

1P117

## 高分子保護金クラスター触媒のヘテロ接合に関する理論的研究

(阪大院・理)○坂田晃平、多田幸平、小國敦、近藤勇大、齋藤徹、川上貴資、山中秀介、奥村光隆

### Computational study of the hetero-junction effects in polymer-stabilized gold cluster catalysts

(Osaka Univ.)○Kohei Sakata, Kohei Tada, Atsushi Oguni, Toru Saito, Takashi Kawakami, Syusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

**【序】** 水溶性高分子を保護コロイドとして水中に金ナノ粒子を分散させると、アルコールなどの酸化反応を触媒する。ここで高分子の持つ役割は単に金微粒子の凝集抑制にとどまらず高分子と金粒子との相互作用によって触媒活性にも影響を及ぼしている。

例えば保護高分子に poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)を用いた Au:PVP 触媒は高分子保護金クラスター触媒の代表であり液相で高い酸化触媒活性を示すが、PVP からの電荷移動により金粒子がアニオン性な状態になっていることが触媒活性発現の重要な因子であると実験・理論の両面から示唆されている<sup>1,2</sup>。しかし保護高分子の種類を変えて poly(allylamin) (PAA) を用いた Au:PAA 触媒は Au:PVP 触媒との活性比較をした実験では 1/10 程度の活性しか持たない<sup>1</sup>。

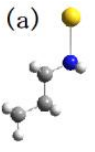
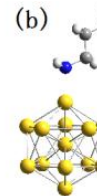


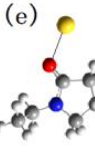
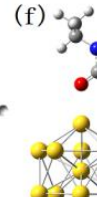

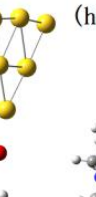
この違いを生む原因として、電子供与能の違いと表面被覆の違いという二つの仮説が考えられる。前者は PVP と PAA では金微粒子に吸着した際の電荷移動の具合が異なっており活性に差が現れるというもの。後者は PVP と PAA では吸着によって金微粒子表面を覆う度合が異なっており、基質が活性サイトへ接近しやすさが異なっているというものだ。本研究はこの二つの効果が触媒活性へもたらす影響を明らかにすることを目的として行った。

**【計算】** 前者の仮説については小クラスター-低分子のモデル系を用い第一原理計算を行なった。電子状態計算の手法は DFT (UB3LYP)を用いた。基底関数は金原子には LANL2DZ、その他の元素には 6-31G\*を用いた。小さなサイズの金微粒子モデルに対する PVP モデル分子および PAA モデル分子の吸着とそれによる金微粒子への影響を検討した。これらの計算には Gaussian09 を用いた。

後者の仮説については Amber 力場に基づく古典分子動力学計算を行った。ここでは高分子の平衡状態を評価するための手法としてレプリカ交換法に基づく分子動力学シミュレーション (REMD<sup>3</sup>)を採用した。第一原理計算の際に用いたモデルよりも金粒子も大きく、高分子の鎖長も延ばしたモデルを構築した。仮想溶媒条件を加味した一定温度孤立系のシミュレーションを実行し、得られたトラジェクトリーから金粒子を中心とした高分子の動径分布を計算した。

**【計算結果】** 第一原理計算で取り扱った吸着状態のモデル系と吸着エネルギーおよび電荷移動量を図表 1 に示した。この結果から、PVP と PAA はどちらも金微粒子に対して電子供与体として作用し、またその程度も PVP と PAA で同程度であることがわかった。ただし金微粒子表面への固定化度合は PVP よりも PAA の方が強いだろうことが明らかとなった。

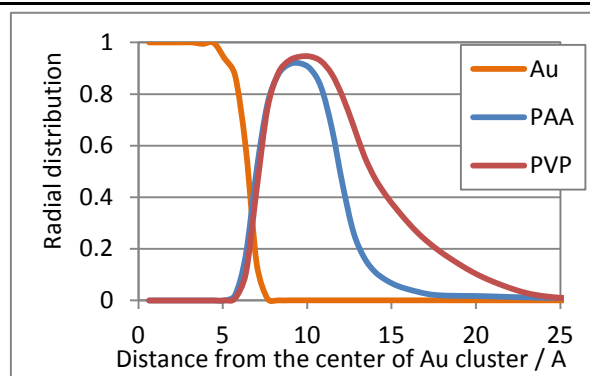
図表 1 吸着エネルギーと電荷移動量

モデル	吸着 $E$ /kcal mol <sup>-1</sup>	電荷移動*	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
(a)Au-PA	9.74	-0.27								
(b)Au <sub>13</sub> -PA	15.70	-0.31								
(c)Au <sub>6</sub> -PA	8.45	-0.43								
(d)Au <sub>6</sub> -(PA) <sub>4</sub>	10.99	-0.23								
(e)Au-EP	5.14	-0.28								
(f)Au <sub>13</sub> -EP	10.52	-0.33								
(g)Au <sub>6</sub> -EP	13.36	-0.34								
(h)Au <sub>6</sub> -(EP) <sub>4</sub>	8.48	-0.28								

参考文献 1 によれば Au:PVP 触媒と Au:PAA 触媒の XPS 実験によって Au:PAA 触媒よりも Au:PVP 触媒の方が金粒子上の負電荷は多い<sup>1</sup>。今回の計算結果はこれと食い違うが、これを踏まえて、側鎖官能基レベルでは PAA と PVP の持つ金微粒子に対する電荷供与能は同程度であり、活性の違いは金粒子周りの高分子の配位構造に違いがあるのだらうと結論するに至った。

図表 2 金粒子周りの PAA と PVP の動径分布

	PAA	PVP
ピーク分布値	0.92	0.95
金表面との距離	3.19	3.82



図表 2 は REMD によって得た水溶液中における金微粒子を中心とした高分子の動径分布である。これによって PVP も PAA も金粒子周辺にまとわりつき球面占有率が最大となる半径では実に 9 割以上の面積を塞いでいることがわかった。また PAA と PVP の分布のピークを比べると PAA はより金粒子表面に近づくが占有率は PVP のそれよりも低い。当初の予想とは異なり被覆能は若干 PAA の方が低いという結果となった。しかし溶媒効果として仮想溶媒を用いたことにより溶媒の運動が高分子の形状に与える効果が無視された可能性もある。現在はそのことを考慮し、実溶媒を取り入れたシミュレーションを行っている。

- 1) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7086-7093 (2009)
- 2) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta, *Chem. Phys. Lett.*, **459**, 133-136 (2008)
- 3) Y. Sugita, Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 141-151 (1999).