

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：34419

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630415

研究課題名(和文)水素を使用しない光触媒選択還元反応

研究課題名(英文)Photocatalytic reductions without use of hydrogen gas

研究代表者

古南 博(KOMINAMI, Hiroshi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：00257966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：光触媒反応には、「安全性が高い」、「太陽光が使える」、「常温常圧で反応が進行する」、「密閉性の高い反応器が不要」など、他の方法に比べ、優れた点が多く、次世代の物質変換反応として注目される。本研究では、水素フリー、常温常圧下における3つの光触媒反応系【1. Pd担持酸化チタンによるアルケンの水素化、2. 銀担持酸化チタンによるエポキシ化合物の還元的脱酸素、3. 銅担持酸化チタンによるアルキンの部分水素化】を開拓した。いずれの反応系においても、助触媒担持が重要であり、また、2級アルコールが溶媒兼電子供与剤として有効に作用した。いずれの場合も、還元生成物と酸化生成物(ケトン)が高い量論で得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, three photocatalytic reductions under hydrogen-free condition were explored. 1) Styrene was successfully hydrogenated (reduced) to ethylbenzene in alcoholic suspensions of a palladium-loaded titanium(IV) oxide (TiO<sub>2</sub>) photocatalyst, although the reduction potential of styrene is believed to be much higher than the potential of the conduction band of TiO<sub>2</sub>. 2) (2,3-Epoxypropyl)benzene was chemoselectively reduced to allylbenzene along with formation of ketones in alcoholic suspensions of a silver-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst at room temperature under atmospheric pressure, and various epoxides were also reduced to corresponding alkenes. 3) Internal alkynes were chemoselectively and diastereoselectively hydrogenated to the corresponding cis-alkenes in alcoholic suspensions of a copper-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst without the use of additives, and alkynes having functional groups such as a nitrile group were doubly-chemoselectively converted to the corresponding alkenes.

研究分野：触媒化学

キーワード：光触媒 還元反応 アルケン エポキシド アルキン 助触媒 アルコール

## 1. 研究開始当初の背景

有機化合物の還元反応では還元試薬がよく用いられる。たとえば、ニトロベンゼンの還元によるアニリンの合成では、スズや鉄が使用されるが、同時に、これらの酸化生成物(スズ(IV)など)が発生し、これらの分離やその廃液処理に多大なエネルギーが必要となる。また、金属触媒を用いる還元反応は、高圧の水素を必要とし、また、易還元性官能基をふたつもつ物質の一方の官能基だけを選択的に還元することはかなり難しく、たとえば、ビニルニトロベンゼンを化学選択的にビニルアミノベンゼンに還元するのは困難であった。

我々は光触媒の還元作用を利用する物質変換を検討し、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を光触媒、シュウ酸を正孔捕捉剤とする光触媒反応により、ビニルニトロベンゼンを化学選択的にビニルアミノベンゼンに還元できることを見いだしていた(*Chem. Commun.*, **48**, 4356 (2012))。ある光触媒材料を用いて、ある光触媒反応が進行するかどうか、たとえば、水素生成や水の酸化が可能かどうかは、専ら酸化還元電位を基に予測されてきた。この考察はある意味、無駄な検討や実験を除外するために有効に機能してきた。ビニルニトロベンゼンのビニル基が還元されないのは、ビニル基の還元電位が  $\text{TiO}_2$  の伝導帯よりもマイナス側にあるためであると考えられている。同様に、ベンゾニトリルの還元電位も  $\text{TiO}_2$  の伝導帯よりもかなりマイナス側にあるため、光触媒還元反応は進行しないと思われたが、我々は本申請の審査中に、パラジウム(Pd)を担持した  $\text{TiO}_2$  はベンゾニトリルを還元し、高選択的にベンジルアミンを生成することを見いだした。(*Chem. Commun.*, **49**, 10911 (2013), Cover picture)。したがって、光触媒還元反応の進行の有無は、もはや、酸化還元電位に制限されないことがわかっていった。

我々はこれまで様々な光触媒材料の開拓を行ってきた。触媒の開発と平行して、多量の物質やエネルギーの消費を可能な限り押さえる触媒調製法の開発を進めてきた。たとえば活性が高くても、それを調製するために、多量のエネルギーや資源を消費し、また、多量の廃棄物を発生する触媒は、真の環境触媒とはいえないのではないかと感じているからである。たとえば、多量の界面活性剤を使用して触媒を調製すれば、処理困難な界面活性剤廃液が残る。また、触媒に残留した界面活性剤を燃焼除去することにより、一酸化炭素や窒素酸化物などの有害物質が排出される。触媒調製時のこのような状況を回避することが、触媒調製には重要であると考えている。このようなポリシーのもと、申請者は、組成や構造が単純で、調製時に廃棄物が発生しない(あるいは、その量が少ない)また、エネルギー消費が小さい触媒を「シンプルキャタリスト」とよび、その開発に注力してきた。シンプルキャタリストの好例は、単純金

属酸化物( $\text{MO}_x$ )である。複合酸化物や修飾酸化物と異なり、組成や混合状態・方法などに特別な配慮を払うことなく  $\text{MO}_x$  を合成することができる。

## 2. 研究の目的

本研究では、シンプルキャタリストの代表例である  $\text{TiO}_2$  を用いる光触媒還元反応を検討した。光触媒反応には、「安全性が高い(遮光により反応が停止する)」、「太陽光が使える」、「常温常圧で反応が進行する」、「密閉性の高い反応器が不要」など、他の方法に比べ、優れた点が多く、次世代の物質変換反応として注目される。とくに、自然エネルギーである太陽光を利用すれば光のコストは除外できる。一方、水素ガスおよび金属触媒を用いる還元反応は、水だけが副生成物として生成するため、クリーンな手法に位置づけられている。しかし、高圧の水素ガスが必要である。また、易還元性官能基をふたつもつ物質の一方の官能基だけを選択的に還元することはかなり難しく、担持金(Au)触媒のみがビニルニトロベンゼンを化学選択的にビニルアミノベンゼンに還元することができる。

高度な物質変換の一つである、化学選択的還元反応は今後さらに重要になってくると思われるが、これをさらに「シンプル」に行う触媒反応系の開発も同時に重要である。たとえば、水素ガスを使用しない、安全で環境汚染の可能性の低い触媒反応系の構築が望まれる。以上の背景より、 $\text{TiO}_2$  光触媒による化学選択的還元反応は担持 Au 触媒反応を超える「シンプルさ」を持っている。

## 3. 研究の方法

以下の3つの還元反応、1)アルケンの水素化、2)エポキシ化合物の還元的脱酸素、3)アルキンの部分水素化、を選び、水素フリー、常温常圧下における  $\text{TiO}_2$  光触媒の有効性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) アルケンの水素化

$\text{TiO}_2$  光触媒は、そのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ紫外光を照射されると、価電子帯の電子が伝導帯に励起し、正孔と励起電子を生成する。正孔は酸化反応を、励起電子は還元反応を引き起こし、この酸化還元反応は常温・常圧で駆動し、光の強度によって制御することができる。これらの点から  $\text{TiO}_2$  光触媒による物質変換は環境負荷の大きな既存の反応の代替として研究されてきた。しかしながら、その多くは酸化反応を利用したものであり、励起電子による還元反応を積極的に利用した系は非常に少ない。先述のように、我々は、 $\text{TiO}_2$  に Pd を担持することで、Pd 上で生成した活性水素種を利用するニトリルの水素化に成功している。水素化反応は高温・高圧の水素( $\text{H}_2$ )ガスを利用するため、温和な条件で進行する反応系の開発が求め

られている。そこで本研究では、新たな光触媒的還元反応系として水素化反応に着目し、モデル反応としてスチレンの水素化反応を検討した。

紫外光照射下、Pd-TiO<sub>2</sub> によるスチレンの水素化反応の経時変化を Fig. 1 に示す。光照射とともにスチレン( )が減少し、対応するようにエチルベンゼン( )とアセトン( )が 1 : 1 で生成した。30 分の光照射でスチレンが全て消費され、ほぼ量論量のエチルベンゼンが得られ、それ以上の光照射によってエチルベンゼンが減少することはなかった。以上のように、光触媒を用いることで高圧の H<sub>2</sub> ガスを使用することなく、二重結合の水素化反応に成功した。

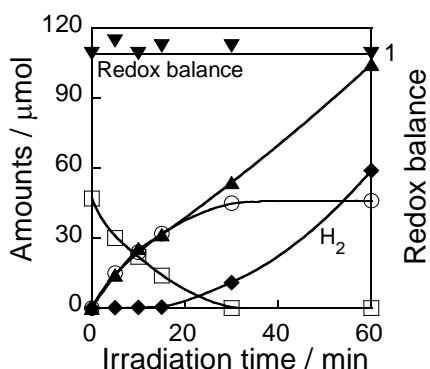


Fig. 1 Time courses of amounts of styrene remaining (○) and ethylbenzene (□), H<sub>2</sub> (□) and acetone (●) formed in a propanolic suspension of 0.1 wt% Pd-TiO<sub>2</sub> (50 mg) under deaerated condition.

### (2) エポキシ化合物の還元的脱酸素

エポキシドの還元的脱酸素反応は、アルケンの保護基であるエポキシドからの脱保護反応などに利用され、ファインケミカルの分野において重要である。この反応は過剰量の還元剤によって行われるため分離・精製が困難であり、多くの廃液が発生する。固体触媒を用いた研究例も見られるが、高温が必要であり有害な還元ガスを使用するなどの課題もある。そこで、光触媒を用いる常温・常圧下におけるエポキシドの脱酸素反応およびアルコールの酸化による有用カルボニル化合物の合成を検討した。

スチレンオキシドの脱酸素によるスチレンの生成反応は容易であり、TiO<sub>2</sub> を用いた光触媒反応で進行したが、共役系の切れた(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン (EPB) は全く反応しなかった。そこで、各種助触媒の担持効果を検討したところ、銀 (Ag) を担持することで脱酸素活性が著しく向上することを見いだした。基質に EPB、溶媒兼正孔捕捉剤にイソプロピルアルコール (IPA)、光触媒に Ag-TiO<sub>2</sub> を用いたときの結果を Fig. 2 に示す。EPB は約 60 分で消費され、脱酸素生成物であるアリルベンゼン (ALB)、IPA の酸化生成物であるアセトンおよび H<sub>2</sub> が生成した。ALB

生成における量子収率は 13% に達した。また、これらの酸化と還元のパランスもほぼ 1 を満たし、高い化学量論性で反応が進行することがわかった。本系の特徴は、1) EPB の還元 (脱酸素) が H<sub>2</sub> 生成より優先すること、2) EPB が水素化されてプロピルベンゼンにならないことである。これは、Ag 助触媒が EPB に対して高い化学選択性を示していることを示している。Ag-TiO<sub>2</sub> は様々なエポキシドの脱酸素およびアルコールの酸化に有効であることも確認した。

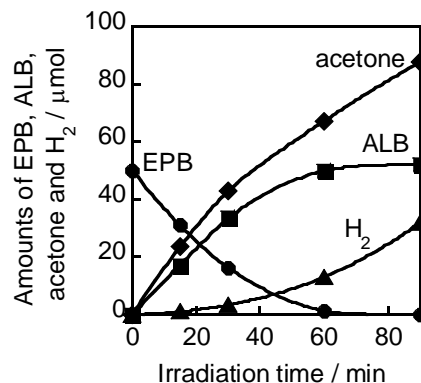


Fig. 2 Time courses of the amounts of EPB, ALB, H<sub>2</sub> and acetone in a 2-propanol suspension of 1.5 wt% Ag-TiO<sub>2</sub> photocatalyst under deaerated conditions.

### (3) アルキンの部分水素化

アルキンからアルケンへの部分水素化は、ビタミン A や β-カロテン、香料、医療分野における生理活性物質などの合成に応用されており、化学工業において重要な反応である。また、触媒の選択性発現の観点からも興味深い反応といえる。しかし、多くの場合、アルキンの水素化はアルケンで停止せず、アルカンまで進行してしまう。これまで、アルキンからアルケンへの選択的部分水素化にはリンドラー触媒が広く用いられていたが、触媒毒として有害な鉛を使用する、反応系に多量のキノリンを添加する必要がある、などの問題があり、環境調和の観点からは望ましくない。本研究では、銅 (Cu) 担持 TiO<sub>2</sub> 光触媒 (Cu-TiO<sub>2</sub>) を用いることにより、水素 (H<sub>2</sub>) を使用しない条件下、内部アルキンの部分水素化を検討し、そのジアステレオ選択性を詳細に評価した。

紫外光照射下、Cu-TiO<sub>2</sub> による 4-オクチンの水素化反応の経時変化を Fig. 3 に示す。光照射とともに 4-オクチンが減少し、対応するように *cis*-4-オクテンが生成した。このことから、本触媒系では 4-オクチンへの *syn* 付加が進行することが明らかになった。3 h 後、4-オクチンが全て消費され、ほぼ量論量の *cis*-4-オクテンが得られた。それ以上の光照射によって *trans*-4-オクテンへの異性化やオクタンへの逐次水素化は見られなかった。また、暗所や Cu-TiO<sub>2</sub> がいない場合、反応は進行しなかった。以上のように、

Cu-TiO<sub>2</sub> 光触媒を用いることにより、H<sub>2</sub> や有害な添加物を使用することなく C≡C 結合のジアステレオ選択的部分水素化に成功した。

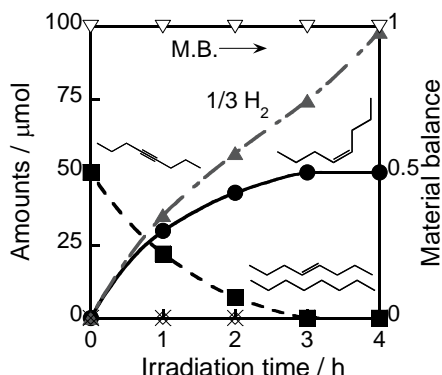


Fig. 3 Time courses of amounts of 4-octyne (○), *cis*-4-octene (□), *trans*-4-octene (×), octane (△), and H<sub>2</sub> × 1/3 (◇) in a methanolic suspension of 0.5 wt% Cu-TiO<sub>2</sub> (50 mg) under deaerated condition.

## 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 13 件)

H. Kominami, S.-y. Kitagawa, Y. Okubo, M. Fukui, K. Hashimoto, K. Imamura, Organically modified titania having a metal catalyst: a new type of liquid-phase hydrogen-transfer photocatalyst working under visible light irradiation and H<sub>2</sub>-free conditions, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 査読有

DOI: 10.1039/C6CP01847E

H. Kominami, M. Higa, T. Nojima, T. Ito, K. Nakanishi, K. Hashimoto, K. Imamura, Copper-modified TiO<sub>2</sub>: A simple photocatalyst for chemoselective and diastereoselective hydrogenation of alkynes to alkenes under additive-free condition, *ChemCatChem*, 査読有

DOI: 10.1002/cctc.201600290

A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Control of Surface Plasmon Resonance of Au/SnO<sub>2</sub> by Modification with Ag and Cu for Photoinduced Reactions under Visible-Light Irradiation over a Wide Range, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **22**, 4592 (2016).

DOI: 10.1002/chem.201504606

S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Metal ion-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts having controllable oxidative performance under irradiation of visible light, *Appl. Catal. A: Gen.*, 査読有, *in press* (2015).

DOI: 10.1016/j.apcata.2015.10.045

Y. Nishino, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Synergy effect of photoabsorption due to band-gap excitation and surface plasmon resonance on selective photocatalytic oxidation of alcohols to ketones and aldehydes over silver-deposited silver iodide, *Chem. Lett.*, 査読有, **44**, 518 (2015).

DOI: 10.1246/cl.141209

K. Imamura, K. Nakanishi, K. Hashimoto, H. Kominami, Chemoselective reduction of nitrobenzenes having other reducible groups over titanium(IV) oxide photocatalyst under protection-, gas- and metal-free conditions, *Tetrahedron*, 査読有, **70**, 6134 (2014).

DOI: 10.1016/j.tet.2014.04.067

H. Kominami, K. Nakanishi, S. Yamamoto, K. Imamura, K. Hashimoto, Photocatalytic deoxygenation of sulfoxides to sulfides over titanium(IV) oxide at room temperature without use of metal co-catalysts, *Catal. Commun.*, 査読有, **54**, 100 (2014).

DOI: 10.1016/j.catcom.2014.05.028

H. Kominami, K. Kitsui, Y. Ishiyama, K. Hashimoto, Simultaneous removal of nitrite and ammonia as dinitrogen in aqueous suspensions of a titanium(IV) oxide photocatalyst under reagent-free and metal-free conditions at room temperature, *RSC Adv.*, 査読有, **4**, 51576 (2014).

DOI: 10.1039/C4RA09900A

A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic reactions under irradiation of visible light over gold nanoparticles supported on titanium(IV) oxide powder prepared by using multi-step photodeposition method, *Catal. Sci. Technol.*, 査読有, **4**, 1931 (2014).

DOI: 10.1039/C4CY00042K

S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Selective oxidation of alcohols in aqueous suspensions of rhodium ion-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts under irradiation of visible light, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **16**, 12554 (2014).

DOI: 10.1039/C4CP00863D

K. Imamura, Y. Okubo, T. Ito, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic hydrogenation of alkenes to alkanes in alcoholic suspensions of palladium-loaded titanium(IV) oxide without use of hydrogen gas, *RSC Adv.*, 査読有, **4**, 19883 (2014).

DOI: 10.1039/C4RA02275K

H. Kominami, S. Yamamoto, K. Imamura, A. Tanaka, K. Hashimoto, Photocatalytic chemoselective reduction of epoxides to alkenes along with formation of ketones in alcoholic suspensions of silver-loaded titanium(IV) oxide at room temperature without use of reducing gas, *Chem. Commun.*,

査読有, **50**, 4558-4560 (2014).

DOI: 10.1039/C3CC49340G

A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Visible light-induced hydrogen and oxygen formation over Pt/Au/WO<sub>3</sub> photocatalyst utilizing two types of photoabsorption due to surface plasmon resonance and band-gap excitation, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **136**, 586 (2014).

DOI: 10.1021/ja410230u

〔学会発表〕(計 15 件)

中西康介, 橋本圭司, 古南 博, 金属担持酸化チタン(IV)を用いたフラン類の光触媒的水素化反応, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 26 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

福井 誠, 橋本圭司, 古南 博, 易還元性官能基を含む芳香族アルコール類の光触媒的合成, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

橋 政志, 中西康介, 今村和也, 橋本圭司, 古南 博, 金属担持酸化チタン光触媒を用いたニトリルの物質変換反応, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

小島矢純, 橋本圭司, 古南 博, 三重結合をもつ有機ケイ素化合物に対する光触媒的部分水素化能発現のメカニズム, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

大久保裕貴, 今村和也, 橋本圭司, 古南 博, アルコールを水素源とするアルケンの光触媒的水素化反応, 第 5 回 CSJ フェスタ 2015, 2015 年 10 月 15 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

北川慎也, 大久保裕貴, 今村和也, 橋本圭司, 古南 博, 酸化チタンの有機修飾による可視光化とアルコールを水素源とする水素化反応, 第 5 回 CSJ フェスタ 2015, 2015 年 10 月 15 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

古南 博, 光を使った高選択的な酸化・還元反応!, 第 5 回 CSJ フェスタ 2015, 2015 年 10 月 13 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

小島矢純, 橋本圭司, 古南 博, 助触媒担持酸化チタン光触媒による有機ケイ素化合物の水素化, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 18 日, 三重大学(三重県・津市)

福井 誠, 橋本圭司, 古南 博, 水素を使用しないアルデヒドの光触媒的水素化反応, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 17 日, 三重大学(三重県・津市)

中西康介, 橋本圭司, 古南 博, 水素を使用しないフルフラール類の光触媒還元, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 17 日, 三

重大学(三重県・津市)

勢戸那央子, 橋本圭司, 古南 博, 酸化チタン(IV)光触媒を用いたフリル基を有する化合物の物質変換反応, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県・船橋市)

野嶋豪任, 比嘉 恵, 伊藤智彦, 大久保裕貴, 今村和也, 橋本圭司, 古南 博, 酸化チタン光触媒による炭素-炭素不飽和結合の水素化反応, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県・船橋市)

中西康介, 橋本圭司, 古南 博, 酸化チタン(IV)光触媒によるフルフラールの水素化反応, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県・船橋市)

小島矢純, 橋本圭司, 古南 博, 酸化チタン光触媒による有機ケイ素化合物の変換, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県・船橋市)

北川慎也, 大久保裕貴, 今村和也, 橋本圭司, 古南 博, 可視光応答型有機基修飾酸化チタン光触媒による水素化反応, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県・船橋市)

〔図書〕(計 1 件)

K. Imamura, H. Kominami, Synthetic Applications of Titanium(IV) Oxide-Based Photocatalysts, pp. 283-320, in Heterogeneous photocatalysis: from fundamentals to green applications, Springer, 2015.

〔その他〕

ホームページ

<http://www.apch.kindai.ac.jp/surface-folder/surface-index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古南 博 (KOMINAMI, Hiroshi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号: 00257966