

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810010

研究課題名(和文) 軟X線吸収分光法によるクロスカップリング反応中間体の直接検出

研究課題名(英文) Direct observation of intermediate species in cross coupling reaction by soft X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

湯澤 勇人 (YUZAWA, Hayato)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・特別研究員

研究者番号：30636212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：触媒反応の活性や選択性を上げるためには、反応過程を分光学的手法で直接観察することが重要である。そこで本研究では近年新たに確立された透過法による液体の軟X線吸収分光を用いて触媒反応のその場観察を行った。その結果、当初目標としていたクロスカップリング反応の系では解決に時間のかかる問題により実現することはできなかったが、酸化チタン触媒を用いたシアノピラジンの水和反応過程(速度)を観察することができた。

また、触媒反応で重要な液相中での有機物-イオン間の相互作用の軟X線吸収分光による解析の基礎的な検討として水相中のクラウンエーテル包接錯体の測定を行い局所構造の解析に成功した。

研究成果の概要(英文)：To improve the activity and selectivity of catalysis, direct observation of reaction processes by spectroscopic methods is important. In the present study, in situ observations of catalytic reactions were carried out by using soft X-ray absorption spectroscopy of liquid in transmission mode, which has been recently established. Although cross coupling reaction, the original target of in-situ observation, has not been able to be investigated, the analysis of reaction kinetics for the cyanopyrazine hydration on titanium oxide catalyst has successfully observed.

In addition, aqueous crown ether inclusion complexes were also measured as the investigation of interaction between organic compounds and ions, which is important for catalyses, by soft X-ray absorption spectroscopy. As a result, local structures of the crown ether inclusion complexes have been clarified.

研究分野：触媒化学

キーワード：軟X線吸収分光 その場観察

### 1. 研究開始当初の背景

触媒反応の活性・選択性を向上させる上で触媒作用のメカニズムの解明は非常に重要である。触媒反応のメカニズムの解析には基質や触媒のパラメータを振って活性・選択性の依存性を調べる方法が昔から行われているが、最近では触媒反応が起こっている様子を分光学的手法により直接観察する方法が盛んに行われている。しかしながら、液相中の反応中間体を直接検出する方法の適用範囲はまだ広いとは言えず、新たな手法の開発が望まれてきた。

当研究グループでは、これまでに軟 X 線吸収分光法(XAS)において透過法による液体の吸収スペクトルを測定する手法が確立された。この手法を用いて液相における触媒反応の観察へと応用が期待できた。

### 2. 研究の目的

本研究では直接反応中間体の観察された検討例の少ないクロスカップリング反応に注目し、軟 X 線 XAS により反応進行過程を直接観察することを目指して研究を行った(ただし、検討の結果として実際にクロスカップリング反応に本手法を適用することが困難であったため、当初の研究計画に基づいて、より基礎的な検討から始める方針に変更した)。具体的な研究の順序としては、最初に基礎的な測定として、よりシンプルな反応である酸化チタンを触媒としたシアノピラジンの水和反応に応用した。続いて、触媒反応で重要なイオン・有機物間の相互作用と軟 X 線吸収分光の変化との関係に対する基礎的な知見を得るために、できるだけシンプルな系としてクラウンエーテル包接錯体溶液の測定を行った。最後に様々な触媒反応を探索し、有機分子触媒のプロリンを用いたアルドール反応の系に対するスペクトルを得たところで研究期間を終了した。

### 3. 研究の方法

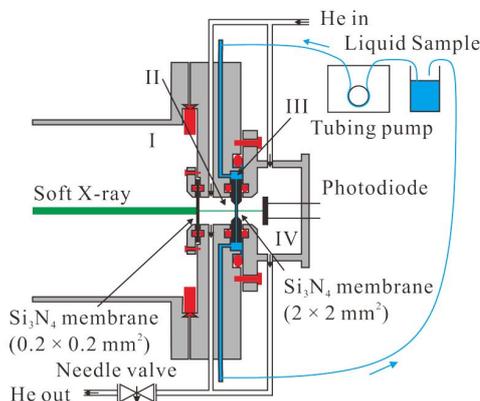


図 1. 透過法 XAS の液体セルの模式図。

実験は、分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータビームライン BL3U で行った。ビームラインに接続された透過法による測定の

ための液体セルを図 1 に示す。

この液体セルは 4 つの領域(I, II, III, IV)で構成され、それぞれ厚さ 100 nm の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  または SiC メンブレン(主に窒素の K 吸収端 XAS を測定する場合に使用)で分けられている。最初のメンブレン( $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ )の窓により超高真空(I)と大気圧(II)を仕切っている。液体セル(III)は 2 枚のメンブレン( $2 \times 2 \text{ mm}^2$ )の間にテフロン製のスペーサー挟んだものである。セル内部の液体の厚さは周り(II, IV)を流通する He 圧の調整により 20 - 2000 nm の範囲で調整することができる。また送液ポンプにより液体試料を交換することが可能である。さらにチラーにより熱媒体をセルの周りに流通させることによりセルの温度を  $-20 \sim 80$  まで制御することができる(チラーからの流路は図示されていない)。軟 X 線は領域 I, II, 液体層 III を経て、領域 IV のフォトダイオードで検出される。

この装置に調製した懸濁液および溶液を 20 ml 程度流通させてセル内を測定試料で満たしたのち流通を停止して軟 X 線吸収分光測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) シアノピラジン水和反応のその場観察

固-液相不均一系触媒反応である酸化チタンを用いたシアノピラジン(PzCN)の水和反応によるピラジナミド(PzCONH<sub>2</sub>)の生成( $\text{PzCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PzCONH}_2$ )を検討するために  $\text{TiO}_2$  3.5 mg/mL を含む PzCN(0.78 M)- $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH 懸濁液を調製し、325.1 - 344.5 K の反応温度で炭素の K 吸収端および窒素の K 吸収端 XAS の時間変化を測定した。図 2 にそれぞれの吸収端 XAS の一例を示す。

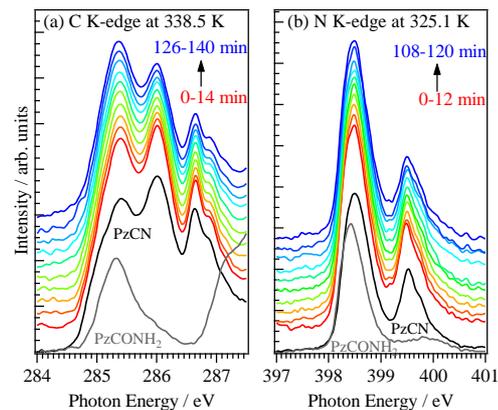


図 2. (a) PzCN- $\text{H}_2\text{O}$ -EtOH の  $\text{TiO}_2$  懸濁液の炭素の K 吸収端 XAS および(b)窒素の K 吸収端 XAS スペクトルの時間変化, 黒線および灰色線はそれぞれ室温における PzCN および PzCONH<sub>2</sub> 溶液のスペクトル。

どちらのスペクトルも時間の経過とともに  $1s \pi^*$  軌道への励起に帰属される複数の吸収の比率が変化しており, PzCONH<sub>2</sub> のスペクトル(灰色線)の形状に近づいていく

ことが確認できた。また、TiO<sub>2</sub>を含有しない溶液を同じ温度条件下で測定しても図2で検討した時間の範囲ではスペクトルの形状変化は観察されなかった(図示なし)。そこで、得られた両者のスペクトルに対して図3のように PzCN と PzCONH<sub>2</sub> の溶液のスペクトルでフィッティング解析を行ったところ、良好な一致を示した(a, b)。さらにフィッティング解析から得られた PzCN と PzCONH<sub>2</sub> の存在割合を反応時間に対してプロットしたところマスバランスが全ての時間領域で合うことを確認した(c, d 緑線)。したがって、図2で得られたスペクトルの形状変化は、TiO<sub>2</sub>の触媒作用による PzCONH<sub>2</sub>の生成によるもののみによるものであることが確認できた。

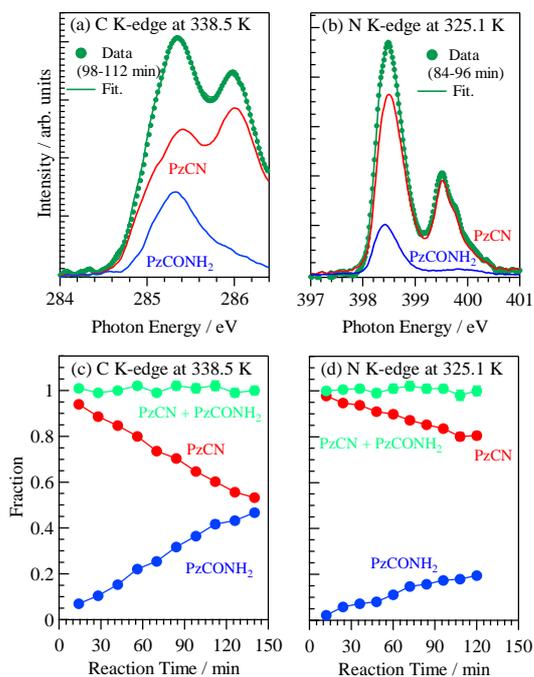


図 3. (a) 炭素の K 吸収端 XAS および(b)窒素の K 吸収端 XAS スペクトルの時間変化(図 2)の PzCN と PzCONH<sub>2</sub> 溶液のスペクトルによるフィッティング。(c), (d) PzCN と PzCONH<sub>2</sub> の反応時間に対する存在割合。

そこで、この結果を用いて速度論解析を行うことにより、得られたスペクトル変化の速度の妥当性を確認した。図4にフィッティングから得られた PzCN の割合の反応時間に対する対数プロットを示す。検討した全ての温度において直線関係が得られたことから本反応は PzCN の濃度に対して一次反応であることが分かる。したがって、図4における傾きは水和反応の各温度における速度定数を示す。そこで、この速度定数を利用してアレニウスプロットを検討した(図5)。どちらの XAS 測定の結果からも直線関係が得られ活性化エネルギーはそれぞれ 77 kJ/mol (炭素の K 吸収端 XAS)および 80 kJ/mol (窒素の K 吸収端 XAS)であり測定吸収端による差はほぼなかった。さらに既報の水和反応における活

性化エネルギーと近い値を示したことから、本研究で用いた測定系において妥当な速度解析が可能であることが分かった。

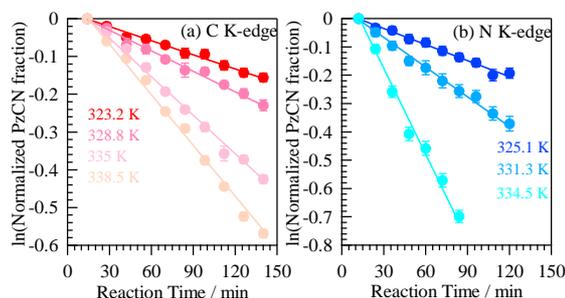


図 4. (a) 炭素 K 吸収端および(b)窒素 K 吸収端 XAS から得られた水和反応における PzCN 存在割合の対数プロット。

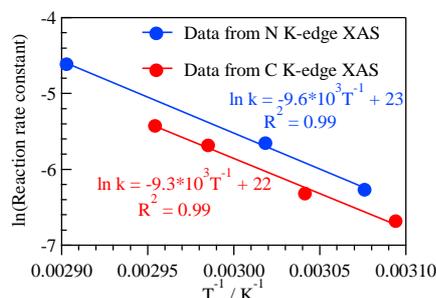


図 5. 炭素 K 吸収端および窒素 K 吸収端から得られた水和反応のアレニウスプロット。

以上のように、固-液相不均一系触媒反応である PzCN の水和反応の観察に成功した。固-液相不均一系触媒反応において液相側を観察する方法は様々な測定法があるが、感度の問題や吸収が被ってしまうなど反応によって制限が出てくるため、新たな手法の提案はまだまだ重要である。今回の反応の場合、この測定法において利点となるのは元素選択的な測定によって水の吸収の影響を除外できるところである。固-液相不均一系触媒反応の典型的な測定法である FT-IR では、図6の赤線のように今回の条件下において水の影響により反応による変化を観察するのに重要な C-H 伸縮振動や C-N 伸縮振動に由来する吸収を確認することができない。今回検討した方法はこのような弱点を埋める測定法になり得る。

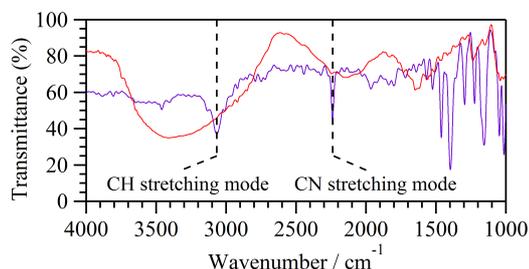


図 6. PzCN 純液体 (紫線)および本研究において用いた PzCN(0.78 M)-H<sub>2</sub>O-EtOH 溶液 (赤線)の FT-IR スペクトル。

以上の得られた知見を基に、Pd 錯体触媒によるクロスカップリング反応を再度検討したが、測定は成功しなかった。主な理由は Pd 錯体触媒の溶解量が検出感度に届かなかったこと、不均一な状態で測定しようとする液体セルの中での触媒の存在量を厳密に制御できずスペクトルが揺らぎ再現性が全く取れないことなどが主な理由として挙げられる。そのため、これらを改善することは、当研究期間では困難であると判断し研究計画に基づいて方針を変更した。

## (2) クラウンエーテル包接錯体水溶液の局所構造観察

触媒反応による有機合成では、有機物とイオン間の相互作用が重要になることが多い。しかし、液体の軟 X 線吸収分光においてこのような相互作用の検討は十分に多いとは言えないため、本研究では基礎的な検討としてクラウンエーテルの包接錯体をターゲットとして XAS 測定を行いスペクトルの変化を調べた。具体的には、孔径の異なる 18-クラウン-6 (18c6)、15-クラウン-5 (15c5) または 12-クラウン-4 (12c4) と一価から三価の金属塩(主に  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ )のそれぞれ一種類を含む水溶液の透過法による XAS 測定を行った。以下では塩に  $Ca(SCN)_2$  を用いて測定した結果を示す。

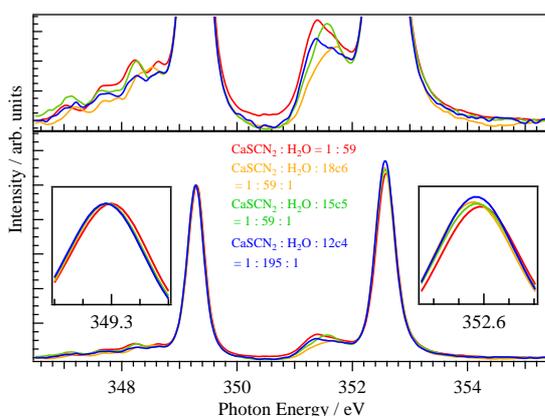


図 7.  $Ca(SCN)_2$  水溶液(赤線)、18c6 含有水溶液(橙線)、15c5 含有水溶液(緑線)および 12c4 含有水溶液(青線)のカルシウム L 吸収端 XAS。溶液中の各物質のモル比は図中に記載。

図 7 にクラウンエーテル -  $Ca(SCN)_2$  水溶液のカルシウム L 吸収端 XAS を示す。二つの強い吸収は  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$  (およそ 349.3 eV) および  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$  (およそ 352.6 eV) の励起に帰属される吸収である。これらの吸収において、クラウンエーテルを含有した水溶液(橙、緑、青線)は通常の塩水溶液(赤線)に比べて低エネルギー側へのシフトした(図 7 下部拡大図)。一方、クラウンエーテルの代わりに環状構造ではないエタノールを加えた  $Ca(SCN)_2 : H_2O : EtOH = 1 : 59 : 3$  の溶液(18c6 の酸素原子数・炭素原子数にあうように EtOH を加え

ている)ではエネルギーシフトは観察されなかった。したがって、このエネルギーシフトはクラウンエーテルによる  $Ca^{2+}$  の包接によるものと考えられた。

二つの強い吸収の低エネルギー側に現れる弱い吸収の微細構造(図 7 上部拡大図)は  $Ca^{2+}$  の 3d 軌道の結晶場分裂を反映している。18c6 を含む溶液ではこの領域の吸収の形状がブロードになった(橙線)。これは Ca 塩の固体において配位不飽和になる傾向と類似しているため水中の  $Ca^{2+}$  の 18c6 包接錯体は配位の非対称性が大きいと考えられる。これは、18c6 の孔径が  $Ca^{2+}$  のイオン直径よりも大きいことから、包接により 18c6 の立体配座が対称性の高い配置から変化しているためと考えられる。逆に 15c5 含有溶液ではこの領域の吸収がシャープになっている。これは配位対称性が高いことを反映しており  $Ca^{2+}$  のイオン直径が 15c5 の孔径に適合する事実と合っている。

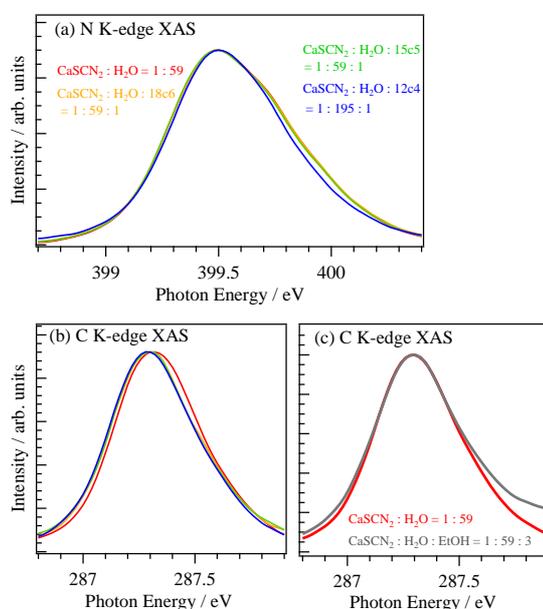


図 8.  $Ca(SCN)_2$  水溶液(赤線)、18c6 含有水溶液(橙線)、15c5 含有水溶液(緑線)および 12c4 含有水溶液の (a) 窒素 K 吸収端 XAS、(b) 炭素 K 吸収端 XAS、(c)  $Ca(SCN)_2$  水溶液(赤線)、EtOH 含有水溶液(灰線) (> 287.5 eV の吸収強度の違いは EtOH の吸収によるもの)。溶液中の各物質のモル比は図中に記載。

図 8 はクラウンエーテル -  $Ca(SCN)_2$  水溶液中の  $SCN^-$  に対する炭素 K 吸収端および窒素 K 吸収端 XAS を示す。ここで観察された吸収はどれも  $1s \rightarrow \pi^*$  軌道への励起に帰属されるピークである。図 8a の窒素の K 吸収端 XAS ではピークトップのエネルギーはクラウンエーテルを混合するしないにかかわらず一定の値(399.5 eV)を示した。したがって、 $SCN^-$  の窒素原子の周りは包接錯体の生成に影響を受けないことがわかる。

一方、図 8b で炭素の K 吸収端 XAS では

Ca(SCN)<sub>2</sub> 水溶液に対してクラウンエーテルを含有したものは低エネルギー側へのシフトが観察された。クラウンエーテルの代わりにエタノールを含有した水溶液ではこのようなエネルギーシフトは観察されないため(図 8c)、カルシウムの L 吸収端 XAS と同様にクラウンエーテル-Ca<sup>2+</sup> による包接錯体の形成により起こるエネルギーシフトであると考えられた。つまり、クラウンエーテル-Ca<sup>2+</sup> 包接錯体イオンと陰イオン間に新たな相互作用を形成すると考えられる。

我々は別の検討において SCN<sup>-</sup> 塩水溶液の XAS スペクトルの濃度依存性を測定している。その結果、濃厚な塩水溶液において陽イオン-陰イオン間に相互作用が生じて凝集構造が生成する際に、窒素の K 吸収端にはエネルギーシフトを生じるが、炭素の K 吸収端にはほとんど変化がないことを確認している。この点を考慮にいと、図 8 において SCN<sup>-</sup> の XAS スペクトルで得られた変化は、包接錯体中心と陰イオンの硫黄原子間(Ca<sup>2+</sup>... S-CN 間)に相互作用が生じ、その結果としてクラウンエーテルと SCN<sup>-</sup> の炭素原子との距離が近づいて相互作用を生じたことによるものと考えられた。以上のように、軟 X 線吸収分光の変化と液相中の有機物 - イオン間の相互作用を対応させることができた。

### (3) プロリン有機分子触媒によるアルドール反応の観察

前述したように Pd 錯体によるクロスカップリング反応の観察は困難であったため他の錯体触媒による反応の測定を検討したが、現状では上記反応の場合と同様の問題が生じるため上手く測定できるものを見つかることができなかった。そこで、最後により多くの量を水中に溶解することのできるプロリン分子を触媒としてアルドール反応の観察を試みたところスペクトルを得るところまでは進めることができたため、その概要を報告する。実験はプロリン(0.5 M)およびヒドロキシアセトン(0.25 M)を含む水溶液を調製し、室温条件下で炭素 K 吸収端 XAS 測定を行った。得られたスペクトルの結果をヒドロキシアセトンおよびプロリンの溶液のスペクトルでフィッティングを行った結果を図 9 に示す。

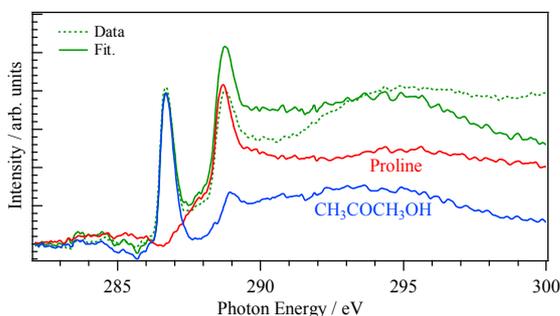


図 9. プロリン(0.5 M)-ヒドロキシアセトン(0.25 M)水溶液の炭素 K 吸収端 XAS

その結果、プロリンとヒドロキシアセトンを 2:1 としてフィッティングを行っても得られたスペクトルは再現されなかった。この検討は余り反応の進行しない室温条件下で行っているため、この不一致はイミン中間体の生成による変化である可能性がある。しかしながら、その点に関するデータを十分に集めることができなかったため今後検討したいと考えている。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Masanari Nagasaka, Hayato Yuzawa, Nobuhiro Kosugi, “Development and Application of In Situ/Operando Soft X-ray Transmission Cells to Aqueous Solutions and Electrochemical Reactions”, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. Vol. 200, pp293–310, 2015, 査読有, DOI: 10.106/j.elespec.2015.05.012

Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka, Nobuhiro Kosugi, “In Situ Soft X-ray Absorption Spectroscopy Applied to Solid-Liquid Heterogeneous Cyanopyrazine Hydration Reaction on Titanium Oxide Catalyst”, J. Phys. Chem. C, Vol. 119, pp7738–7745, 2015, 査読有,

DOI: 10.1021/jp512891t

[学会発表](計 6 件)

湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博, “軟 X 線吸収分光法によるクラウンエーテル-陽イオン包接錯体水溶液の局所構造観察”, 第 30 回日本放射光学会年会, 2017 年 1 月 9 日, 神戸芸術センター (兵庫県神戸市)

湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博, “軟 X 線吸収分光法によるクラウンエーテル-陽イオン包接錯体水溶液の局所構造観察”, UVSOR シンポジウム 2016, 2016 年 10 月 29 日, 岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市)

Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka, Nobuhiro Kosugi, “In situ soft X-ray absorption spectroscopy applied to solid-liquid heterogeneous cyanopyrazine hydration reaction on titanium oxide catalyst”, ICESS-2015, 2015 年 9 月 28 日, New York (America)

湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博, “軟 X 線吸収分光による固-液相不均一系触媒反応のその場観察”, 放射光学会第 8 回若手研究会「軟 X 線イメージングの描く未来」, 2015 年 9 月 8 日, 分子科学研究所 (愛知県岡崎市)

湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博, “軟 X 線吸収分光法による酸化チタン触媒を用い

たシアノピラジンの水和反応のその場観察”,  
放射光学会第7回研究会「最先端オペランド  
観測で明らかになる物性科学」, 2014年9月  
29日, 東京大学(千葉県柏市)

Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka,  
Nobuhiro Kosugi, “In operando soft x-ray  
absorption spectroscopy for heterogeneous  
catalytic hydration of cyanopyrazine on TiO<sub>2</sub>”,  
ASOMEA-VII, 2014年6月11日, Lund  
(Sweden)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

湯澤 勇人 (YUZAWA, Hayato)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・特別  
研究員

研究者番号: 30636212