

論文内容の要旨

氏名	いまむら かつや 今村和也			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	工第197号			
学位授与の日付	平成25年3月22日			
学位授与の要件	学位規程第5条該当			
学位論文題目	Studies on selective conversion of organic compounds over titanium (IV) oxide photocatalyst (酸化チタン(IV)光触媒による有機化合物の選択的変換に関する研究)			
論文審査委員(主査)	教授	古南	博	
(副主査)	教授	多田弘	明	
(副主査)	教授	岩崎光伸		

本論文はグリーンケミストリー12カ条を意識しつつ、様々な課題を解決し、光触媒の還元反応を積極的に利用する高度な物質変換系の構築を目指すものである。酸化チタン(IV) (TiO₂)の光触媒作用を適用することで、高温・高圧の水素(H₂)や金属触媒を使用することのない(ガスフリー・メタルフリー)反応系の構築、ならびに水溶媒もしくは無溶媒、常温・常圧での反応の進行を理想とし、各課題に対して検討した結果を5章に分けて論述されている。

第1章では、最も“グリーン”な反応条件として常温・常圧下、水を溶媒として、空気雰囲気における芳香族ニトロ化合物の芳香族アミンへの還元を検討している。このとき使用する正孔捕捉剤は酸化されて速やかに二酸化炭素(CO₂)となるものを選択し、系内を酸性に調整することでCO₂の自発的かつ速やかな系外への脱離を促している。気相のCO₂と液相の生成物を定量し、反応の酸化還元バランスを評価に加えることで、正孔捕捉剤の利用効率が高い反応系であることを示している。さらに、液相を酸性にすることにより、TiO₂の表面水酸基および生成物のアミノ基がともにプロトン化され、正に帯電する。両者の静電反発により、生成物は速やかにTiO₂表面から脱離するため、生成物の再酸化を防ぐ反応系が構築されている。水を溶媒とした芳香族ニトロ化合物の光触媒的還元反応について、適切な正孔捕捉剤の共存下、TiO₂光触媒による芳香族ニトロ化合物から対応する芳香族アミンへの還元反応を検討し、無酸素雰囲気下、ギ酸を正孔捕捉剤とする*m*-ニトロベンゼンスルホン酸の光触媒的還元反応において、*m*-アミノベンゼンスルホン酸がほぼ量論通り生成することを明らかにしている。また、この反応系において、高いギ酸利用効率(>99%)を達成している。ギ酸の有無にかかわらず酸性溶液中において*m*-アミノベンゼンスルホン酸の再酸化が起こることがないことを明らかにしている。*m*-アミノベンゼンスルホン酸の高い収率は、ギ酸の正孔捕捉剤としての高い能力と、プロトン化により正に帯電したアミノ基のTiO₂表面からの脱離により説明されている。また、HyCOM法(ソルボサーマルにより合成され、その後の焼成により物性を連続的に変えることができる)により合成されたTiO₂を使用することにより、*m*-ニトロベンゼンスルホン酸の吸着量と*m*-アミノベンゼンスルホン酸収率の間に直線的な関係があることを明らかにしている。この結果から、本反応系において*m*-ニトロベンゼンスルホン酸の吸着量が重要な因子であると論述している。本反応系は正孔捕捉剤としてシュウ酸の共存下、アミノニトロベンゼンからジアミノベンゼンへの還元に応用され、酸素共存下においても高い収率を示している。以上の結果から、正孔捕捉剤としてシュウ酸またはギ酸を利用した、TiO₂の光触媒還元反応を利用し、常温・常圧の水と大気という温和な条件で芳香族ニトロ化

化合物を芳香族アミンへと選択的に還元できることを明らかにしている。

第2章では、第1章と同様にグリーンな溶媒として水を使用し、光触媒的ニトリルの還元を行っている。光触媒によるニトリルの還元はこれまでに報告のない前駆的な系である。このとき正孔捕捉剤は酸化されて速やかにCO₂となり系外に放出されるものとし、CO₂を定量することで酸化還元バランスを意識した副生物の少ない反応系の構築を検討している。助触媒として様々な金属を担持したTiO₂を使用し、正孔捕捉剤としてシュウ酸の共存下、ベンゾニトリルからベンジルアミンへの還元反応を検討し、その結果、助触媒としてパラジウム (Pd) を担持したTiO₂ (Pd-TiO₂) がニトリルの還元に対して活性を示すことを明らかにしている。正孔捕捉剤としてシュウ酸の代わりに各種アルコールを使用したところ、プロトン (H⁺) からH₂への還元が優先的に起こるため、ベンゾニトリルの還元に対する活性はほとんど発現しないことを明らかにしている。

以上のように、Pdを助触媒として用い、水を溶媒とした光触媒反応系を利用して、ニトリルの還元という新たな光触媒還元反応を構築している。

第3章では、難易度の高い還元系として、易還元性官能基を有する芳香族ニトロ化合物のニトロ基の化学選択的な還元を行なっている。本反応系は一般的なニトロベンゼン類の還元法である接触水素化では達成することができず、鉄 (Fe)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn) のような還元剤を使用する必要がある。反応後に金属イオンを含む多量の廃液が生成する問題がある。本光触媒反応系は金属イオンを使用することなく (メタルフリー)、TiO₂のみを触媒とし、水素源をH⁺とする (ガスフリー) 常温・常圧下における高度な還元反応系である。正孔捕捉剤としてシュウ酸の共存下、TiO₂光触媒を用いることで、*m*-ニトロビニルベンゼンは化学選択的に*m*-アミノビニルベンゼンに還元されることを明らかにしている。この反応は量論試薬を使用するか、触媒的には、一酸化炭素やH₂を還元剤として貴金属を使用することで達成されてきたが、本光触媒反応系はこれらを必要とせず、化学選択的な還元を達成できることを明らかにしている。溶媒に使用したアセトニトリルと水の混合溶液の混合比が反応速度に与える影響を検討し、還元速度は水とアセトニトリルの混合比が1:9のときを最大として、山型の序列を示すことを見出している。さらに、白金を担持したTiO₂ (Pt-TiO₂) によるシュウ酸からCO₂とH₂への分解反応においても同様の傾向がみられたことから、シュウ酸の正孔捕捉の速度が改善され、還元速度の増加につながったと示唆されている。さらに、様々な易還元性部位 (カルボキシル基、アセチル基、塩素、臭素) を有する芳香族ニトロ化合物を基質として、本反応系の拡張性を検討している。その結果、これらの基質においてもニトロ基のみが選択的に還元され、本光触媒反応系の拡張性の高さが示されている。

以上の結果より、従来達成が困難であったニトロ基の触媒的な化学選択的還元反応を、TiO₂光触媒を用いることにより、非常に温和な条件、かつ、メタル・ガスフリーで達成することが可能になり、反応の拡張性が高いことも

明らかにしている。

第4章では、TiO₂による芳香族ニトロ化合物の還元と2級アルコールの酸化による、芳香族アミンおよびケトンの同時合成について論述されている。嫌気下、TiO₂の光触媒作用により、還元基質としてニトロベンゼンを含む2-プロパノール溶液から、アニリンとアセトンが化学量論通りに生成することを明らかにしている。また、第3章と同様にビニル基やハロゲンを含むニトロ化合物においてもニトロ基のみが化学選択的に還元されることを明らかにしている。さらに、空気中においてもニトロベンゼンの還元は進行し、量論量のアニリンが得られることを見出している。生成したアニリンの再酸化が見られないことも明らかにされている。

以上より、TiO₂光触媒の酸化還元反応によりケトンと芳香族アミンの量論的同時合成系を構築している。本反応系は易還元性を有する芳香族ニトロ化合物の化学選択的還元に対しても有効であることが示されている。さらに、酸素共存下で生成する活性酸素種は2-プロパノールを選択的に酸化するため、大気雰囲気下においても高収率でアニリンが得られることを明らかにしている。

第5章では、芳香族アルコールの単純脱水素による芳香族アルデヒドとH₂の同時合成を検討している。嫌気下、アセトニトリル中のベンジルアルコール (BnOH) はPt-TiO₂により脱水素され、ベンズアルデヒド (PhCHO) とH₂が1:1で生成することを見出している。酸素共存下、TiO₂光触媒による酸化的脱水素ではH₂の代わりに水が生成し、PhCHO収率が53%であったのに対し、単純脱水素系では>99%となることを明らかにしている。少量の水を加えると反応速度が劇的に減少することを明らかとし、これより、酸素の除去はPhCHOの量論的生成に関して、以下の二点から重要であることが示されている。活性酸素種が生成しないため基質もしくは生成物の非選択的な酸化分解が起こらないこと、また、水を生成しないため水による反応速度の減少が起こらないことである。本反応系は様々な官能基を有するベンジルアルコール類にも適用することができ、さらに、BnOHを基質兼溶媒とした無溶媒系においてもPhCHOが直線的に生成することを明らかにしている。Ptの他にも助触媒として金、Ni、Pdを使用したとき、比較的高い活性と選択性が得られることを明らかにしている。

以上、アセトニトリル溶媒とPt-TiO₂を使用することにより芳香族アルコール類の単純脱水素が進行し、芳香族アルデヒドとH₂の同時合成に成功した。脱水素反応は有機合成において広く用いられる変換反応であることから、本光触媒反応系の応用範囲は広いと論述されている。

全体を総括すると、溶媒・気相雰囲気制御、助触媒の選択、還元系における適切な正孔捕捉剤の使用により、TiO₂光触媒を利用した様々な選択的物質変換を可能にすると主張されている。これらの結果は、TiO₂光触媒作用に簡便な手法で選択性を発現させることが可能であることを明らかにし、新たな光触媒反応系の設計において重要な指針を提供するものである。

論文審査結果の要旨

本論文はグリーンケミストリーを意識しつつ、様々な課題を解決し、光触媒の還元反応を積極的に利用する高度な物質変換系の構築を目指さずものである。酸化チタン(IV) (TiO₂)の光触媒作用により、高温・高圧の水素(H₂)や金属触媒を使用することのない(ガスフリー・メタルフリー)反応系の構築、ならびに水溶媒もしくは無溶媒、常温・常圧での反応進行を理想とし、各課題に対して検討した結果を5章に分けて論述されている。

第1章では、常温・常圧下、水を反応溶媒として、空気雰囲気下における芳香族ニトロ化合物の芳香族アミンへの還元を検討している。ギ酸の共存下、TiO₂光触媒による芳香族ニトロ化合物から対応する芳香族アミンへの還元反応を検討し、*m*-アミノベンゼンスルホン酸がほぼ量論量生成すること、酸性溶液中において*m*-アミノベンゼンスルホン酸の再酸化が起こらないことを明らかにしている。これらの結果はプロトン化により正に帯電したアミノ基のTiO₂表面からの脱離により説明されている。様々な比表面積のTiO₂を合成し、これらを使用することにより*m*-ニトロベンゼンスルホン酸の吸着量と*m*-アミノベンゼンスルホン酸収率の間に直線的な関係があることを明らかにしている。本反応系は、アミノニトロベンゼンからジアミノベンゼンへの還元に応用され、酸素共存下においても高い収率を示している。

第2章では、水溶媒中、光触媒的ニトリルの還元を行っている。シュウ酸の共存下、ベンゾニトリルからベンジリアミンへの還元反応を検討し、助触媒としてパラジウム(Pd)を担持したTiO₂(Pd-TiO₂)がニトリルの還元に対して活性を示すことを明らかにしている。光触媒によるニトリルの還元はこれまでに報告のない前衛的な系である。

第3章では、難易度の高い還元系として、易還元性官能基を有する芳香族ニトロ化合物のニトロ基の化学選択的な還元を行なっている。シュウ酸の共存下、TiO₂光触媒を用いることで、*m*-ニトロビニルベンゼンのニトロ基のみが化学選択的に還元され*m*-アミノビニルベンゼンが生成することを明らかにしている。接触水素化では、ニトロ基とビニル基ともに水素化されてしまうため、従来、この化学選択的還元反応は鉄(Fe)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)のような還元剤を使用するか、触媒的には一酸化炭素やH₂を還元剤として貴金属を使用することで達成されてきた。本光触媒反応系では金属イオンを含む廃液を発生せず、高圧の還元ガスも必要ないことが主張されている。溶媒に使用したアセトニトリルと水の混合比が反応速度に与える影響を検討し、還元速度は水とアセトニトリルの混合比が1:9のときを最大として、山型の序列を示すことを見い出している。白金を担持したTiO₂(Pt-TiO₂)によるシュウ酸からCO₂とH₂への分解反応において同様の傾向がみられたことから、シュウ酸の正孔捕捉の速度が改善されたことが示唆されている。

さらに、様々な易還元性部位(カルボキシル基、アセチル基、塩素、臭素)を有する芳香族ニトロ化合物を基質として、本反応系の拡張性を検討している。その結果、これらの基質においてもニトロ基のみが選択的に還元され、本光触媒反応系の拡張性の高さが示されている。

第4章では、TiO₂光触媒作用の励起電子による芳香族ニトロ化合物の還元と正孔による2級アルコールの酸化による、芳香族アミンおよびケトンの同時合成について論述されている。嫌気下、TiO₂の光触媒作用により、還元基質としてニトロベンゼンを含む2-プロパノール溶液から、アニリンとアセトンが化学量論通りに生成することを明らかにしている。これにより原子利用効率の高い反応系の構築が達成されている。また、第3章と同様にビニル基やハロゲンを含むニトロ化合物においてもニトロ基のみが化学選択的に還元されることを明らかにしている。さらに、空気雰囲気においてもニトロベンゼンの還元は進行し、量論量のアニリンが得られることを見い出している。

第5章では、芳香族アルコールの単純脱水素による芳香族アルデヒドとH₂の同時合成を検討している。無酸素雰囲気下、アセトニトリル中のベンジリアルコール(BnOH)はPt-TiO₂により単純脱水素され、ベンズアルデヒド(PhCHO)とH₂が1:1で生成することを見い出している。また、標準状態においてH₂は気体であるのに対し、PhCHOは液体であるので二種類の生成物が自発的に分離される反応系の構築に成功している。酸素共存下、TiO₂光触媒による酸化的脱水素では、H₂の代わりに水が生成し、PhCHO収率が53%であったのに対し、単純脱水素系の収率は>99%となることを明らかにしている。また、少量の水が反応速度を劇的に減少させることを明らかにしている。系内からの酸素の除去はPhCHOの量論的生成に関して、以下の二点から重要であることが示されている。活性酸素種が生成しないため基質もしくは生成物の非選択的な酸化分解が起こらないこと、また、水を生成しないため水による反応速度の減少が起こらないことが論述されている。Ptの他にも助触媒として金、Ni、Pdを使用したとき、比較的高い活性と選択性が得られることを明らかにしている。

全体を総括すると、溶媒・気相雰囲気の制御、助触媒の選択、還元系における適切な正孔捕捉剤の使用により、TiO₂光触媒を利用した様々な有機化合物の選択的物質変換を可能にする主張されている。これらの結果は、TiO₂光触媒作用に非常に簡便な手法で選択性を発現させ、また、容易に、環境負荷の少ない反応系を構築できることを明らかにするとともに、新たな光触媒反応系の設計において重要な指針を提供するものである。

これらの研究内容は学術誌 *Chem. Lett., Phys. Chem. Chem. Phys., Chem. Commun., Appl. Catal. A: Gen.および Appl. Catal. B: Environ.* で公表されており、学位論文として高く評価される。

以上、本論文で述べられた知見は、多数の独創性と優れた結果を含み、学術的にも工業的にも価値があり、博士(工学)論文として値すると認めた。