

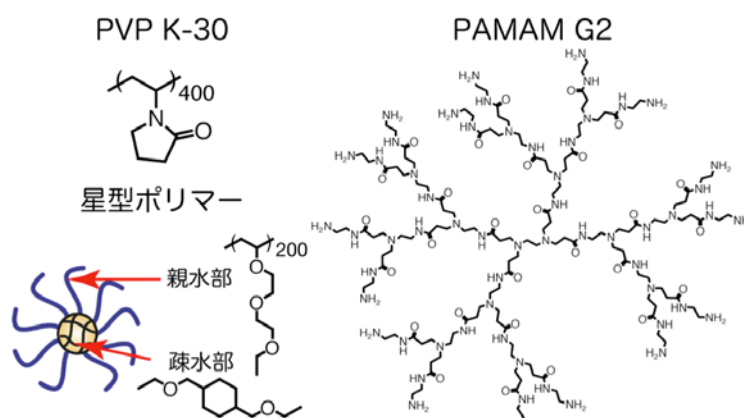
有機保護金クラスターのサイズ選択合成と触媒作用

(北大触媒化学研究センター・CREST)

佃達哉 tsukuda@cat.hokudai.ac.jp

1. はじめに

春田らによる担持金クラスター触媒の発見[1]を契機として、金触媒の創製や触媒機構の解明に向けた研究が活発に繰り広げられている。我々は、サイズと表面修飾状態が精密に制御された金クラスター触媒の創製を目指して、有機分子(高分子・有機配位子)で保護された金クラスターを対象として触媒機能の探索を進めている。本講演では、ポリビニルピロリドン (PVP), 単分子ミセル構造をもつ星型ポリマー (EOEOVE₂₀₀-Star), ポリアミドアミンデンドリマー (PAMAM-Gn) などの水溶性ポリマー (スキーム1) で安定化された金クラスターのサイズ選択的な合成法, および水中での空気酸化に対する触媒活性のサイズ依存性を紹介する。電子状態と触媒活性の相関に基づいて金クラスター表面上での酸化反応機構を推定した。



スキーム1. 保護高分子の構造

2. PVP 保護金クラスター

0°Cの PVP 水溶液中で塩化金酸を水素化ホウ素ナトリウムによって還元し, **Au:PVP-1** を調製した。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果, 平均粒径は 1.3 ± 0.3 nm であった。**Au:PVP-1** の存在下・不活性雰囲気下で, 塩化金酸を亜硫酸ナトリウムで還元すること (seed growth 法) によって, 2-10 nm 領域の単分散 **Au:PVP-n** ($n=2-9$) を調製した[2]。XPS, XANES, 吸着した CO 分子の FT/IR を用いて, **Au:PVP-n** の電子状態を評価した。

Au:PVP-1 は室温で, 水中の溶存酸素を酸化剤として, アリルポロン酸のホモカップリング[3,4], ギ酸アンモニウムからの過酸化水素の発生[5], アルコールの酸化[2,6,7]などの触媒として作用することを見出した。特に *p*-ヒドロキシベンジルアルコールの酸化では, 対応するアルデヒドのみが選択的に生成し, 反応中の触媒劣化も見られなかった。そこでこの反応に対して, **Au:PVP-n** ($n=2-9$) による反応速度定数を求めた。これをクラスターの表面積で規格化して, サイズに対してプロットした (図1)。触媒活性は約 6 nm から出現し, サイズの減少とともに急激に増加した。この振る舞いは, クラスタ表面の化学的性質がサイズの減少に伴って実質的に変化していることを示している。

次に, **Au:PVP-n** の電子構造と触媒活性との相関について検討した。サイズの減少とともに, Au L_3 端 XANES (図2) におけるホワイトライン (~11923 eV) の吸光度が減少し, さらに吸着 CO の伸縮振動数が低波数側にシフトした。これらの結果は, 微小なクラスターほど d 電子密度が増加し, 負イオン性を帯びていることを示唆している。さらに Au/Ag 合金クラスターでは, Ag を 10%程度ドーブした場

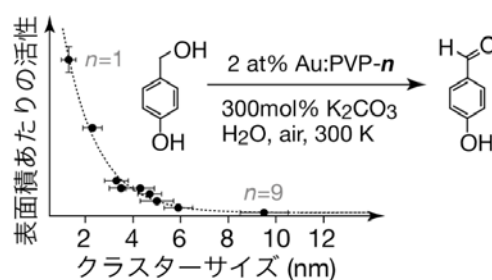


図1. アルコール酸化反応活性のサイズ依存性

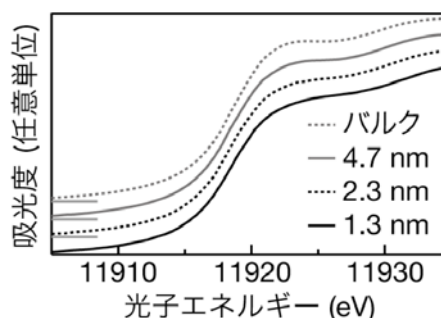


図2. Au:PVP の Au L_3 端 XANES

合に触媒活性が増加するとともに、Au が最も負イオン性を帯びることがわかった[8]。以上のことから、PVP の C=O サイトや水分子の配位[9]によって電子過剰になった微小金クラスター表面上で分子状酸素が活性化され、さまざまな酸化反応が進行するものと考えられる。

3. 星型ポリマー保護金クラスター

例えば、ベンジルアルコールの安息香酸への酸化反応では、Au:PVP クラスターの凝集・劣化が観測された。また、水に分散した Au:PVP クラスターを触媒として再利用するためには、限外濾過による回収が必要であり、多大な手間と費用がかかる。これに対して、側鎖にオキシエチレン基をもつ星型ビニルエーテルポリマーで保護された金クラスター (<3nm) が、劣化することなくベンジルアルコールの酸化を促進することを見出した。この安定性は、星型ポリマーの疎水性コアに金クラスターが補足されていることに起因するものと考えられる。またこの星型ポリマーは、40°C付近で下限臨界溶液温度 (LCST) 型の温度応答性を示す。この温度応答性を利用して金クラスターを回収したクラスターは、活性を失うことなく触媒として再利用が可能であることを確認した。星型ポリマーを保護分子とすることによって、高い安定性と再利用性を併せ持つ金クラスター触媒の合成を実現した[10]。

4. クラスターサイズの精密制御に向けて

以上の結果から、有機分子で保護された 2nm 以下の金クラスターが酸化反応に対する触媒として有望であることがわかった。触媒機構を分子レベルで理解し、選択性や活性を最適化するためには、原子レベルでの厳密なサイズ制御が必要である。この目標に向けて、現在以下の方法を試みている。

1) マイクロミキサーを利用した精密合成

金イオンの還元を利用したバッチ式の調製では、塩化金酸と還元剤の混合の際の濃度ムラがサイズの分散度を低下させる主因である。そこで、高い混合効率をもつマイクロミキサー (IMM 社製) を用いて PVP 金クラスターを調製し、従来のバッチ式で得られるものとサイズ分布を比較した。塩化金酸・PVP 混合水溶液と水素化ホウ素ナトリウム水溶液を、ミキサー内で厚さ 40 マイクロメートルの層流として接触させ、絞り込むことによって均一に混合した。得られた Au:PVP のサイズ分布を TEM によって調べたところ、平均サイズはバッチ法と同じく 1.3nm であったが、バッチ法で観測された 2nm 以上のクラスターの生成がほぼ完全に抑えられていることがわかった。分散度が向上したことによって、*p*-ヒドロキシベンジルアルコールの酸化に対する見かけの反応速度定数が約 1.6 倍増加した。この結果は、マイクロミキサーを用いることによって活性の低い 3nm 以上のクラスターの生成量が抑えられたことによるものと解釈できる。

2) デンドリマーを鋳型とする精密合成

第二世代のデンドリマー PAMAM-G2 の存在下で塩化金酸をアスコルビン酸で還元することによって、デンドリマーに内包された金クラスターを調製した。エレクトロスプレーイオン化飛行時間型質量分析法でサイズを評価したところ、塩化金酸の仕込み量に応じて、金 8 量体、10 量体、13 量体、18 量体を中心とする単分散クラスターが生成していることが明らかになった。現在、触媒活性の評価を進めている。

謝辞：本成果は以下の方々との共同研究によるものである。角山寛規博士 (北大)、根岸雄一助教 (分子研)、櫻井英博准教授 (分子研)、一國伸之准教授 (千葉大)、青島貞人教授 (阪大)、田中章順准教授 (神戸大)。

-
- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* 115, 301 (1989).
 - [2] H. Tsunoyama, H. Sakurai, T. Tsukuda, *Chem. Phys. Lett.* 429, 528 (2006).
 - [3] H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda, *Langmuir* 20, 11293 (2004).
 - [4] H. Sakurai, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, *J. Organomet. Chem.* 692, 368 (2007).
 - [5] H. Sakurai, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, *Trans. MRS-J.* 31, 521 (2006).
 - [6] H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 9374 (2005).
 - [7] T. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 36, 212 (2007).
 - [8] N. K. Chaki, H. Tsunoyama, Y. Negishi, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* 111, 4885 (2007).
 - [9] M. Okumura, M. Haruta, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, *Gold Bull.* 40, 40 (2007).
 - [10] S. Kanaoka, N. Yagi, Y. Fukuyama, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 12060 (2007).