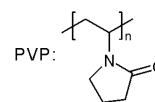


(分子研<sup>1</sup>・千葉大工<sup>2</sup>・総研大<sup>3</sup>・CREST<sup>4</sup>)○ 角山寛規<sup>1</sup>・櫻井英博<sup>1,3</sup>・一國伸之<sup>2</sup>・根岸雄一<sup>1,3</sup>・佃達哉<sup>1,3,4</sup>

【序】担持金ナノ粒子が CO 酸化反応に対して高い触媒活性を示すことが春田らによって報告[1]されて以来、金クラスタの触媒機能の発現メカニズムの解明や実用触媒の創製に向けた研究が精力的に繰り返されている[2-5]。これに対して金クラスタと有機分子からなる複合体では、金クラスタサイズによって反応場の幾何構造・電子状態を直接制御できるだけでなく、機能性有機分子との複合化によって反応選択性など新たな化学的性質を付与できるものと期待される。しかしながら、有機分子によって保護・安定化された金クラスタの大量調製に関して膨大な量の報告がされているにもかかわらず、その化学的性質に関する研究例は皆無に等しい。そこでわれわれは、新しい有機・金クラスタ複合触媒の創製と触媒作用発現機構の解明を目指して、(1) 原子・分子レベルで組成が規定された有機・金クラスタ複合体の精密合成技術の開発[6,7]とともに、(2) 金クラスタの有機合成反応に対する触媒活性の探索を平行して進めている。本研究では代表的な水溶性ポリマーである poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) によって弱く保護された金クラスタ (Au-PVP クラスタ) を化学的に調製し、構造解析を行った。環境に対して低負荷触媒を開発するという観点から特に水中反応に着目し[8]、炭素-炭素結合形成反応に対する触媒活性を調べた。



【調製・評価】0℃水溶液中、PVP 存在下で塩化金酸を NaBH<sub>4</sub> により還元し、Au:PVP クラスタを調製した。平均分子量の異なる PVP を用いて調製を行い、3 種類のサンプルを得た(表 1, sample 1-3)。Au と PVP の濃度比は PVP モノマーユニット換算で[Au]:[PVP]=1:100 とした。サンプルは透析によって脱塩を行った後、水溶液として冷蔵庫内 (2℃) で保存した。透過型電子顕微鏡観察から求めたサンプル 1-3 の平均粒径は 1.3~1.6 nm 程度であり、分散性も良好であった (表 1)。本研究で得られたクラスタサイズが、アルコール還元法によって調製された Au:PVP ナノ粒子 (≧10 nm) [9]に比べて十分に小さく分散度も良いことは、強力な還元剤を利用したことと溶媒温度を下げて凝集速度を抑えたことの複合的な効果によるものと考えられる。クラスタサイズは PVP の分子量が大きくなるほど増加する傾向があることから、K15、K30 が K90 に比べ金クラスタに対する結合が強いものと推察される。2 を代表として、紫外可視吸収スペクトル、X 線吸収微細構造 (EXAFS)、粉末 X 線回折 (XRD)、および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、構造評価を行った。吸収スペクトル (図 1b) には表面プラズモン (SP) バンドの代わりに、2.5、4.0 eV 付近に微細構造が観測された。EXAFS の解析結果 (図 1c) から、Au-Au 平均配位数は 5.3±1.0 であり、Au-Au 平均結合距離はバルクより 3.4%短い 2.79 Å であった。また、図 1d に示す XPS において Au(4f<sub>7/2</sub>)ピークが 83.4 eV に観測されたことから、クラスタの金原子は基本的に 0 価であることがわかった。Cl(2p)ピークが現れていないことから、透析によってクラスタ表面から Au(III)Cl<sub>4</sub><sup>-</sup> や Au(I)Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> などの不純物[10]が除去されていることが確認された。XRD パターンには、(111) 面からのブロードな回折ピークが観測された。以上の結果から、1-3 では、Au<sub>55-147</sub> (2~3 シェル)相当のサイズの fcc クラスタがポリマーマトリクス中に

表 1 Au:PVP 調製条件と平均粒径

Sample	PVP (Mw)	d <sub>core</sub> (nm)
1	K15 (10 kDa)	1.3±0.3
2	K30 (40 kDa)	1.3±0.3
3	K90 (630 kDa)	1.6±0.3

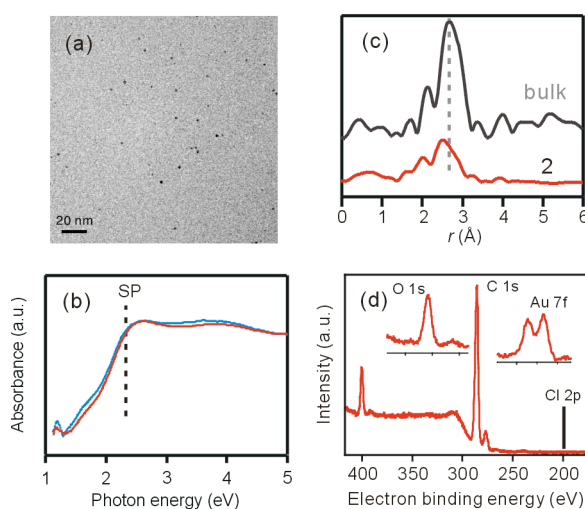


図 1 サンプル 2 の (a) TEM 像, (b) 吸収スペクトル, (c) FT-EXAFS, (d) XPS

生成していることが明らかになった。なお調製 2 週間後に測定した吸収スペクトル (図 1b, 青線) が調製直後のものとほぼ一致することから、**2** は数週間程度の保存に対しては十分な安定性があることが確認された。

### 【水中触媒反応】

ビアリール化合物は生理活性物質・医薬品として重要な化合物であり、ビアリール合成法は有機化学上重要な反応の一つである。そこで、塩基性水溶液中でフェニルボロン酸(PB; **4**)のホモカップリング反応 (スキーム 1) に対する **1-3** の触媒活性の検討を行った。室温・空气中で 24

時間反応させた結果、主生成物としてビフェニル(**5**)、副生成物としてフェノール(**6**)が得られた。各サンプルに対する収率を表2に示す (entry 1-3)。すべてのサンプルに対してクラスター1 個あたりのターンオーバー数は  $4 \times 10^3$  以上と見積られる。また、**1, 2** では **3** に比べて反応体 **4** の回収量が多いことは、**1, 2** では Au-PVP 間の結合が強いため反応の進行が遅いことを示唆している。図 2 に示した反応後のクラスターの吸収スペクトルおよび TEM 像から、反応中にクラスターの凝集が起きていることがわかる。ホモカップリング

反応は無酸素条件下 (entry 4) では進行しないことから、水中の溶存酸素による Au ナノ粒子の酸化が反応促進の鍵を握ることは明らかである。詳細な反応メカニズムについては現段階では不明であるが、金クラスターに対して酸素が効率良く分子状吸着するというこれまでの報告 [11] および Pd などの金属錯体による反応メカニズム [12] を考えあわせると、スキーム 2 に示す過程が妥当であろう。すなわち、金クラスター上で酸素分子が吸着したサイトに対して連続的にトランスメタル化が進行し、最終的に還元的脱離によってビフェニルが生成すると考えられる。この例は、金コロイドを有機合成触媒として用いた初めての例であり、ポリマーマトリックスに捕捉された金クラスターが潜在的に高い触媒活性を持つことが明らかになった。さらに、Au:PVP クラスタは芳香族ニトロ化合物の還元反応 (スキーム 3) に対しても高い触媒活性を示すことを見出した。この反応に対するクラスターサイズおよび修飾分子依存性の詳細については講演で報告する。

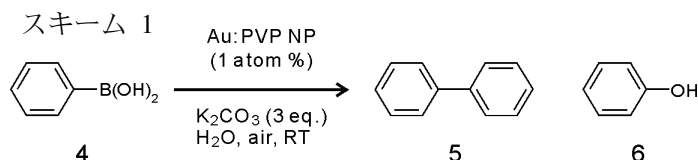


表 2 PB カップリング反応の収率と反応後の平均粒径

entry	catalyst	yield (%)			d <sub>core</sub> (nm)
		<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	
1	<b>1</b>	16	62	22	3.1±0.7
2	<b>2</b>	3	72	23	2.9±0.4
3	<b>3</b>	trace	64	35	3.1±0.5
4 <sup>a</sup>	<b>2</b>	>99	trace	trace	□

<sup>a</sup> 無酸素条件下で反応

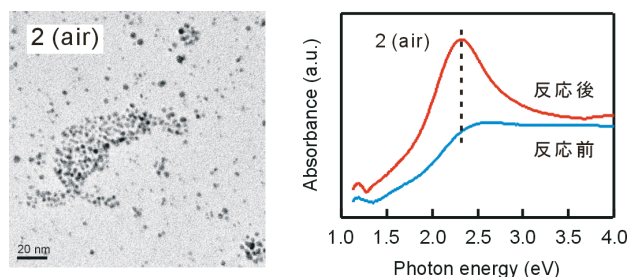
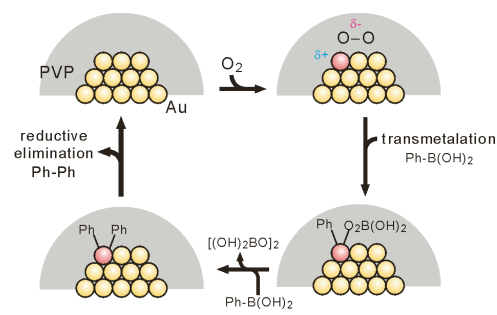
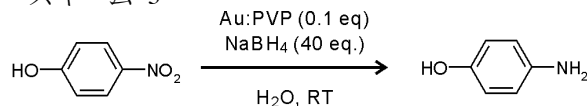


図 2 反応後の TEM 像 (左)と吸収スペクトル変化 (右)

### スキーム 2



### スキーム 3



- [1] Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301. [2] Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science*, **1998**, *281*, 1647. [3] Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W.-D.; Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573. [4] Wallace, W. T.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7499. [5] Lee, S.; Fan, C.; Wu, T.; Anderson, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5682. [6] Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4046. [7] Negishi, Y.; Takasugi, Y.; Sato, S.; Yao, H.; Kimura, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6518. [8] Uozumi, Y.; Nakao, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 194. [9] Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9927. [10] Kumar, A.; Mandal, S.; Selvakannan, P. R.; Pasricha, R.; Mandale, A. B.; Sastry, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 6277. [11] 例えば Salisbury, B. E.; Wallace, W. T.; Whetten, R. L. *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 131. [12] Yoshida, H.; Yamaryo, Y.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1541.