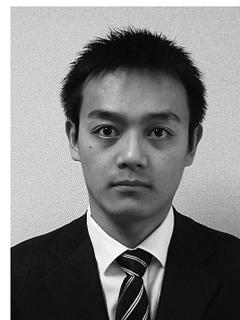


Title	AuPdバイメタルナノ粒子を触媒とするアルコール類の選択的酸化反応
Author(s)	西村, 俊
Citation	日本化学会コロイドおよび界面化学部会ニュースレター(C & I Commun), 41(2): 6-8
Issue Date	2016
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/13836
Rights	本著作物は日本化学会の許可のもとに掲載するものです。Copyright (C) 2016 日本化学会. 西村俊, 日本化学会コロイドおよび界面化学部会ニュースレター(C & I Commun), 41(2), 2016, 6-8.
Description	

AuPd バイメタルナノ粒子を触媒とする アルコール類の選択的酸化反応

北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科
西村 俊

異種金属を複合化したバイメタル・トリメタルナノ粒子は、多様で複雑な電荷的・幾何学的性質を発現できることから、これまでにない高機能な触媒系として注目されている。本稿では、代表的なバイメタルナノ粒子である AuPd ナノ粒子を触媒とする芳香族モノアルコールおよびバイオマス由来ジオールを基質とした選択的酸化変換反応に関する研究結果を紹介する。



1. はじめに

金-パラジウムは、多くの科学者を魅了するバイメタルナノ粒子触媒の一つであり、過酸化水素の直接合成、ジエンの水素化、フランの水素化分解、CO 酸化反応、アルコール類の選択的酸化反応等、現在も精力的に反応展開が進められているバイメタルナノ粒子触媒である^[1]。

酸素を酸化剤としたアルコール類の選択的酸化反応では、モノメタルの金ナノ粒子やパラジウムナノ粒子による高活性が報告されている^[2]。本稿では、AuPd バイメタルナノ粒子を触媒とする同反応系の高活性と、金属間の電荷移動作用に着目した発現機構について概説する。

2. 芳香族モノアルコールの選択的酸化^[3]

空気を酸化剤としたアルコール類の選択的酸化反応は、過マンガン酸等の酸化剤を用いたプロセスとは異なり、理論上は水のみしか副生されないクリーンな酸化反応系である。

Au_xPd_y バイメタル触媒 (仕込み 0.1 mmol/g, x, y は mol 比) は、ポリビニルピロリドン (PVP, Mw : 58,000) を保護配位子としたエチレングリコール還元法^[4]により調製し、塩基性粘土鉱物のハイドロタルサイト (HT)^[5]上に固定した粉末触媒として使用した。

表 1 に種々の Au/Pd 比により調製した Au_xPd_y-PVP/HT 触媒の 1-フェニルエタノール酸化反応活性を示す。本触媒活性は Au/Pd 比に大きく依存し、Au/Pd = 60/40 付近で最大となり、250 mmol 基質の無溶媒反応では、Au₆₀Pd₄₀-PVP/HT 触媒は触媒回転数 (TON)

表 1 Au_xPd_y-PVP/HT による 1-phenylethanol の酸化反応による acetophenone 収率^a

触媒	収率 (%)	担持量 (mmol/g)	
		Au	Pd
Au ₁₀₀ -PVP/HT	0	0.075	0
Au ₈₀ Pd ₂₀ -PVP/HT	99	0.115	0.034
Au ₆₀ Pd ₄₀ -PVP/HT	>99	0.054	0.042
Au ₄₀ Pd ₆₀ -PVP/HT	57	0.052	0.098
Au ₂₀ Pd ₈₀ -PVP/HT	19	0.023	0.135
Pd ₁₀₀ -PVP/HT	0	0	0.154
Au/HT (2.6 nm)	18	0.075	0

^aConditions : 基質 2 mmol、触媒 0.2 g、トルエン 5 ml、酸素 20 ml/min、313 K、1 h。

395,700 回を発現できる。これは、既報の Au/HT (30 mmol 基質, 24 h, 423 K, TON : 200,000, Au : 0.135 μmol, 2.7 nm)^[2a]、Au/CeO₂ (250 mmol 基質, 433 K, 3 回反応後 TON : 250,000, Au : 1 μmol)^[2b]、Pd/HAP (250 mmol 基質, 433 K, 24 h, TON : 236,000, Pd : 1 μmol)^[2c]、等を凌ぐ高い TON 値である。

この時、HT 上に固定された粒子の平均粒子径 (TEM, 500 粒子) は、Au₁₀₀-PVP/HT は凝集体で測定できないが、Au₈₀Pd₂₀-PVP/HT は 3.1 nm、その他の Au_xPd_y-PVP/HT 触媒は 2.6 nm であり、STEM-EDS 分析からいずれの AuPd ナノ粒子も Au と Pd が均質に分布した合金構造である。従って、粒径サイズ効果および合金の局所構造だけでは、本 Au_xPd_y-PVP/HT 触媒の活

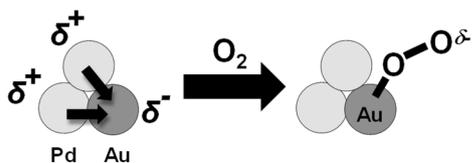
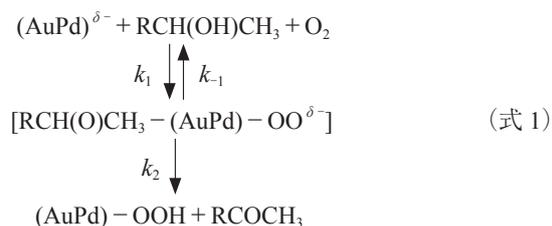


図1 吸着酸素への電子供与・高活性化機構

性変化を説明することは困難であった。

Au 4f XPS による電子状態変化を観察すると、Pd 原子の導入に従い Au 4f 軌道の電子密度が次第に増加し、Pauling 電気陰性度に従った Pd から Au への電荷移動現象が観察された。更に、Au-L₃ 殻の X 線吸収スペクトル (XAS) から Au 5d 電子密度変化を比較した結果、Au 5d 電子密度が Pd 40 mol% 付近で極大を取る傾向であることが分かった。Au 粒子上での分子状酸素の活性化機構として、Au 5d 軌道から吸着 O₂ の 2π* への電子供与が生じることにより、活性化された AuO⁺ ないしは AuO₂²⁻ 種の生成が報告されている (図1)^[6]。従って、Pd の導入に伴う Au 5d 軌道の電子密度の増加が、本触媒系の高活性化に深く関与していると予想された。

そこで、酵素反応式 (ミカエリス・メンテンの式) を適用し、Au₆₀Pd₄₀-PVP/HT 触媒の高活性機構の検討を試みた。比較として、配位子を有しない Au/HT 触媒 (2.6 nm Au 粒子 0.075 mmol/g、40 mmol 基質で TON 206,300 回を発現できる調製触媒、表1記載の活性) を用いた。種々の検討から、カルボカチオン中間体を仮定した式1を適用した。初濃度の逆数 (1/S₀) に対する各速度の逆数 (1/R₀) をプロットしたラインウエーバー・バークプロットはいずれの触媒系でも直線を示し、切片 (1/V_{max}) から得られる最大速度 V_{max} は、Au₆₀Pd₄₀-PVP/HT 触媒では 0.152 mM/s、Au/HT 触媒では 0.033 mM/s であった。金属担持量から概算した律速段階 (βヒドリド脱離) の k₂ は、Au₆₀Pd₄₀-PVP/HT 触媒が Au/HT 触媒よりも約 3.55 倍程度大きい値と



なった。従って、Pd とのバイメタル化により生じた電子リッチな Au 種の存在が、本反応の律速段階を促進していることが支持された。これは、既報^[6b]の Au-PVP 粒子上での提案とも一致した。なお、共存する Pd 種の効果については、引き続き議論を進めている^[7]。

3. バイオマス由来ジオールの選択酸化^[8]

脂肪酸 α,ω-ジオールは、バイオマス由来化成品生成プロセスに重要な化合物の一つである^[9]。5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) を開裂して得られる 1,6-ヘキサンジオール (HDO) の選択酸化反応による 6-ヒドロキシカプロン酸 (HCA) の選択合成について検討した結果、N,N-ジメチルドデシルアミン N-オキシド (DDAO) を保護剤とした Au₄₀Pd₆₀-DDAO/HT 触媒が、PVP やポリビニルアルコール (PVA) を用いて同様に調製した Au₄₀Pd₆₀ バイメタルナノ粒子触媒よりも高い選択性を発現した (表2)。水中での HDO 選択酸化による HCA 生成では、超原子価ヨウ素、Pt/C、Pt₃Sn₁/C を触媒とした報告がある^[10]。しかし、既報での HCA 収率は最大でも 35% 程度であり、Au₄₀Pd₆₀-DDAO/HT 触媒を用いた触媒システムがこれまでにない高活性・高選択性を示すことが分かった。

この時、HT 上に固定された AuPd 粒子の平均粒子径 (TEM、300 粒子) および STEM-HADDF 像の EDS 分析結果から、AuPd-DDAO 触媒は 4.2 nm の “Au-rich AuPd コア@AuPd シェル構造”、AuPd-PVA 触媒と

表2 Au₄₀Pd₆₀-X/HT による HDO の選択酸化反応による HCA 選択率^a

触媒	選択率 (%)	収率 (%)	転化率 (%)
AuPd-DDAO/HT	93	81	87
AuPd-PVA/HT	68	61	90
AuPd-PVP/HT	62	58	94

^aConditions : 基質 0.5 mmol、触媒 25 mg、水 5 ml、H₂O₂ 6 mmol、NaOH 0.375 mmol、353 K、8 h。

AuPd-PVP 触媒はそれぞれ 3.5 nm と 2.8 nm の“均質 AuPd 合金構造”であると考えられた。Au 4f XPS および Au-L₃ 殻 XAS による解析では、PVP および PVA 保護 AuPd バイメタルナノ粒子の方が、DDAO 粒子よりも電子リッチな Au を多く含むことから、本高選択変換反応の実現は、Au 種の高い電子密度には因らなかつた。反応メカニズムの詳細については現在検討中であるが、Au₄₀Pd₆₀-DDAO/HT 触媒は、種々の脂肪族 α 、 ω -ジオールの選択酸化反応においても高収率・高選択的に対応する α -ヒドロキシ酸を合成でき、汎用性が高い触媒システムを開発した。

4. おわりに

AuPd ナノ粒子を中心とする酸化反応触媒では、Au 粒子中の 1 原子を Pd 置換した高活性触媒も報告されている^[11]。種々のバイメタルナノ粒子を触媒とした反応プロセスは、ナノ粒子の精密合成および精密分析の技術革新と共に、益々進展していくものと期待される。

謝 辞

本研究の一部は、三谷研究開発支援財団 (H26)、科研費若手 B (H25-27)、東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究 (H26, H27) からの支援による。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] A. Villa, D. Wang, D.S. Su, L. Prati, *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 55 (2015) など。
- [2] a) T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 1890 (2009) ; b) A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4066 (2005) ; c) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10657 (2004).
- [3] a) S. Nishimura, Y. Yakita, M. Katayama, K. Higashimine, K. Ebitani, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 351 (2013) ; b) 西村ら, 特開 2014-111247 号。
- [4] a) S. Kunz, P. Schreiber, M. Ludwig, M.M. Maturi,

O. Ackermann, M. Tschurl, U. Heiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 19253 (2013) ; b) D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, S. Sepulveda-Guzman, U. Ortiz-Mendez, M. Jose-Yacaman, *Nano Lett.*, **7**, 1701 (2007).

- [5] S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green. Chem.*, **15**, 2026 (2013).
- [6] a) B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, A.S. Worz, J.M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science*, **307**, 403 (2005) ; b) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7086 (2009).
- [7] a) S. Nishimura, T. Takahashi, Y. Yakita, K. Ebitani, *MRS Symp. Proc.*, **1758**, mrsf14-1758-vv05-04 (2015) ; b) S. Nishimura, N. Yoshida, K. Ebitani, *MRS Symp. Proc.*, **1760**, mrsf14-1760-yy05-32 (2015).
- [8] a) J. Tuteja, S. Nishimura, H. Choudhary, K. Ebitani, *ChemSusChem*, **8**, 1862 (2015) ; b) J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, *Catal. Today*, **265**, 231 (2016) ; c) 海老谷ら, 特願 2015-069723 号。
- [9] a) H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Green. Chem.*, **15**, 1740 (2013) ; b) J. Tuteja, H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, *ChemSusChem*, **7**, 96 (2014) ; c) 海老谷ら, 特開 2015-077552 号。
- [10] a) H. Tohma, T. Maegawa, S. Takizawa, Y. Kita, *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 328 (2002) ; b) M.S. Ide, R.J. Davis, *J. Catal.*, **308**, 50 (2013) ; c) J. Xie, D.D. Falcone, R.J. Davis, *J. Catal.*, **332**, 38 (2015).
- [11] H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, N. Toshima, *Nat. Mater.*, **11**, 49 (2012).