

¹分子研・²千葉大院工・³CREST)角山 寛規¹, Nirmalya K. Chaki¹, 一國 伸之², 櫻井 英博¹, 佃 達哉^{1,3}

序 金属酸化物上に担持された金クラスターがバルクと対照的に高い触媒活性を示すことが春田らによって発見されて以来 [1]、その触媒機構の解明や実用化に向けた研究が精力的に繰り返されている。ところが担持系触媒では、サイズ分布の制御が難しく、担体との相互作用が複雑であるために、構造と触媒機能の相関を突き止めることは容易ではない。これに対して、高分子やミセルを安定化剤とする場合には、単分散の金属クラスターを調製することは比較的容易である。さらに有機配位子を保護剤として用いると、サイズはおろか幾何構造に至るまで単結晶 X 線構造解析によって厳密に決定できる可能性がある。我々は、構造因子が規定された有機保護金クラスターを用いて触媒機構を解明し、クラスター触媒の設計指針を打ち立てることを目指している。本研究では、代表的な水溶性ポリマー poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) で保護された金クラスターをサイズ選択的に調製し、有機合成反応に対する触媒作用を探索するとともに、活性のサイズ依存性を調べた。各種分光法によって電子構造を調べ、活性との相関から反応機構について考察した。

サイズ選択的調製 PVP の存在下で AuCl₄ を 0°C 水溶液中 NaBH₄ で還元することによって Au:PVP-1 を調製した。透過型電子顕微鏡、粉末 X 線回折、X 線吸収微細構造などを用いて構造を評価し、直径 1.3±0.3 nm (55 量体相当) で fcc 構造を持つ金クラスターの生成を確認した。Au:PVP-1 を核としてさらに AuCl₄ を還元し成長させることによって、2~10 nm の領域のクラスターをサイズ選択的に調製した (図 1, 表 1) [2b]。調製に付随する不純物は透析によって除去した。

Au:PVP の触媒作用 Au:PVP-1 が分子状酸素を利用した触媒作用に対して活性であることを見出した。例えば、アルコール酸化 (i) [2]、過酸化水素生成 (ii) [3] および C-C 結合形成反応 (iii) [4] のように酸素分子の活性化に基づく酸化反応や、分子内ヒドロアルコキシル化 (iv) [5] のように酸素分子が吸着した表面での Lewis 酸的な触媒反応に対して、比較的穏やかな条件で活

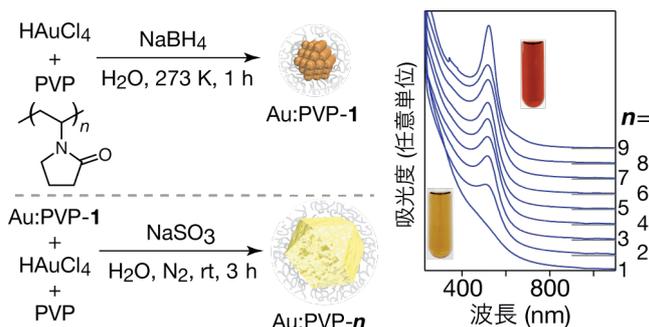
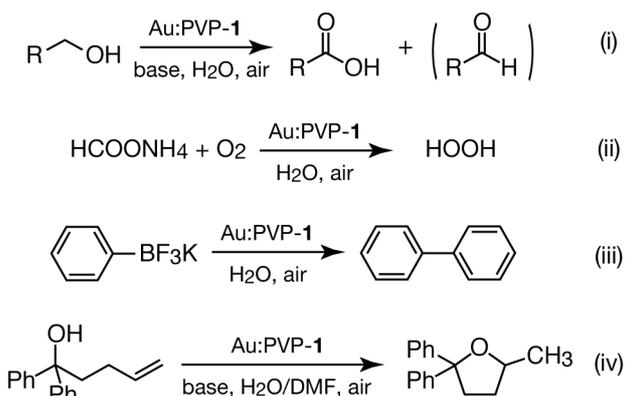


図 1. Au:PVP の調製法 (左) 吸収スペクトル (右)

表 1. Au:PVP-*n* の平均コアサイズ

<i>n</i>	1	2	3	4	5
<i>d</i> (nm)	1.3±0.3	2.3±0.4	3.3±0.5	3.5±0.6	4.3±0.6
<i>n</i>	6	7	8	9	
<i>d</i> (nm)	4.7±0.6	5.0±0.7	5.9±0.6	9.5±1.0	

スキーム. Au:PVP-1 の触媒作用



性を示すことがわかった。これらすべての反応は無酸素条件では進行しないことから、金クラスターは酸素分子を活性化する能力が高いことが示された。

酸化触媒作用のサイズ依存性 *p*-ヒドロキシベンジルアルコール (HO-C₆H₄-CH₂OH) の酸化では、対応するアルデヒド (HO-C₆H₄-CHO) が選択的に生成するとともに、反応後の触媒劣化もみられなかった。これをモデル反応として反応速度定数を測定し、クラスターの表面積で規格化した後に、サイズに対してプロットした (図 2)。触媒活性は 6 nm 程度から現れはじめ、サイズの減少とともに著しく増大することがわかった [2b]。この振る舞いは、クラスター表面の化学的性質がサイズによって大きく変化することを示している。

電子状態と触媒活性 Au 原子 ([Xe](5d)¹⁰(6s)¹) の 5d 軌道は閉殻であるが、バルクでは相対論効果によって sp, d 軌道が混成し d 電子密度が減少するため、L₃ 端 (2p_{3/2}→5d_{5/2}) に対応する X 線吸収が現れる。ホワイトライン (~11923 eV) の吸収強度がサイズの減少に伴って低下していることは (図 3)、微小な金クラスターほど d 電子密度が高いことを示している。同様の傾向は担持 Au クラスターでも報告されている [6]。従って、d 電子密度の増大が触媒活性の出現に不可欠であると考えられる。さらに電子状態と触媒活性の相関について、Ag/Au 合金クラスターをモデルとして調べた。*p*-ヒドロキシベンジルアルコールの酸化では、10%程度 Ag をドーブした際に活性が 20%程度増大するとともに (図 4 (a))、Au が最も負イオンのなっていることが X 線光電子分光からわかった [7]。Ag 単独では活性を示さない

ことから、電子移動によって電子過剰となった Au サイト上で O₂ の活性化が起こると考えられる。以上のことは、PVP や水分子 [8] の配位を通して電子が供与され、d 電子密度が増加し、電子過剰になった Au サイトに酸素分子が吸着・活性化されることで酸化反応が進行することで酸化反応が進行することを示唆している。

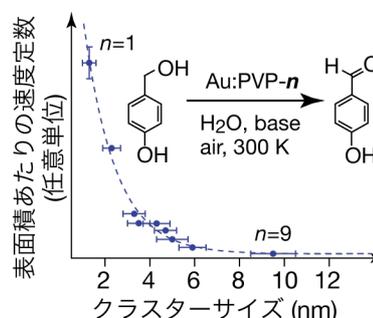


図 2. アルコール酸化反応活性のサイズ依存性

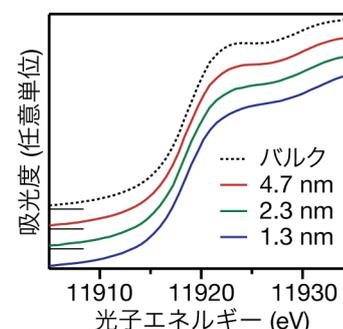


図 3. Au:PVP の Au L₃ 端 X 線吸収

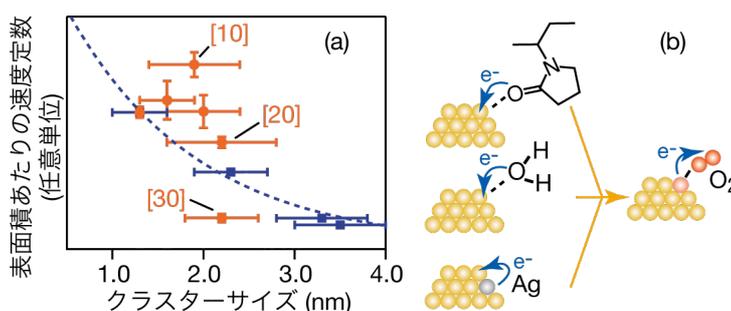


図 4. (a) Ag/Au:PVP (●) および Au:PVP (■) の触媒活性 [] 内は Ag ドープ量 (b) 酸素分子の活性化スキーム

- [1] Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301. [2] (a) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9374. (b) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 528. (c) Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 212-213. [3] Sakurai, H.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2006**, *31*, 521. [4] (a) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Ichikuni, N.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 11293. (b) Sakurai, H.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 368. [5] Kamiya, I.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 646. [6] van Bokhoven, J. A.; Miller, J. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9245. [7] Chaki, N. K.; Tsunoyama, H.; Negishi, Y.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4885. [8] Okumura, M.; Haruta, M.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K. *Gold Bull.* **2007**, *40*, 40.