

**京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書**

平成31年 4月 30日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 人間・環境学研究科

職 名 助教

氏 名 山本 旭

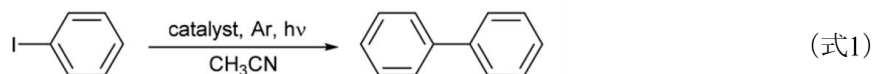
助 成 の 種 類	<b>平成30年度 ・ 研究活動推進助成</b>			
申請時の科研費 研究 課 題 名	固体光触媒と金属触媒のハイブリッドによる炭素-炭素結合形成反応の開発			
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容	なし			
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名)  なし			
発表学会文献等	<p>原著論文 "Photocatalytic Ullmann coupling of aryl halides by a novel blended catalyst consisting of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst and an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pd-Au bimetallic catalyst", A. Tyagi, <u>A. Yamamoto</u>, H. Yoshida., <i>Catal. Sci. Technol.</i>, <b>2018</b>, 8, 6196-6203.</p> <p>学会発表 “酸化チタン光触媒と担持パラジウム触媒による脱水素的ベンゼンのシアノメチル化反応”○齊藤祐太, <u>山本 旭</u>, 吉田 寿雄, 日本化学会第99春季年会, 甲南大学 岡本キャンパス(口頭発表)</p>			
成 果 の 概 要	別紙参照			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	<b>1,000,000</b> 円		
	使用した助成金額	<b>1,000,000</b> 円		
	返納すべき助成金額	<b>0</b> 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		物品費・消耗品	447,536	
		機器レンタル費	486,000	
機器修理費		66,464		
当財団の助成に つ い て	<p>(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。)</p> <p>貴財団からのご支援により上記研究課題に取り組みさせていただき、研究を進展させることができました。また、本成果を発展させる形で本年度新たに科研費にも採択されました。心より御礼申し上げます。今後も同様のご支援を継続していただきますことを強く希望いたします。</p>			

## 成果の概要／山本 旭

### 【研究内容】

二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )などに代表される固体光触媒を光励起した場合には、光触媒中に電子と正孔が生成し、それらが様々な化学反応を引き起こす。光触媒反応においては、光のエネルギーを利用するため、通常は高温・高圧などの厳しい条件が必要な反応や熱力学的に進行しない反応でも室温付近のマイルドな条件で進行するという特徴がある。そのため、一般的には活性化が難しいとされる有機化合物の炭素-水素結合の活性化も室温にて可能である。我々のグループでは、固体光触媒の光励起による有機化合物の活性化を利用して、医薬品の合成中間体などでも重用される炭素-炭素(C-C)結合形成反応の開発に取り組んでいる。しかしながら、固体光触媒を用いた C-C 結合形成反応では、高収率で目的の化合物を得ることが難しいという問題点がある。一方で、最近、我々のグループでは、光触媒反応系に対して金属ナノ粒子担持型の触媒を加えることにより光触媒活性が向上することを見出しており、本手法は光触媒的な C-C 結合形成反応において、その活性向上を達成するための手法になり得ると期待される。そこで本研究では、光触媒的な C-C 結合形成反応に対して金属ナノ粒子担持型の触媒の添加効果について基礎的な研究を行った。

### 【研究成果】



C-C 結合形成反応のモデル反応として、ヨードベンゼンのカップリング反応(式1)を選択し、低転化率条件における金属ナノ粒子担持型触媒の添加効果を検討した。その結果、二酸化チタンのみでは生成物が得られなかったが、アルミナ担持パラジウム触媒( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )を添加することにより目的のカップリング生成物が得られた。また  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の代わりに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した場合は生成物が得られなかったことから、Pd がカップリング反応に必要なことが推察される。さらに、アルコールなどの正孔捕捉剤、塩基、Au と Pd の合金化を検討した結果、最終的には収率 71% で目的のカップリング生成物が得られることが分かった。光触媒によってヨードベンゼンが活性化され、生成したラジカル種が液相中を移動し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に担持された Pd ナノ粒子上でカップリング反応が起こる反応機構が考えられる。

### 【今後の見通し】

$\text{TiO}_2$  光触媒に直接金属ナノ粒子を担持した材料に関しては多くの研究例があるが、本研究ではヨードベンゼンのカップリング反応において  $\text{TiO}_2$  光触媒に  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加するだけでも明確な添加効果が認められた。今後は、さらに難易度の高い C-H 結合活性化を伴う反応や C-C 結合形成反応以外の反応への適用を検討していく予定である。