

ナノポーラス金触媒による有機化学反応の機構解明

(東北大融合研*, 理研基幹研**, 東北大院理***,
東工大院総理工****, 東北大 WPI-AIMR*****)

○湊 丈俊*, **, 伊藤英輔**, 石川敬章***, 畠山直也***,
原 正彦**, ****, 金 有洙**, 浅尾直樹*****, 山本嘉則*****

【序】

金は化学的に不活性な金属であるが、数十 nm の細孔を持つナノポーラス構造を形成することで化学的な活性を持ち、触媒活性を示すことが近年明らかとなった[1-3]。当初、ナノポーラス金 (AuNPore) の触媒活性は、気相における不均一触媒反応に対するものが主に報告されたが、我々はジメチルフェニルシラン (Me_2PhSiH) [4] やフェニチルアルコール ($\text{PhCH}(\text{OH})\text{Me}$) などの液相における有機物の酸化反応に対し、高い触媒活性を示すことを明らかとしている。しかし、AuNPore が示す触媒反応の機構は明らかとなっていない。本研究では、X 線光電子分光 (XPS)、昇温脱離分析 (TDS) などを用い、AuNPore が示す有機化学反応の機構解明に取り組んだ成果を報告する。

【実験】

AuNPore は、厚さ 40 μm の金と銀の合金 (金と銀の原子比 3 : 7) を濃硝酸で 18 時間室温処理し、銀を溶解させることで調製した。得られた AuNPore は、ポーラスサイズが約 20 nm である (図 1)。XPS 測定と TDS 測定は超高真空、室温で行った。

【結果と考察】

ジメチルフェニルシランの酸化反応

AuNPore は、 Me_2PhSiH と水の反応 ($\text{Me}_2\text{PhSiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_2\text{PhSiOH} + \text{H}_2$) に対して高い触媒活性を示す[4]。この触媒活性発現機構を調べるために、まず、XPS を用いて AuNPore の電子状態を調べた。AuNPore から得られた Au 4f 7/2 の XPS スペクトルは、84.0 eV にピークを示し、単結晶の Au(111) と同じエネルギー値であった (図 1 赤、灰色)。また、

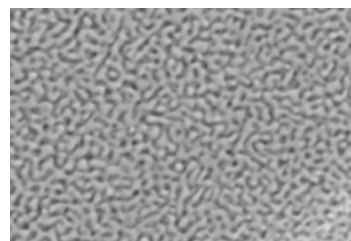


図 1. AuNPore の典型的な SEM 像 (1270 nm × 850nm).

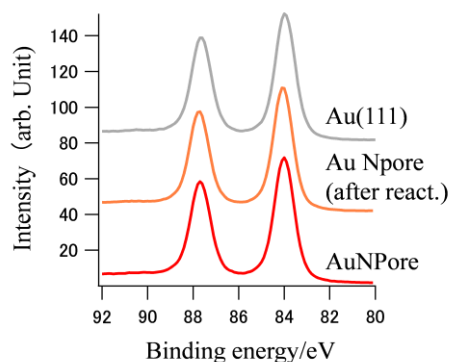


図 2. Me_2PhSiH と水の反応前 (赤)、後 (橙) の AuNPore と Au(111) (灰色) の Au 4f XPS スペクトル

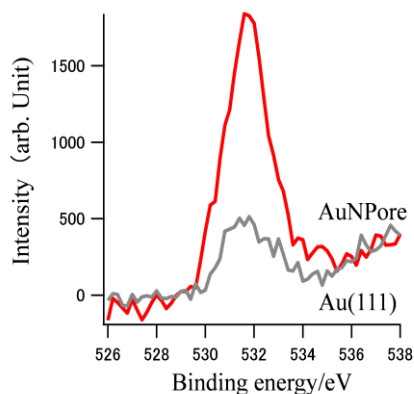


図 2. H_2O 処理後の AuNPore (赤) と Au(111) (灰色) の O 1s XPS スペクトル

Me₂PhSiH や水の処理によって Au 4f のピーク位置は変化せず (図 2 橙)、AuNPore の金の酸化状態は調製直後、反応中いずれにおいても Au(0) であると考えられる。このことから、AuNPore の触媒活性は、特異な電子状態には起因しないと考えられる。

次に、反応物質である Me₂PhSiH や水と AuNPore との相互作用を XPS を用いて調べた。Me₂PhSiH 処理に対する変化において、AuNPore と Au(111) では XPS スペクトルに大きな違いは観測されなかった。一方、水で処理した場合、吸着した H₂O の O 1s に起因すると考えられる 531.7 eV のピーク面積が、AuNPore では、Au(111) に比べて 5.3 倍大きな値となり (図 3)、AuNPore は Au(111) に比べて水が安定に吸着することが分かった。さらに、反応溶液処理後の H₂O の TDS を測定したところ、Au(111) からは試料周辺の脱ガスに由来する信号の緩やかな上昇のみが観察されたのに対し、AuNPore からは 393 K に脱離ピークが観察された (図 3)。SEM 測定の結果から、393 K 処理によりポーラス構造に変化は見られなかったことから、この脱離ピークは、AuNPore に吸着された水の脱離に由来するものと帰属される。これは、ナノポーラス構造を形成することにより、水が安定に吸着できることを示し、Me₂PhSiH との反応頻度を高めることが、AuNPore が示す高い触媒活性の要因であると考えられる。

フェニルエチルアルコールの酸化反応

ナノポーラス金触媒は、PhCH(OH)Me と酸素の反応 (PhCH(OH)Me + 1/2O₂ → PhC(O)Me + H₂O) においても高い触媒活性を示す。XPS 測定の結果から、PhCH(OH)Me や酸素の処理によって、Au の酸化状態に変化は観測されず、特異な電子状態によるものではないことが分かった。反応溶液処理後の TDS 測定の結果、AuNPore では、373 K に酸素の明瞭な脱離ピークが観測され (図 4a)、酸素分子が安定に吸着できることが分かった。また、反応生成物である PhC(O)Me の脱離ピークは Au(111) では 393 K で観測されたが、AuNPore では 358 K に観測された (図 4b)。この結果から、AuNPore が PhCH(OH)Me と酸素の反応に高い活性を示す理由は、1. 反応物である酸素分子を安定に吸着できること、2. 生成物である PhC(O)Me を容易に脱離できること であると考えられる。

【文献】 [1] V. Zielasek *et al.*, *Angew. Chem.*, **2006**, *45*, 8241 –8244, [2] C. Xu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 42 – 43. [3] A. Wittstock *et al.*, *Science*, **2010**, *327*, 319 – 322, [4] N. Asao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 10093 –10095.

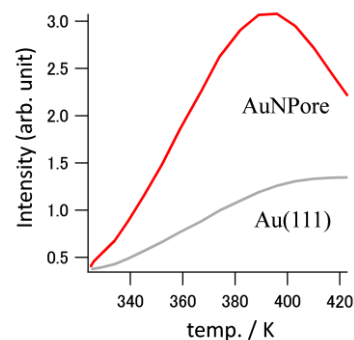


図 3. AuNPore (赤) と Au(111) (灰色) における H₂O (質量数 18) の TDS スペクトル

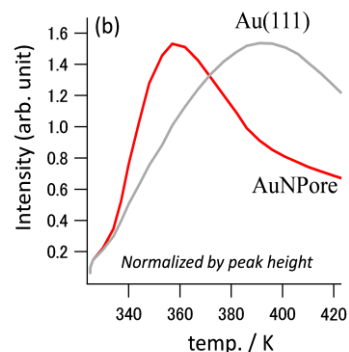
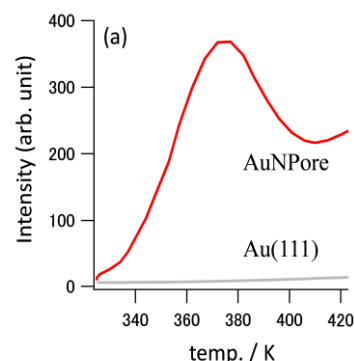


図 4. AuNPore (赤) と Au(111) (灰色) における (a) O₂ (質量数 32) と (b) PhC(O)Me (質量数 120) の TDS スペクトル