

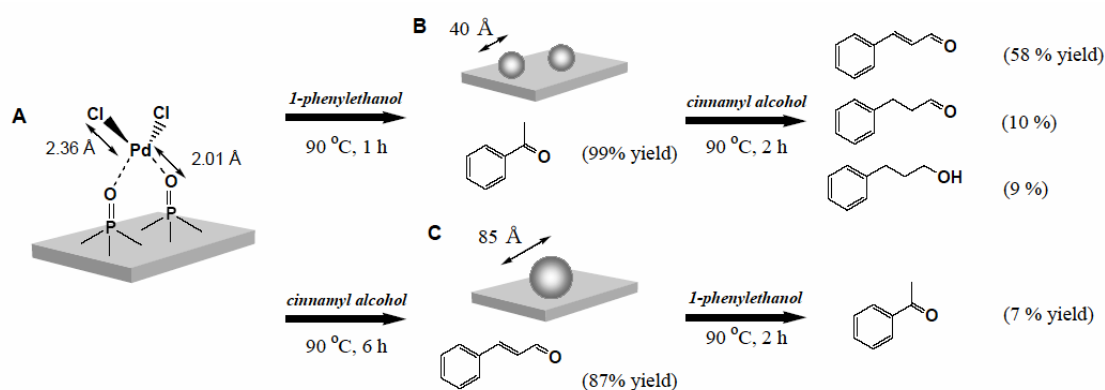
ハイドロキシアパタイト表面固定化 Pd ナノ粒子触媒による酸素分子を用いたアルコール類の選択的酸化反応

(阪大院・基礎工) 原孝佳・森浩亮・大柴道隆・水垣共雄・海老谷幸喜・金田 清臣*

生体硬組織の主成分であるハイドロキシアパタイト (HAP) は、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の一般組成から成り、イオン交換能、吸着能などの特徴を有する機能性無機材料である。我々はこれまで HAP の諸特性を利用すると、活性点構造が原子レベルで精密制御された新規な固定化金属触媒が設計・開発可能であり、自然共生型物質変換プロセスが構築できることを示してきた。本発表では、HAP の吸着能を利用して調製した HAP 固定化 Pd 錯体触媒 (PdHAP) を対象とし、酸素分子を用いたアルコール類の選択的酸化反応における Pd ナノ粒子の生成挙動、及び粒子サイズが触媒活性に与える影響について検討した。

HAP を $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ のアセトン溶液で処理すると、HAP 表面に単核 PdCl_2 種が化学吸着によって固定化された PdHAP が得られた (Scheme 1-A)。PdHAP 触媒は、酸素分子を酸化剤とし多様なアルコール類をカルボニル化合物へと選択的に酸化できた。また、無溶媒条件下での 1-phenylethanol 250 mmol の反応では、Pd 基準のターンオーバー数 (TON) が 24 時間で 236,000 に達した。この値は、これまで報告されている常圧酸素を酸化剤とする他の触媒反応系に比べ極めて高い。

1-phenylethanol および cinnamyl alcohol の酸化反応後の TEM 像からは、HAP 表面上にそれぞれ 40 \AA ($\sigma = 5.7 \text{ \AA}$)、 85 \AA ($\sigma = 18.0 \text{ \AA}$) の均一な Pd ナノ粒子が確認された (Scheme 1-B and C)。すなわち、基質のアルコールの種類を選択することで HAP 表面に創製される Pd ナノ粒子の粒子径制御が可能となる。さらに、Pd ナノ粒子の粒子径が活性・選択性に大きく影響を与えることも明らかになった。このことから、Pd ナノ粒子によるアルコールの酸化反応には、アルコールの種類に応じた最適な粒子径が存在すると考えられる。



Scheme 1. Surface structures of (A) fresh PdHAP, (B) recovered PdHAP after oxidation of 1-phenylethanol, and (C) recovered PdHAP after oxidation of cinnamyl alcohol.

[参考文献] Kaneda, K. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11572; *Ibid.* **2004**, *126*, 10657.