

1C06

金の新しい触媒作用: ナノ粒子からクラスターへ

(首都大学東京大学院、大連化学物理研究所) ○春田 正毅

Novel Catalysis by Gold: From Nanoparticles to Clusters

(Graduate School of Tokyo Metropolitan University) ○Masatake Haruta

【序】 金はバルクでは化学的に不活性であるとされてきた。しかし、金をナノ粒子(直径 2-5 nm)として種々の物質(卑金属酸化物、カーボン、有機高分子)表面上に分散・固定すると、多くの反応で優れた触媒となることがわかってきた[1,2]。その触媒作用の発現のメカニズムには接合界面周縁部と水が深く係わっており[3]、そのため金触媒は室温で働く、水が助触媒として働く、選択性がユニークである などの特徴がある。本講演では、最新の研究開発動向に焦点を当てる。

【金触媒による選択水素化の可能性】 金触媒は低温での酸素酸化には優れているが、Pd や Pt 触媒に比べ水素分子の解離が苦手なので、水素化反応で優れた選択性を示しても触媒活性が低いため、実用化に至らないと言う課題を残している。Au/TiO₂ 単結晶系表面科学モデル触媒を作成して、H₂-D₂ 交換反応を調べた結果、その反応速度は金ナノ粒子の接合界面周縁部の長さに比例することが判明した(図 1)[4]。この周縁部長さは金の粒子径の 2 乗に逆比例する。さらに、金クラスターの原子数の関数として d バンド幅、 $d_{3/2} - d_{5/2}$ スピン・軌道分裂幅、および d バンドセンターを測定したところ、これらの d バンドパラメーターは原子数 150 以下(金粒子の直径で 1.7 nm 以下)で急激な変化を示した[5]。このことは金クラスターになると水素化触媒特性が急変する可能性を意味しており、水素化反応においても将来金が触媒として活躍できると期待される。

【担体の選択】 金の触媒作用は担体の選択によって大きく変わるので、何段階かの反応を非常に簡単な反応に置き換えることもできる。ニトロベンゼンからアゾベンゼン[6]、ベンジルアルコールとアニリンから2級アミンの合成[7]がワンポットでできる。金のサイズに最適値が存在することが多く、担体との相互作用が強い場合はその値が大きくなる傾向が見られる。グルコース水溶液の酸素酸化では直径 5 nm 付近のナノ粒子の触媒活性が最も高く、プロピレンの酸素酸化によるエポキシ化ではクラスターでないと反応が進行しない[8]。

【金クラスターの新しい触媒作用】 金クラスター触媒の場合、核数によってアルコールや炭化水素の酸素酸化速度が劇的に変わる(図2)、不飽和カルボニル化合物の水素化の選択性が劇的に変わるなどの興味深い現象が見つかっている[9]。今後、核数を精密に制御したクラスター触媒の調製とスクリーニングを辛抱強く行えば、難度の高い反応に特異的に優れた活性と選択性を有

する金クラスターの核数、立体構造、および担体 (size, structure, and support specificity) を見出すことができるであろう[10]。

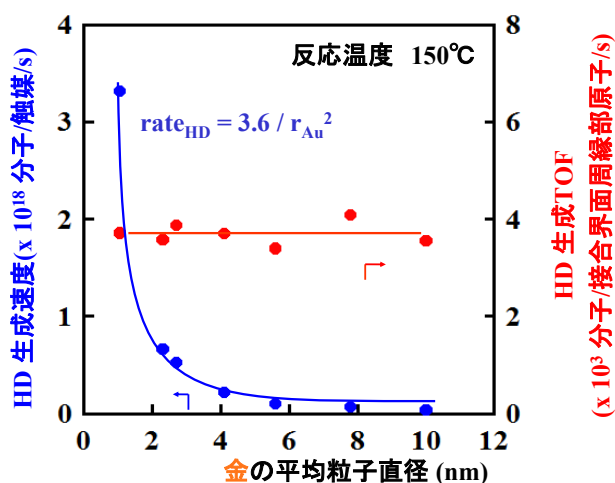


図1 Au/TiO₂(110)上での H₂-D₂ 交換反応の速度と TOF の金粒子直径依存性[4]



図2 究極のシンプルな反応の開拓: 酸素 (空気) による炭化水素の選択酸化[8]

【参考文献】

- 1) A. K. S. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7896-7936 (2009).
- 2) T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, *Adv. Catal.* **55**, 1-126 (2012).
- 3) Masatake Haruta, *Faraday Disc.* **152** (1), 11-32 (2011).
- 4) T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9515-9518 (2009).
- 5) A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, K. Nakada, T. Akita, Y. Kido, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **83**, 165428(1-9) (2011).
- 6) A. Griprane, A. Corma, H. Garcia, *Science* **322**, 1661-1664 (2008).
- 7) T. Ishida, R. Takamura, T. Takei, T. Akita, M. Haruta, *Appl. Catal. A: General*, **413-414**, 261-266 (2012)
- 8) J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7862-7866 (2009).
- 9) 春田正毅、他 7 名、特願 2012-133329, PCT/JP2013/65816. 「金クラスター触媒及びその製造方法」
- 10) J. Oliver-Meseguer, J. R. Cabrero-Antonino, I. Dominguez, A. Leyva-Perez, A. Corma, *Science* **338**, 1452-1455 (2012)