

1P056

ポリマー固定化金ナノクラスター触媒の 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

○Yoshinori Ato, Akihide Hayashi, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka,

Mitsutaka Okumura

Department of Chemistry, Osaka University, Japan

【Abstract】 It is well known that polymer-stabilized Au clusters, Au:PVP and Au:PAA catalyze aerobic oxidation of alcohols and the catalytic activity of Au:PVP is much higher than that of Au:PAA. To elucidate the differences between these catalytic activities, we performed theoretical calculations, such as DFT and MD calculations, for these two catalyst models. In this study, Au₃₈ clusters confined by PVP or PAA model molecules were used for the model systems. First, adsorption energies between Au₃₈ cluster and polymers were estimated by DFT calculations. Then proper model systems as Au:PVP and Au:PAA were decided by applying various adsorbed structures to the Boltzmann distribution at 300 K. In MD simulations, stable structures of Au:PVP and Au:PAA at 300 K were gained, and the difference in the Au₃₈ surface coverages between them were statically estimated by using PCA. From these calculations, it was found that the surface coverages were directly related to the difference of the catalytic activities between Au:PVP and Au:PAA.

【序】 ポリマー保護金ナノクラスター触媒には、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り、PVP(ポリビニルピロリドン)で保護した金ナノクラスターは、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(Fig.1)。当研究ではこれらの触媒活性の違いを、DFT 及び MD 計算から理論的に評価した。

【方法 (実験・理論)】 当研究では金ナノクラスター表面での保護ポリマー(PVP 及び PAA)による表面被覆率の違いから、触媒活性の差異を評価することを目指した。

初めに Au₃₈ モデルクラスター上での、ポリマーに由来するヘテロ原子の吸着数を DFT 計算で求めた。このとき、保護ポリマーはモノマー分子としてモデル化して、300 K(実験温度)下での平均的な吸着点数を評価した。MD 計算に用いるモデル分子は、144 個のモノマーで構成された保護ポリマーを吸着点数に応じて分割した上で、Au₃₈ に吸着させたものを用いた。得られたモデル分子(Au:PVP 及び Au:PAA)を用いて、安定な被覆構造をサンプリングし、平均的な表面被覆率を多変量解析で評価した。

被覆構造の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 300~415K、レプリカ数は Au:PVP で 36、Au:PAA で 34 とした。この条件は、それぞれの温度パラメーターの交換確率が 0.2 前後で素早く収束するように温度設定条件を最適化する自作連携プログラムを用いて決定した。時間刻みは、1 fs、レプリカ交換は 1.5 ps 毎に、8000 回交換した。解析対象となる構造データは、このうち

後半 6000 回分(8 ns 相当)を用いた。

保護ポリマーによる金ナノクラスタの表面被覆率は、金ナノクラスタ重心から距離 R の球表面面積 $S(R)$ を定義し、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直接算出した。これにより、金ナノクラスタ重心から距離 R の球表面領域 $S(R)$ でのポリマーによる被覆率 $p(R)$ 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、平均的な被覆率分布 $p(R)$ と被覆率のゆらぎを明らかにすることを旨とした。

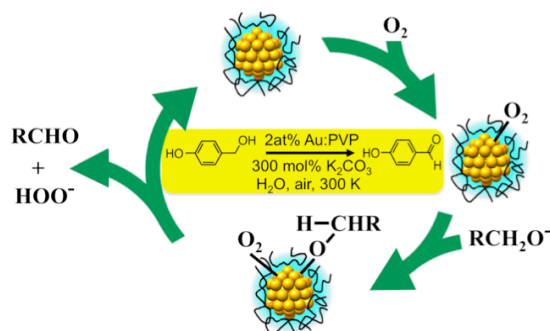


Fig.1.Catalytic reaction in Au:PVP [1]

【結果・考察】 Au:PVP と Au:PAA の表面被覆率分布を比較すると、PAA と PVP では表面被覆の緻密さに違いが生じていることがわかった。また、PVP は側鎖間の立体障害により Au 表面を包み込めない傾向が読み取れた(Fig.2)。結論として表面被覆率の違いが、触媒活性に直接関与していることが明らかになった。

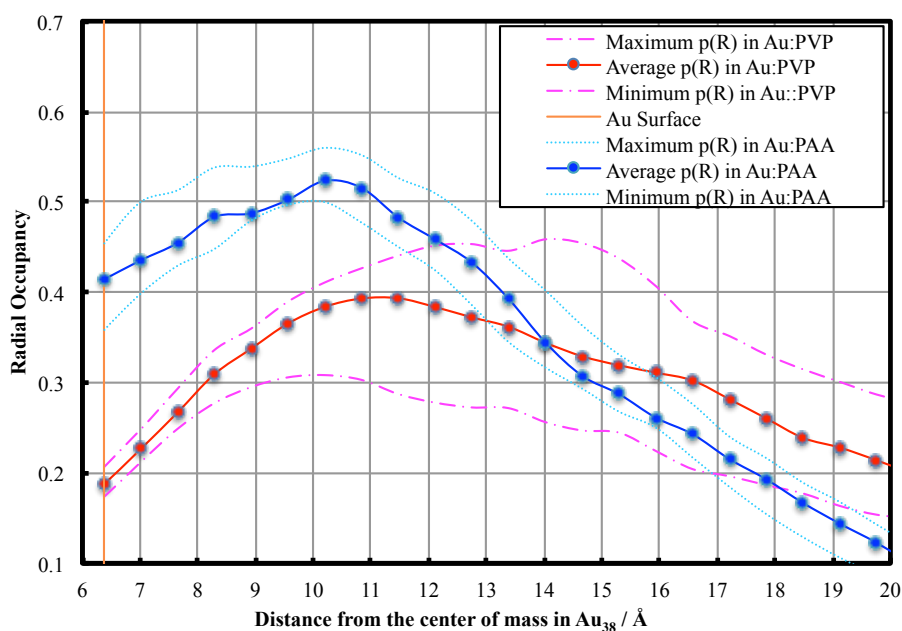


Fig.2. Radial Occupancy distributions in Au:PVP and Au:PAA

【参考文献】

[1] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7086-7093