

Title	高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒機能発現機構に関する理論的研究
Author(s)	坂田, 晃平
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/56076
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (坂田晃平)

論文題名

高分子保護金ナノクラスターのヘテロ接合に由来する触媒機能発現機構に関する理論的研究

論文内容の要旨

金 (Au) を特定の担体上にナノクラスター (NC) として担持すると、低温CO酸化反応をはじめとして様々な化学反応で特徴的な触媒活性を示すようになる^[1]。近年ではpoly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) [PVP; (C₆H₉ON)_n] で安定化されたAu NC (Au:PVP) が水溶液中で*p*-hydroxybenzyl alcohol (*p*-HBA) を対応するアルデヒドへ選択的に酸化できることが明らかとなった^[2]。また、Au NC担持触媒がアリルアルコールの飽和アルデヒドへの異性化に対して触媒活性を持つことも報告されている^[3]。過去の研究からAu NC上での酸素分子の活性化にはNCが負電荷を持っていることが重要であるといわれており^[2,4]、アニオン状態のAu NCによるmethanolの空気酸化反応機構が理論的に調べられた^[5]。一方で中性のAu NCは不活性であると考えられるが、その触媒活性は理論的に詳細には調べられていない。また、poly(allylamine) [PAA; C₃H₅NH₂)_n] で安定化されたAu NC (Au:PAA) は、Au:PVP触媒と同じく高分子保護Au NC触媒の一種であり、Au:PVPと同じ条件下で*p*-HBAの空気酸化反応に触媒活性を示すものの、その活性はAu:PVPに比べ大きく劣る^[2]。この違いを生む原因も、詳細に解明されてはいない。そこで、高分子保護金Au NC触媒に関する触媒反応機構の解明と、触媒機能発現の機構解明に向けて、理論計算による研究を行った。

触媒反応機構解明に向けた第一段階として、中性Au₆による*p*-HBAのアルデヒドへの空気酸化反応に対して、理論計算を実施し、中性のAu NCによる可能な触媒反応機構を提案した。Au₆による*p*-HBAの空気酸化においてはhydroperoxyl anionの生成とhydrideの生成がともに重要な素反応となることがわかった。もう一つの例として、孤立状態のAu₆による2-hexen-1-olの異性化に関して理論計算を実施した。この反応でも中性のAu NCによる可能な触媒反応機構を提案できた。加えて、律速段階の活性化障壁が比較的高いことから、孤立した中性Au NCのアリルアルコール異性化反応に対する触媒活性は高くはないことがわかった。

次に、Au:PVPとAu:PAAの*p*-HBAの空気酸化に対する触媒活性の違いを解明するために、この二つの高分子保護金Au NC触媒の特性を理論的に調べた。DFT と MD を用いた計算の結果から、Au:PVPとAu:PAAはどちらも同程度のO₂の活性化能力を持つだろうことがわかった。Au:PVPとAu:PAAの活性の差異は、高分子によるAu NC表面の被覆に起因するAu NCへの基質の接近容易性の違いが主となって生じていることがわかった。

以上の研究から、Au NC自体は担体や保護剤との相互作用がなくとも反応基質との相互作用によって触媒機能を発現しうることが分かった。またその時の可能な反応機構を理論計算によって提案した。しかし孤立電荷中性状態では、反応によっては高い活性は得られないため、凝集を防ぐ目的はもとより、活性を促進する目的でもAu NCと担体や保護剤とのヘテロ接合は必須である。ただし担体や保護剤の選択によっては触媒活性を低下させてしまう。Au:PVPとAu:PAAの触媒活性の違いは、Au NCへの高分子の配位構造が重要な因子となって生じている。

When Au is deposited as nano-clusters (NCs) on selected supports, it exhibits unique catalytic properties for many reactions such as low temperature CO oxidation and so on.^[1] Lately, it found that Au NCs stabilized by poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) [PVP; (C₆H₉ON)_n], abbreviated as Au:PVP, can selectively oxidize *p*-hydroxybenzyl alcohol (*p*-HBA) to the corresponding aldehyde in water.^[2] Moreover, Au catalysts also exhibit the catalytic activity for the isomerization of allylic alcohols to saturated aldehydes.^[3] From previous works, it was found that the anionic Au NCs is essential for the activation of oxygen molecule on the Au NCs.^[2,4] Then, the reaction mechanism of aerobic oxidation of methanol on the anionic Au NCs investigated.^[5] However, the catalytic activities of neutral Au NCs are not still investigated theoretically in detail, as it would be presumed that neutral Au NCs are inactive. Additionally, Au NCs stabilized by poly(allylamine) [PAA; C₃H₅NH₂)_n], abbreviated as Au:PAA, is one of polymer-stabilized Au NC catalysts and can also catalyze the aerobic oxidation of *p*-HBA under the same conditions; however, its activity is much lower than that of Au:PVP.^[2] At present, little is known about the reason of this difference in catalytic activity between Au:PVP and Au:PAA.

Therefore, in order to elucidate the catalytic reaction mechanism and the catalytic function expression mechanism of the polymer-stabilized Au NC catalysts, theoretical investigations were carried out.

Theoretical calculations are applied to the aerobic oxidation of *p*-HBA over the neutral Au₆ cluster as a first step for understanding the reaction mechanism over Au NC catalysts. From the calculation results, possible reaction pathways on neutral Au NC were proposed. Then, it was found that the formations of both a hydroperoxyl anion and a hydride were the important steps for the aerobic oxidation of *p*-HBA over Au₆ cluster. Moreover, DFT calculations were also carried out for the isomerization of 2-hexen-1-ol over isolated Au₆ cluster. From these calculation results, a possible reaction pathway on neutral Au NC was also found in this reaction. Additionally, it was found that the catalytic activity of isolated neutral Au NC for the isomerization of allyl alcohol is not high, because the rate determining step had relatively large activation barrier.

Finally, to elucidate the differences in catalytic activities of Au:PVP and Au:PAA in the aerobic oxidation of *p*-HBA, the characteristics of these two kinds of polymer-stabilized Au NC catalysts were investigated theoretically. The results of DFT and MD calculations suggested that the difference is mainly due to the difference in substrate accessibility on the Au NC surface, caused by the difference in the Au NC surface coverage by the polymers, while O₂ activation abilities for both Au:PVP and Au:PAA are similar.

Consequently, it could be concluded that Au NC is capable of expressing a catalytic abilities by interacting with the reaction substrate. The possible reaction pathways are showed by a theoretical calculations. Though, the catalytic activity of isolated neutral Au NC is not high in some reactions. Thus, not only for the purpose of preventing coagulation of Au NCs, but also for the purpose of promoting the activity, the hetero-junction between Au NC and supports or protecting agents is essential. However, depending on the choice of supports or protective agents, sometimes it would reduce the catalytic activities. The coordination structures of the polymers onto the Au NC play an important role for the difference in catalytic activities of Au:PVP and Au:PAA.

参考文献

- [1] M. Haruta, *Chem. Rec.* 3, 2003, 75.
- [2] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2009, 7086.
- [3] T. Ishida, J. Aimoto, A. Hamasaki, H. Ohashi, T. Honma, T. Yokoyama, K. Sakata, M. Okumura, M. Tokunaga, *Chem. Lett.* 43, 2014, 1368.
- [4] M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta, *Chem. Phys. Lett.* 459, 2008, 133.
- [5] S. Karanjit, K. Bobuatong, R. Fukuda, M. Ehara, H. Sakurai, *Int. J. Quant. Chem.* 113, 2013, 428.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (坂 田 晃 平)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	奥村 光隆
	副 査	教授	岡田 美智雄
	副 査	教授	中野 元裕

論文審査の結果の要旨

本論文では、金ナノクラスターと人工高分子からなる擬不均一触媒系の触媒反応機構および触媒機能発現機構に関して、密度汎関数法(DFT法)とレプリカ交換分子動力学法(REMD法)を相補的に活用し、詳細な解析を行っている。特に、保護高分子からの電子供与によって金ナノクラスターが負電荷を帯びていることが触媒機能発現に本質的であるとした従来の説に対して、反応基質や溶媒の水も金ナノクラスターに対して電子供与性を持ち、それらの寄与も含めた複合的効果が協奏的に働くことによって触媒機能が発現されていることを明らかにした点は理論化学のみならず実験化学によって新規に高分子保護金ナノクラスター触媒を開発する際にも重要な知見である。また、その事実から発展し、活性の異なる二種類の触媒系に関して、その違いの原因を高分子による金ナノクラスター表面とその近傍の被覆にあることを解明した点も、大変価値のある成果といえる。

第1章では、論文全体の導入部として、金の触媒機能と高分子保護金ナノクラスター触媒に関する先行研究例や未解決の課題を的確に記述している。続く第2章では、本研究で用いた二つの理論的手法について簡潔な説明がなされている。第3章では、金ナノクラスターによる二つの触媒反応についてDFT法による詳細な解析を行っている。一つ目の *p*-ヒドロキシベンジルアルコールの空気酸化反応に対する解析結果から、反応基質の電子供与性を確かめ、その効果によって触媒反応が進行しうることが示された。また実験から推測されていたヒドロペルオキシド生成過程に加えて、ヒドリド脱離機構も重要な素反応として存在することが明らかとなった。二つ目の2-ヘキセン-1-オール の異性化反応に対する解析結果からは、高分子保護金ナノクラスター触媒での進行が困難な素反応過程が存在することを明らかにした。第4章では、*p*-ヒドロキシベンジルアルコールの空気酸化反応に対する触媒活性が大きく異なる二種類の保護高分子と、溶媒として用いられる水の金ナノクラスターへの電子供与性を、モノマーモデルを用いたDFT法による計算によって検討している。その結果から二種類の保護高分子の電子供与性は同程度であること、そして水もまた金ナノクラスターに対して電子供与性を持つことを明らかにした。それに続けて、二種類の保護高分子それぞれの、金ナノクラスターに対する水との共吸着安定性を検討し、その結果に基づくモデル系に対するREMD法によるシミュレーションを行っている。その結果を独自に定義した動径占有率分布(ROD)という量に基づいて解析し、二種類の保護高分子はそれぞれ金ナノクラスター表面とその近傍の被覆が異なることを明らかにした。

以上のように本論文は、理論的側面から高分子保護金ナノ粒子触媒の触媒機能発現機構に関する基礎研究に大きく貢献した。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。

