

有機合成用自己組織的多層状ニッケルナノ粒子(SANi)の構造解析 Structural Analysis of Self-assembled Multi-layer Nickel Nanoparticles, SANi

有澤 光弘^{a,b}, 谷口 敬寿^{a,c}, 藤木 勝将^a, 肖 玫岑^a,
本間 徹生^d, 齊藤 望^c, 佐藤 美洋^{b,c}

Mitsuhiro Arisawa^{a,b}, Takahisa Taniguchi^{a,c}, Katsumasa Fujiki^a, Mincen Xiao^a,
Tetsuo Honma^d, Nozomi Saito^c, Yoshihiro Sato^{b,c}

^a大阪大学大学院薬学研究科, ^b科学技術振興機構 先導的物質変換領域,

^c北海道大学大学院薬学研究院, ^d(公財)高輝度光科学研究センター

^aOsaka University Graduate School of Pharmaceutical Sciences,

^bJapan Technology and Science Agency, ACT-C,

^cHokkaido University Faculty of Pharmaceutical Sciences, ^dJASRI

最近筆者らは環境調和型Ni触媒(Sulfur-modified Au-supported Ni:SANi)の創製研究を展開している。本研究課題では、SANi触媒の反応活性種であるNiを解析する為、SANiのNi K-edgeについて吸収端近傍のXANES測定を行った。別途実施したTEM実験の結果と総合的に考察した結果、SANiがNiナノパーティクルを有していることを示す有用なデータを取得することが出来た。さらに、このNi種は「反応前」及び「反応後」で変化しないことも明らかになった。一方、今回確認したNiナノパーティクルは、使用する還元剤の種類によりその粒子が大きな影響を受けることが示唆され、今後より高活性なSANiを製造する上での重要な指針を得ることが出来た。

キーワード： 環境調和型触媒、XAFS

背景と研究目的：

太陽電池材料、色素、医薬品の製造にPd触媒は幅広く使われているが、高活性で繰返し使え、反応系内に漏洩するPd量の少ない固定化技術は開発途上である。筆者は半導体担持型Pd触媒の開発を行い、数々の成果をあげてきたがガリウム、ヒ素の有害物を含有することが問題であった[1]。最近、この問題を解決する金薄膜固定化触媒、硫黄修飾金に担持したPd(Sulfur-modified Au-supported Pd:SAPd、図1)の開発に成功した(化学工業日報、平成21年10月23日、記事として掲載)[2]。本新触媒の要は筆者が発見した硫黄修飾金であり、従来の均一系触媒・不均一系触媒の長所のみを掛け合わせた、全く新しい概念の触媒である。

即ち、各種化学実験の結果、SAPdは硫黄修飾金がPdを強固に固定した不均

一系触媒であり、鈴木-宮浦カップリングなどPdクロスカップリング反応系中に高活性な均一系Pdを必要最小量放出することにより、優れた繰返し利用性(数十回以上)と文献史上最少量のPd漏洩量(反応液中1ppm以下)を兼備していることが明らかになった。また、筆者らは鈴木-宮浦カップリングにおけるSAPdの反応機構、液層コンビナトリアルケミストリーへの応用についても明らかにしている[3]。SAPdを用いれば、炭素-窒素結合形成反応であるBuchwald-Hartwig反応も



図1. SAPdの製造方法、鈴木-宮浦カップリング反応

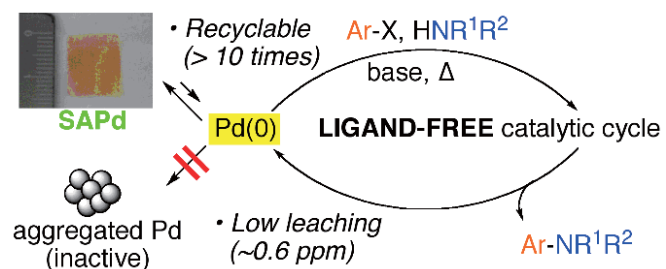


図2. SAPdを用いたBuchwald-Hartwig反応

リガンドフリーで進行する(世界初の例、図 2)[4]。マイクロウェーブフロー合成装置[5]や量産技術の開発についても成功している[6]。

本課題では SAPd の研究結果を基に、我々が開発中の元素戦略に則る環境調和型 Ni 触媒 (Sulfur-modified Au-supported Ni: SANi、図 3) がどのような Ni を有しているのか、SANi の Ni K-edge について吸収端近傍の XANES 測定を行い、より高活性な SANi 製造方法への指針を得ることを目的としている。

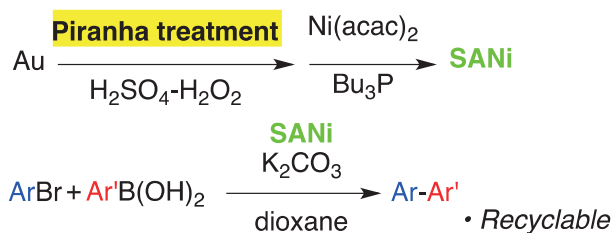


図 3. SANi の製造方法、鈴木-宮浦カップリング反応

実験：

標準サンプルとして選択した 5 種類の Ni 化合物(Ni foil、NiO、Ni(acac)₂、Ni(cod)₂、Ni(PPh₃)₄) と、図 3 の方法を始めとするいくつかの還元剤を用いて調整した SANi(反応前と繰り返し反応後) の Ni K-edge について吸収端近傍の XANES 測定を行った。なお、本実験は BL14B2 において実施し、測定条件は 24300-24400 eV、Ni K-edge である。SANi に含まれる Ni は微量の為、多素子半導体検出器を使用した蛍光法により Ni K 吸収端における XAFS 測定を行った。また、標準物質は透過法により測定した。

結果および考察：

Ni K-edge 測定の結果、SANi は Ni 源である 2 価の Ni(acac)₂ が還元された 0 価であること、標品である Ni foil や Ni(PPh₃)₄ とは異なり単純な Ni 種ではないこと、使用する還元剤の種類により、生成する Ni ナノ粒子に差の出る事が示唆された。即ち、ベンジルアルコール誘導体を還元剤として使用した場合は触媒活性の高い 0 価 Ni ナノ粒子の生成が確認できたが、リン化合物を還元剤として使用した場合は触媒活性の無い 2 価 Ni ナノ粒子が生成された(データ掲載省略)。また、反応前の SANi と繰り返し反応後(10 回)の SANi はほぼ変化が無く、鈴木-宮浦カップリングに付しても SANi 自体は殆ど変化しないことが分かった。(図 4)。

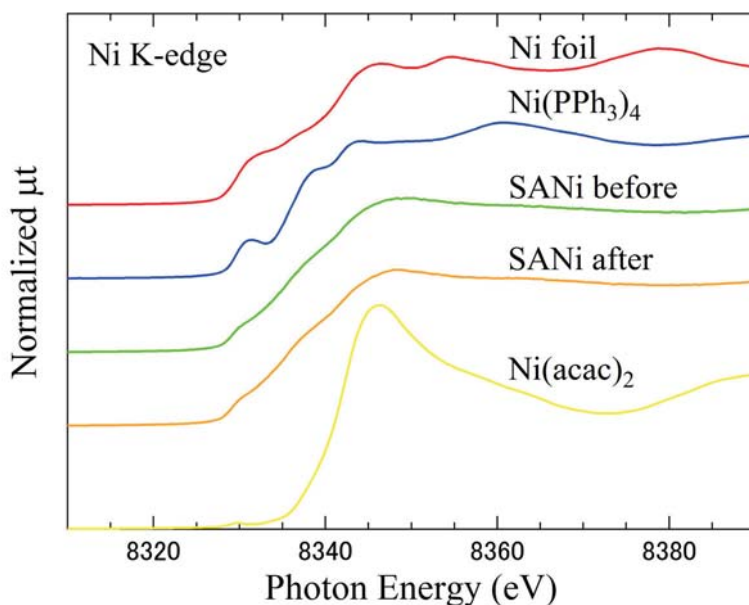


図 4. Ni 標準サンプル及び SANi の Ni K-edge XANES スペクトル

- Ni foil
- Ni(PPh₃)₄
- SANi before: 反応に付す前の SANi
- SANi after: 反応に付した後の SANi
- Ni(acac)₂

今後の課題：

SANi の高い触媒活性は 0 価 Ni ナノ粒子である事が明らかになった。今後は、更に多様な還元剤を使用することにより、リガンドフリーで高活性な 0 価 Ni ナノパーティクルを製造することを課題とする。

参考文献：

- [1] M. Ariswa et al., *Adv. Synth. Cat.* **348**, 1063 (2006). N. Hoshiya et al., *ChemCatChem* **1**, 279 (2009).
M. Shimoda et al., *J. Appl. Chem.* **108**, 024309 (2010).
- [2] N. Hoshiya et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7270 (2010).
- [3] N. Hoshiya et al., *Adv. Synth. Cat.* **353**, 743 (2011).
- [4] M. Al-Amin et al., *Adv. Synth. Cat.* **354**, 1061-1068 (2012).
- [5] M. Al-Amin et al., *Green Chem.* **15**, 1142-1145 (2013).
- [6] M. Al-Amin et al., *J. Org. Chem.* **78**, 7575-7581 (2013).