

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21850001

研究課題名（和文）金属クラスターの構造ゆらぎを利用した触媒機能探索

研究課題名（英文）Development on a novel catalysis based on the structural fluctuation of metal cluster catalysts

研究代表者

角山 寛規 (TSUNOYAMA HIRONORI)

北海道大学・触媒化学研究センター・助教

研究者番号：40390661

研究成果の概要（和文）：

ポリマーで保護した金クラスターの触媒作用のサイズ特異性を原子レベルで調べた結果、(1) 70 量体以下のクラスターのみが活性を示すこと、(2) 触媒活性がポリマーからの電子供与によって金クラスターが負電荷を帯びることに起因していることを明らかにした。加えて、多孔質シリカに担持した Au11 クラスターでは、マイクロ波の照射によって、劇的な反応促進効果があることを見いだした。

研究成果の概要（英文）：

The effect of size in the aerobic oxidation catalysis of Au clusters stabilized by PVP has been investigated in the atomic resolution. It is concluded that (1) only the Au clusters smaller than 70-mer are active in the catalysis and (2) the activity is originated from the excess negative charge on the Au clusters which is donated by PVP. It was found that the microwave irradiation drastically accelerates the aerobic oxidation catalysis of Au11 supported on mesoporous silica.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,120,000	336,000	1,456,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,320,000	696,000	3,016,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 物理化学

キーワード： クラスター化学、触媒化学

1. 研究開始当初の背景

近年、触媒プロセスには環境調和性やさらなる効率化が求められており、少ない金属量で高い活性が得られるナノクラスター触媒および触媒プロセス開発は重要な研究課題の一つに位置づけられている。最近、マイクロ波照射によって担持金属クラスターの触媒反応がさらに大きく促進されることが報告

されている[1]。この促進効果は、マイクロ波の吸収がクラスター上で効率的に起こる局所加熱効果によるとされているが、熱的な影響では説明できないほどの促進効果が得られる例も少なくない。金属クラスターの触媒活性は、担体など周囲の環境や [2] コアのサイズによって大きく変化し [3]、構造敏感であることから、このような反応促進効果が金

属クラスターの構造変化(ゆらぎ)に起因しているのではないかと考えた。金属微粒子が数 nm 程度まで微細化されるとバルクに比べて遙かに融点が低下し [4]、1 nm 程度では室温程度まで減少することが予想されている。実際に結晶性の低いアモルファス状の金クラスターの合成例も報告されている [5]。すなわち、1 nm 領域のクラスターの幾何構造は、バルクからの類推に比べると遙かに柔軟であるが、これまで金属クラスターの構造柔軟性に基づいた触媒機能開発は行われていなかった。申請者は、この構造柔軟性を利用すれば、通常の金属クラスター触媒では得られない、新規な触媒作用の開拓が可能であると考えた。

【参考文献】

- [1] (a) B. M. Choudary, S. Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 14127 (2002). (b) N. E. Leadbeater, *Chem. Commun.* 2881 (2005). (c) Y. Wang, D. R. Sauer, *Org. Lett.* 6, 2793 (2004). (d) I. R. Baxendale, C. M. Griffiths-Jones, S. V. Ley, G. K. Tranmer, *Chem. A Eur. J.* 12, 4407 (2006).
[2] (a) M. Haruta, *Chem. Rec.* 3, 75 (2003). (b) A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* 37, 2096 (2008). (c) C. D. Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* 37, 2077 (2008).
[3] H. Tsunoyama, H. Sakurai, T. Tsukuda, *Chem. Phys. Lett.* 429, 528 (2006).
[4] (a) P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976). (b) K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2312 (2002).
[5] M. Schrunner, F. Polzer, Y. Mei, Y. Lu, B. Haupt, M. Ballauff, A. Gödel, M. Drechsler, J. Preussner, U. Glatzel, *Macromol. Chem. Phys.* 208, 1542 (2007).

2. 研究の目的

金属クラスター、特に融点の低い金クラスターを対象として、局所加熱による構造ゆらぎの導入方法を開発し、触媒活性に対する効果を実証し、新規触媒反応計を探索する。

(1) マイクロ波・誘導加熱による構造ゆらぎを利用した反応開拓

マイクロ波や誘導電磁加熱を利用して、金属コアを局所加熱した際の触媒活性を調べ、常温常圧で進行する反応に対する促進効果の有無だけでなく、構造のゆらぎに起因した未知の反応性出現について探索する。

(2) 構造ゆらぎが反応性に及ぼす効果の実証
誘導加熱による局所加熱による熱的な反応速度変化を見積もり、構造のゆらぎに伴う反応性変化を定量的に評価する。クラスターの融点を測定し、構造ゆらぎの程度についても見積もり、ゆらぎと反応性の相関を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ポリマー保護金クラスターの合成

ポリマー保護金クラスターですでに報告した方法に従いポリマー保護金属クラスターを合成する。ポリマーを溶解した水溶液中、金前駆体を水素化ホウ素ナトリウムで還元することで 2 nm 以下の単分散クラスターが得られる。クラスターサイズは、電子顕微鏡観察や粉末 X 線回折および質量分析によって評価する。

(2) 金属コアの柔軟性の検証

コアサイズの減少に伴う融点低下は理論的に予測されている。温度制御が可能な粉末 X 線回折 (室温~300K) を用いて、金属コアの融点を測定する。1.3 nm 程度のクラスターの X 線回折には、ブロードであるものの (111) に対応した回折線が現れる。この回折線の強度の温度変化を測定し、金コアの融点を調べる。

(3) 金属コアの局所加熱法の検討

理論的には金属コアの誘電率が高いために、マイクロ波の吸収係数が高いとされている。実際に担持 Pd 触媒系で反応促進が著しい例では、マイクロ波照射によって通常数時間かかる反応でも 30 分足らずで完結させることが出来ている。また誘導電磁加熱 (IH) は、印加磁場によって金属上に誘導電流が流れる作用を利用して金属のみを加熱することが出来る。これらの方法は金属に対する選択性が高いため、媒質の種類を適切に選べば、金属コアのみを局所加熱し、構造ゆらぎを誘起できる可能性がある。

(4) 局所加熱による構造ゆらぎが反応に及ぼす効果の検証

ポリマー保護金クラスターはアルコールの酸化に対して活性を持つことがわかっている。初めに、アルコールの空気酸化反応に対する非加熱状態での反応活性を定量的に評価し、そのサイズ特異性を明らかにする。つづいて、通常加熱法と局所加熱 (マイクロ波、誘導電磁加熱) 法における触媒活性の違いを定量的に調べる。水などの極性溶媒では、マイクロ波 (2.5 GHz) の吸収が強いため、通常加熱と違いが生じにくいことが予想されるため、低極性溶媒中(トルエン等)の反応を対象とする。

4. 研究成果

(1) PVP 保護金クラスターの合成と質量分析に基づくサイズ評価

PVP 保護金クラスター (Au:PVP) をバッチ式混合法 (1) およびマイクロミキサー (2) を用いて 0°C (b) もしくは 40°C (a) で合成した結果、それぞれサイズ分布の異なるクラスターが得られた。これらをそれぞれの合成条件に基づき **1a**, **1b**, **2a**, **2b** とした。これら 4 つのサンプルをマトリックス支援レーザー

脱離イオン化質量分析法によって評価した。質量スペクトルには裸の Au クラスタ負イオンが観測されており、脱離イオン化の条件を最適化することで、イオン化の解離を最小限に抑え、サンプル中に含まれるクラスタのサイズ分布を評価することに成功した。その結果、低温 (0°C) で合成した場合には、正規分布に近いブロードな分布を生じるのに対して、40°Cで合成することによって、準安定種の生成が抑制され、魔法数クラスタの割合が増えることがわかった。観測された魔法数 (35, 43, 58, 70, 110, 130, 150) は、従来予想されていた幾何学的な魔法数 (55, 147, 309) とはことになっており、電子殻モデルに基づくそれに近いことを明らかにした (文献④)。

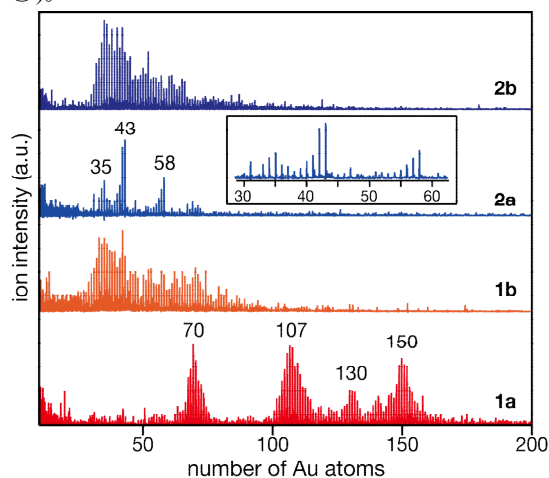


図 1. Au:PVP クラスタの質量スペクトル

(2) Au:PVP クラスタの触媒活性

上記の Au:PVP クラスタの触媒活性をアルコールの空気酸化反応に対して定量的に調べた結果、活性は $2a \sim 2b > 1b \gg 1a$ の順になっていることがわかった。2a, 2b では、魔法数の割合が異なっているにも関わらず活性が変化していないことから、70 量体以下のサイズ領域では、魔法数クラスタもそれ以外のサイズとほぼ同じ活性を持つことが示唆される。この結果に基づき、あるサイズ以下のクラスタが等しい活性を持ち、しきいサイズ以上のクラスタは活性を持たないと仮定し、サンプル中に含まれるしきいサイズ以下のクラスタの割合と触媒活性の相関を調べた。その結果、図 2 に示すように、70 量体以下の割合と活性の間に定量的な相関があることを突き止めた。すなわち、Au:PVP の空気酸化触媒活性は、70 量体以下のみで現れると考えられる (投稿準備中)。

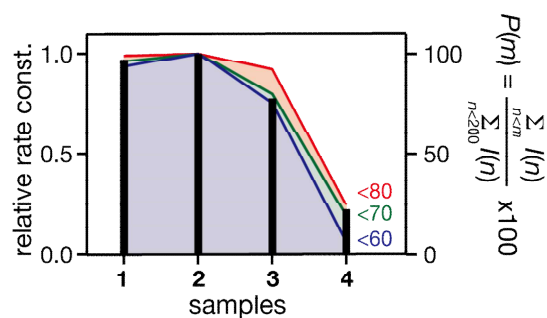


図 2. アルコールの空気酸化反応に対する Au:PVP クラスタの触媒活性とサンプル中のしきいサイズ以下のクラスタの割合

(3) Au:PVP クラスタの幾何・電子構造

上記のように合成した Au:PVP クラスタの電子構造を XPS, XANES, 吸着 CO 種の赤外分光から調べた。これらの結果から、① PVP からの電子供与によって Au クラスタが負電荷を帯びていること、② 小サイズの活性なクラスタほど、 O_2 への電子供与が起こりやすくなっていることがわかった (文献③)。(2) のしきいサイズの出現とあわせて考えると、70 量体以下では、エネルギー的に高い LUMO レベルに電子が供与されており、酸素分子への電子移動がエネルギー的に可能となるために触媒活性が現れたと考えられる。

さらに粉末 X 線回折から幾何構造を調べた。図 3 に示すように、活性の低かった 1a, 1b サンプルは、結晶子サイズの小ささに起因するブロードニングはあるものの、基本的にはバルク Au に似通った回折パターンを示している。一方活性な 2a, 2b については、 $s=0.6-0.8$ に現れる 220, 311 回折線の位置および強度比が変化している。報告されている粉末 XRD のシミュレーション結果と比較した結果、2a, 2b のパターンは正二十面体 (Ih) 構造のそれに近いことがわかった。これは、70 量体以下のサイズ領域では、バルクの構造に準ずる幾何的な安定性ではなく、電子的な安定性によって魔法数が生じることを裏付けている。

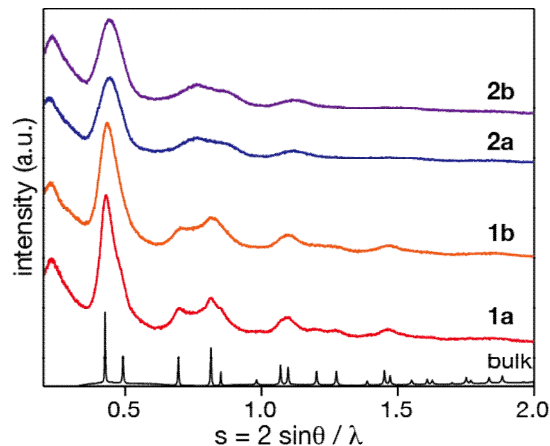


図3. Au:PVP クラスターの粉末XRDパターン ($\lambda=0.50 \text{ \AA}$)

これらのクラスターについて、温度可変粉末XRDを用いた融点の測定を試みた。しかしながら、PVPによる保護が十分でなく、PVPのガラス転移点 (180°C) 以上で、クラスターの凝集が起きてしまうために、クラスター本来の融点を測定することが出来なかった。しかし 180°C では、十分な強度の回折ピークが観測されたことから、30~150 量体程度のクラスターの融点はそれ以上であることがわかった。

(4) マイクロ波を用いた局所加熱効果の検証 Au:PVP を有機溶媒に分散させ、500W 程度のマイクロ波 (2.5 GHz) を照射下、温度変化を測定したところ、明確な加熱効果は得られなかった。しかしながら、メソポーラスシリカ (SBA-15) に担持した Au11 クラスターを触媒として、アルコールの空気酸化反応を行ったところ、マイクロ波による明確な加速効果が観測された。オイルバス加熱 (80°C) では、12 時間後でも 80%程度しか酸化が進行していなかったが、同温度、マイクロ波照射下で反応を行うと 1 時間程度でほぼ 100%反応が進行した (文献②)。マイクロ波による反応促進機構の詳細については、現在研究中であるが、マイクロ波によって Au11 コアの局所的な温度が高まった結果、反応が迅速に進行したと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Y. Lei-Kalisman, P. D. Jadzinsky, 角山寛規, 佃達哉, D. A. Bushnell, R. Kornberg, J. Am. Chem. Soc., Vol. 133, 2011, pp. 2976-2982, (査読あり)
- ② 佃達哉, 角山寛規, 櫻井英博, Aerobic Oxidations Catalyzed by Colloidal Nanogold, Chem. Asian J., Vol. 6, 2011, pp. 736-748, (査読あり)
- ③ 劉永梅, 角山寛規, 秋田友樹, 謝頌海, 佃達哉, ACS Catal., Vol. 1, pp. 2-6, (査読あり)
- ④ 角山理沙子, 角山寛規, P. Pannopard, J. Limtrakul, 佃達哉, MALDI Mass Analysis of 11 kDa Gold Clusters Protected by Octadecanethiolate Ligands, J. Phys. Chem. C, Vol. 114, 2010, pp. 16004-16009, (査読あり)
- ⑤ O. Lopez-Acevedo, 角山寛規, 佃達哉, H. Hakkinen, C. M. Aikens, Chirality and Electronic Structure of the Thiolate-Protected Au38 Nanocluster, J. Am. Chem. Soc., Vol. 132, 2010, pp. 8210-8218, (査読あり)
- ⑥ 劉永梅, 角山寛規, 秋田友樹, 佃達哉, Size Effect of Silica-Supported Gold Clusters in the Microwave-Assisted Oxidation of Benzyl Alcohol with H_2O_2 , Chem. Lett., Vol. 39, 2010, pp. 159-161, (査読あり)
- ⑦ 劉永梅, 角山寛規, 秋田友樹, 佃達哉, Efficient and Selective Epoxidation of Styrene with TBHP Catalyzed by Au25 Clusters on (角山寛規, 佃達哉, Hydroxyapatite, Chem. Commun., Vol. 46, 2010, pp. 550-552
- ⑧ 角山寛規, 佃達哉, Magic Numbers of Gold Clusters Stabilized by PVP, J. Am. Chem. Soc., Vol. 131, 2009, pp. 18216-18217, (査読あり)
- ⑨ 角山寛規, 一國伸之, 櫻井英博, 佃達哉, Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis, J. Am. Chem. Soc., Vol. 131, 2009, pp. 7086-7093, (査読あり)
- ⑩ 劉永梅, 角山寛規, 秋田友樹, 佃達哉, Preparation of $\sim 1 \text{ nm}$ Gold Clusters Confined within Mesoporous Silica and Microwave-Assisted Catalytic Application for Alcohol Oxidation, J. Phys. Chem. C, Vol. 113, 2009, pp. 13457-13461, (査読あり)
- ⑪ 櫻井英博, 神谷郁代, 北原宏明, 角山寛規, 佃達哉, Aerobic Oxygenation of Benzylic Ketones Promoted by Gold Nanocluster Catalyst, Synlett, 2009, pp.245-248, (査読あり)

[学会発表] (計 10 件)

- ① Critical Size for Aerobic Oxidation Catalysis by PVP-Stabilized Au Clusters, International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis (北海道大学), 角山寛規, 2011 年 1 月 24 日
- ② On the Origin of Size Specific Catalysis of Poly(Vinylpyrrolidone) Stabilized Au Clusters for Aerobic Oxidation Reactions, Nano Thailand 2010, (バンコク, タイ), 角山寛規, 2010 年 11 月 19 日
- ③ Size Effect on Aerobic Oxidation Catalysis of Pvp-Stabilized Au Clusters Studied by Mass Spectrometry, ISSPIC-15 (オアハカ, メキシコ), 角山寛規, 2010 年 9 月 22 日
- ④ PVP 保護 Au クラスターの酸化触媒活性におけるしきいサイズの発見, 分子科学討論会 2010 (大阪大学), 角山寛規, 2010 年 9 月 16 日
- ⑤ On The Origin of Size Specific Catalysis of Poly(Vinylpyrrolidone) Stabilized Au Clusters for Aerobic Oxidation Reactions, TOCAT6/APCAT5 (北海道札幌市), 角山

- 寛規, 2010年7月22日
- ⑥ ポリビニルピロリドン保護金クラスターにおける魔法数の発見と触媒作用, 日本化学会第90春季年会 (近畿大学), 角山寛規, 2010年3月28日
 - ⑦ ポリマー保護金クラスターにおける魔法数の発見とその酸化触媒作用, 第105回触媒討論会 (京都府京都市), 角山寛規, 2010年3月25日
 - ⑧ ポリマー保護金クラスターにおける魔法数の発見, ナノ学会 ナノ構造・物性部会第2回研究会 (神戸大学), 角山寛規, 2010年1月22日
 - ⑨ Exploring Magic Numbers in Au Clusters Stabilized by PVP, CRC20周年記念国際シンポジウム (北海道大学), 角山寛規, 2009年12月7日
 - ⑩ ポリマー保護金クラスターにおける魔法数の発見, 分子科学討論会 2009 (名古屋大学), 角山寛規, 2009年9月24日

[図書] (計1件)

- ① 角山寛規, 佃達哉, 現代化学増刊 44 16 章 「金属ナノクラスターの化学」 (東京化学同人) 2011年, pp, 208-220

6. 研究組織

(1) 研究代表者

角山 寛規 (TSUNOYAMA HIRONORI)
北海道大学・触媒化学研究センター・助教
研究者番号: 40390661

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし