

金ナノ粒子触媒によるシンプルケミストリー

首都大学東京 春田 正毅

1. はじめに：なぜ金なのか？ ナノ粒子なのか？

化学反応の速度と生成物を調節する触媒は化学産業にとって技術の要であるが、精密化成品合成に用いられる均一系（反応溶液中に溶けている状態の）触媒と基幹化成品合成に用いられる固体（不均一系）触媒に分けられる。固体触媒は20世紀の初頭に実用化され、アンモニアや硫酸の製造などの無機合成化学、合成ガスからメタノールの製造などの石炭化学、石油の精製及び化成品や高分子の合成などの石油化学の発展をもたらした。触媒物質としては金属硫化物、金属酸化物、金属が用いられてきたが、中でも金属触媒は還元にも酸化にも使用でき、幅広い用途を有している。金属触媒に用いられる元素は周期律表のⅧ族とⅠ族であるが、その歴史的変遷は、概ね上段（3d）左のFeに始まり、最下段（5d）右のAuに至る展開となっている。4d, 5dの貴金属は石油化学や自動車エンジン排ガス浄化の触媒として20世紀後半から本格的に用いられてきた。高価であることからできるだけ微粒子にして表面積を稼ぐ工夫が自然となされ、貴金属触媒は最も古くからあるナノテクノロジーと言っても過言でない。

ところが、金だけは触媒としての働きがない元素と見られてきた。それは、振り返って見ると、金は融点が白金より700℃も低く、かつ担体となる卑金属酸化物との親和性が低いので、凝集しやすく大きな粒子になっていたからである。筆者は、金を半球状のナノ粒子として分散・固定すると優れた触媒になることを見出し、1984年に特許出願した。本稿では、最近の触媒に対するニーズの中で「低温化」と「シンプル化」の二つの潮流に焦点を当て、金ナノ粒子触媒によるグリーンケミストリーの代表例を紹介する。

2. 金の触媒作用を決定する因子は何か？

金の触媒作用は調製の方法や条件によって著しく変わるので、担体として用いる卑金属の酸化物や炭化物、炭素系物質、高分子などの比表面積、細孔径、ゼータ電位、酸・塩基性、親水性・疎水性などの物性を踏まえて、最適な調製の方法と条件を選ぶことが肝要である^[1]。その上で、以下の3つ条件が満たされると、優れた触媒となる。

- 1) 担体の選択： 低温での反応には、担体物質が直接関与することが多い。
- 2) 金粒子の寸法： 直径2~6 nmの範囲に最適値が存在する。さらに、2 nm以下になると金属自身の電子構造が変わり、バルクとは異なった劇的な物性変化が現れる。
- 3) 接合構造： 金粒子と担体とが密着して接合し、接合界面周縁部ができるだけ長いことが触媒活性の発現に必須である。この接合界面周縁部では酸素欠陥ができやすく、ここで酸素分子が活性化されると推察される。

金ナノ粒子触媒上でのCO酸化については、金属状の金ナノ粒子の表面にCOが吸着し、

これと担体との接合界面周縁部で活性化された酸素分子が反応する段階が律速であることがわかってきた^[2]。もし、そうであればCO酸化反応速度は金粒子径の逆数の2乗に比例し、接合界面周縁部の長さには比例するはずであるが、そのことがTiO₂単結晶を用いたモデル触媒の研究で裏付けられた^[3]。水による促進効果^[4]は実用上非常に有利であるが、接合界面での酸素分子との反応によるOOHの生成、反応中に蓄積される炭酸塩種の分解促進によるものと理解されている。

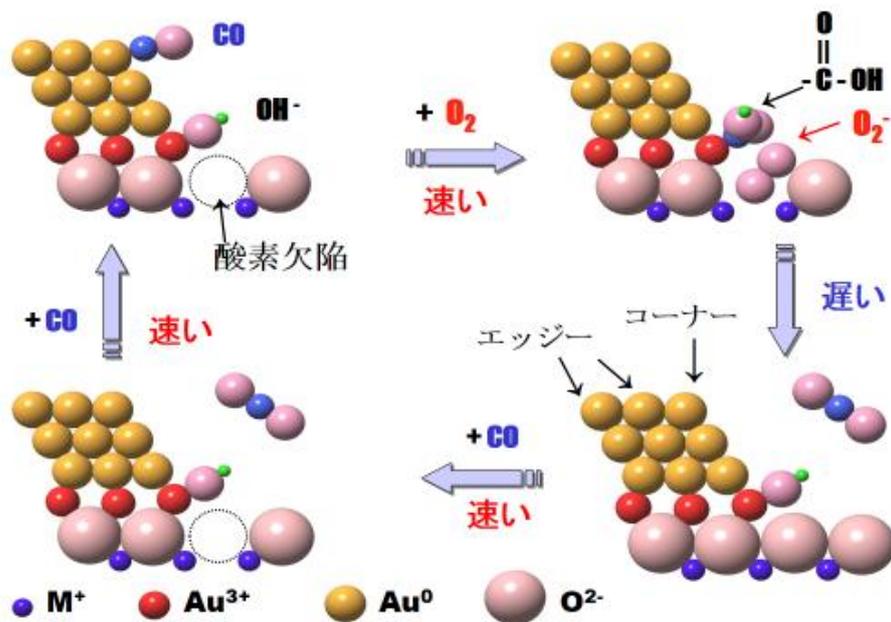


図1. 金ナノ粒子触媒上でのCO酸化の反応経路

3. 金ナノ粒子触媒によるシンプルケミストリーの開拓

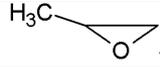
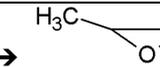
適切な担体を選んで、これに金を2~6 nmの寸法で分散・固定化すれば、多くの反応で優れた触媒となる。高価な有機過酸化剤や無機水素化物を使わず、ふんだんに手に入る酸素や水素を用いて簡素な (simple) 反応を実現できる^[5]。それらの代表例を表1 (気相反応) と表2 (液相反応) に示す。

1) 気相反応

金ナノ粒子触媒の特徴は、200 °C以下の低温での活性が高い、水分が助触媒効果を持つ、選択性が他の貴金属と著しく異なる の3点である。シックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒドの常温酸化にはCeO₂やZrO₂に担持した金ナノ粒子触媒が特に有効である。悪臭物質には硫黄系と窒素系があるが、前者に金触媒は弱く直ぐ被毒されるが、後者には強い。含窒素化合物の酸化分解には、それらとの化学的親和性の高いFe₂O₃担体が用いられるが、アンモニアでは40 °C以上で、トリメチルアミンでは70 °C以上の温度で反応が進む。NOの発生が少なくN₂が主として生成する点が有利である。

エタノールの気相酸化では、担体を選ぶことにより、酢酸とアセトアルデヒドを選択的に作り分けることが可能である^[6]。完全酸化触媒活性の高いMnO₂や酸素吸放出機能を持つCeO₂を担体とすると、CO₂までの完全酸化が150 °C以下の温度で進行する。酢酸はV₂O₅また

表 1 金ナノ粒子触媒が得意とする気相反応

No.	反応	担体	温度 (°C)
1	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{TiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$	室温
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2$	140
3	$\text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2$	室温
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3$	240
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	240
6	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$  $+ \text{H}_2\text{O}$	Ti-SiO_2	180
7	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  $+ \text{H}_2\text{O}$	TS-1	180
8	$\text{NH}_3 + \frac{3}{4}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3	50
9	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \frac{21}{4}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + \frac{9}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2$	Fe_2O_3	100

は $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (アナターゼ) を担体とすると、240 °C前後の中温度域で95 %以上の選択率で生成する。一方、アセトアルデヒドで止めるには、酸化触媒活性を持たない塩基性の La_2O_3 や酸性の強い MoO_3 , WO_3 を担体とすれば良く、97 %以上の選択率が得られる。

プロピレンのエポキシ化は、これを酸素分子だけで進めることができればエネルギー・資源を無駄にしない理想の化学が実現するので、触媒研究者の夢の一つである。金を直径2 nm以下のクラスターとしてチタン含有酸化物担体に担持すると、酸素分子だけでプロピレンの酸素酸化が200 °C以下の温度で進行し、水を加えるとPOが50 %の選択率で得られる^[7]。但し、未だプロピレン転化率が1~3 %と低い。

2) 液相反応

液相反応においても金触媒は高い潜在能力を持っており、酸素酸化反応における高い安定性と高い基質選択性が魅力である^[8]。特に、水溶媒中でのアルコール酸化は金ナノ粒子触媒が得意とする液相反応である。一方、水素化反応では活性が1~2桁低いのが欠点であるが、Pd や Pt とは全く違う生成物選択性を示すので、粒子径の極小化と担体の選択により発展の道は有りそうである。

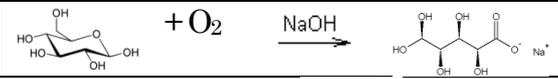
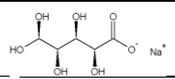
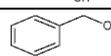
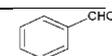
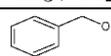
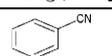
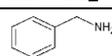
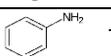
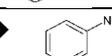
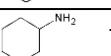
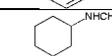
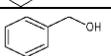
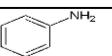
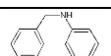
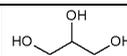
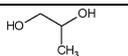
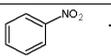
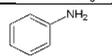
① 基質選択性

金表面は吸着力が小さいので、複数の基質が存在する時、その一方だけを選択的に吸着することが多いので、基質選択性に優れている。異なるアルコールの混合物の酸素酸化で、一方の基質だけが選択的に酸化されアルデヒドができ、これに他方のアルコールが付加してアセタールとなり、さらにそれが酸素分子によって酸化的脱水素を受けてエステルが一段で合成される。 $\text{Au}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いたエチレングリコールのメタノール中での酸素酸化では、選択率80 %以上でグリコール酸メチルエステルが一段で得られている^[9]。旭化成ケミカルズは2008年からメタクロレインのメタノール溶媒中での酸素酸化によりメチルメタクリレート(MMA)を合成する商業プラント(年産10万トン)を $\text{Au-NiO}/\text{Mg-Al-SiO}_x$ 触媒を用いて稼働している^[10]。

② 官能基選択性

複数の官能基を有する化合物を基質とする場合、いずれかの官能基が金ナノ粒子または担体の表面に選択的に吸着すると、その官能基だけが選択的に酸化または還元を受ける。

表2 金ナノ粒子触媒が得意とする液相反応

No.	反応	担体	溶媒
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	MgAlO_4	H_2O
2	$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow$ $+\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	無溶媒
3	 + O_2 $\xrightarrow{\text{NaOH}}$  + O_2	ZrO_2	H_2O
4	 + $\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow$  + H_2O		H_2O
5.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	NiO	H_2O
6	 + $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$  + 	CO_3O_4	トルエン
7	 + $2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$  \rightarrow	NiO	トルエン
8	 + $\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$ 	NiO	無溶媒
9	 +  $\xrightarrow{\text{N}_2}$ 	ZrO_2	トルエン
10	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$	Et-OH
11	 + $\text{H}_2 \rightarrow$  \rightarrow	ZrO_2	H_2O
12	 + $3\text{H}_2 \rightarrow$  + H_2O	$\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$	トルエン

120°C、 H_2 9 気圧の穏やかな条件下で、 Au/TiO_2 触媒はニトロベンゼンの水素化によりアニリンを選択率 96%で合成できる^[11]。また、クロトンアルデヒドの水素化においても、Pd や Pt と違って $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ や Au/TiO_2 は C=O を C=C より優先して水素化し、クロチルアルコールを 70 %以上の選択率で与える。

③ 生成物選択性

液相反応で金ナノ粒子触媒が最も活発に研究されているのはアルコールの選択酸化である。溶媒として水を使うことが多いので、バイオマス由来のアルコールであれば、そのまま反応に使える環境負荷の低減に繋がる。金ナノ粒子触媒でアルデヒドから更に酸化を進めてカルボン酸やカルボン酸エステルを合成するには塩基が促進剤となるが、それを加えると得られる生成物はカルボン酸塩となって反応後に中和が必要となり、無機塩が廃棄物として出てしまう。エタノール水溶液の酸素酸化では、塩基無添加で $\text{Au}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ と Au/NiO が直接酢酸合成を可能にする。気相反応からの予想に反して、 $\text{Pd}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ と $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ では深度酸化が遅くアセトアルデヒドが副生するのに対し、金ナノ粒子触媒では 80 %以上の高い酢酸選択率を示した。

更に炭素数の長い脂肪族アルコールから塩基を添加せずに直接カルボン酸を得ることも金ナノ粒子触媒はできる。1-オクタノールから塩基無添加でのオクタン酸への酸素酸化では、エタノール酸化で酢酸選択性を示す $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Au/TiO_2 , Au/NiO がオクタン酸選択性を示し、特に Au/NiO が転化率(90%)、オクタン酸選択率(68%、他は主にオクタン酸オクチル)で優れていた。オクタノールと溶媒である水とが一相となるように 1,4-ジオキサン—水

(1:3)混合溶媒系を用いて反応条件を最適化すると、転化率 100%でもオクタン酸を 97%の選択率で得ることができる。

グルコースからグルコン酸の合成では、活性炭、 Al_2O_3 、 ZrO_2 に担持した金ナノ粒子触媒が非常に高い触媒活性を示すだけでなく、グルコン酸の選択率が 99 %以上と高い。グルコース酸化でもアルカリ性条件下でなければ反応がほとんど進行しないため、常に反応溶液の pH を 9-10 程度のアルカリ側に維持する必要がある。最も高活性な $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ や Au/ZrO_2 触媒では、表面露出金属原子当たりの反応速度 (TOF: turn over frequency) が 50 s^{-1} を越え異常に高いが (気相の CO 酸化でも 1 s^{-1} 程度)、バブリングした酸素が直接反応に関与するのではなく、OH イオンが酸化剤として働いているためと説明されている^[12]。

PVP (poly vinyl pyrrolidone) で安定化された金クラスター ($\text{Au}:\text{PVP}$) によるベンジルアルコールの酸化では、金の直径が 2 nm 以下になると表面露出金属原子当たりの反応速度が飛躍的に向上する。しかし、 $\text{Au}:\text{PVP}$ などの高分子に担持した金クラスターでは、アルコール酸化を進行させるには塩基の存在が不可欠である。それに対して酸化物担持金触媒では、塩基を添加しなくても反応は進行してアルデヒドを選択的に与えるので、反応系がシンプルになる。

アミンは非常に酸化されやすく、選択的に酸化することは難しいとされているが、金触媒を用いたアミンの酸素酸化では、 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Au/TiO_2 などでは 1 級アミンから 2 分子が縮合したイミン、 Au/TiO_2 や Au/CeO_2 ではアニリンからアゾベンゼンが得られるなど、アミンを基質とする反応に金触媒は有効に働く。1, 4-ジオキサン中でのベンジルアミンの酸化ではイミンが主生成物として得られ、触媒活性の序列は $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Au}/\text{TiO}_2 > \text{Au}/\text{NiO}$ となった。一方、 Au/TiO_2 存在下メタノール中でアミン酸化を行うと、オキシムが主生成物として得られる。 Au/NiO を用いた *N*-ホルミル化では 2 級アミンやアニリン、シクロヘキシルアミンでも進行し、ホルムアミドを選択的に与え、 Au/TiO_2 ではシクロヘキシルアミンの酸化によりシクロヘキサノンオキシムが選択的に得られた。

④ ワンポット合成

金ナノ粒子触媒の持つ高い基質選択性、官能基選択性、生成物選択性を生かした反応プロセスとして、ワンポット合成がある。典型的な例は、 Au/TiO_2 触媒を用いてニトロベンゼンを出発物質として、水素化により先ずアニリンを合成し、次に水素ガスを酸素ガスで置換して酸化によりジアゾベンゼンをワンポットで合成するルートである^[13]。高校の教科書によれば、現行法では 4 段階の反応が必要で、副産物が多い。

最近ではアルコールの酸素酸化よりも、高圧酸素の必要がない、より原子効率の高いアルコールの脱水素化によるアルデヒドもしくはケトンの合成が注目されている。それに関連した反応として、1 級アミンとアルコールとの *N*-アルキル化反応は、アルコールの脱水素化、アルデヒドとアミンとの脱水縮合、イミンへの水素移動、の 3 つの反応段階を経て 2 級アミンへと変換する反応である。副生成物が水だけであることから、クリーンで原子効率の高い 2 級アミン合成法であるが、さらにこれを N_2 雰囲気中ワンポットで行うことが固体触媒でも試みられている (表 2-10)。なかでも、 Au/ZrO_2 はアルコールと 1 級アミンのどちらの基質も化学量論量を使い、しかも添加剤無しの条件で、水素も酸素も使わず窒素

中で90%以上の高い2級アミン選択性を与える。

4. まとめと今後の展望

粒子径が2nm以下、原子数にして200個以内のクラスターになると、粒子全体の電子構造が変化する（伝導帯電子のエネルギー準位が連続的から離散的になる）だけでなく、表面に露出する原子の比率が60%を超え、配位不飽和性の高いコーナーとエッジの原子の比率が約50%を占めるようになるので、バルクやナノ粒子では見られなかった新しい物性、構造が出現する可能性がある^[14]。貴金属、特に、金はこうしたクラスター領域になっても大気中で安定であると推察されるので、物性、構造研究の対象として最適であり、また実用上も有利である。酸素酸化反応に限らず、水素化反応でも、ある特定の原子数からなる金クラスターが特異的に高い化学的選択性を発揮する寸法特定性（size specificity）の発見に期待したい。

さらに、クラスターになると金属原子数が少ないことから、担体の影響がナノ粒子より強くなるので、担体を選ぶことが一層重要になってくる。担体の物質種の選択のみならず、金属酸化物であれば、形態や結晶面、酸化・還元特性、半導体性、酸・塩基性、親水性・疎水性などの物性との相乗作用（synergy）を追究すれば、劇的な変化に遭遇できるであろう。

参考文献

- 1) 武井孝、石田玉青、春田正毅、*粉体技術*, **2**(11), 44 (2010).
- 2) M. Haruta, *Faraday Disc.*, **152**(1), 11 (2011).
- 3) T. Fujitani, I. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10144 (2011).
- 4) M. Date, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2129 (2004).
- 5) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutching, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7896 (2006).
- 6) T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, *Catal. Survey from Asia*, **15**, 80 (2011).
- 7) J. Huang, T. Akita, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7862 (2009).
- 8) 石田玉青、高村玲那、*有機合成化学協会誌*, **69**(9), 1034 (2011).
- 9) T. Hayashi, T. Inagaki, N. Itayama, H. Baba, *Catal. Today*, **117**, 210 (2006).
- 10) K. Suzuki, T. Yamaguchi, K. Matsushita, C. Iitsuka, J. Miura, T. Akaogi, H. Ishida, *ACS Catal.*, **3**, 1845 (2013).
- 11) A. Corma, P. Serna, *Science*, **313**, 332 (2006).
- 12) B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis, *Science*, **330**, 74 (2010).
- 13) A. Grirrane, A. Corma, H. Garcia, *Science*, **322**, 1661 (2008).
- 14) 近藤 保、市橋正彦、*クラスター入門*、裳華房、2010.