

高分子保護金クラスターの電子構造・触媒性能に対する吸着ハロゲンの影響

(東京大学¹, 京大 ESICB²) ○有井雪華¹, 村松悟¹, 山添誠司^{1,2}, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}

The effect of surface halogen on electronic structure and catalytic activity of polymer-stabilized gold clusters

(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²) ○Setsuka Arai¹, Satoru Muramatsu¹, Seiji Yamazoe^{1,2}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序論】我々は、水溶性高分子ポリビニルピロリドン(PVP)によって保護された金クラスター(Au:PVP)が、平均粒径が 3 nm 以下になるとアルコール類の空気酸化反応に対して触媒活性を示すことを報告した[1]。また、Au:PVP の試料中に Au_{35±1}、Au₄₃、Au₅₈ などの魔法数クラスターが含まれることを、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析法により明らかにした[2]。最近、イオン化における脱離レーザーの強度を抑制することで、ハロゲンを含む系列 Au_nX_m⁻ (X = Cl, Br)をはじめ検出した[3]。金クラスターは PVP からの電子供与により負に帯電することで酸素を活性化していることが計算と実験の両面から示されている(Fig. 1)[1, 4]ことを考えると、これまで無視されていた吸着ハロゲン種が金クラスターの電子状態や触媒活性に大きな影響を及ぼしていることが予想される。そこで本研究では、金クラスターのサイズを保ったまま吸着ハロゲンの種類や個数を変えることで、吸着ハロゲンが金クラスターの電子構造及び触媒性能に対して与える影響を調べた。



Fig. 1 提唱されている Au:PVP の酸化触媒反応機構の概念図[1]

【実験】 Au:PVP の調製 PVP(40 kDa)と AuCl₄⁻、または AuBr₄⁻の混合水溶液に対して、氷浴下で NaBH₄ の水溶液を一気に加えた。得られた Au:PVP のヒドロゾルを限外濾過により脱塩し、Au:PVP(X) (X = Cl, Br)を得た。

Au:PVP の評価 得られた Au:PVP(X)のサイズを、紫外可視吸収分光法(UV-Vis)、X 線回折法(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって評価した。金クラスターに吸着したハロゲンの個数分布は、負イオンモードの MALDI 質量分析(レーザー波長 349 nm, マトリックス: trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile(DCTB))によって評価した。

Au:PVP(X)の電子状態は、X 線光電子分光法(XPS), Au-L₃殻 X 線吸収分光法によって評価した。

触媒反応 Au:PVP(X)を触媒として 1-フェニルエタノールの空気酸化反応を行った。基質及び K₂CO₃ の水溶液(25 μM, 75 μM, 10 mL)に Au:PVP(X)のヒドロゾル(Au 量 5 μmol, 5 mL)を加え、300 K、大気圧条件下で 12 あるいは 22 時間反応させた。生成物はガスクロマトグラフィーにより同定・定量した。

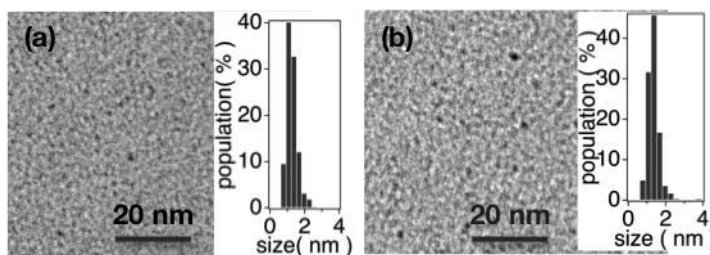


Fig. 2 Au:PVP(X)の TEM 像 (a) Au:PVP(Cl) (b) Au:PVP(Br)

【結果と考察】 Au:PVP(Br) と Au:PVP(Cl)の吸収スペクトル形状を

比較するとほぼ完璧に一致したことから、両者が同一のサイズ分布を持つことがわかった。実際に、TEM 観測によって Au:PVP(Br)も Au:PVP(Cl)も平均粒径は 1.3 nm であることが確認された(Fig. 2)。さらに、Au:PVP(Br)と Au:PVP(Cl)の MALDI 質量分析を行ったところ、ハロゲンが吸着した金クラスター $Au_nX_m^-$ が検出され、 $n = 24, 34, 43$ が共通した魔法数として観測された。また、いずれの魔法数クラスターに対しても、Br の方が Cl よりも多く吸着することがわかった。例えば $n=43$ に対して Br は最大 13 個、Cl は最大 5 個までの吸着が確認された。XPS により金クラスターの電子状態を調べたところ、バルクの金よりも負に帯電していること、Au:PVP(Br)の方が Au:PVP(Cl)よりも負に帯電している事が明らかになった(Fig. 3)。この結果は Au-L₃ 殻の X 線吸収近傍構造解析(XANES)の結果からも支持された。吸着数が多いに関わらず Au:PVP(Br)の方が Au:PVP(Cl)よりも負に帯電していることは、金との結合様式が Br と Cl で異なることを示唆している。

Fig.1 の反応機構に従うと、金クラスターがより負に帯電している Au:PVP(Br)のほうが酸素の活性化は起きやすいと考えられる。しかし、1-フェニルエタノールの空気酸化反応に対する Au:PVP(Br)と Au:PVP(Cl)の触媒活性を比較したところ、予想に反して Au:PVP(Cl)のほうが Au:PVP(Br)よりも高い触媒活性を示した (Fig. 4)。Au:PVP(Br)の方が表面ハロゲンの数が多かったことを考えると、この結果は吸着ハロゲンがクラスター表面の活性サイトを被覆し、反応基質の接近を妨げるためだと考えられる。これらの結果から、今後ハロゲンフリーの Au:PVP を調製することで触媒活性の向上が期待できる。

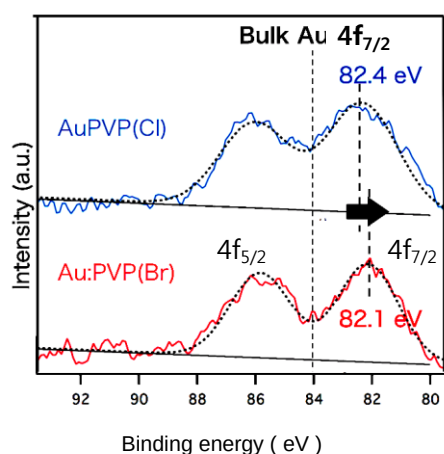


Fig. 3 Au:PVP(X)の XPS スペクトル

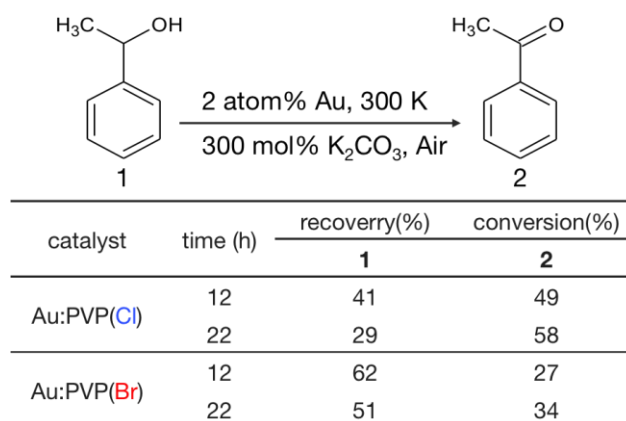


Fig. 4 Au:PVP(X)の1-フェニルエタノールの空気酸化反応における触媒活性

【謝辞】 MALDI 質量分析では東京理科大学理学部応用化学学科根岸雄一准教授と藏重亘助教、及び東京大学理学系研究科化学専攻西原研究室にご協力戴いた。深く感謝の意を表する。

【参考文献】

- [1] Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086.
- [2] Tsunoyama, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18216.
- [3] 有井ら, 第7回分子科学討論会, **2013**, 2P035, 京都.
- [4] Okumura, M.; Kitagawa, Y.; Haruta, M. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *459*, 133.