

サイズ効果と反応機構

(¹分子研・²総研大・³CREST) 角山 寛規¹, 櫻井 英博^{1,2}, 佃 達哉^{1,2,3}

序 春田らによって担持金ナノ粒子が持つ酸化触媒活性 [1] が報告されて以来、担持系および気相孤立系を中心として触媒作用発現機構の解明および実用化に向けた研究が繰り広げられている [2-6]。特に酸素分子を用いた CO 酸化反応について詳細に研究が行われており、金クラスターによる分子状酸素の活性化と触媒作用との関連が示唆されている [2]。一方で擬似的に均一系と見なされる有機分子に保護されたクラスターの調製法については多くの報告があるが、分散状態での化学的な性質は明らかにされていない。最近我々は、水中に分散状態で存在するポリマー保護金クラスターが分子状酸素を用いた酸化反応に高い活性を示すことを見出し [7]、その発現機構および反応機構の解明に向けて研究を進めている。本研究では基本的な反応の一つであり有機化学的にも重要なアルコール酸化反応を対象として速度論的な測定を行い、金クラスターの触媒作用のサイズ依存性および反応機構に関して考察を行った [8]。

調製 poly (*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) に保護された金クラスターは、0℃水溶液中 PVP 存在下で AuCl₄ を BH₄ によって還元した後、透析処理を行って調製した。TEM, XRD, EXAFS などの結果から、55 量体相当 ($d=1.3\pm 0.3$ nm) の *fcc* 構造を持つ金クラスター (Au-1) の生成を確認した。XPS の結果から金はほぼ 0 価であること、透析によって不純物が除去されていることを確認

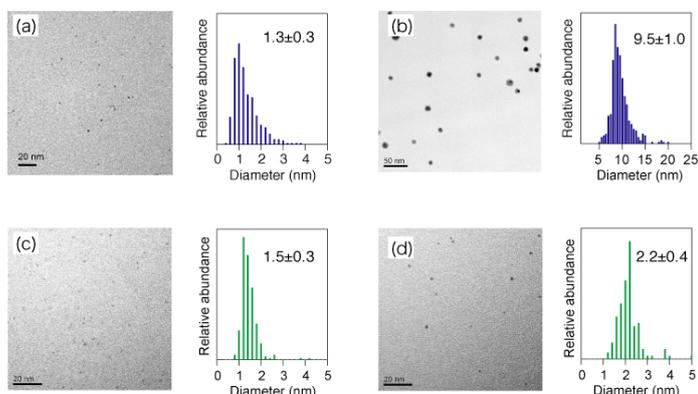
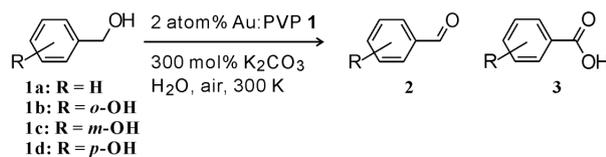


図 1. (a) Au-1, (b) Au-2, (c) Pd-1, (d) Pd-2 の TEM 像とサイズ分布

した。これを凝集核として成長させることで $d=9.5$ nm の金クラスター (Au-2) を得た。さらに比較のために 2 種の PVP 保護 Pd クラスター (Pd-1 [$d=1.5$ nm], Pd-2 [$d=2.2$ nm]) もあわせて調製した。

触媒作用 Au-1 を室温水中で種々のベンジルアルコールと数時間程度反応させた結果、すべての場合にアルデヒドあるいはカルボン酸への高効率な変換が確認できた (表 1)。特に **1d** の場合には粒子形態の変化を伴うことなく *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド (**2d**) が選択的に得られた。そこでこの反応をモデルとして反応速度定数を測定し、クラスターサイズ依存性および Pd クラスターとの比較を行った。

表 1. Au-1 によるアルコール酸化の収率



基質	反応時間 (h)	収率 (mol%) ^a		
		1	2	3
1a	6	0	0	85 ^b
1b	24	24	54	0
1c	8	3	54	0
1d	8	3	91	0

a GC 収率, b 10%安息香酸ベンジルもあわせて生成

サイズ依存性・Pdとの比較 300 K, 空气中で **1d** と各クラスターを反応させた際の **2d** 収率 (C) の時間変化を図 2 に示す。このプロットから明らかなように、これはほぼ 1 次反応であり、この傾きから速度定数を求めた。さらにクラスターを球体と仮定して表面積で規格化した速度定数 (k') について比較した結果 (表 2)、小サイズの Au クラスターがより高い活性を持つことがわかった。また、Au-1 が同サイズ程度の Pd クラスターに比べても室温付近では高い活性を持つことが明らかになった。

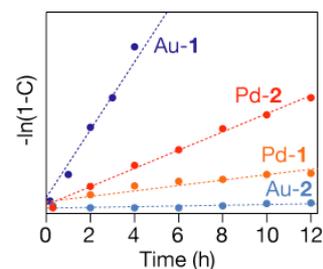


図 2. *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド収率の時間変化

反応機構の考察 図 3 に示すように Ar 雰囲気下および中性条件下では反応が抑制されることから、分子状酸素および **1d** のアルコキシドイオンが反応に密接に関与している。また、反応中に過酸化水素が生成していることから分子状酸素の関与が裏付けられる。□ 位 D 置換体 (*p*-HOC₆H₄CD₂OH) を用いた場合に大きな速度論的同位体効果 (k_H/k_D) が観測されたことから、この反応の律速段階は □ 位の C-H 結合解離であると結論した。アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーおよび k_H/k_D の値が Au, Pd で大きく異なることから、両者で反応機構が異なる

表 2. アルコール酸化 (**1d**) の速度定数

	d (nm)	k (h ⁻¹)	k'^a	k_H/k_D^b	E_a (kJ/mol)
Au-1	1.3±0.3	2.7□10 ⁻¹	1.0	74±6	20
Au-2	9.5±1.0	9.5□10 ⁻⁵	2.6□10 ⁻³		~25
Pd-1	1.5±0.3	1.8□10 ⁻²	7.7□10 ⁻²		-
Pd-2	2.2±0.4	6.2□10 ⁻²	3.8□10 ⁻¹	23±3	33

^a 表面積で規格化した相対速度 ($T=300$ K)、^b 速度論的同位体効果 ($T=330$ K)

なると予想される。Pd クラスターでは Pd(0)へのアルコールの解離吸着によって H⋯Pd²⁺⋯OR が生じ、□ 位の H 原子移動により Pd ヒドリド種とアルデヒドが生成する機構 [9,10] が提案されている。一方小サイズの Au クラスターが分子状酸素と高い親和性を持つこと [11] とあわせて考えると、Au クラスターでは表面に吸着し活性化された分子状酸素への H 原子移動によってアルデヒドが生成していることが示唆される。観測された顕著なサイズ依存性は、小サイズの金クラスターほど分子状酸素を効率的に活性化するためであると考えられる。

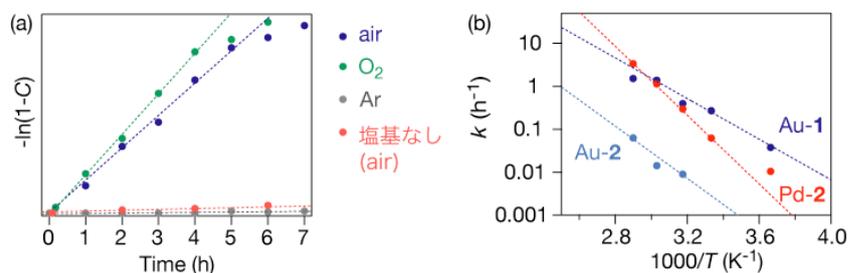


図 3. (a) 各条件下での **2d** 収率の時間変化 (Au-1 触媒), (b) **1d** 酸化のアレニウスプロット

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301. [2] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science*, **2005**, *307*, 403. [3] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science*, **1998**, *281*, 1647. [4] W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7499. [5] S. Lee, C. Fan, T. Wu, S. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5682. [6] L. D. Socaciu, J. Hage, T. M. Bernhardt, L. Woste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10437. [7] H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda, *Langmuir*, **2004**, *20*, 1129. [8] H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9374. [9] J. Muzart, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 4789. [10] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657. [11] 例えば B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4066.