

金属ナノ粒子触媒の新しいデザイン ～コア・シェル型触媒の開発～



研究ノート

満留敬人*

Design of Novel Metal Nanoparticle Catalysts
～Development of Core-shell Metal Nanoparticle Catalysts～

Key Words : heterogeneous catalyst, core-shell structure,
environmental friendly organic synthesis, metal nanoparticles

はじめに

金属種を担体に固定化する固体金属触媒は、主に高温を必要とするバルクケミカルプロセスなどの気相反応に用いられており、液相でのファインケミカル合成への展開例は少ない。液相での固体触媒の開発は、触媒の高い安定性や取り扱いの容易さ、または生成物への金属混入の防止や生成物の単離及び触媒の再使用工程の簡略化など多くの実用的利点が期待でき、環境調和型触媒プロセスの構築につながる。しかしながら、ファインケミストリーにおける高選択的分子変換を可能とする固体触媒の開発には、以下の問題点がある。(1) 反応液に溶解する金属錯体触媒に比べ基質と触媒との接触頻度が低いため活性が低い、すなわち、液相条件では反応が進行しにくい。(2) 均一な活性種が担体上に形成されにくくその活性種制御は困難である、つまり、非選択的な反応が進行しやすい。

著者らは金属ナノ粒子に着目し、その精密制御を行うことで上記の課題に取り組んできた。金属ナノ粒子は、サイズ効果や複数の反応基質の同時活性化などバルク金属や金属錯体にはない特異な機能を有するため、その機能発現と制御を行うことができれば、金属ナノ粒子触媒の特性に基づいた新しい液相物質変換が期待できる。著者らは金属ナノ粒子と機能性担体を複合化し、その界面で協奏的触媒作用を

発現させることで液相での高選択的物質変換を実現してきた。本稿では、協奏効果を発現する新しい金属ナノ粒子触媒の開発について紹介する。また、ナノ粒子の活性種制御を目的としたコア・シェル型触媒の設計とその特異的な活性について述べる。

I. 担持型 Ag ナノ粒子触媒の開発

Ag ナノ粒子は、主にエチレンの気相エポキシ化触媒として知られているが、低温条件下の触媒作用が殆ど研究されていなかった。これに対して著者らは、Ag ナノ粒子と担体が特異な協奏的触媒作用を示すことを発見し、種々の液相反応に高い触媒活性を示すことを見出した¹⁻⁶⁾。中でも塩基性層状複水酸化物であるハイドロタルサイト (HT) に担持した Ag ナノ粒子 (Ag/HT) は、アルコールや CO/H₂O を還元剤としたエポキシドの脱酸素や C=C 結合を有するニトロ化合物の還元反応において、水素化されやすい C=C 結合を還元することなくエポキシドやニトロ基のみを還元するという特異な化学選択性を示した^{3,4)}。これは、Ag ナノ粒子と塩基性担体との界面における協奏的触媒作用によって、アルコールや CO/H₂O から極性水素種が選択的に生成するためである (図1)。

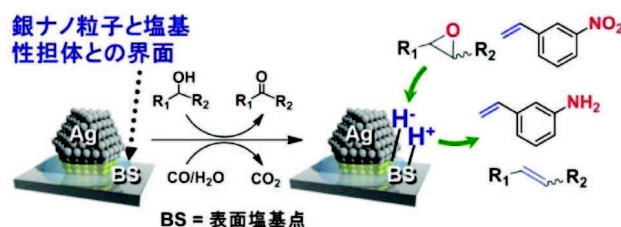


図1 Ag/HT 触媒による化学選択的還元反応

II-1. コア・シェル型 Ag ナノ粒子触媒の開発

水素 (H₂) を用いた還元反応は反応後に廃棄物



* Takato MITSUDOME

1977年6月生
大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成
専攻博士後期課程修了 (2006年)
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科物
質創成専攻化学工学コース實川研究室
助教 博士 触媒設計学
TEL : 06-6850-6262
FAX : 06-6850-6261
E-mail : mitsudom@cheng.es.osaka-u.ac.jp

を生じない、または水のみを副生する最も原子効率の高い反応系である。しかし、開発したAg/HT触媒によるニトロスチレンの還元反応をH₂を還元剤に用いて行くと、C=C結合の水素化も起こり、ニトロ基のみを高選択的に還元することはできない。これは、アルコールやCO/H₂Oを還元剤とした場合には、銀ナノ粒子とHTの界面でニトロ基に活性な極性水素種のみが選択的に生成するのに対し、H₂を用いた場合には、Agナノ粒子とHTの界面でH₂の不均一開裂により極性水素種が生成するだけでなく、Agナノ粒子表面上でH₂の均一開裂によりC=C結合に活性な極性の低い水素種が生成するためである(図2a)。そこで著者らは、Agナノ粒子を塩基性担体で包み込めば銀ナノ粒子表面すべてが担体との界面になるため、極性水素種を高選択的に生成させると同時にAgナノ粒子表面上でのC=C結合に活性な水素種の生成を抑制できると考えた。このコンセプトのもとに、Agナノ粒子内包触媒の調製に取り組み、Agナノ粒子を塩基性CeO₂で内包したコア-シェル型触媒Ag@CeO₂の開発に成功した(図2b)⁵⁾。

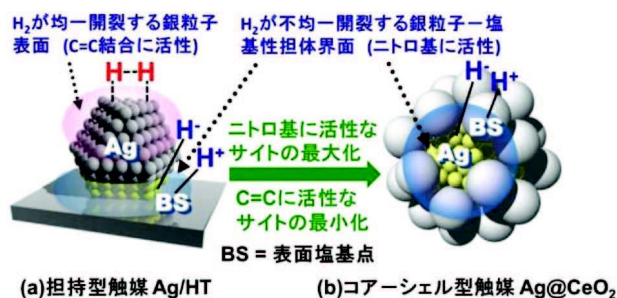


図2 コア-シェル型触媒Ag@CeO₂の設計指針

銀とセリウムのレドックス反応を利用する自己組織化により合成したAg@CeO₂は図3aに示すように平均粒子径30 nmの均一な球形をしており、その一粒のTEM観察及びEDAX分析から、約10 nmのAgナノ粒子が3~4 nmのCeO₂ナノ粒子により覆われたコア-シェル構造体であることが確認された(図3b及び3c)。

Ag@CeO₂を用いて、H₂によるニトロスチレンの還元反応を行ったところ、C=C結合を完全に保持したままニトロ基のみを還元し、アミノスチレンを高選択率で与えた(式1)。また、ニトロスチレンが完全に転化した後反応を継続しても、生成物の

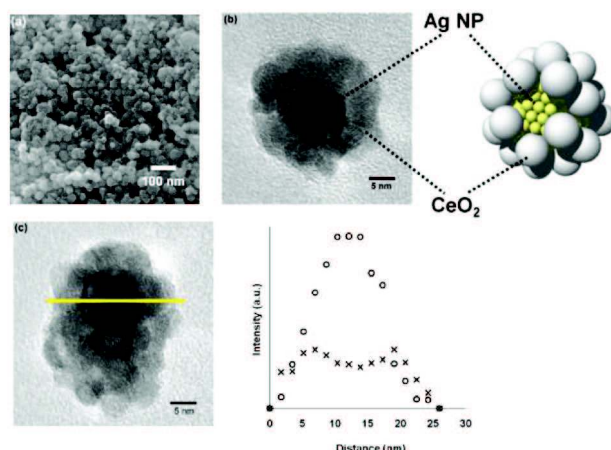
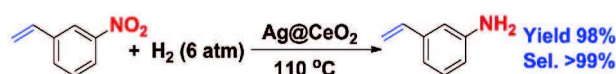


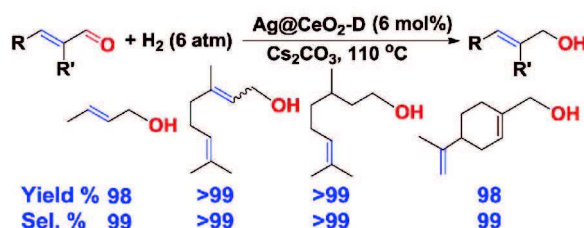
図3 Ag@CeO₂の電子顕微鏡像
(a) SEM像 (b)HRTEM像
(c)黄色の線に沿ったEDAX分析(Ag:○, Ce:×)

C=C部位は一切水素化されなかった。つまり、ニトロ基のみを還元し、C=C結合には水素化活性を示さない新規触媒系を実現した。また、反応中にAgの溶出はなく、Ag@CeO₂はろ過により容易に回収でき、活性の低下なく再使用が可能であった。



式1 Ag@CeO₂触媒によるニトロスチレンからアミノスチレンへの化学選択的還元反応

さらに、著者らはAg@CeO₂粒子を無機酸化物担体上に高分散させることで、Ag@CeO₂粒子同士の凝集を抑制し、より高活性化した触媒Ag@CeO₂-Dを開発した⁶⁾。Ag@CeO₂-Dは、不飽和アルデヒドの化学選択的還元反応においてAg@CeO₂と同等の高選択性を保持したまま6倍以上の高活性を示し、医薬、農薬、香料として有用な不飽和アルコールを高収率で与えた(式2)。



式2 Ag@CeO₂-D触媒による不飽和アルデヒドの化学選択的還元反応

II-2. コア-シェル型Pdナノ粒子触媒の開発

上述のように、担持金属ナノ粒子触媒では金属ナノ粒子と担体の接触界面に限られるのに対し、コア-シェル型触媒では、ナノ粒子の表面全体をシェルにより制御できることから、表面金属活性種をより精密に設計できる。そこで著者らは、有機-無機ハイブリッドシェルをナノ粒子表面活性種の制御配位子としたコア-シェル型Pdナノ粒子触媒を開発し、アルキンの部分水素化反応を高選択的に進行させることに成功した⁷⁾。

アルキンからアルケンへの部分水素化反応は、香料や天然物合成の際に用いられる重要な反応で、古くからリンドラー触媒 (Pd/CaCO₃-Pb(OAc)₂) を用いて行われている。しかしながらリンドラー触媒は、有毒な鉛が混入するリスクがあるため医薬品合成には適さない。また末端アルキンの反応では逐次水素化によりアルカンが生成し、選択的にアルケンを得ることができない。以上の問題から、鉛を用いず、末端アルキンにも適用可能な部分水素化触媒の開発が望まれていた。

著者らは、SiO₂上に担持したPdナノ粒子の周りをメチル-3-トリメトキシシリルプロピルスルホキシド (MPSO) で覆った触媒 (Pd@MPSO/SiO₂) を開発した。Pd@MPSO/SiO₂のTEM像及びEDAX分析から、コアのPdナノ粒子はMPSOが重合した

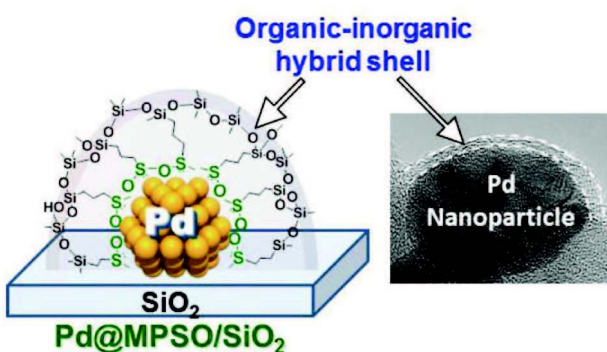
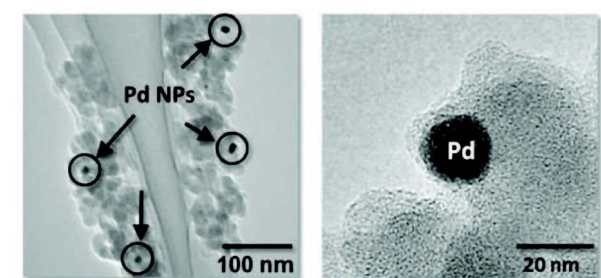


図4 Pd@MPSO/SiO₂のTEM像

シェルで覆われていることが確認され (図4)、種々の分光学的測定により、MPSOのスルホキシド部位によるPdへの配位が起点となりコア-シェル構造が形成されることがわかった (図5)。

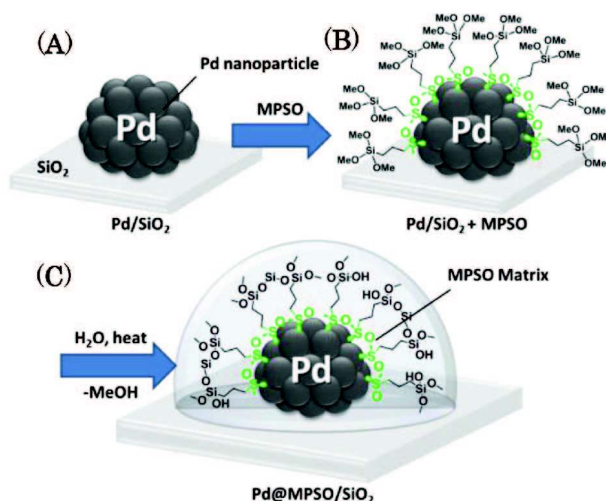
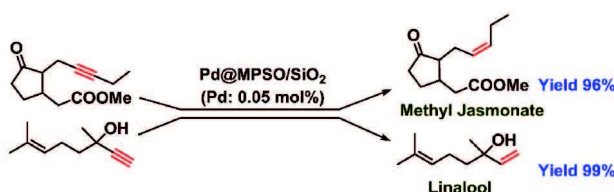


図5 Pd@MPSO/SiO₂のコア-シェル構造の形成メカニズム

Pd@MPSO/SiO₂はリンドラー触媒と異なり、鉛を用いずに種々の内部及び末端アルキンの部分水素化反応を高選択的に進行させた。例えば、香料の原料として重要なジャスモン酸メチルや天然物の合成中間体となるリナロールの合成にも適用可能であった (式3)。



式3 Pd@MPSO/SiO₂触媒によるアルキンの部分水素化反応

このアルケンへの高い選択性はMPSOのPdナノ粒子への配位力に起因する。すなわちアルキンはPdナノ粒子に対する配位力がMPSOよりも強いため、Pdナノ粒子表面に配位して水素化されるが、アルケンはMPSOよりも配位力が弱いため、MPSOによって触媒表面への配位が阻害され水素化されない。したがって、Pdナノ粒子表面をMPSOシェルで配位制御したコア-シェル界面反応場を設計することで、アルキンのみを選択的に水素化できる触媒の開発が可能となった。

おわりに

金属ナノ粒子は機能性担体との協奏的作用によって、温和な条件下で基質を活性化し、種々の高選択的物質変換反応を進行させることが可能である。今後も金属種と機能性材料との界面で起こる新しい協奏効果の創出やそれを制御する触媒設計によって、従来型の触媒では成し得なかった新しい環境調和型反応系の開発を推進していく。

参考文献

- 1) T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7938.
- 2) T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Mori, S. Arita, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2009**, 3258.
- 3) T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5545.
- 4) Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 223.
- 5) T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 136.
- 6) T. Mitsudome, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5255.
- 7) T. Mitsudome, Y. Takahashi, S. Ichikawa, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1481.

