

## 金クラスターの酸化触媒活性に対する 保護ポリマーの電子供与性の効果

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大ESICB

○松尾篤志<sup>1</sup>, 高野慎二郎<sup>1</sup>, 佃達哉<sup>1, 2</sup>

### Effect of Electron Donation of Protecting Polymers on Oxidation Catalytic Activity of Au Clusters

○Atsushi Matsuo<sup>1</sup>, Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, the University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Au clusters protected by polyvinylpyrrolidone (Au:PVP) with diameter smaller than 2 nm are known to have a high catalytic activity toward aerobic alcohol oxidation. It has been demonstrated experimentally and theoretically that such a high activity is derived not only from the electronic structure of Au clusters but also from the effect of electron donation from PVP to clusters. In this work, we investigated the effect of pyridine-containing polymers (poly(2-vinylpyridine) (P2VP) and poly(4-vinylpyridine) (P4VP)) on the electronic structures and catalysis of Au clusters. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that electronic charge donated to Au clusters decreased in the order of P2VP > PVP > P4VP. Au clusters (~1.9 nm) stabilized by P2VP showed a high oxidation catalysis and localized surface plasmon resonance which are explained by significant electron donation to Au clusters.

**【序】** 粒径 2 nm 以下, 構成原子数 100 個以下の金属クラスターは, その特異な幾何構造と電子構造を反映して, より粒径の大きい金属ナノ粒子とは異なる新奇な性質を示すことが知られている[1]. 我々は, ポリビニルピロリドン (PVP) で保護された粒径 2 nm 以下の金クラスター (Au:PVP) が, アルコール類の空気酸化反応に対してサイズ特異的な触媒活性を示すことを見出した[2]. この高い酸化触媒活性には, 金クラスターが離散的な電子構造を取ること, 及び保護剤である PVP からの電子供与が寄与していることが, 実験的, 理論的に示されている[2, 3].

本研究では, 非共有電子対をもつピリジン配位子を側鎖に持つ 2 つのポリマー, ポリ (2-ビニルピリジン) (P2VP) とポリ (4-ビニルピリジン) (P4VP) を保護剤とする金クラスターを合成し, これらのポリマーがクラスターの電子状態やクラスターの酸化触媒活性に与える影響を評価した.

**【方法 (実験・理論)】** テトラクロロ金 (III) 酸水溶液に対して, モノマー単位で 50 等量のポリマー (P2VP, P4VP, PVP) のメタノール溶液を加え, 氷冷

しながら攪拌した. 溶液を激しく攪拌しながら, 氷冷したテトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液を加えて Au イオンを還元し, 金クラスター (Au:P2VP, Au:P4VP, Au:PVP) を得た. エバポレーターでメタノールを除去したのち, Au:P2VP と Au:P4VP については純水を加えることで脱塩し, 沈殿として回収した. 得られた固体を真空乾燥させることで粉末状の試料を得た. Au:PVP については, メタノール除去後, 純水で限外濾過により脱塩し, 残渣を凍結乾燥させることで粉末として得た. 各クラスターの電

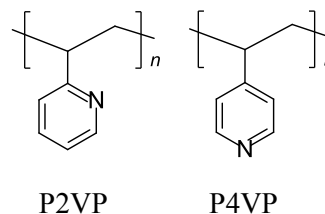


Fig. 1. Structures of P2VP and P4VP.

子・幾何構造は、紫外可視吸光分析 (UV-Vis), X 線光電子分光 (XPS), 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。

調製した金クラスターの酸化触媒活性は、ベンジルアルコールの酸化反応によって評価した。溶媒に分散させた金クラスターに、金原子に対し 50 等量のベンジルアルコールと、塩基としての炭酸カリウムを加え、1 気圧の酸素中 303 K の温度で 24 時間反応を行った。生成物はガスクロマトグラフィー (GC) によって分析した。

【結果・考察】調製したポリマー保護金クラスターの Au 4f X 線光電子スペクトルを示す (Fig. 2)。いずれのクラスターも、Au 4f<sub>7/2</sub> 準位の結合エネルギーがバルクの金のエネルギー (83.9 eV) よりも小さく、ポリマーからクラスターへの電子供与によってクラスターが負に帯電していることが示された。結合エネルギーの化学シフトは Au:P2VP(-1.7 eV), Au:PVP(-1.2 eV), Au:P4VP(-0.9 eV) の順に大きく、P2VP が高い電子供与性を示すのに対し、P4VP は電子供与性が低いことがわかった。TEM を用いた観測では、Au:P2VP と Au:P4VP がそれぞれ平均粒径 1.9 nm である一方、Au:PVP は平均粒径 1.3 nm であることが確認された。メタノールに分散させた各クラスターの UV-Vis スペクトルを Fig. 3 に示す。Au:P2VP のみ波長 520 nm 付近の表面局在プラズモン共鳴吸収のピークが強く出ており、他のポリマー保護クラスターに比べクラスターの電子密度が高い可能性が示唆された。

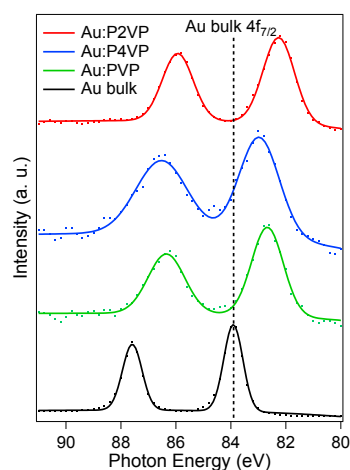


Fig. 2. XP spectra of Au clusters.

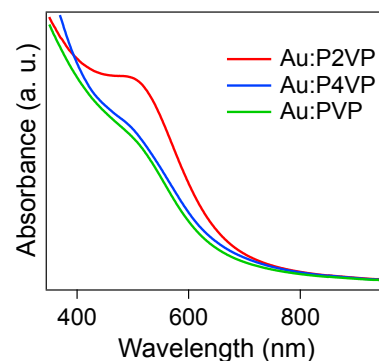


Fig. 3. UV-Vis spectra of Au clusters.

Table 1 に、これらの金クラスターを触媒としたベンジルアルコールの酸化反応の結果を示した。粒径が最も小さい Au:PVP の活性が最も高く、Au:P4VP の活性は他の 2 つに比べ顕著に劣っていた。既報の手法[2]に従いクラスターの表面原子数で規格化したターンオーバー頻度(TOF)を求めると、表に示したように、Au:P2VP の活性が粒径のより小さい Au:PVP に匹敵した。これらの活性の違いにはポリマーの電子供与の効果も寄与しており、電子供与性の高い P2VP が金クラスターの活性を促進するのに対し、P4VP の電子供与性は低く、クラスターの活性化の効果は小さいものと考えられる。異性体である P2VP と P4VP の電子供与性の差異の原因については、今後明らかにしていく。

Table 1. Catalytic results of Au clusters and TOF normalized by the number of surface atoms for oxidation of benzyl alcohol.

Catalyst	Diameter (nm)	Substrate	Product	Conversion (%)	Normalized TOF (mol/(h·Au))
Au:P2VP	1.9(6)			44	1.83
Au:P4VP	1.9(6)			11	0.37
Au:PVP	1.3(5)			52	1.87

### 【参考文献】

- [1] T. Tsukuda *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 151 (2012).  
 [2] H. Tsunoyama *et al. J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086 (2009).  
 [3] M. Okumura *et al. Chem. Phys. Lett.* **459**, 133 (2008).