

Title	Theoretical and Experimental Studies on Gold and Gold-Based Bimetallic Nanocluster Catalysts
Author(s)	Karanjit, Sangita
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/54004
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (Sangita Karanjit)

Title

Theoretical and Experimental Studies on Gold and Gold-Based
Bimetallic Nanocluster Catalysts

金および含金ナノクラスター触媒の理論的および実験的研究

Gold has attracted great interests since the pioneering work of Haruta et al. as it can catalyze several oxidation reactions under mild operation conditions. The size, charge state and stability of gold nanoclusters (Au NCs) are very important factors for their catalytic activity. Several types of Au NCs stabilized on polymers, metal oxides and carbon materials have been developed as effective heterogeneous catalysts. Although, it has been accepted that the size, dispersion level and the interaction between Au clusters and the support are the key parameters determining the performance of the supported Au NCs, an in-depth understanding of the origin of the size dependence of Au NC catalysts is still lacking and identification of active species is difficult due to the wide size distribution of conventional NCs and its complex interaction with support. To solve these fundamental questions regarding the nature of active sites and reaction mechanism without considering the direct effect of stabilizer, colloidal Au NCs stabilized by weakly coordinating polymers such as PVP [*poly(N-vinylpyrrolidone)*] has been developed as model catalyst. In this context, experimental analysis and theoretical investigations such as density functional theory calculations are promising ways to explore Au:PVP system. It has been extensively used as a *quasi*-homogenous catalyst in various types of oxidation reaction such as alcohol oxidation. Au is slightly negatively charged in Au:PVP, indicating that PVP acts both as a stabilizer and an electron donor.

It is known that the molecular O₂ adsorbs on the Au cluster surface which is supposed to play a key role in the oxidation reactions. So, chapter 2 deals with the investigation of gold cluster model through mechanistic study of the Au:PVP NCs catalyzed methanol oxidation reaction on Au₈⁻ and Au₂₀⁻ as model clusters. It was found that the shape of cluster model affected coordination number of the gold atom, and charge distribution on Au which in turn affected the mode of adsorption and activation of O₂ including the reaction pathways. In addition, it was realized that Au₂₀⁻ could be considered as a good model to represent Au:PVP system which could be applied for further investigation of other reactions catalyzed by Au:PVP NCs.

Au-catalyzed reactions have also been emerging as powerful synthetic tools for synthesizing many types of C-C or C-hetero bonds under mild condition, for example Au:PVP-catalyzed aerobic homocoupling of phenylboronic acid. O₂ is essential for this reaction indicating its key role. Therefore, in chapter 3, the mechanism of aerobic homocoupling reaction of phenylboronic acid was studied comprehensively on Au₂₀⁻. The results clearly explained that O₂ adsorption activated Au NCs by generating Lewis acid sites and the cooperative effect of O₂ and H₂O played an important role through electron donation and hydrogen bond formation during adsorption and dissociation steps of C-B bond for easy transmetallation. In addition, the spillover process of phenyl group on Au NCs facilitated reductive elimination from top and facet sites with low energy barrier. Furthermore, mechanism of phenol formation was also studied.

The new concept of activating metal NCs through bimetallic effect has attracted immense interest due to superior catalytic activity of bimetallic NCs as compared to those of their monometallic counterparts, in which two metals work cooperatively. Furthermore, bimetallicization can result in stabilization of nanoclusters when one metal acts as stabilizer for the other, preventing aggregation. Such stabilization effect is scarcely understood experimentally and theoretically. Therefore, in chapter 4, bimetallic effect of the Pd and Au was studied for C-Cl bond activation in hydrodechlorination reaction. It was revealed that the mutual influence of two metals Au and Pd could lead to higher catalytic behavior through "synergistic effects" where, Au helped to capture and stabilize Pd generating a bimetallic system *in situ* that catalyzed the reaction by a different mechanism. This could be a potential method for stabilization of leached Pd using Au as a stabilizer in designing a new catalyst employing bimetallic effects.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Sangita Karanjit)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	井上 豪
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

バルク状態の金は最も反応不活性な金属であるのに対し、ナノメートルサイズのクラスターレベルでは、特に空気酸化反応に対し極めて高活性であることが見出されて以来、触媒研究において金ナノクラスターは極めて活発に行われている分野の一つである。多くの研究が実用的な触媒開発を目標とした固体担持型不均一触媒を研究対象としているため、金クラスター自身の本質的な役割を解明することは困難である。実触媒の系に極めて近い形で金クラスターそのものの性質を理解しようという試みの一つに、金属を有機高分子で保護した擬均一系クラスターを挙げることができる。実際水溶性高分子であるポリビニルピロリドン(PVP)で保護した金ナノクラスター (Au:PVP) は、アルコール酸化反応などの空気酸化反応に極めて高い触媒活性を示すことが見出されている。すなわちこのような高分子保護金クラスターは、固体担持体の影響を受けずに金クラスター自身の反応性を理解するための最良のモデルであると言える。

そこで本研究では、高分子保護擬均一系金属クラスター触媒を用いて、理論、実験の両面からクラスター触媒開発の上で重要な反応機構の解明に取り組んでいる。本論文は、概論について述べた第一章に続き、適切な理論系の構築を目的としたメタノール酸化反応の解析について述べた第二章、第二章で得られた理論系を用いて、金クラスター触媒での最初の炭素-炭素結合生成反応例である有機ホウ素化合物の酸化的ホモカップリング反応の理論解析について述べた第三章、パラジウムによる合金効果について理論、実験の両面から検討した第四章、および結語から構成されている。

第二章では、金クラスター上での触媒反応解析に際して、密度汎関法(DFT)を適用するにあたり、必要なパラメーター、適切なモデル系を構築するために、最も基本的な空気酸化反応のひとつである、水溶液中におけるメタノールからギ酸への酸化反応の全反応経路解析を行っている。その結果、2次元系クラスターモデルである金8量体に比べ、3次元モデルである20量体を用いた方がより反応性をよく記述していることを見出し、反応の律速段階およびその遷移状態エネルギーも実験値をよく再現している。またアルコール酸化反応における酸素の役割としてこれまで主として2つの考え方があり、一つは酸素吸着からペルオキシラジカル種の生成を経て、アルコールのβ水素の引き抜きに関与するという機構と、途中で生成する金ヒドリド種の酸化に関与するという機構のうち、今回の計算では前者の機構を強く支持する結論を得ている。

第三章では、第二章で得られたモデル系、すなわち金20量体を用いて、金クラスター触媒を用いた初めての炭素-炭素結合生成反応である、有機ホウ素化合物の酸化的ホモカップリング反応の全反応経路解析を行っている。これまでは金クラスター触媒の反応は、ごく限られた単純な酸化反応しか知られていなかったが、本反応の発見をきっかけに、一般的な有機化学反応触媒として大きく注目を集めたことから、本反応の経路解析は、金触媒の本質を知る上

で非常に重要である。本研究では、酸素分子と有機ホウ素化合物が金上に共吸着する過程が重要であること、ホウ素上の有機基が金上にトランスメタル化する過程に、溶媒である水が大きく関与していること、有機基は金クラスター表面上を自由に動き回ることができること、最終的な還元的脱離は、その結果、コーナー部位で進行すること、など実際には観測することが困難な素過程を計算科学により明らかにしている。

第四章では、金に対しパラジウムをドーブした合金クラスターについての研究を行っている。パラジウムは最も頻繁に用いられる金属触媒のひとつであり、特に炭素-炭素結合生成に関するカップリング反応では数多くの壺が知られている。しかしながら不均一系パラジウム触媒をカップリング型反応に用いた場合には、金属表面からパラジウムイオン種が遊離し、それが反応効率を劇的に低下することが知られている。本研究では、Au/Pd 合金系による芳香族塩化物の脱ハロゲン水素化反応を取り上げ、その反応性について理論、実験の両面で検討している。その結果、Au/Pd 系では著しい反応加速が観測され、またこの際 Pd は合金表面から遊離することなく、安定に金属表面に存在し、遊離パラジウムとは全く異なる反応機構で、対応する脱ハロゲン水素化反応が進行していることを、実験、理論両面で明らかにしている。また、通常のパラジウムを用いると極めてゆっくりと同様な反応が進行し、その反応機構は遊離メカニズムであるが、そこに金クラスターを共存させると、一部の遊離パラジウムが金クラスター上に捕捉され、それが金によって安定化されたパラジウムとして反応を加速することも明らかにしている。これらの知見は、金との合金を形成したパラジウムはもはやこれまでのパラジウムとは全く異なる反応性を獲得していることを示しており、今後の新触媒開発の上で極めて重要な指針を示している。

結言では、第四章までの内容を総括するとともに、本論文の成果をふまえ、今後の金属クラスター触媒開発、特に合金クラスター触媒の設計指針や反応解析に関する総括について述べている。

以上のように、本論文は、高分子保護擬均一系クラスター触媒を用いることにより、理論計算、実験研究の両面を通して、広く金属クラスター触媒設計に影響を与える結果を見出している。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。