

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：12701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20554

研究課題名（和文）アレーン類の脱水素型クロスカップリングを実現する担持ナノ合金触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Supported Nanoalloy Catalysts for Cross Dehydrogenative Coupling of Arenes

研究代表者

長谷川 慎吾（Hasegawa, Shingo）

横浜国立大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：40964804

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：アレーン類の酸化的カップリング反応は活性化されていない基質のC-H結合を活性化してビアリール化合物を直接得る優れた反応である。本研究課題では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持されたPdRuナノ合金触媒がアレーンの酸化的ホモカップリングに対し特異的に高い活性を示すことを見出し、既報のPd触媒を超える触媒回転数を達成した。置換基効果・速度論的同位体効果・溶媒効果の結果から、協奏的メタル化脱プロトン化機構によってC-H結合活性化が進行していることを明らかにした。さらに、PdRuナノ合金触媒が異種アレーン間の酸化的クロスカップリングに対しても展開可能であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アレーンの酸化的カップリング反応は、有用物質であるビアリール化合物を高効率に得る重要な反応であるが、ナノ合金触媒の有効性についてはこれまで検討されてこなかった。本研究では担持金属ナノ粒子触媒の組成・担体・調製法を系統的に探索することで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持されたPdRuナノ合金触媒が特異的に高い活性を示すことを見出した。そして、ベンゼンのホモカップリング反応について最適化された反応条件において既報のPd触媒を超える触媒回転数を達成し、ナノ合金触媒の有効性を実証した。さらに、C-H結合活性化の反応機構、およびRuによるPdの活性化機構を明らかにし、触媒設計指針を与える知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Oxidative coupling of arenes is an efficient reaction transforming unactivated arenes to corresponding biaryls through C-H bond activation. In this study, we found that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported PdRu nanoalloy catalyst showed remarkably high catalytic activity for oxidative homocoupling reactions of arenes and achieved a turnover number of 453 for benzene homocoupling, which was higher than that of reported Pd catalysts. Effects of substituents, isotope, and solvent indicated that the C-H bond activation step on PdRu nanoalloy catalyst proceeded by concerted metalation deprotonation mechanism. It was also demonstrated that PdRu nanoalloy catalyst was applicable to the oxidative cross coupling reactions of different arenes.

研究分野：触媒化学

キーワード：ナノ合金 C-H結合活性化 酸化的脱水素カップリング アレーン ビアリール

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

医農薬・有機材料の分野において重要なビアリール化合物は従来、アレーン類の C-H 結合をハロゲン化・ホウ素化した後に鈴木宮浦カップリングを用いて合成されていた。そのため、多段階工程かつ多量の廃棄物が副生するという問題点があった。一方、

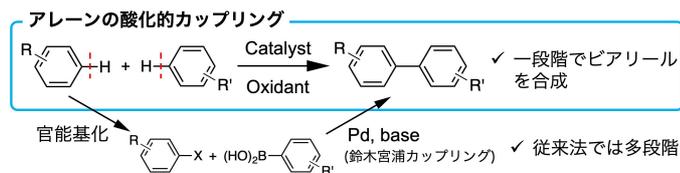


図 1. 本研究の背景

本研究の標的反応であるアレーンの酸化的カップリング (図 1) では、活性化されていない基質の C-H 結合を直接活性化することで、ビアリールを一段階で合成することが可能である。さらに、酸化剤として分子状酸素を利用する場合、副生成物は無害な H<sub>2</sub>O のみとなる。近年、この高難度反応について精力的に触媒開発が行われている (*Green Chem.* **2021**, *23*, 6789; *RCS Adv.* **2019**, *9*, 41684.)。複数の金属元素が形成するナノ粒子、すなわちナノ合金は特異な構造と電子状態に由来して新奇な触媒作用を示すことが知られているが (*Chem. Rev.* **2023**, *123*, 5859.)、アレーンの酸化的カップリングに対するナノ合金触媒の有効性は検討されてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的はアレーンの酸化的カップリング反応に対するナノ合金触媒の有効性を世界に先駆けて実証することである (図 2)。具体的には、アレーンの酸化的ホモカップリング反応において、既存の触媒を超える触媒回転数を達成することを目指す。さらに、担持金属触媒を用いて異種アレーン間の酸化的クロスカップリング反応の実現も目標とする。加えて、C-H 結合活性化の反応機構や異種金属間の電子的相互作用を明らかにすることで、高性能なナノ合金触媒の設計指針を確立することを目指す。

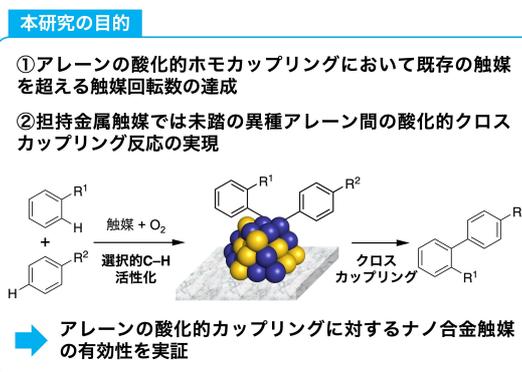


図 2. 本研究の目的

### 3. 研究の方法

アレーンの酸化的ホモカップリング反応においては、Pd 触媒が優れた性能を示すことが知られている (図 3)。そのため、ナノ合金触媒を検討するにあたり、Pd 系ナノ合金を重点的に検討することとした。種々の合金組成・担体・触媒調製条件によって得た触媒の活性評価は、ベンゼンの

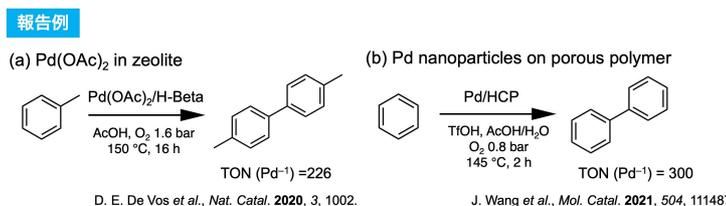


図 3. 酸化的ホモカップリング反応の報告例

酸化的ホモカップリング反応をモデル反応として実施した。触媒の構造解析は、透過電子顕微鏡 (TEM) による形態観察とエネルギー分散 X 線分析 (EDS)、および X 線吸収分光 (XAS) によって行なった。さらに、反応機構について知見を得るため、ベンゼンの置換基効果と速度論的同位体効果、そして酢酸の効果を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高活性な担持 PdRu ナノ合金触媒の開発

はじめに、純 Pd 触媒を用いて反応に適した担体の選定を実施した。Pd 前駆体イオンをエチレングリコールで還元することにより得た Pd ナノ粒子を異なる担体に吸着させて触媒を調製し、ベンゼンの酸化的ホモカップリング反応に適用した結果を図 4a に示す。ベンゼンのホモカップリングによって生じるビフェニル (2) の他に、ベンゼンと酢酸が酸化的カップリングを起こすことで生成する酢酸フェニル (3) も確認された。Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最大のビフェニル収量を示し、Pd/Hydrotalcite および Pd/MgO はいずれも Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の約半分のビフェニル収量を示した。したがって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最適な担体であることが明らかとなった。次に、Pd と異種金属の前駆体を共還元し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持することでナノ合金触媒を調製し、活性評価を実施した (図 4b)。興味深いことに、Ru を導入した触媒 (PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) にのみ顕著な活性向上が見られ、他のナノ合金触媒

(PdIr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は一元系触媒よりも低いビフェニル収量を示した。

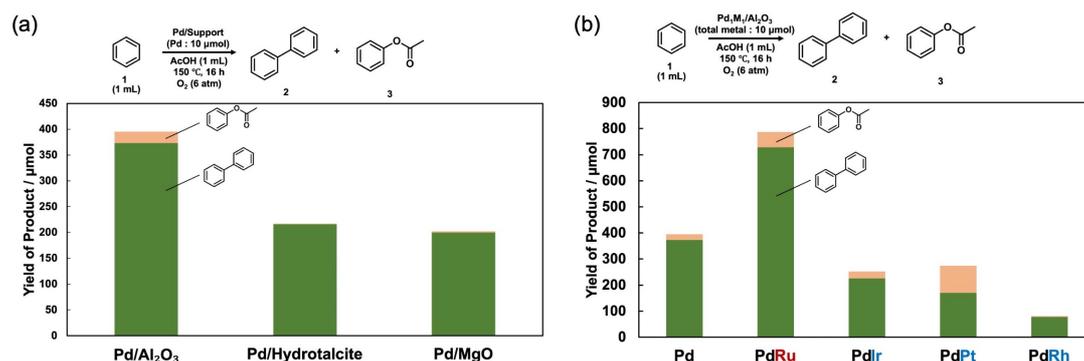


図 4. (a) 一元系 Pd ナノ粒子触媒における担体の効果. (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Pd ナノ粒子触媒に対する異種金属導入の効果.

さらに、Pd と Ru の比率が触媒活性に与える影響を調査するため、異なる組成の PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を調製し、ベンゼンの酸化的ホモカップリング反応を実施した (図 5)。図 5 に示される通り、等モル比の Pd<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最高活性を示すことが明らかとなった。純 Pd 触媒から Pd<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> までは Ru を導入するほどビフェニル収量と Pd あたりの触媒回転数が増加した。特に、Pd あたりの触媒回転数は約 4 倍まで増加した。一方、純 Ru 触媒は全く活性を示さず、Pd<sub>0.1</sub>Ru<sub>0.9</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は非常に低活性であった。以上の結果から、ナノ合金触媒における触媒活性点は Pd であり、Ru によってその電子的状態が変化していることが示唆された。以後、Pd<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と表記する。

ベンゼンの酸化的ホモカップリング反応について、PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による触媒回転数が最大となる反応条件を探索した結果、ベンゼン 3 mL、酢酸 1 mL、酸素 8 atm、150 °C、24 h の条件で Pd あたりの触媒回転数は 453 に到達した (表 1)。Wang らは多孔性ポリマーに担持した Pd ナノ粒子触媒 Pd/HCP がベンゼンのホモカップリングに対して触媒回転数 300 を示すことを報告している (*Mol. Catal.* 2021, 504, 111487.)。したがって、ナノ合金触媒によって既報の値を超える触媒回転数を達成した。

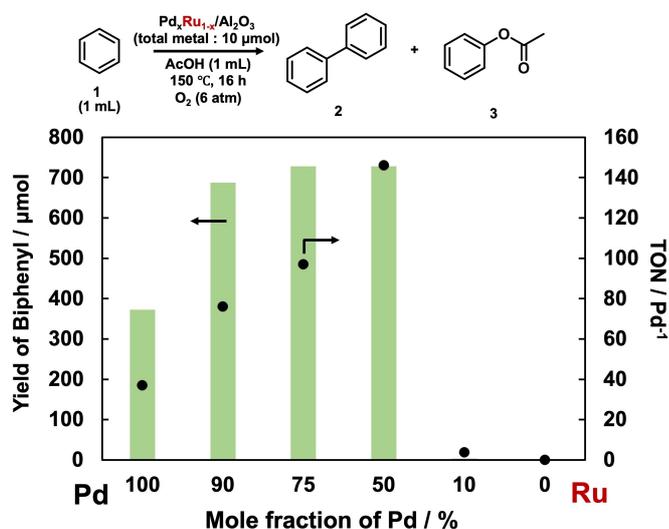


図 5. Pd と Ru の比率の効果

表 1. PdRu ナノ合金触媒の触媒回転数

Benzene (mL)	Time (h)	O <sub>2</sub> (atm)	Yield of Product / μmol		TON (Pd <sup>-1</sup> )
			2	3	
1	16	6	728	59	146
3	24	6	1584	113	317
3	24	8	2265	80	453
3	24	16	1034	17	207

## (2) PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の構造解析

PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の金属粒子サイズおよび元素分布を TEM によって調査した (図 6)。代表的な TEM 像と粒径分布を図 6a に示す。TEM 観察では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に 2–4 nm サイズの金属粒子が分散している様子が確認され、PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均粒子径は 2.5 nm と算出された。さらに、STEM-EDS による元素マッピングを実施した結果、担体上に Pd と Ru が均一に分布していることが明らかとなり、Pd と Ru がナノ合金粒子を形成していることが支持された (図 6b)。

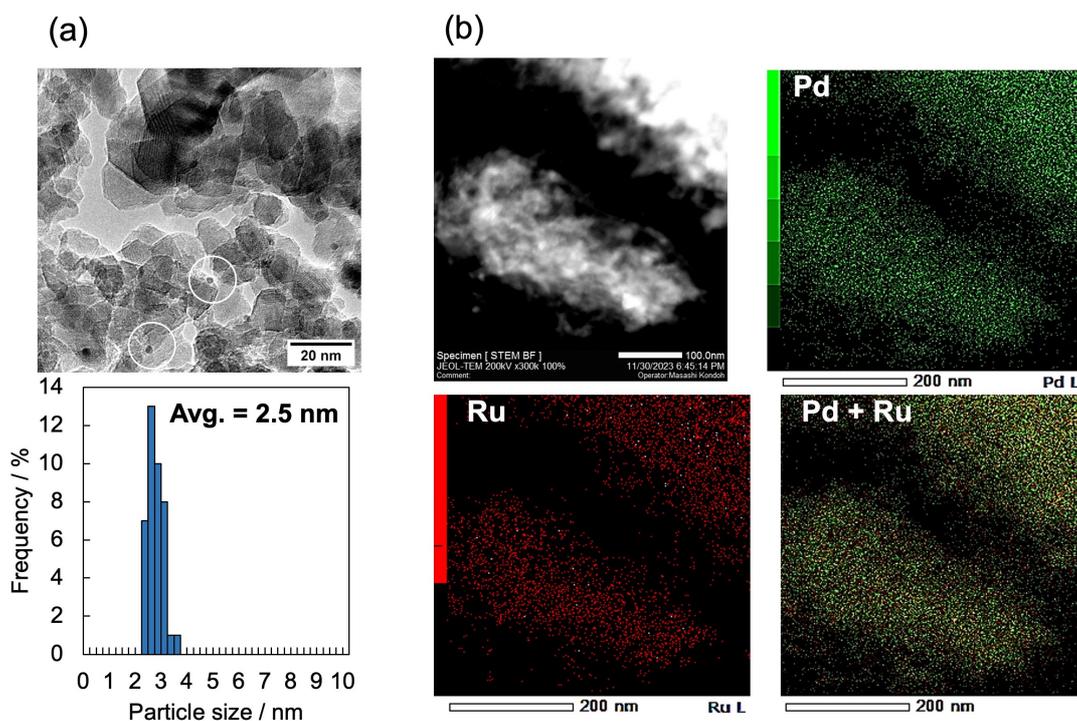
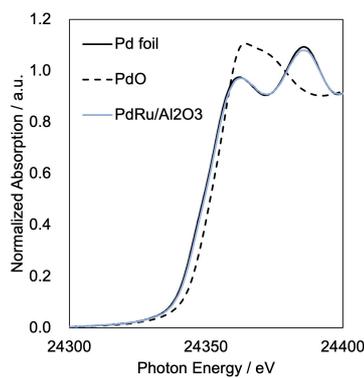


図 6. (a) PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の TEM 像とサイズ分布. (b) PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の暗視野像と元素分布

PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に含まれる Pd と Ru の電子状態を調査するため、Pd K 吸収端 XANES と Ru K 吸収端 XANES を測定した (図 7)。標準試料の XANES 形状との比較から明らかのように、PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に含まれる Pd は 0 価の状態である一方、Ru は部分的に酸化された状態であった。ナノ合金粒子表面の Ru は酸化されていると考えられる。以上のことは EXAFS の解析結果からも支持された。すなわち、フーリエ変換後の Pd K 吸収端 FT-EXAFS には金属間結合に由来するピークのみが観測され、Ru K 吸収端 FT-EXAFS には金属-酸素結合と金属間結合に由来する二つのピークが見られた。

#### Pd K-edge XANES



#### Ru K-edge XANES

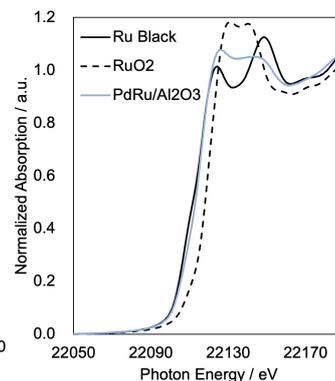


図 7. PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pd K 吸収端 XANES と Ru K 吸収端 XANES.

TEM・EDS・XAS による構造解析の結果、粒径 2.5 nm の PdRu ナノ合金粒子の形成と、表面 Ru 原子の酸化が示唆された。

### (3) 反応機構の解明

PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いるアレーンの酸化的ホモカップリング反応における律速段階を明らかにするため、ベンゼンと重ベンゼン (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) を基質として速度論的同位体効果 ( $k_H/k_D$ ) を評価した (図 8)。二元系および一元系触媒の両触媒について、一次の速度論的同位体効果が観測され、アレーンの C-H 結合活性化が律速段階であることがわかった。重ベンゼンを基質とした反応において、生成物のビフェニルは完全に重水素化されており、H-D 交換が起こっていないことが確認された。

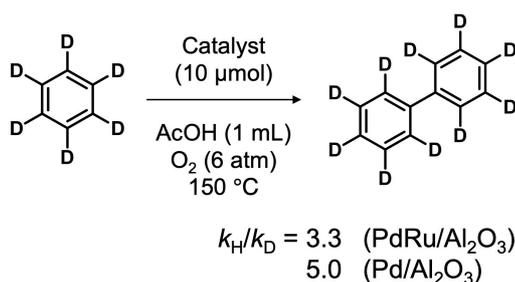


図 8. 速度論的同位体効果

PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を種々の置換ベンゼンに適用し、置換基効果を調査するとともに基質適用性を確認した (図 9)。電子求引性置換基を持つアレーンが高い反応性を示す傾向が見られ、安息香酸メチル・フルオロベンゼン・クロロベンゼンについては 100 を超える触媒回線数を達成した。さらに、ジフェニルエーテルからジベンゾフランへの分子内 C-H カップリング反応では触媒回線数が 1003 に到達した。

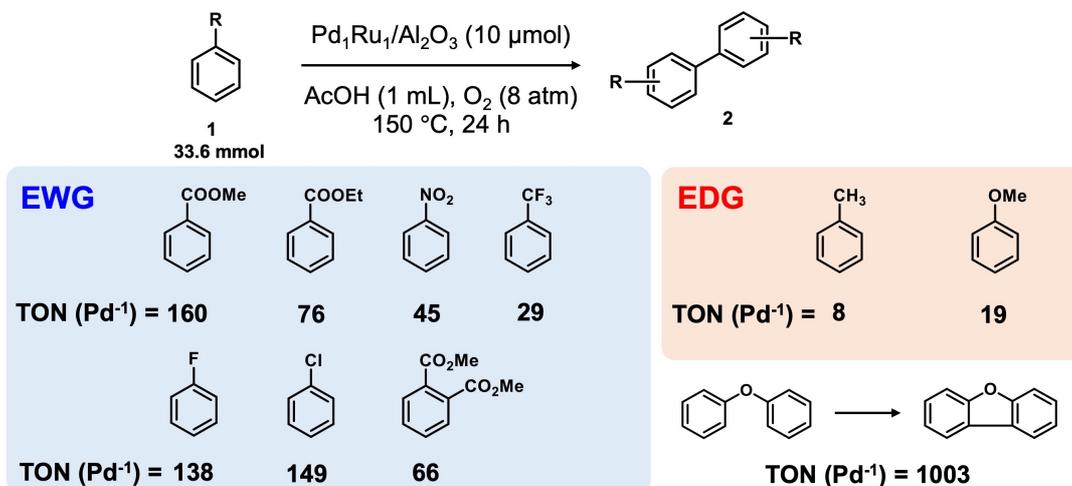


図 9. 種々の置換ベンゼンを用いた反応の結果

以上の速度論的同位体効果・置換基効果の結果に加え、酢酸が反応の進行に必須であることから、PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるC-H結合活性化は協奏的金属化脱プロトン化機構 (Chem. Rev. 2011, III, 1315.) によって進行していることが示唆された (図 10)。反応後のPdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXAFSから、Ruによる電子不足なPdサイトの形成が示唆されており、それがPdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高い活性の原因であると考えられる。

以上のPdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に関する成果をまとめた論文は現在投稿準備中である。さらに、予備的な結果であるが、PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて異種アレーン間の酸化的クロスカップリングが進行することを見出している。

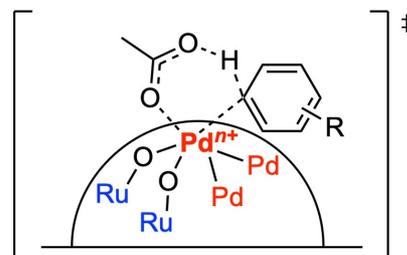


図 10. PdRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるC-H結合活性化の遷移状態

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hasegawa Shingo, Motokura Ken	4. 巻 -
2. 論文標題 Design Strategy of Metal Nanoparticle Catalysis for C-H Bond Activation Reactions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cctc.202301531	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa Shingo, Harano Koji, Motokura Ken	4. 巻 -
2. 論文標題 RhRu Bimetallic Oxide Cluster Catalysts for Cross-Dehydrogenative Coupling of Arenes and Carboxylic Acids	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.4c03467	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 徳竹駿太, 長谷川慎吾, 本倉健
2. 発表標題 担持パラジウム触媒によるアレーン類の酸化的脱水素カップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長谷川慎吾, 徳竹駿太, 本倉健
2. 発表標題 白金系ナノ合金触媒によるアレーンのC-H結合活性化
3. 学会等名 第131回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 徳竹駿太, 長谷川慎吾, 本倉健
2. 発表標題 担持パラジウムナノ粒子触媒によるアレーン類の酸化的脱水素カップリング反応
3. 学会等名 第12回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長谷川慎吾, 本倉健
2. 発表標題 貴金属ナノ合金触媒によるアレーンのアセトキシ化反応
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 徳竹駿太, 長谷川慎吾, 本倉健
2. 発表標題 担持パラジウムナノ粒子触媒によるアレーン類の酸化的脱水素カップリング反応
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shingo Hasegawa, Ken Motokura
2. 発表標題 RhRu Bimetallic Catalyst for Acetoxylation of Arenes
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長谷川慎吾, 本倉健
2. 発表標題 RhRu触媒によるアレーンとカルボン酸の酸化的カップリング反応
3. 学会等名 第133回触媒討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 楠碧彩, 長谷川慎吾, 本倉健
2. 発表標題 ナノ合金触媒によるアレーンとアルキンの酸化的脱水素カップリング
3. 学会等名 第133回触媒討論会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関