

## ポリマー固定化金ナノクラスター触媒における

### 構造と活性相関に対する理論的研究

(阪大院・理) ○安渡佳典, 林亮秀, 川上貴資, 山中秀介, 奥村光隆

#### **Theoretical study of correlations between structures and catalytic activities in Polymer-stabilized Au Nano-cluster Catalysis**

(Osaka Univ.) ○Yoshinori Ato, Akihide Hayashi, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura

【序】ポリマー保護金クラスターには、常温常圧条件で水中の溶存酸素を用いてアルコール類を選択的に酸化する性質がある (Fig. 1)。また、接合する保護高分子を変更することで触媒活性が大きく変化する。その理由として金クラスター表面への基質の拡散が、保護ポリマーによる表面被覆率と相関がある可能性が示唆されている。そこで本研究では活性のわかっている 2 種類のポリマー保護金クラスターを対象に、表面被覆率の違いを、MD シミュレーションから得られた構造データをもとに評価した。

【計算】比較対象となる保護ポリマーは、2種類である (Fig. 2)。PVP (ポリビニルピロリドン) で保護した金クラスターは、PAA (ポリアリルアミン) で保護した場合よりも触媒活性が TOF で約 10 倍高いことが実験により示されている<sup>[1]</sup>。また、理論計算の先行研究によると、Au<sub>13</sub> クラスターにはポリマーが 4 本まで吸着可能であることが示唆されている<sup>[2]</sup>。これをふまえてポリマー体積を一定とした 4 種類の被覆形態 (Table 1) で場合分けして、保護ポリマーの安定構造を、PVP 被覆と PAA 被覆についてそれぞれサンプリングした。サンプリング手法としては温度レプリカ交換分子動力学法を用い、温度範囲は 300~500 K、レプリカ数は 32、時間刻みは 2 fs、レプリカ交換の時間間隔は 1.5 ps、交換回数は 7500 回とした。但し、最初 1000 回のトラジェクトリーデータは、解析には用いないものとした。ここで、金クラスター重心から距離  $R$  の球表面面積  $S(R)$  を定義 (Fig. 3) し、この球表面  $S(R)$  上でポリマーと交わりのある部分の面積を算出した。これにより、金クラスター重心から距離  $R$  の球表面領域  $S(R)$  でのポリマーによる被覆率  $p(R)$  と、ポリマーが占めている面積  $S_p(R)$  を求めることができる。この計算を得られた各構造データに対して実行し、 $R$  の各値に対応する  $p(R)$  及び  $S_p(R)$  の平均値をそれぞれ求めた。また、得られた被覆率にポリマーの共吸着状態の存在比をかけて期待値を計算することで、全被覆パターンを考慮した平均的な表面被覆率も算出した。 (Fig. 4)

#### 【結果と考察】

得られた計算結果から、触媒活性の高い Au:PVP の方が金クラスターの表面被覆率が低くなることが確認できた。また、金クラスターに対するポリマーの面積分布  $S_p(R)$  を調べることで、

金クラスター表面 (Fig. 4, 5.09Åの位置) から約2Åまでの分布状況で最大被覆率が確定することもわかった。金表面から約2Åまでの領域の被覆率は、ポリマーの吸着点数が増えるにしたがって増大することが示唆され、ポリマー側鎖の嵩高さには関係が無いことが明らかとなった。今回の計算では、Au<sub>13</sub>クラスターを用いた計算に基づく共吸着存在比から表面被覆率を算出するとともに、吸着点数も最大4点としている。そのため、Au<sub>55</sub>クラスターにおけるAu:PVPとAu:PAA間の被覆率の差が実際の値よりもやや小さい値になっていると考えられる。しかし、Au<sub>55</sub>での共吸着点数等の差異がAu<sub>13</sub>より大きくなれば、被覆率の差異も大きくなるものと考えられる。

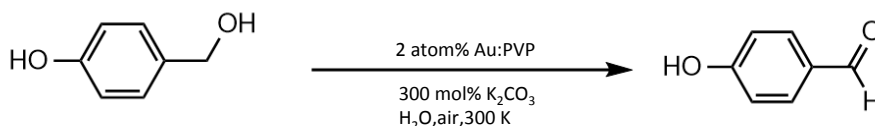


Figure 1. ポリマー保護金クラスターを用いた空気酸化反応例 [1]

Table 1. ポリマーの被覆条件

被覆本数	1本	2本	3本	4本
1本あたりの長さ	36量体	18量体	12量体	9量体
				

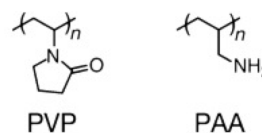


Figure 2. 調査対象の保護ポリマー

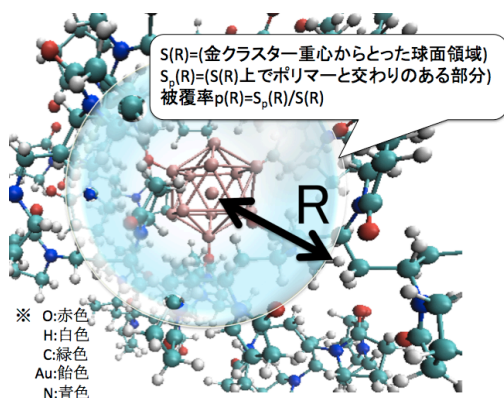


Figure 3. 被覆率の定義

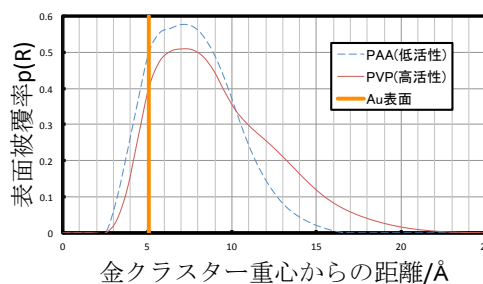


Figure 4. 動径方向にプロットした表面被覆率

### 【参考文献】

- [1] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7086-7093
- [2] Kohei Sakata, Yoshinori Ato, Kohei Tada, Hiroaki Koga, Shusuke Yamanaka, Takashi Kawakami, Toru Saito, and Mitsutaka Okumura, *Chem. Lett.* 2016, 45, 344-346