

(1 北大触セ・²CREST) 角山 寛規¹, 佃 達哉^{1,2}

【序論】 PVP 保護 Au クラスター (Au:PVP) は、空気中の酸素を利用した酸化反応に対して触媒活性を示し、特に 2 nm 以下の領域で活性が著しく増大する (図 1) [1]。この領域の構成原子数はわずか 200 個以下であり、1 原子の違いでも大きく物性が変化すると予想される。活性のサイズ特異性の詳細を明らかにし、より高活性な触媒を創製するためには原子レベルでのサイズ制御が肝要である。しかしながら実際の触媒の構成原子数を評価することは一般に困難である。最近我々は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS) によって、非破壊的に Au クラスターの構成原子数を評価できることを見出した [2]。本研究では、質量分析によってサイズを評価した Au:PVP に対して、アルコール空気酸化における触媒活性を定量した結果、サイズ依存性に明瞭なしきい値が存在することが明らかになった。

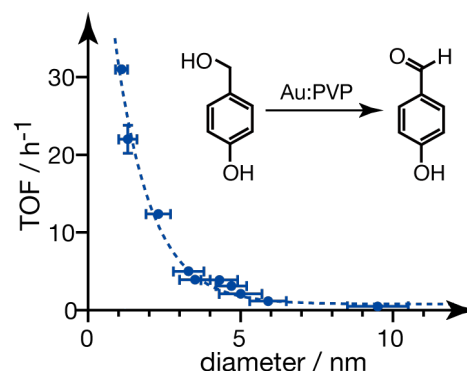


図 1. Au:PVP による空気酸化触媒作用におけるサイズ依存性

【クラスター調製・評価および触媒反応】 全ての Au:PVP クラスターは、PVP 存在下の水溶液中において HAuCl_4 を NaBH_4 によって還元することで調製した [2]。クラスター **1** および **2** は、上記の 2 液をバッチ式もしくはマイクロミキサーで混合することによって調製した (図 2)。その際に、調製温度を 0 および 40°C とし、**1a, 2a** および **1b, 2b** の 4 種類のサンプルを調製した。調製したサンプルは、脱塩した後に乾燥して粉末とした。Au:PVP クラスターに DCTB をマトリックスとして混合し、負イオンモードにて MALDI 質量スペクトルを測定した。イオン検出の下限までレーザー強度を弱めて測定することで、イオン化後の解離を最小限に抑えた。触媒活性は、*p*-ヒドロキシベンジルアルコールの酸化に対して定量的に評価した。Au:PVP の金濃度を誘導結合プラズマ発光分析によって定量し、規格化した上で反応に用いた。反応収率の時間変化は、生成物を酢酸エチルで抽出した後に、ガスクロマトグラフィーで定量した。

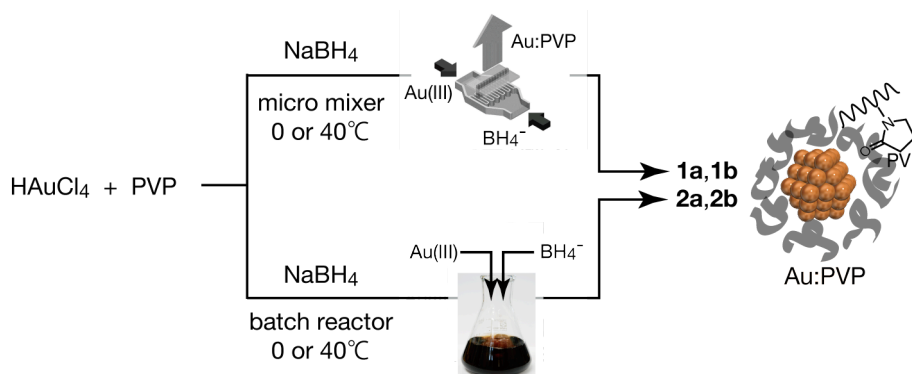


図 2. Au:PVP の調製スキーム

【サイズ分布解析】 図 3 に代表的な Au:PVP クラスター (**1a-2b**) の負イオン MALDI 質量スペクトルを示す。いずれの場合にも、PVP の配位を伴わない、裸の Au クラスター負イオン (Au_n^-) が観測された。反応温度が低い **1a, 2a** では 40 量体程度を中心とした比較的にブロードに分布しているのに対して、**1b, 2b** ではある特定のサイズが強い離散的な分布が得られた。これは反応温度の上昇に伴い熱力学的に安定なクラスターが生成したものと考えられる。従って観測された最大強度のサイズが、Au:PVP クラスターにおける魔法数であると考えられる。統計的な解析を行った結果、

35±1, 43±1, 58±1, 70±3, 107±4, 130±1, 150±2 が魔法数であることがわかった。これらは、気相孤立系の Au クラスタのそれと類似しており、Woods-Saxon モデルに基づく電子閉殻構造とよく一致している (図 3 上部)。つまり、PVP に保護されているにも関わらず、孤立系と同様に Au コアの安定性が電子的要因に支配されることが明らかになった [2]。

【触媒活性のサイズ特異性】 *p*-ヒドロキシベンジルアルコールから対応するアルデヒドへの酸化における収率の時間変化を図 4 に示す。傾きから 1 次の反応速度定数を求め、それぞれのサンプルについて比較した結果、以下の 2 点の相違が見られた。(i) 平均サイズのほぼ等しい 1b と 1a では、魔法数のポピュレーションが変化しているにも関わらず、活性に大きな変化は見られない、

(ii) 2a は 1a と平均サイズがほぼ同じであるにも関わらず活性が 20%程度低く、さらに 2b においては 80%程度も低かった。(i) の結果から 40 量体領域のクラスタの活性はほぼ等しく、魔法数だけが特異な活性を示すわけではないことが示唆される。一方

(ii) の結果は、触媒活性が 70~100 量体領域において急激に変化することを示唆している。そこで、質量スペクトルからクラスタのポピュレーションを求め触媒活性と比較した。図 5 より、他のサイズに比べて、70 量体以下のポピュレーションと活性に定量的な相関が見て取れる。すなわち、70 量体以下は魔法数であるかどうかに関わらず同程度の触媒活性を持ち、それ以上は全く活性を持たないと仮定すると、観測された活性の傾向が説明できる。これまでの研究から、PVP によって電子供与され負電荷を帯びた Au クラスタが酸素分子活性化に重要な役割を持つことがわかっている。すなわち以上の結果は、70 量体以下では、余剰電子の軌道エネルギーが酸素分子の LUMO より高いために活性化が起こるのに対して、それ以上でエネルギー関係が逆転したものと考えられる。今回明らかにしたサイズ特異性は、以前報告した図 1 のサイズ依存性に比べて変化が著しい。これは、図 1 のサンプルがサイズ分布を持っていたためであると考えられる。すなわち、2~4 nm 程度の単分散クラスタの一部含まれる 70 量体以下のクラスタが活性種として働き、サイズ増加に伴いその量が減少したことによって見かけの活性が減少していたものと考えられる。今回クラスタサイズを質量分析で明らかにしたことで初めて、Au:PVP クラスタの触媒活性におけるしきいサイズが 70 量体であることを突き止めることが出来た。

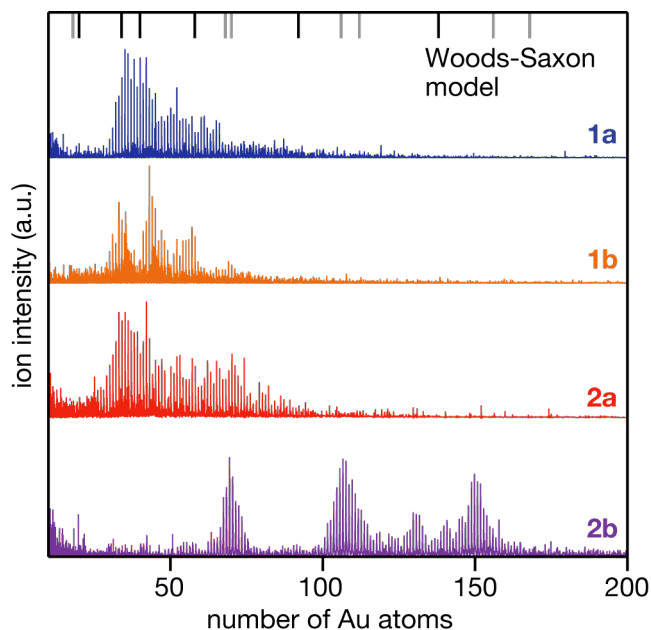


図 3. Au:PVP の MALDI 質量スペクトル。

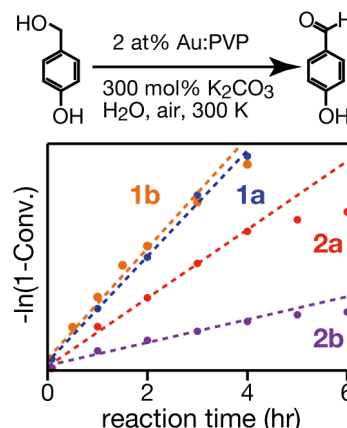


図 4. *p*-ヒドロキシベンジルアルコール酸化反応の時間変化。

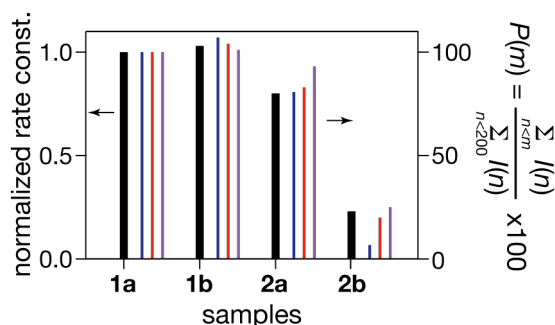


図 5. 1a に対して規格化した Au:PVP クラスタの触媒活性 (黒実線) とそれぞれのサンプルにおける 60 (青), 70 (赤), 80 (紫) 量体以下のクラスタの割合 (1a を元に規格化)。