

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2024

Mar.

News Letter

5

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

研究紹介

半導体光触媒が促すグリーンな有機合成：
水とカルボン酸を用いる水素移動型還元反応

名古屋大学学際統合物質科学研究機構（IRCCS）・教授

A01班 齋藤 進

トピックス

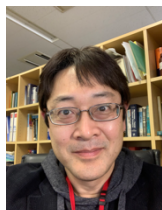
活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介



「半導体光触媒が促すグリーンな有機合成：
水とカルボン酸を用いる水素移動型還元反応」

名古屋大学学際統合物質科学研究機構 (IRCCS)・教授
A01 斎藤 進 (研究協力者：IRCCS 助教・森 彰吾)

saito.susumu.c4@f.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

半導体光触媒はその固体触媒表面を覆う界面水の影響下^[1]、再生可能な光エネルギーを吸収し、酸化作用をもつ正孔 (h^+) と還元作用をもつ励起電子 (e^-) を生じる。界面水の存在によって触媒表面に移動・発現した h^+ の実態や描像は多様性に富む。我々は、励起 e^- によりプロトン (H^+) が還元され生じる水素ラジカル (H^\bullet) に注目し、その反応性制御に基づくグリーンな有機合成反応の開発に取り組んでいる。これまでに、界面水の存在下、酸化チタン (TiO_2) に担持された銀ナノ粒子上の H^\bullet を反応中間体に効率的に移動させることで、reaction mass efficiency [RME, (得られる生成物の質量)/(用いられる原料および反応剤の質量の合計)] などの green metrics に優れる有機合成反応を実現してきた^[2]。現在でも継続して触媒表面の H^\bullet の反応性制御に基づく不飽和結合に対する水素 (H_2) 添加反応や、 H_2 の形成を伴う有機化合物のカップリング反応の開発を推進している。本稿では前者の研究の進捗について紹介する。

2. これまでの研究成果

光触媒的な水素移動型還元 (Photocatalytic Transfer Hydrogenation, PTH) 反応とは、光エネルギーを活用し、ある分子の e^- と H^+ ($=H^\bullet$) を他の分子に移動させる反応のことである。この技術により、爆発性の H_2 の代わりに安定で安全な e^- 供与体と H^+ 供与体を用いる形式的な H_2 添加反応を実現できる。しかし、これまでに報告されている PTH 反応では、反応の効率化を目的に、あるいは e^- 供与体から抽出される e^- が PTH だけでなく H_2 発生にも消費されることに起因して、 H^\bullet 受容体に対し過剰量の有機 e^- 供与体が溶媒として用いられ、大量の有機廃棄物の副生に伴う RME の低下が避けられなかった^[3]。

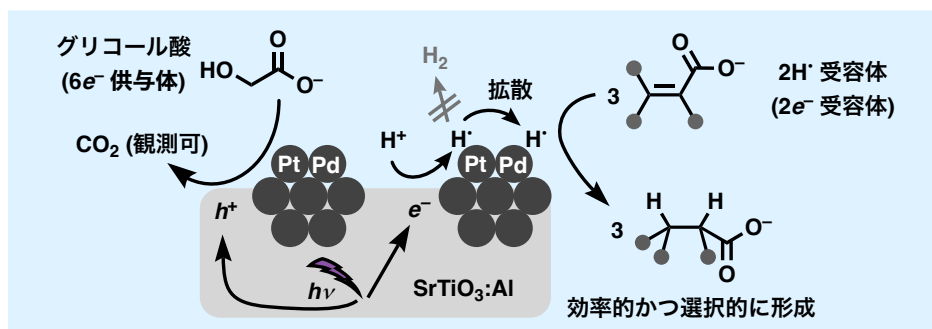
我々はパラジウムと白金が共担持され、アルミニウムがドーブされたチタン酸ストロンチウム ($PdPt/SrTiO_3:Al$) を新たに開発した。塩基性の水溶媒中で $PdPt/SrTiO_3:Al$ に対し近紫外光 ($\lambda = 365\text{ nm}$) を照射することで、RME に優れる効率的かつ選択的な PTH 反応を実現した^[4]。 $6e^-$ 供与体として最少量のグリコール酸を用いることで、 $2e^-$ 受容体である $C=C$ 二重結合をもつ不飽和カルボキシラートを飽和カルボキシラートに変換できる [グリコール酸 : $C=C$ 二重結合 = 1:3, mol/mol]。 $PdPt/SrTiO_3:Al$ は、堂免一成教授 (東大・信大) らが開発した H_2 発生を促す水分解触媒 ($RhCrCo/SrTiO_3:Al$)^[5] の担持



金属が PdPt 合金に転換されたものである。過去の文献から類推すれば PdPt/SrTiO₃:Al は以下の目的のために設計できたと言える。(i) 効率的にグリコール酸から e⁻ を抽出するため: グリコール酸は SrTiO₃:Al の表面および PdPt 合金ナノ粒子と二点で相互作用し吸着する。その複合体が光を吸収することで生じる SrTiO₃:Al の h⁺ によりグリコール酸が効率的に酸化される^[6]。(ii) 効率的に PdPt 表面に H[•] を発生させ、選択的にそれを C=C 二重結合に移動させるため: SrTiO₃:Al の励起 e⁻ による H⁺ の還元が Pt により促され、H[•] が Pt 上に効率的に生じる。金属-H 結合の強さの違いに基づき、H[•] は H₂ 発生が進行しやすい Pt 上から同一合金内の Pd 上に拡散した後に、C=C 二重結合へと選択的に移動する^[7]。上記の想定に基づき最適化された PdPt/SrTiO₃:Al を用いることで効率的かつ選択的に PTH 反応を促すことができたと考えている。

グリーンな有機合成反応の実現に向け、PdPt/SrTiO₃:Al は有望な触媒である。固体触媒である PdPt/SrTiO₃:Al は反応溶液から容易に分離できる。ゆえに抽出などの簡便な操作だけで目的生成物を高収率かつ高純度で単離できる。さらに反応後の PdPt/SrTiO₃:Al の回収と再利用を 4 度にわたり繰り返した場合でも、その触媒活性の低下はほとんど観測されなかった。また PdPt/SrTiO₃:Al は近紫外光を含む擬似太陽光によっても駆動可能であった。

共同研究者である杉本敏樹准教授 (分子研) らは現在、我々の触媒設計の基となっている担持金属の効果に関する定説を覆す学説を唱えている。今後、杉本准教授と PdPt/SrTiO₃:Al の機能の考察を深めることで、本研究で掲げる触媒表面の H[•] の反応性制御に基づくグリーンな有機合成化学の確かな基盤を築いていく。



3. 参考文献

- [1] Yamauchi, M.; Sugimoto, T.; Mori, S.; Saito, S. *et al. Coord. Chem. Rev.* **2022**, *472*, 214773.
- [2] Mori, S.; Saito, S. *Green Chem.* **2021**, *23*, 3575–3580.
- [3] Ma, D. *et al. Molecules* **2019**, *24*, 330.
- [4] Mori, S.; Domen, K.; Saito, S. *et al. manuscript in preparation.*
- [5] Domen, K. *et al. Nature* **2020**, *581*, 411–414.
- [6] Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. *et al. Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11634–11637.
- [7] Shiraishi, Y. *et al. Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7863–7865.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【プレスリリース】

・小島(A01)グループの論文「Selective Oxidation of Hydrocarbons by Molecular Iron Catalysts Based on Molecular Recognition through π - π Interaction in Aqueous Medium」(ACS Catalysis 誌掲載) について

<https://www.tsukuba.ac.jp/journal/technology-materials/20240213140000.html>

発行・企画編集 学術変革領域研究(A)「グリーン触媒科学」 <https://greencatalysis.jp/>
連絡先 領域代表 大井 貴史 (tooi@chembio.nagoya-u.ac.jp)