

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	Akanksha Tyagi
論文題目	Development of novel hybrid catalysis for carbon-carbon couplings by titanium oxide photocatalyst and metal cocatalyst (酸化チタン光触媒と金属助触媒による炭素-炭素結合形成のための新規ハイブリッド触媒の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>有機化合物は現在の私たちの生活には欠かせないが、それを生成させる有機化学反応の多くが、化学反応性に富む化合物の使用や無駄な廃棄物の排出などの多くの問題を抱えており、シンプルで無駄が少なく環境にやさしい触媒反応系の開発が望まれている。本論文は、有機合成には欠かせない炭素-炭素結合形成反応を余分な化学物質を用いずに直接的に進行させるために、金属添加酸化チタン光触媒と、酸化チタン光触媒と金属触媒による新規ハイブリッド触媒の開発を行い、それぞれの反応系における酸化チタンと金属ナノ粒子の役割と反応機構の詳細を明らかにした研究成果をまとめたものである。同時に、光触媒と金属触媒を物理混合し活性を向上させるという触媒反応系の新しい設計指針も提案した。本論文は次の4つの章からなる。</p> <p>第I章では、本論文の緒言として、炭素-炭素結合反応の研究の歴史と背景、光触媒の原理と研究の歴史と現状、そして本研究の目的を述べている。日々の生活に欠かせない高分子化合物、医薬品など様々な有機化合物の骨格を形成しているのは炭素-炭素結合であり、この炭素-炭素結合を形成する反応は様々な有機化合物を合成するうえで非常に重要であるので、古くから多くの研究がなされている。しかしそれぞれに適した特殊な触媒や大量の塩基などを必要とし、かつ高い反応温度を長時間必要とするなど、改善点が多く指摘される。そこで現在、より環境負荷の少ない方法で有機化学反応を進行させる技術の開発が求められている。光触媒を用いた有機化学反応は、光励起により生じる励起電子と正孔を用いて還元反応と酸化反応を進行させるために、余分な化学物質を消費することなく直接的に生成物を与えうる方法として期待されているが、まだ研究例は少なく、しかも反応機構も不明な場合が多い。そこで、本研究では、光触媒を用いて新たな炭素-炭素結合形成反応の開発に取り組んだ。</p> <p>第II章では、一般に光触媒に金属を添加すると光触媒活性が向上することが知られているので、金属添加酸化チタン光触媒を用いて炭化水素とエーテルの間の炭素-炭素結合形成反応について検討した。はじめに、パラジウム添加酸化チタン光触媒を用いることによって、芳香族とエーテルの間での選択的な炭素-炭素結合形成反応に成功した。そして電子スピン共鳴分光法、同位体化合物を用いた同位体効果の解析、反応温度の効果の解析、物理混合試料による検証などを通して、次のような反応機構を明らかにした。すなわち、エーテルは光触媒の正孔により酸化されラジカル種となり、芳香族はパラジウムに吸着され触媒的に活性化され、その両者が反応して炭素六員環にsp<sup>3</sup>炭素中心をもつ遷移状態ができ、そこから水素ラジカルが放出されて生成物が得られ、その一方でエーテルラジカルが生成する際に生じる水素陽イオンは励起電子に</p>			

よって還元され水素ラジカルとなり、水素分子を生成することを示した。この反応では、芳香族分子と光触媒的に生成したエーテルラジカルとの間の反応において、パラジウム金属ナノ粒子の触媒作用が必要であることが明らかとなった。次に、白金添加酸化チタン光触媒をもちいて飽和炭化水素とエーテルとの間の炭素-炭素結合形成反応にも成功し、それぞれの分子がラジカル化しカップリングする反応機構であることを示した。この反応では白金ナノ粒子の添加が最も効果的であった。白金ナノ粒子も触媒作用を示すものの、酸化チタン光触媒から励起電子を受け取り電子と正孔の再結合を抑制し光触媒活性を向上させることが主な役割であることが示された。最後に、不飽和炭化水素とエーテルの間の炭素-炭素結合形成反応では、主に3種類の異なる反応機構（ラジカル付加、ラジカルカップリング、ラジカル付加脱離）で反応が進行し、それぞれの生成物を与えることを示した。この反応でも白金添加酸化チタン光触媒が高活性を示した。以上のうち、芳香族とエーテルの炭素-炭素結合反応の場合のみパラジウム触媒が必要であったが、それ以外では白金ナノ粒子は光触媒から電子を受け取ることで電子・正孔の再結合防止に貢献し活性を向上させていることが明らかとなった。

第III章では、上述の知見をもとに、光触媒と担持金属触媒の物理混合触媒（ブレンド触媒）を開発した。はじめに、金属触媒を必要とする芳香族とエーテルとの反応において触媒活性を向上させるためには、酸化チタンに金属ナノ粒子を添加する方法では困難であることから、酸化チタン光触媒とは別に酸化アルミ上にパラジウムナノ粒子を担持させることを着想し、さらにパラジウムと金からなる担持二元金属触媒が特に有効であることを示した。透過電子顕微鏡、X線回折、X線吸収微細構造、そして紫外可視スペクトルなどを用いた解析によって、この担持二元金属触媒では、金属ナノ粒子は金ナノ粒子をコアとし、パラジウムをシェルとするコアシェル構造を持ち、電子不足な状態であるパラジウムが高活性化に貢献していることが示唆された。次に、このブレンド触媒を用いて、犠牲還元剤となるアセトニトリルやメタノールを溶媒に用いて、様々なハロゲン化芳香族どうしの炭素-炭素結合反応（Ullmannカップリング反応）を高選択的に進行させることに成功し、その基質適応性についても明らかにした。さらに、上述の炭素-炭素結合形成反応とは逆に、光触媒上で励起した電子がハロゲン化芳香族化合物を還元してラジカル種を形成し、このラジカル種がパラジウム触媒もしくはパラジウム金二元金属触媒の存在下でもう一つのハロゲン化芳香族化合物を攻撃し、ラジカル付加脱離機構によりビフェニル類が生成することを示した。この反応では金属ナノ粒子が酸化チタン上に存在すると光触媒活性が向上して2電子反応である副反応（ベンゼンの生成反応）がよく進行し選択率が低下してしまうが、金属触媒と酸化チタン光触媒を分離したブレンド触媒を用いることにより光触媒的副反応を抑制し高選択的に反応を進行させることができるということを提唱した。

第IV章では、結論として上記をまとめ、今後の展望についても記述した。

(論文審査の結果の要旨)

現在の私たちの生活を様々な場面で豊かにしている多種多様な有機化合物は、現状の高い技術に支えられた化学合成プロセスによって生産されているが、中でも分子の骨格である炭素-炭素結合を形成するカップリング反応は、ノーベル賞の対象となったことからわかるように、多様な有機化合物を得るための非常に重要な化学合成反応である。通常は、対象の有機化合物を適切な脱離基で置換するなどして化学的反応性に富む状態にしてからもう一つの化合物と反応させることでカップリング反応が行われており、それ相応の化合物を消費しかつ利用価値の少ない廃棄物を排出しながら製造していることが多い。そこで、経済的にも有利で、かつ、環境にも優しい方法として、余分な化学物質を用いずに直接的でシンプルなカップリング反応を進行することができるような光触媒反応系の開発が期待されている。本論文では、金属添加光触媒や、光触媒と担持金属触媒の混合触媒をもちいて、いくつかのカップリング反応に取り組み高選択的な触媒反応系の設計に成功し、かつこれらの詳細な反応機構や、光触媒と金属ナノ粒子の役割も明らかにしている点で、非常に高く評価できる。

本論文の第 I 章では、研究の背景として、カップリング反応の研究の歴史と問題点、光触媒の原理と研究の歴史と現状、そして本研究の目的を簡潔にまとめてあり、本論文の研究成果とその重要性を理解するためにまさに適切である。

第 II 章では、有機化学反応にもよく用いられてきた金属添加酸化チタン光触媒を用いて、炭化水素（芳香族、飽和炭化水素、不飽和炭化水素）とエーテルとの間の光触媒的カップリング反応に取り組み、それぞれに有用な結果を得ている。芳香族とエーテルとの反応については、ほとんどの場合で有効な白金添加酸化チタン光触媒ではなく、パラジウム添加酸化チタン光触媒が高選択的なカップリング反応に有効であることを見出している。さらに、いくつかの手法により反応機構を詳細に検討している。すなわち、電子スピン共鳴ではラジカル種の生成を、同位体化合物を用いた速度論的検討では観測された逆同位体効果に基づき反応中間体（遷移状態）の構造を推定し、反応温度の効果から熱的な活性化エネルギーを求めてこの光触媒反応中に熱的に活性化される金属触媒反応ステップがあることを示し、かつ、金属を添加しない光触媒と担持金属触媒とを共存させただけでも反応が進行することを示して金属触媒の貢献を検証するなど、反応機構を詳細に明らかにしながら、触媒研究の方法論を確立することに成功している。ここでは、パラジウム触媒が、分子とラジカル種の反応を促進する、すなわち、芳香族分子を吸着活性化することによってエーテルラジカル種との反応を容易にしていることを示し、触媒化学にとどまらず化学全般においても新しい知見を示している。次に、飽和炭化水素とエーテルとのカップリング反応については、白金添加酸化チタン光触媒が最も有効であることを示しているが、ここでも詳細な検討に

より、白金ナノ粒子が炭化水素の炭素-水素結合を活性化させ反応を促進するという金属触媒作用を示すことを明らかにしつつ、白金ナノ粒子は光触媒から励起電子を受け取り励起電子と正孔の寿命を延ばすことで光触媒活性の向上に貢献していることも示し、後者の効果の方が大きいことをも示している。この知見は、光触媒における白金助触媒の役割を明確にしたものとして高く評価できる。そして、不飽和炭化水素とエーテルとの反応では、3種類の生成物がそれぞれ異なる反応機構を通して生成していることを明快に説明している。上述の芳香族ならびに飽和炭化水素の場合と比較し、より深い理解に達しており学問的価値が高い。

第III章では、上述の芳香族とエーテルとの反応における活性の向上を目的として、酸化チタン光触媒と担持金属触媒という組み合わせの混合触媒（ブレンド触媒）を開発し、高選択的な反応に有効であることを見出している。金属触媒の性能を向上させるためには、熱処理や化学的処理、あるいは合金化や助触媒の添加などといった手法が用いられるが、酸化チタン光触媒の表面上で光触媒の性能を損なうことなくこれらを行うことは困難であることから、これを物理的に独立した二つの触媒に分け、活性の向上を実現した点が高く評価できる。またこの特徴を実際に活かし、パラジウムと金を組み合わせた二元金属触媒をブレンド触媒に採用することで高活性化に成功している点は特筆に値する。また、このブレンド触媒を用いて、ハロゲン化芳香族化合物を用いたUllmannカップリング反応も検討し、高選択的に進行させることに成功している。この場合には、合金化による効果に加えて、光触媒に助触媒金属を添加しないことがむしろ副反応を抑制していることを明らかにしており、このブレンド触媒の有用性をさらに高めることに成功している。

第IV章では、以上を総括し、さらに今後の展望にも言及している。

したがって、本学位申請論文は、環境負荷の低減に貢献する新しい触媒反応プロセスを創生するための新たな固体触媒の可能性を開拓し明示したものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい化学のあり方を追求し、新たな機能を発現する能動的物質の開発・創成のための方法論に取り組む相関環境学専攻物質相関論講座 物質機能相関論分野にふさわしい内容を備えたものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月10日に、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：2018年6月23日以降