することでブレンド触媒を高活性化できたことも今後の発展につながる成果である。

研究成果の概要（英文）：Development of dehydrogenative cross-coupling (DCC) reactions were examined by using “blended catalyst” consisting of photocatalyst and supported metal catalyst. Methanol reforming reaction was conducted in a flow reactor, where photocatalyst and metal catalyst were set on the upstream and downstream, respectively, and the progress of the reaction to form molecular hydrogen confirmed the the assumed reaction mechanism with the blended catalyst is acceptable. Study of DCC reaction with many kinds of TiO<sub>2</sub> photocatalyst statistically revealed that the photocatalytic reaction rate can be explained by the product of specific surface area and lifetime of the photoexcited electron hole pairs. Some new DCC reactions with pyridine were found, where the adsorbed molecules participate in the photoexcitation. Photocatalysts for dehydrogenative homo-coupling of methane or ethane were also developed. Finally, the blend catalyst has been developed by using metallic alloy catalysts.

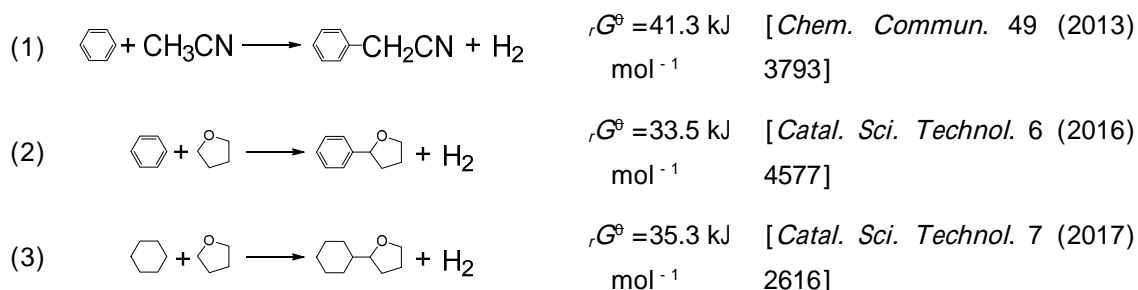
研究分野：光触媒化学

キーワード：光触媒 カップリング

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

炭素-炭素結合形成反応は有機化合物合成にはとても重要なステップである。通常は反応させたい部位にあらかじめ脱離しやすい基を結合させておいてから、目的の化合物と反応させる。一方、光触媒による脱水素的クロスカップリング(dehydrogenative cross-coupling, DCC 反応)は、常温で余分な試薬を消費せずに、2つの有機分子のそれぞれの炭素-水素結合を切断して炭素-炭素結合による目的生成物と水素分子を直接合成できるシンプルな方法である。研究代表者は研究開始当時までに金属助触媒添加酸化チタン光触媒(Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>等)を用いて、いくつかのDCC反応を開発してきた(式1-3, 反応のギブズエネルギー変化  $\Delta_r G^\ominus$  は理論計算による推定値)。これらのDCC反応では反応の前後で  $\Delta_r G^\ominus$ が増える場合が多く熱力学的には自発的には進行しないが、光触媒を使うことにより、このエネルギーの増加分を光エネルギーで補償することができるため、室温でも反応は進行する。



このうち、式1や式2のような芳香環とのDCC反応はやや特異的で困難な反応であったようで、パラジウムナノ粒子を助触媒としたPd/TiO<sub>2</sub>光触媒を使う必要があった。通常は、光触媒上の貴金属助触媒は光励起した際に生じる励起電子を集めて励起電子と正孔の再結合を抑制し反応効率を上げる役割を担うと考えられている。しかし、光触媒活性のないアルミナにパラジウムナノ粒子を担持させ、酸化チタン光触媒とアルミナ担持パラジウムを物理混合して同時に反応器に入れて実験したところ、芳香環とのDCC反応が進行することを発見した[Catal. Sci. Technol. 7(2017)2457, RSC Adv. 8(2018)24021]。つまり、パラジウム金属ナノ粒子は、上述の役割をしているのではなく、酸化チタン上になくても反応を進行させることがわかった。しかも、アルミナ担持パラジウムナノ粒子単独では反応は進行しなかった。つまり、酸化チタン光触媒とアルミナ担持パラジウムを物理混合した「ブレンド触媒」がこれらの光触媒反応を進行させていることがわかった。しかし、研究開始当時はその仕組みはまだ解明されていなかった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、当初はこのブレンド触媒による反応機構を解明し、ブレンド比やパラジウムの構造・添加率などを最適化し、合金化により最適な電子状態も検討して高活性化を達成し、ブレンド触媒の特徴を活かして他の光触媒的DCC反応に展開すること、を目的とした。ただし実際にはやや計画を変更して、(1)ブレンド触媒の反応機構の解明、(2)光触媒の構造物性活性相関の解明、(3)メタン・エタンのカップリングへの応用展開、(4)合金化による金属触媒の高活性化、を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) ブレンド触媒の反応機構の解明

ブレンド触媒の反応機構を以下のように考えた(図1)。すなわち、(i)酸化チタン光触媒( $\text{TiO}_2$ )が有機ラジカル種を生成し、(ii)それが反応系中を移動し、(iii)パラジウム触媒( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )で芳香環と有機ラジカル種がカップリングして生成物ができる、という機構である。そこで、光触媒とパラジウム触媒を空間的に離して反応試験を行いラジカル種の移動を実証した。このために、ガス流通型光触媒反応装置を設計し、上流側に光触媒、下流側に担持金属触媒を配置し、光照射下で上流から気体のメタノールと水を流通させ反応試験を行った。

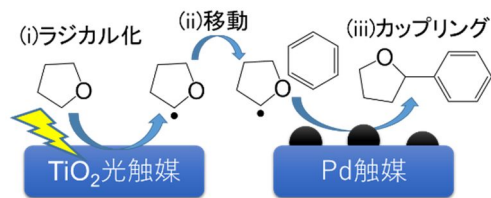


図1 ブレンド触媒による推定反応機構

## (2) 光触媒の構造物性活性相関の解明

ベンゼンのホモカップリング反応をテスト反応として用いて、粒子径・比表面積の異なる21種類のアナターゼ酸化チタンによる反応速度を調べて、反応速度式モデルに基づき統計的に解析を行い、光触媒の構造や物性(励起電子の寿命)と反応速度の関係について検討した。励起電子の寿命は共同研究により測定した。

## (3) メタン・エタンのカップリングへの応用展開

ガス流通式光触媒反応装置を用いてメタンカップリングのための様々な金属を添加した光触媒の開発を行った。また、金助触媒を添加した光触媒により、エタンカップリング反応にも挑戦した。

## (4) 合金化による金属触媒の高活性化

ベンゼンとアセトニトリルのDCC反応において、光触媒と合金触媒からなるブレンド触媒の検討を行った。

## 4. 研究成果

### (1) ブレンド触媒の反応機構の解明

上記試験を行った結果、水素生成が認められた。さらには、光触媒と金属触媒の間の距離は近いほど効率がよいことも分かった。このことから、推定した機構は正しく、ラジカル種は空間をキャリアガスとともに移動することができることと、距離が長いとラジカル種は失活してゆることが示された。(国内学会発表済み)

### (2) 光触媒の構造物性活性相関の解明

それぞれの光触媒の活性(生成物生成速度)と、比表面積、励起電子の寿命などの構造や物性にかかわるデータを集め、速度論による解析を行った結果、反応速度は比表面積と励起電子の寿命を変数とした速度式によって説明できることが実験的に示された。特に比表面積と励起電子の寿命の積と良い相関があることがわかった。(国内学会発表済み、投稿論文準備中)

### (3) メタン・エタンのカップリングへの応用展開

酸化ガリウム光触媒と、パラジウム・ピスマスによる助触媒との組み合わせで、高活性高選択的にメタンの脱水素のホモカップリングが進行することが示された。(国内学会発表済み、投稿論文済み)

### (4) 合金化による金属触媒の高活性化

ベンゼンとアセトニトリルのDCC反応において、酸化チタン光触媒と、金パラジウム合金触媒によるブレンド触媒が高い活性を示すことがわかった。(国内学会発表済み)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7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 Shimpei Naniwa, Kosaku Kato, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Akira Yamakata	4. 巻 127
2. 論文標題 Particle Size-Dependent Trap States of Photoexcited Carriers in Anatase TiO <sub>2</sub> Nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 4295-4302
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c08125	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 Shimpei Naniwa, Kosaku Kato, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Akira Yamakata	4. 巻 127
2. 論文標題 Particle Size-Dependent Trap States of Photoexcited Carriers in Anatase TiO <sub>2</sub> Nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4295-4302
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c08125	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 Surya Pratap Singh, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida	4. 巻 12
2. 論文標題 Nonoxidative coupling of ethane with gold loaded photocatalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 1551-1561
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CY02193A	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 Surya Pratap Singh, Akira Yamamoto, Eri Fudo, Atsuhiko Tanaka, Hiroshi Kominami, Hisao Yoshida	4. 巻 11
2. 論文標題 A Pd-Bi Dual-Cocatalyst-Loaded Gallium Oxide Photocatalyst for Selective and Stable Nonoxidative Coupling of Methane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 13768-13781
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acscatal.1c03786	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 Shimpei Naniwa, Shinichiro Hishitani, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida	4. 巻 23
2. 論文標題 Ligand-to-metal charge transfer of pyridine surface complex on TiO <sub>2</sub> for selective dehydrogenative cross-coupling with benzene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 11366-11373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP00496D	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 Shimpei Naniwa, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida	4. 巻 11
2. 論文標題 Visible light-induced Minisci reaction through photoexcitation of surface Ti-peroxo species	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 3376-3384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY00248A	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 Surya Pratap Singh, Akihiko Anzai, Satoru Kawaharasaki, Akira Yamamoto and Hisao Yoshida	4. 巻 375
2. 論文標題 Non-oxidative coupling of methane over Pd-loaded gallium oxide photocatalysts in a flow reactor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catal. Today	6. 最初と最後の頁 264-272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.04.023	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 Akanksha Tyagi, Tomoya Matsumoto, Akira Yamamoto, Tatsuhisa Kato, Hisao Yoshida	4. 巻 150
2. 論文標題 Metal cocatalyst directing photocatalytic acetylation of toluene via dehydrogenative cross-coupling with acetone	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catal. Lett.	6. 最初と最後の頁 31-38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10562-019-02923-3	査読の有無 無
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10件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 大濱 開, 鄒 可昕, 山本 旭, 吉田 寿雄
2. 発表標題 光触媒的ベンゼン直接シアノメチル化反応における助触媒効果
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kexin Zou, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida
2. 発表標題 Photocatalytic benzene methylation by acetic acid
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Surya Pratap Singh, Akira Yamamoto, Eri Fudo, Atsuhiko Tanaka, Hiroshi Kominami, Hisao Yoshida
2. 発表標題 Photocatalytic nonoxidative coupling of methane over the Pd-Bi loaded gallium oxide
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浪花晋平, 加藤康作, 山方啓, 山本旭, 吉田寿雄
2. 発表標題 アナターゼ酸化チタンの光触媒活性と比表面積及びキャリア寿命の関係に関する定量的研究
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shimpei Naniwa, Kosaku Kato, Akira Yamakata, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida
2. 発表標題 Correlation between specific surface area and carrier lifetime, and photocatalytic activity of TiO <sub>2</sub>
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kexin Zou, Shimpei Naniwa, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida
2. 発表標題 Highly improved hydrogen evolution with physically separated Pt cocatalyst and TiO <sub>2</sub> photocatalyst
3. 学会等名 第40回固体表面光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Surya Pratap Singh, Akira Yamamoto and, Hisao Yoshida
2. 発表標題 Stable and selective non-oxidative coupling of methane over the Pd-Bi dual cocatalyst loaded gallium oxide photocatalyst
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Surya Pratap Singh, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida
2. 発表標題 A Pd-Bi dual cocatalyst loaded gallium oxide photocatalyst for selective nonoxidative coupling of methane
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浪花晋平, 山本旭, 吉田寿雄
2. 発表標題 光触媒的脱水素型ホモカップリング反応における構造物性活性相関の基質依存性
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浪花晋平, 山本旭, 吉田寿雄
2. 発表標題 炭化水素の光触媒的ホモカップリング反応における構造活性相関の定量的研究
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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