

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656490

研究課題名(和文) 光触媒による炭素 - 炭素結合形成を伴う高選択的芳香環官能基化反応

研究課題名(英文) Selective functionalization of aromatic ring through C-C bond formation by photocatalysis

研究代表者

吉田 寿雄 (Yoshida, Hisao)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・教授

研究者番号：80273267

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：芳香環の官能基化は、高温高压下で反応性の高い化学物質を用いた多段階反応により、多量の副生成物を伴いおこなわれていることが多く、より温和な条件と単純な反応経路で無駄の少ない環境に優しい反応プロセスへの変換が切望されている。本研究では、ベンゼンとアセトニトリルからシアン化ベンゼンと水素を直接得るといった革新的な炭素 - 炭素結合形成を伴う高選択的芳香環官能基化反応(シアノメチル化)に成功した。さらに、その反応機構を詳細に調べたところ、ここで用いたパラジウム添加酸化チタン光触媒では、パラジウムが光触媒の助触媒としての機能だけでなく芳香環の活性化に直接関与している、ハイブリッド触媒であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Functionalization of aromatic ring are usually carried out under severe condition via multistep with large consumption and emission of chemicals. This motivates us to develop novel and environmentally-benign simple chemical processes that can be operated under mild condition. In this study, we successfully found that a palladium loaded titanium oxide photocatalyst could promote a simple reaction from benzene and acetonitrile to produce benzyl cyanide and hydrogen through a unique carbon-carbon bond formation. We also found that the photocatalyst functioned as a hybridized catalyst where the loaded palladium nano-particle acted as not only a reduction sites for hydrogen formation (cocatalyst of photocatalyst) but also a catalyst to directly activate benzene molecule.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：化学合成 光触媒 パラジウム触媒 芳香族官能基化 シアノメチル化

1. 研究開始当初の背景

医薬品や殺虫剤、香料などの合成のための重要な中間原料であるシアン化ベンジルは、現状ではトルエンを塩素ガスにより塩素化し塩化ベンジル(催涙ガス)を得てから、青酸ソーダ(有毒)でシアン化して合成されている(式1)。このように通常は反応の推進力を得るために反応性の高い(時に毒性も高い)化学薬品を用いる必要がある(図1a)。

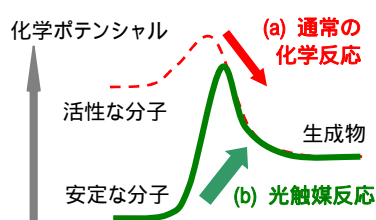
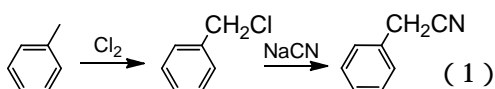
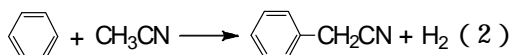


図1 通常の化学反応と光触媒反応

一方、温和な条件下でも安定な分子を活性化できる光触媒(図1b)を応用すれば、より無害で反応性の低い分子からでも合成でき、反応経路の単純化が可能であると期待される。そこで、我々は単純なシアン化ベンジルの合成反応として、アセトニトリルを用いた直接シアノメチル化反応(式2)を着想した。



これまで、光触媒作用を炭素-酸素結合形成(部分酸化反応)や炭素-窒素結合形成に応用した例はいくつも報告があるが、炭素-炭素結合形成に関しては成功した例はほとんどなかった。これに対し当時我々は、パラジウム(Pd)を添加した酸化チタン光触媒を用いて、ある反応条件下で収率が0.5%ながらも90%の反応選択性でシアノメチル化が進行することを発見した。ただし、触媒活性の経時劣化や反応機構の解明等が未解決であった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、シアノメチル化反応における【1】活性・選択性の支配因子に関する詳細を明らかにしてできる限り活性を向上

させた上で、【2】活性ラジカル種と反応機構を明らかにし、【3】経時劣化の原因を解明し、【4】選択性を維持しながら活性(転化率)を向上させる方法論を確立することを目的として研究を開始した。

3. 研究の方法

【1】については、反応の対象となる基質を広げこの光触媒の適応範囲を調べその特徴を明らかにするとともに、触媒の組成や構造の異なる触媒を調製し、構造と活性の相関を明らかにしてその活性支配因子を明らかにした。【2】については、電子スピン共鳴(ESR)による検討と、同位体を用いた速度論的解析により反応機構を明らかにした。【3】については、流通反応装置により反応実験を行い、反応条件と系時変化の相関を検討した。【4】については、触媒と反応条件を検討し、構造活性相関を整理した。

4. 研究成果

反応基質を変えながら検討を進めた結果、トルエンやシアノベンゼンなどの置換ベンゼンやヘテロ芳香環であるピリジンでも反応は進行した。一方、芳香性のないアルケンを用いた場合にはアセトニトリルの活性化は起こってもシアノメチル化は進行しなかった。パラジウム代わりに白金を酸化チタンに添加しても芳香環のシアノメチル化は進行しないか、わずかに進行する程度であった。これらの事からパラジウムが芳香環の活性化に深く関与していることが示唆された。

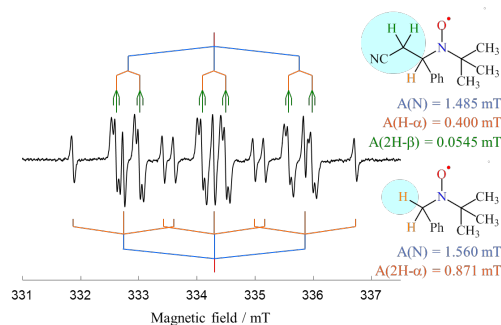


図2 ESR スペクトル

反応機構を検討するために、スピントラップ剤を用いて ESR スペクトルを測定した(図2)。これにより、シアノメチルラジカルと水素ラジカルの生成が確認された。したがって、光触媒の光励起によって生成した正孔はアセトニトリルの炭素-水素結合を活性化

させ酸化してシアノメチルラジカルとプロトンを生成し、一方の励起電子はプロトンを還元し水素ラジカルを生成することが示唆された。

本反応を行う際に、重水素化したベンゼンを用いた場合の反応速度は通常の場合とまったく変わらなかったが、重水素化したアセトニトリルを用いた場合にははっきりと反応速度が遅くなった。これは、アセトニトリルの炭素-水素結合を切断することが本反応の最も困難なステップ(律速段階)であることを示している。ベンゼンだけを活性化させて二量化させる反応を行うと、重水素化ベンゼンに換えた時に反応速度は遅くなることから、ベンゼンの活性化が起こる際にもその炭素-水素結合を切断することは律速段階となることがわかった。炭素-水素結合の結合エネルギーはベンゼンの方が大きいことから、シアノメチル化の際にはベンゼンをラジカル化させる必要はなく、アセトニトリルをラジカル化させればシアノメチル化が進行することが明らかとなった。つまり、光触媒的にシアノメチルラジカルが生成し、これがベンゼン環を攻撃し炭素-炭素結合が形成され、その後水素が脱離する機構、つまり、付加脱離機構であることがわかった。

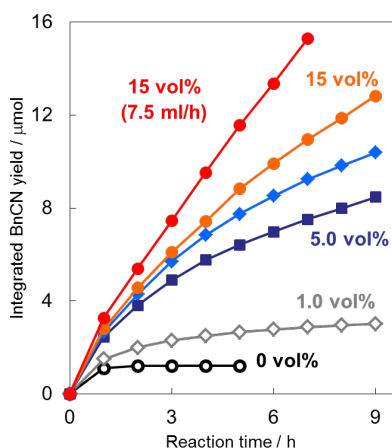


図3 流通反応装置による水の共存効果

流通反応装置を用いて連続的に反応を行うと、すぐに反応速度が低下する現象が認められた。ところが、反応基質を流通させる際に少量の水(1~15%)を共存させたところ、反応速度の低下が軽減されることを見出した。15%の水を共存させ、流通速度を2倍にすると(図3, 7.5 ml/h)、活性低下はほ

とんど見られなくなった。水は、中間体や生成物などの移動や脱離を促す溶媒として働くか、アセトニトリルのラジカル化の際の反応媒体として機能していることが考えられるが、低いレベルの転化率であるにもかかわらず流速により反応速度が2倍となることから、前者の溶媒としての貢献が大きいと推測された。

閉鎖系での反応において反応条件を最適化させると、転化率0.5%の時に90%以上の選択率でシアノメチルベンゼンが得られることがわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

H. Yuzawa, H. Yoshida, Direct introduction of OH group to sp^2 -carbon on platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, *Topics in Catal.*, 57 (2014) 984-994, DOI: 10.1007/s11244-014-0261-0, 審査有

H. Yuzawa, H. Yoshida, Direct functionalization of aromatic rings on platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, *Chem. Lett.*, 42 (2013) 1336-1343, DOI: 10.1246/cl.130757, 審査有

H. Yuzawa, J. Kumagai, H. Yoshida, Reaction mechanism of aromatic ring amination of benzene and substituted benzenes by aqueous ammonia over platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 11047-11058, DOI: 10.1021/jp3127658, 審査有

H. Yoshida, Y. Fujimura, H. Yuzawa, J. Kumagai, T. Yoshida, A heterogeneous palladium catalyst hybridised with a titanium dioxide photocatalyst for direct C-C bond formation between an aromatic ring and acetonitrile, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 3793-3795, DOI: 10.1039/C3CC41068D, 審査有

H. Yuzawa, S. Yoneyama, A. Yamamoto, M. Aoki, K. Otake, H. Itoh, H. Yoshida, Anti-Markovnikov hydration of alkenes over platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 1739-1749, DOI: 10.1039/C3CY00019B, 審査有

H. Yuzawa, M. Aoki, K. Otake, T. Hattori, H. Itoh, H. Yoshida, Reaction mechanism of aromatic ring hydroxylation by water over platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 25376-25387, DOI:

10.1021/jp308453d, 審査有

H. Yuzawa, T. Mori, H. Itoh, H. Yoshida, Reaction mechanism of ammonia decomposition to nitrogen and hydrogen over metal loaded titanium oxide photocatalyst, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 4126-4136, DOI: 10.1021/jp209795t, 審査有

〔学会発表〕(計 21 件)

竹内智亮, 藤村祐樹, 吉田寿雄, パラジウム添加酸化チタン光触媒を用いたピリジンのシアノメチル化反応, 第 113 回触媒討論会, 2014/3/26-27, ロワジュールホテル豊橋.

Hisao Yoshida, Hayato Yuzawa, Shoko Yoneyama, Akihito Yamamoto, Hideaki Itoh, Anti-Markovnikov hydration of alkenes over platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, Pre-Symposium of C&FC 2013 + Cat-on-Cat, Nov. 28-29 2013, Himeji Egret

Tomoaki Takeuchi, Yuki Fujimura, Hisao Yoshida, Addition of alcohol to benzene with C - C bond formation on Pt loaded titanium oxide photocatalyst, Pre-Symposium of C&FC 2013 + Cat-on-Cat, Nov. 28-29 2013, Himeji Egret

吉田寿雄, いくつかの光触媒反応とそのメカニズム, 平成 25 年度第 2 回カタリス トクラブ例会 2013 年 11 月 1 日, 関西大学

竹内智亮, 藤村祐樹, 吉田寿雄, 白金添加酸化チタンを用いたベンゼンへの光触媒的アルコール付加反応, 第 112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 18-20 日, 秋田大学手形キャンパス

H. Yuzawa, S. Yoneyama, A. Yamamoto, M. Aoki, K. Otake, H. Itoh, H. Yoshida, Anti-Markovnikov hydration of alkenes over platinum-loaded titanium oxide photocatalyst, 第 11 回触媒化学ワークショップ, 2013 年, 8 月 8-10 日, 松本市駅前会館

竹内智亮, 吉田寿雄, 白金添加酸化チタン光触媒によるベンゼンへのアルコール付加反応, 第 11 回触媒化学ワークショップ, 2013 年, 8 月 8-10 日, 松本市駅前会館

H. Yoshida, Reaction mechanism of photocatalytic ammonia decomposition over metal loaded titanium oxide, 11th Symposium of Research Center for Solar Energy Chemistry, 2013. Feb. 20, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

吉田寿雄, 貴金属添加酸化チタン光触媒を用いた水素生成を伴う芳香環直接官能基

化反応, 次世代 ESICB セミナー2013, 2013 年 2 月 8 日, 京都大学桂キャンパス

Hisao Yoshida, Direct functionalization of aromatic ring with hydrogen formation by metal-loaded titanium oxide photocatalysts, Seminar at Ibnu Sina Institute for Fundamental Science Studies, Universiti Teknologi Malasia (UTM), December 14, 2012 Johor Bahru, Malaysia

吉田寿雄, 貴金属添加酸化チタン光触媒を用いた水素生成を伴う芳香環直接官能基化反応, 触媒学会 北海道支部 札幌講演会, 2012 年 12 月 7 日, 北海道大学工学部

Hisao Yoshida, Yuki Fujimura, and Hayato Yuzawa, Photocatalytic C-C bond formation between aromatic ring and acetonitrile, 12th Tateshina Conference on Organic Chemistry, November, 11-13, 2012, Tateshina Forum, Tateshina, Japan

藤村祐樹, 吉田寿雄, 酸化チタン光触媒を用いたベンゼンシアノメチル化反応における水の共存効果, 第 110 回触媒討論会 2012 年 9 月 24-26 日, 九州大学 伊都キャンパス

吉田寿雄, 光触媒を用いた水素生成を伴う芳香族直接官能基化反応, 愛媛大学工学部 応用化学科, 平成 24 年度 応用化学科セミナー, 第 182 回 ミニシンポジウム, 2012 年 7 月 27 日, 愛媛大学工学部南加記念ホール

H. Yoshida, Direct functionalization of aromatic ring with hydrogen formation by metal-loaded titanium oxide photocatalysts, The International Symposium on Photocatalysis, July 19-20, 2012, Kyoto, Japan

H. Yoshida, Y. Fujimura, Direct functionalization of benzene by acetonitrile with palladium-loaded titanium oxide photocatalyst, 15th International Congress on Catalysis 2012 (15th ICC 2012), July 1-6, 2012, Munich, Germany

② H. Yoshida, Y. Fujimura, Direct functionalization of benzene by acetonitrile with palladium-loaded titanium oxide photocatalyst, ICC 2012 Poster Symposia, PS.11 "Versatile TiO₂-based photocatalysts", July 2, 2012, Munich, Germany

〔図書〕(計 1 件)

吉田寿雄, 太陽エネルギー社会を築く材料テクノロジー(II) 材料プロセス編, 6 章 光を利用した物質変換, コロナ社, 2013 年 11 月 8 日発行, [ISBN978-4-339-06628-9]

〔その他〕
ホームページ
<http://yoshida.jinkan.kyoto-u.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

吉田 寿雄 (YOSHIDA, Hisao)
京都大学・大学院人間・環境学研究科・教授
研究者番号：80273267

(2)連携研究者

熊谷 純 (KUMAGAI, Jun)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
研究者番号：20303662

吉田 朋子 (YOSHIDA, Tomoko)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
研究者番号：90283415