

酸化物担持金ナノ粒子触媒の C-H 結合活性化反応における
触媒反応条件下での in-situ XAFS 測定
In-situ XAFS Measurements of Metal Oxide-supported Gold Nanoparticle
Catalysts under C-H Bond Activation Reaction Conditions

大橋 弘範^a, 張 振中^b, 山本 裕典^b, 三瀬 善之^b, 橋口 大真^b,
川本 大祐^b, 山西 惟^b, 辻 哲郎^c, 山本 祥史^c, 石田 玉青^b,
本間 徹生^d, 徳永 信^b, 横山 拓史^b
Hironori Ohashi^a, Zhenzhong Zhang^b, Yusuke Yamamoto^b, Yoshiyuki Mise^b, Taishin Hashiguchi^b,
Daisuke Kawamoto^b, Yui Yamanishi^b, Tetsuro Tsuji^c, Yasushi Yamamoto^c, Tamao Ishida^b,
Tetsuo Honma^d, Makoto Tokunaga^b, Takushi Yokoyama^b

^a 九大基幹教育院, ^b 九大院理, ^c 宇部興産, ^d (公財)高輝度光科学研究センター
^aFaculty of Arts and Science, Kyushu University, ^bGraduate School of Sciences, Kyushu University,
^cUbe Industries, Ltd., ^dJASRI

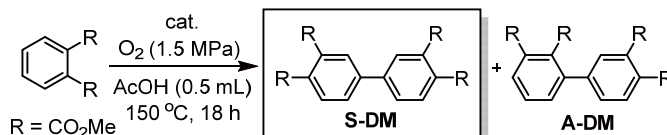
ビームライン BL14B2 にて、金触媒による C-H 酸化的カップリング反応の液相 Au L₃-edge in-situ XAFS 測定を行った。Au/Co₃O₄ では反応前後で Au(0)であったのに対し、Au(OAc)₃ と量論酸化剤である PhI(OAc)₂ 共存下では Au(III)が残存しており、カップリング反応は進行しなかった。この結果より、Au(0)が本反応の触媒活性種であることが示唆された。また、Co K-edge ex-situ XAFS 測定により、Co₃O₄ の役割も明らかになり、本反応では Au(0)ナノ粒子と Co₃O₄ が協同的な役割を果たすことが明らかになった。

キーワード： 金ナノ粒子触媒、in-situ XAFS、酸化的カップリング反応

背景と研究目的：

炭素-炭素(C-C)結合を形成させる触媒反応は精密化学品や医薬品合成において非常に有用性が高く、均一系パラジウム触媒を用いた鈴木-宮浦カップリング反応などが工業的にも利用されているが、基質には反応性の高い炭素-ハロゲン結合が必要であり、反応後には無機塩の副生という問題がある。炭素-水素(C-H)結合を直接 C-C 結合に変換できれば、反応工程を省略でき、副生成物は水のみとなり、環境に優しいプロセスとなる。我々は酸化物担持金ナノ粒子触媒がフタル酸ジメチル(DMP)の C-H/C-H ホモカップリングを進行させ、ビフェニルテトラカルボン酸テトラエステル(BPTT)が得られることを見出した(Scheme 1)[1]。BPTT は高耐熱性ポリイミド樹脂の中間原料であり、二種類の位置異性体の内、より耐熱性に優れるポリマーへ誘導可能な S-DM を金触媒では配位子の添加なしに選択的に得られる点でも優れている。しかしながら、実用化されている均一系 Pd 触媒に比べて触媒活性が未だ低い点が課題となっている。また、均一系 Au(III)触媒でも C-H/C-H カップリングは報告されているが、超原子価ヨウ素化合物等の量論酸化剤を必要とするため、酸素で反応が進行する金ナノ粒子触媒での Au(0)が活性種となる反応機構が分かっていない。

そこで本研究では、in-situ XAFS 測定により溶液中での C-H/C-H ホモカップリング反応中の金の価数変化を調べた。



Scheme 1. Oxidative coupling of dimethyl phthalate to BPTT.

実験：

XAFS 測定は BL14B2 にて行った。

【溶液 in-situ Au L₃-edge XAFS 測定】酢酸溶液中での C-H/C-H カップリング反応について、酸化



Fig.1. Picture of in-situ XAFS experiment.

コバルト担持金ナノ粒子触媒($\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$)、酢酸金($\text{Au}(\text{OAc})_3$)、 $\text{Au}(\text{OAc})_3$ と酸化コバルト共存下の三種類の条件下で、反応中の金の挙動を調べた。 $\text{Si}(311)$ 結晶を用いて Au L_3 端の XAFS を測定した。溶液セルは圧力をかけられないため、今回は基質に 1,2-ジメトキシベンゼンを用いた。ポリプロピレン製の容器に 1,2-ジメトキシベンゼン、触媒、酢酸、攪拌子を入れ、フタをした。これをホットマグネチックスターラー上に載せたオイルバスに容器の底を浸し、 120°C に加熱しながら攪拌し、連続して XAFS 測定を行った(Fig.1)。測定後の反応液はガスクロマトグラフィー(GC)で分析し、転化率、二量体収率を求めた。

【ペレット ex-situ XAFS 測定】担体である酸化コバルトの役割を明らかにするために窒素雰囲気下で反応を行い、反応後のコバルトの電子状態に関する情報を ex-situ XAFS 測定により取得し、酸素雰囲気下で反応後のコバルトの電子状態との比較を行った。反応前後の触媒を BN で希釈してペレットに成型し、 $\text{Si}(111)$ 結晶を用いて Co K 端の XAFS を測定した。

結果および考察：

【溶液 in-situ Au L_3 -edge XAFS 測定】

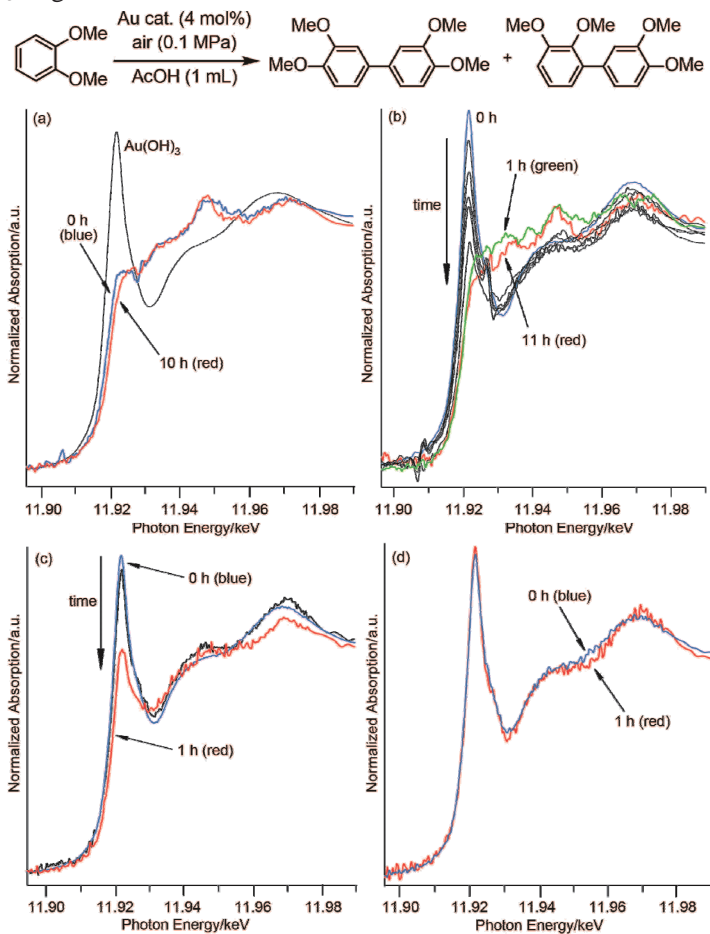


Fig.2. Au L_3 -edge in-situ XANES spectra of $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (a), $\text{Au}(\text{OAc})_3$ in the presence of Co_3O_4 (b), $\text{Au}(\text{OAc})_3$ (c), and $\text{Au}(\text{OAc})_3$ in the presence of $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (d) during the oxidative coupling of 1,2-dimethoxybenzene in AcOH under air. The reaction over $\text{Au}(\text{OAc})_3$ in the presence of $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ was performed at 70°C .

Au/Co₃O₄ を用いた 1,2-ジメトキシベンゼンの反応では、測定前後ともに Au は 0 価であり (Fig.2a)、XAFS 測定後の転化率、二量体収率はそれぞれ 50、6% であった。Au(OAc)₃ を用いた場合、Co₃O₄ の共存下では反応開始後ほぼ 1 時間で Au は 0 価に還元され、カップリング反応も進行し、転化率 77% で二量体が 1% 収率で得られた (Fig.2b)。一方、Au(OAc)₃ のみの場合では、加熱開始直後から黒色沈殿が生成し、Au は 1 時間で多くが 0 価に還元された (Fig.2c)。しかし 10 時間後でもカップリング反応は進行しておらず、二量体は得られなかった。このことから、Au(0) また、沈殿した固形分も XAFS 測定に反映させるために、攪拌しながら測定を行うとスペクトルのノイズが非常に大きくなってしまったため、測定時には攪拌を止めて測定を行った。そのため、Fig.2c の 1 時間後の XANES スペクトルは沈殿が沈降している状態で得られたものであり、反応液中に存在している Au(0)/Au(III) の量論比を正確に反映させることはできなかった。

また、Au(OAc)₃ に量論酸化剤である PhI(OAc)₂ を添加した場合、反応途中から黒色沈殿が一部析出したが、溶液中の Au は III 価の状態を維持していた (Fig.2d)。この場合も Au(0) の沈殿が生成したが、Fig.2c と 2d の比較より、Au(OAc)₃ のみの時よりも Au(III) の存在量は多いと考えられる。

またこの時、カップリング反応ではなく、アセトキシ化が進行した。以上の結果より、カップリング反応の活性種は Au(0) であり、Au(III) ではカップリング反応よりもアセトキシ化が起こりやすいことが示唆された。更に、Au(0) が生成するだけでは反応が進行せず、Co₃O₄ の存在が重要な役割を果たすことが示唆された。Au/Co₃O₄ でも転化率が非常に高いにも関わらず二量体収率が非常に低かった理由としては、GC では他の副生成物が認められないことから、ポリプロピレンボトルの密閉性が悪く、反応途中で基質が蒸発したためと考えられる。

【Ex-situ Co K-edge XAFS 測定】

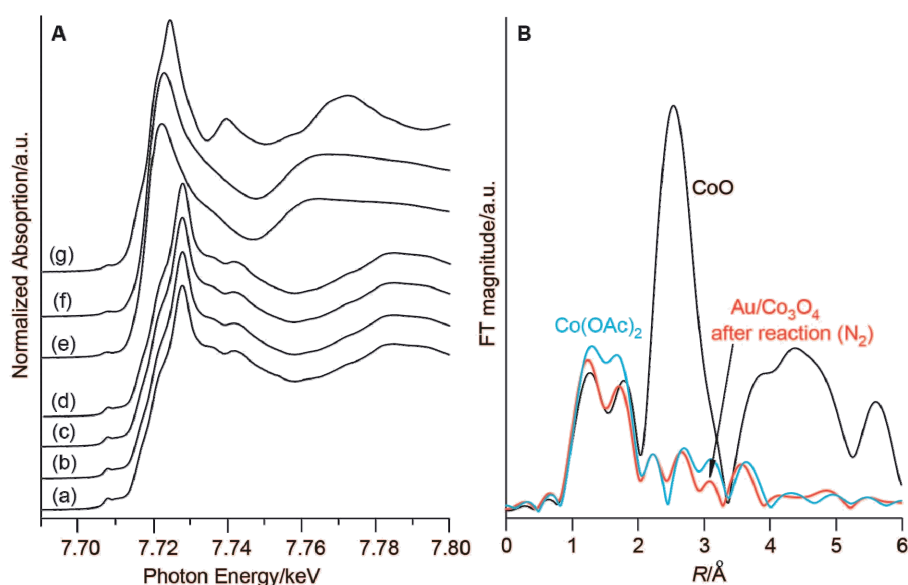


Fig.3. **A:** Co K-edge XANES spectra of Co₃O₄ (a), Au/Co₃O₄ (b), Au/Co₃O₄ after the reaction under O₂ (c), Au/Co₃O₄ after the reaction under N₂ followed by air calcination (d), Au/Co₃O₄ after the reaction under N₂ (e), Co(OAc)₂ (f), and CoO (g). **B:** Co K-edge k^3 -weighted radial structure functions of CoO (black), Co(OAc)₂ (blue), and Au/Co₃O₄ after reaction under N₂ (e), corresponding to (g), (f), and (e), respectively, in A. ($\Delta k = 2-10 \text{ \AA}^{-1}$).

次に、オートクレーブでフタル酸ジメチルのカップリング反応を行い、反応前後の触媒 (Au/Co₃O₄) の違いを Co K 端 XANES スペクトルより検証した (Scheme 1, Fig.3A)。まず、反応前の Au/Co₃O₄ の XANES スペクトル (Fig.3A-b) は標準試料の Co₃O₄ (Fig.3A-a) に類似しており、Co₃O₄ の状態として存在していることが確認された。酸素加圧下での反応後の Au/Co₃O₄ のスペクトル (Fig.3A-c) も標準試料の Co₃O₄ (Fig.3A-a) に類似しており、酸素加圧下では反応後も Co₃O₄ であることが分かった。一方で、窒素雰囲気下 (0.1 MPa) で反応を行ったところ、反応後の XANES スペクトル (Fig. 3A-e) はホワイトラインの位置が 7.72 keV の位置にシフトし、Co(II) の標準試料である Co(OAc)₂ (Fig.3A-f) に類似したスペクトルが得られ、Co(II) に還元されていることが明らかになった。

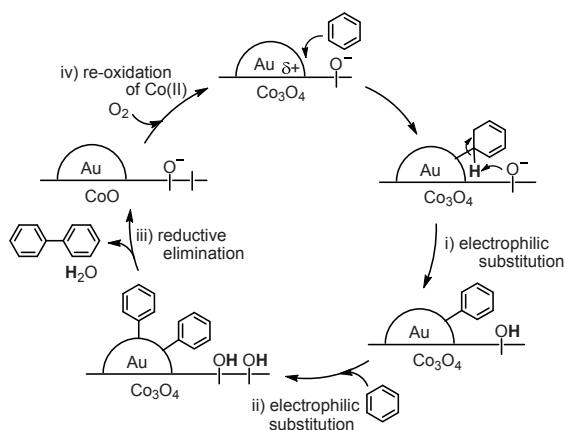


Fig.4. Proposed reaction mechanism.

Co₃O₄に再酸化されることで触媒サイクルが回っていることが示唆される。

これらの結果を元に反応機構を Fig.4 のように提案した。触媒活性種は Au(0)であり、Au 表面上で芳香族求電子置換反応が起こり(i, ii)、還元的脱離によりビアリールが生成する際に Au 表面上で余った 2 電子によって Co₃O₄が還元される(iii)と考えられる。CoO は酸素によって Co₃O₄に再酸化されることで触媒サイクルが回っており、本反応系では Au ナノ粒子と担体である Co₃O₄が協同的な役割を果たしていることが示唆される。

今後の課題：

ポリプロピレンボトルを用いた液相 in-situ XAFS 測定により、Au/Co₃O₄と Au(OAc)₃との違いを明らかにすることができたが、問題点も明らかになった。一つ目の問題点としては、比較的大きな固体が攪拌されて溶液中に舞いあがっている状態で XAFS 測定を行うと、スペクトルのノイズが大きくなってしまふ点である。もう一点は、Au を測定するためにポリプロピレン製の容器を用いたが、密閉性が悪く目的とする二量体収率が大幅に下がってしまったことである。後者については今後ステンレス容器で窓の部分だけを高分子製のものにした容器の製作を現在検討しているところであり、次回の測定に活かしたい。

参考文献：

[1] a) T. Ishida et al., Patent, WO 2014/057992 A1, 2014. 4. 17; b) T. Ishida et al., *ChemSusChem* in press.

また、CoO、Co(OAc)₂、窒素下反応後の Au/Co₃O₄の動径構造関数を比較すると、第一配位圏 Co-O 結合に由来する 1-2 Å のピークは全て一致した (Fig.3B)。この結果より、反応後の担体は Co(OAc)₂ になっているのではなく、反応中に Co₃O₄の格子酸素がはずれたことで、非晶質な CoO 粒子となっている可能性も考えられる。以上の結果より、窒素雰囲気下では分子状酸素の代わりに Co₃O₄の格子酸素が反応に利用されることが示唆された。

更に、窒素雰囲気下で反応後の触媒を再度 300°C で 4 時間空気焼成を行うと、XANES スペクトルは Co₃O₄に類似した形状に変化した (Fig.3A-d)。

このことから、酸素雰囲気下では Co₃O₄の格子酸素が使われた後、Co(II)は分子状酸素によって