

(様式第4号)

## C-Oカップリング反応に活性を示すニッケルナノ粒子触媒の XAFS スペクトル測定

### XAFS study of Ni nanoparticles active for C-O coupling reaction

寺村 謙太郎、朝倉 博行、田中 庸裕

**Kentaro Teramura, Hiroyuki Asakura, Tsunehiro Tanaka**

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

**Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto  
University**

#### 1. 概要

アリールハライドと脂肪族アルコールの C-O カップリング反応に活性を示す Ni ナノ粒子の化学状態および構造についての知見を得るため、ライトル検出器を用いた蛍光法にて Ni ナノ粒子の懸濁液 Ni K-edge XAFS 測定を行った。XANES より触媒活性を示す Ni ナノ粒子が 2 価の状態が存在していることがわかった。一方、スペクトルの質が悪く、EXAFS 領域から有意な情報を得ることはできなかった。

#### (English)

Ni K-edge XAFS spectra of Ni nanoparticles (NPs), which is active for C-O coupling reaction between aryl halides and aliphatic alcohol, were measured in fluorescence mode with Lytle detector to investigate their chemical state and structure. It is found that the active Ni NPs are divalent state from their XANES spectra. However, we could not obtain meaningful information from their EXAFS oscillations because their qualities are quite low.

#### 2. 背景と研究目的：

液相中で生成したナノ粒子を触媒として利用した研究が盛んに行われている。例えば、Pd ナノ粒子は炭素-炭素あるいは炭素-ヘテロ原子結合カップリング反応や酸化反応に活性を持ち、広く研究されている。しかし、Pd のような貴金属は希少で高価であるため、より安価な金属による機能発現を目指した研究が進められている。

Ni ナノ粒子は既に炭素-炭素結合カップリング反応に活性を示すことが知られているが、当研究室では、四級アンモニウムカチオンや PVP を保護剤として調製した Ni ナノ粒子がヨードベンゼン誘導体と一級アルコールの C-O カップリング反応に活性を示すことを見いだしている。現在のところ、例えばヨードベンゼン 1 mmol、フェニルボロン酸 2 mmol、炭酸ナトリウム 2 mmol に対して 0.05 mmol の Ni ナノ粒子を 4 mL の溶媒兼基質であるエタノールに加え、高耐圧チューブで 160°C に加熱することでヨードベンゼンに対して転化率 100%、選択率 60% 程度でフェネトール (メトキシベンゼン) が得られている。また、いくつかのヨードベンゼン誘導体についても、対応したメトキシ化が進行していることがわかっている。我々の知る限り、ナノ粒子によるアルキルアルコールとアリールハライドの C-O カップリング反応は Pd および Cu 触媒 (ナノ粒子やクラスター) しか報告がなく、各種カップリング反応に活性を持つ Pd に対して Ni が特異な選択性を示すことを考え合わせると、Ni ナノ粒子による新規触媒系は今後の進展が期待できる。

本研究では、これらの Ni ナノ粒子の化学状態および構造についての知見を得るために Ni K-edge XAFS 測定を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

参照試料として、Niフォイル、酸化ニッケルおよび水酸化ニッケルの粉末を窒化ホウ素により希釈してペレットを作製し、透過法によるXAFS測定を行った。各種Niナノ粒子は酢酸ニッケル50 mg、テトラブチルアンモニウムブロミド1.25 gおよびポリビニルピロリドン0.43 gをエタノール100 mLに溶かした緑色の溶液に対し、 $\text{NaBH}_4$ を少量のエタノールに溶かしたものを滴下し、窒素下で3時間還流させることで調製した。Niナノ粒子のXAFS測定はライトル検出器を用いた蛍光法にて行った。実際に測定したNiナノ粒子はTable 1に示したように窒素下 (Entry 1, 2) および大気下 (Entry 5) で保存したもの、および「2. 背景と研究目的」で示した標準的な反応条件で反応させたもの (Entry 4)、基質を添加せずに同様の条件で加熱したもの (Entry 3) の5種類について測定した。

Table 1 Preparation conditions of Ni NPs

Entry	Ni(OAc) <sub>2</sub>	NaBH <sub>4</sub>	Remarks
1	0.05 mmol	10 eq.	stored under N <sub>2</sub>
2		50 eq.	stored under N <sub>2</sub>
3		10 eq.	heated at reaction temperature without substrates
4		10 eq.	after reaction
5		10 eq.	stored under air

### 4. 実験結果と考察

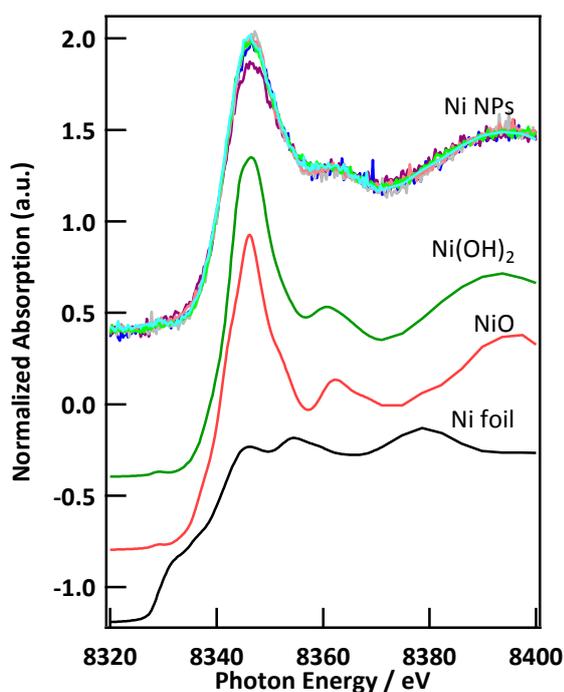
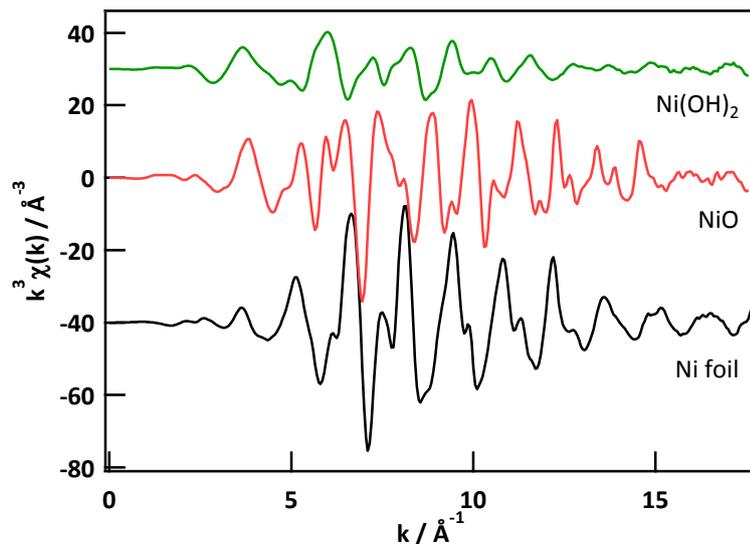


Figure 1 Ni K-edge XANES spectra of Ni foil, NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, and Ni NPs.

Figure 1 に参照試料である Ni フォイル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルおよび各種 Ni ナノ粒子の Ni K-edge XANES スペクトルを示す。当初の予想とは異なり Ni ナノ粒子はすべて 2 価のニッケルでできていることがわかった。一方、「3. 実験内容」で示した、いずれの Ni ナノ粒子のスペクトルもよく一致しており、スペクトルの質の悪さも伴い、詳細な違いを検討することはできなかった。但し、前駆体である酢酸ニッケルに対して  $\text{NaBH}_4$  を 50 等量と多めに加えた場合に得られた Ni ナノ粒子は他の Ni ナノ粒子とは異なり、White line が有意に低かった。このことは 10 等量から 50 等量に還元剤を増加させることにより、Ni ナノ粒子の還元が進行していることを示唆している。 $\text{NaBH}_4$  を 10 あるいは 50 等量使用して調製した Ni ナノ粒子の TEM 観察からは粒子径についてわずかな差しか見られなかったが、XANES スペクトルからは還元が進行していることが明瞭に観察できた。Ni ナノ粒子の調製時の還元剤の量によって C-O カップリング反応における生成物の選択性が変化することがわかっているため、この選択性の変化は Ni ナノ粒子の還元の程度に影響されていることが示唆された。



**Figure 2 Ni K-edge  $k^3$ -weighted EXAFS oscillation of Ni foil, NiO, and Ni(OH)<sub>2</sub>**

Figure 2 に参照試料である Ni フォイル, 酸化ニッケル, 水酸化ニッケルの EXAFS スペクトルを示す. これらのスペクトルは過去に SPring-8, BL01B1 で測定したスペクトルと遜色なく, SAGA-LS, BL11 においても, 粉末試料の EXAFS スペクトルを通常の透過法で測定できることが確認できた. 一方, ライトル検出器を用いて測定した Ni ナノ粒子の懸濁液についてはノイズが大きいため, 解析できなかった. Ni ナノ粒子懸濁液の濃度を上げるなどの工夫が必要と考えられる.

#### 5. 今後の課題 :

参照試料である Ni フォイル, 酸化ニッケルおよび水酸化ニッケルのスペクトルは例えば SPring-8 BL01B1 などのビームラインと遜色ないスペクトルが得られたが, ライトル検出器を用いて測定した Ni ナノ粒子懸濁液については XAFS スペクトルの質に問題があった. 測定条件の再検討が必要である.

#### 6. 論文発表状況・特許状況

なし

#### 7. 参考文献

(1) ニッケルを用いたアルコールとヨウ化アリの C-O カップリング反応  
 廣田 純一・朝倉 博行・寺村 謙太郎・田中 庸裕  
 日本化学会第 92 春季年会 1F5-02

#### 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

ニッケル・ナノ粒子・X 線吸収微細構造・XAFS