

# 工業利用を指向した革新ウルマンカップリング反応に有用な 金属ナノ粒子触媒の放射光 XAFS 測定による構造解析 Electronic and Structural Characterization of Metal Nanoparticle Catalysts using XAFS toward the Development of Innovative Ullmann Coupling Reaction for Industrial Application

植竹 裕太<sup>a</sup>, 中谷 仁郎<sup>b</sup>, 河村 卓哉<sup>a</sup>, 柴垣 芙季<sup>a</sup>, 櫻井 英博<sup>a</sup>  
Yuta Uetake<sup>a</sup>, Jiro Nakatani<sup>b</sup>, Takuya Kawamura<sup>a</sup>, Fuki Shibagaki<sup>a</sup>, Hidehiro Sakurai<sup>a</sup>

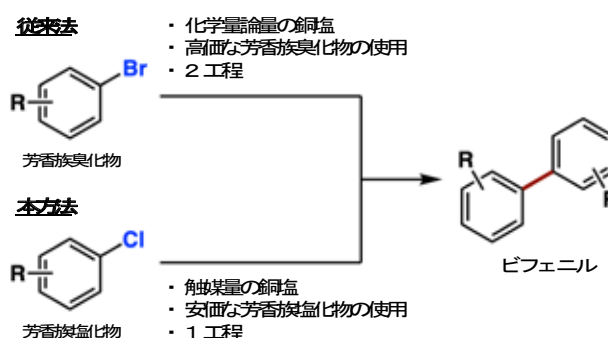
<sup>a</sup> 大阪大学大学院工学研究科, <sup>b</sup> 東レ・ファインケミカル株式会社  
<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>b</sup> Toray Fine Chemicals Co. Ltd.

ビフェニルの効率合成を促進する、芳香族塩化物を用いるウルマンカップリング反応に有用な銅触媒の失活原因を明らかにするため、Cu-K 吸収端 XAFS 分析を行った。その結果、反応前後で 3d 軌道の電子密度が上昇し、4p 軌道の電子密度が低下するような状態変化が起きていることがわかり、失活の原因が溶媒分子の吸着であることが示唆された。

キーワード： XAFS、透過法、反応残渣分析、銅触媒、ウルマンカップリング反応

## 背景と研究目的：

ビフェニルは、様々な機能性化合物の母骨格に見られる化合物群であり、産業界においても広く用いられている。その合成法として、非対称なビフェニルの場合にはクロスカップリング反応が広く用いられているが、対称なビフェニルを合成するためにはウルマンカップリング反応の活用が理想的である[1]。現段階でビフェニルの合成法として、対応する芳香族臭化物と化学量論量以上の銅塩を用いたウルマンカップリング反応、続く還元反応を行う手法が広く用いられてきている[2]。しかしながら、本方法では、原料の芳香族臭化物はコストが高く、結果として製造コストが高価になってしまう。そこで、我々は、芳香族塩化物を用いる触媒的ウルマンカップリング反応の開発を行ってきている。これまでに我々は、本反応が銅触媒を用いることで進行することを見出している一方で、反応自体は進行するものの反応途中で触媒が失活するといった問題があった。そこで、本反応に用いた銅触媒について反応前後のサンプルの電子状態、局所構造の変化に関する情報を取得することで、触媒の長寿命化に寄与する情報が得られるのではないかと期待し、放射光 XAFS 分析を実施した。



## 実験：

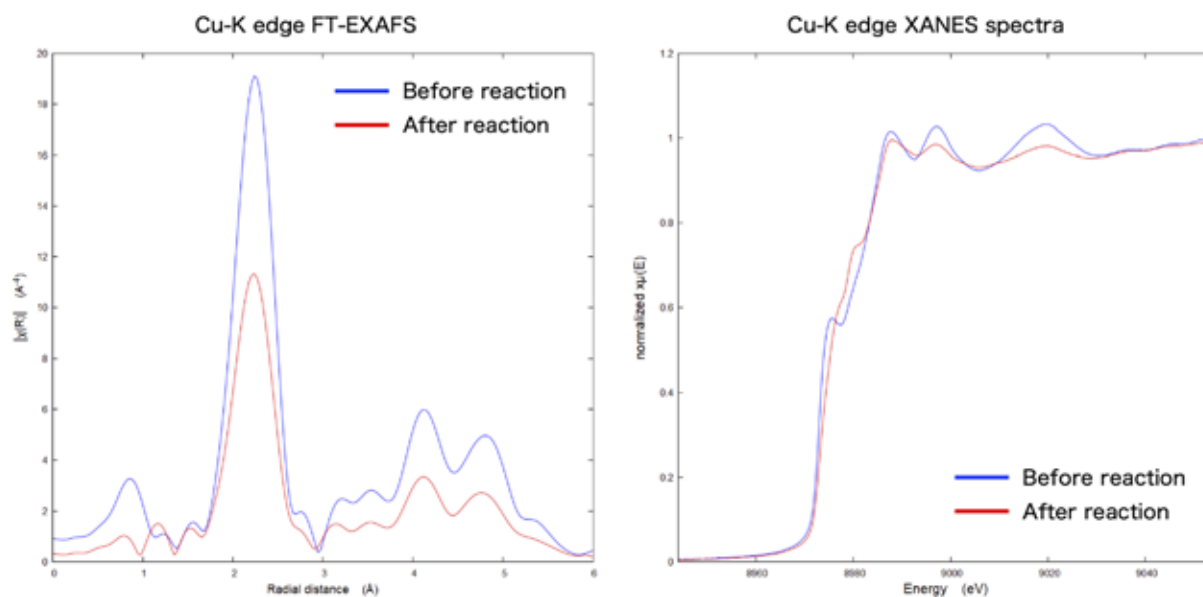
本 XAFS 実験は、SPring-8 ビームライン BL14B2 にて実施した。測定対象の吸収端は Cu-K 吸収端であり、Si(111)面の二分光結晶を用いて単色化した放射光を用いた。測定は全て透過法、室温、大気雰囲気下で行い、エネルギー校正は Cu foil の吸収端の midpoint のエネルギーが 8979 eV となるように行った。解析は Athena を用いて行い、バックグラウンドは cubic spline 法を用いて除去した。得られた EXAFS 振動は、 $k=3-14$  の範囲でフーリエ変換し動径構造関数を得た。また吸収の原点 ( $E_0$ ) は、吸収端の midpoint で定義した。

測定サンプルは、ウルマンカップリング反応前後の銅粉末であり、適切な量の窒化ホウ素で希釈し 30 分間混合した後、直径 10 mm のペレットに成形した。本サンプルと同時に、価数の異なるレファレンスとして Cu<sub>2</sub>O、CuO の測定も同時に行った。

## 結果および考察：

サンプルの反応前後の XAFS 測定を行った結果を下の図に示す。 $k=3-14$  の範囲でフーリエ変換した EXAFS スペクトルの描像から、反応前後で触媒の構造そのものはほとんど変化しなかったが、動径構造関数のフーリエピーク強度が低下することがわかった。これは反応前後で金属 Cu の粒子サイズが小さくなっていることを示唆している。実際、反応終了後触媒の色が赤褐色から黄色へと変化しており、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察からもバルクの Cu に加えて粒子サイズが小さなナノ粒子が存在していることがわかった。

また、XANES スペクトルからは Cu の価数に大きな変化はなく、大部分が 0 価の銅として存在している一方で、吸収端の電子構造の変化が観測されたことから、異なった局所構造を持つ化学状態へと変化したことが示唆された。具体的には、8977 eV に観測されていたプレッジシグナルが減衰した一方で、より高エネルギー側の 8981 eV の吸収が大きくなることがわかった。8977 eV、8981 eV に観測されるシグナルはそれぞれ、混成した 3d-4p 軌道への遷移、4p 軌道への遷移に帰属されることから、反応前後で 3d 軌道の電子密度が上昇し、4p 軌道の電子密度が低下するような構造変化が起きていることがわかった。現在のところ、これは反応溶媒が銅触媒表面に吸着したためであると考えている。すなわち、反応はジメチルスルホキシド (DMSO) 中で行っているため、このスペクトル変化は DMSO が触媒表面に配位することで起きていると想定している。すなわち、DMSO が Cu に配位することで、DMSO の硫黄の非共有電子対から Cu の 3d 軌道に電子供与が起きることのためにこのようなスペクトル変化が起こったと考えており、このことが触媒失活の原因であることが示唆された。



## 今後の課題：

今回の XAFS 実験で反応溶媒が触媒活性を失わせる一因となっていることが示唆されたことから、今後は代替溶媒もしくは混合溶媒系を用いることで触媒活性の低下を防ぐ反応条件の探索を実施予定である。また現在、理論計算と組み合わせることでこのモデル構造の妥当性の評価を行っており、それを実験にフィードバックすることで触媒活性向上に向けた反応開発を実施していく予定である。

## 参考文献：

- [1] (a) R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250 (2012). (b) R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, H. Sakurai, *Catal. Sci. Technol.* **3**, 3030 (2013). (c) B. Boekfa, E. Pahl, N. Gaston, H. Sakurai, J. Limtrakul, M. Ehara, *J. Phys. Chem. C* **118**, 22188 (2014). (d) R. N. Dhital, K. Bobuatong, M. Ehara, H. Sakurai, *Chem. Asian J.* **10**, 2669 (2015). (e) J. Meeprasert, S. Namuangruk, B. Boekfa, R. N. Dhital, H. Sakurai, M. Ehara, *Organometallics* **35** 1192 (2016)
- [2] S. D. Kim, T. Byun, B. Lee, S. Y. Kim, I. S. Chung, *Macromol. Chem. Phys.* **216**, 1341 (2015).