

## Cu ナノ粒子/酸化チタン複合体の合成とベンジルアルコールの酸化反応への触媒作用

(中央大学大学院<sup>1</sup>・中央大学<sup>2</sup>) ○鈴木 雅博<sup>1</sup>・渡辺 由真<sup>2</sup>・坂根 駿也<sup>2</sup>・田中 秀樹<sup>2</sup>

Synthesis of Cu nanoparticles/titanium oxide composites and their catalytic activities for benzyl alcohol oxidation (<sup>1</sup> Chuo University Graduate School, <sup>2</sup> Chuo University)○Masahiro Suzuki<sup>1</sup>, Yuma Watanabe<sup>2</sup>, Shunya Sakane<sup>2</sup>, Hideki Tanaka<sup>2</sup>

Copper is expected as an alternative catalyst for precious metals such as gold and silver due to its inexpensiveness and abundance on the earth. However, there is a problem that Cu nanoparticles (NPs) are easily oxidized and deactivated. We have reported that Cu NPs were synthesized by photoreduction method using titanium oxide (TiO<sub>2</sub>). The Cu NPs are expected to be used again as a catalyst by light re-irradiation even after the Cu NPs were deactivated. In this study, we investigated the catalytic activities of Cu NP-TiO<sub>2</sub> composites for benzyl alcohol oxidation after light re-irradiation. Copper acetate and anatase-type TiO<sub>2</sub> carrier were dispersed in a mixed solution of water and ethanol, and Cu NPs were synthesized by a photoreduction method using LED light (~365 nm). For Cu NP-TiO<sub>2</sub>, potassium carbonate, tridecane, and benzyl alcohol were added under acetonitrile, and the reaction was carried out with heating and stirring. After the reaction, Cu NP-TiO<sub>2</sub> was irradiated again by LED light, and the reactant was added and reacted again. The reaction rate was evaluated by gas chromatography (GC). As a result, the peak of benzaldehyde as a product was detected in the Cu NP-TiO<sub>2</sub> composites, but not in TiO<sub>2</sub> alone, indicating that Cu NPs act as a catalyst. When the reaction was carried out after Cu NP-TiO<sub>2</sub> were irradiated again by LED light, benzaldehyde was detected again. From this result, it was found that Cu NP got reactivated by light re-irradiation.

**Keywords :** Cu nanoparticle, Titanium oxide, Benzyl alcohol, Catalytic activity, Photoreduction

銅は安価で地球上に豊富に存在するため、金や銀などの貴金属触媒の代替として期待されている。しかし、銅ナノ粒子 (Cu NP) は酸化耐性が悪く、すぐに失活してしまうという問題がある。これまで我々は酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を用いて光還元法により Cu NP を合成してきた<sup>1)</sup>。この Cu NP が失活後に光照射して再生できれば、触媒としてリサイクルすることが可能となる。本研究では、Cu NP-TiO<sub>2</sub> 複合体において、ベンジルアルコールの酸化反応に対する触媒として、光照射を用いた Cu NP の再活性化を実現することを目的とした。

まず、水とエタノールの混合液中に酢酸銅、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> を分散させ、LED 光 (~365 nm) を用いた光還元法により Cu NP を合成した。Cu NP-TiO<sub>2</sub> はアセトニトリル下で炭酸カリウム、トリデカン、ベンジルアルコールを加え、加熱攪拌しながら反応させた。反応後、Cu NP-TiO<sub>2</sub> は回収し、再度光照射した後に他の反応物を新たに加えて再度反応させた。生成物の検出や反応率はガスクロマトグラフィー (GC) を用いて評価した。

複合化した Cu NP-TiO<sub>2</sub> では生成物のベンズアルデヒドのピークが検出されたが、TiO<sub>2</sub> 単体では検出されなかったため、Cu NP が触媒として働いていることを確認した。反応後に再度光照射した後に触媒反応させると、同様にベンズアルデヒドが検出され、光照射によって再活性化することが分かった。

1) Masaya, M. *et al. Chem. Lett.* **2017**, 46, 1403–1405.