

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13619

研究課題名(和文) 電子供与性配位子の開発：金クラスターの電子構造・触媒活性に対する効果

研究課題名(英文) Development of electron donating ligand for metal clusters: effects on electronic structures and catalysis

研究代表者

佃 達哉 (Tsukuda, Tatsuya)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：90262104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で得られた成果は下記の通りである。  
(1) 高分子で保護された直径1.2 nmの金クラスターに対して水素が電子供与性配位子として働くことで、局所表面プラズモン吸収を示すことを見出した。(2) 高分子保護の合金クラスターPdAu<sub>33</sub>の合成に成功し、C=C結合の水素化反応に対する活性が劇的に向上することを見出した。(3) 炭素担持金クラスターの表面修飾状態を制御しながら、ベンジルアルコールの空気酸化反応に対する触媒性能を評価した。電子供与性配位子として期待したエチルピロリドンなどの添加効果は観測されなかったが、過剰なチオールを加えた際にも特異な選択性を示す活性サイトが得られた。

研究成果の概要(英文)：The main achievements of the project are summarized as follows.  
(1) Gold clusters (diameter ~1.2 nm) stabilized by polymer exhibited localized surface plasmon resonance band in the presence of NaBH<sub>4</sub> due to electron doping to the Au sp band by the adsorbed H atoms. (2) Pd-doped gold clusters PdAu<sub>33</sub> and PdAu<sub>43</sub> were successfully produced. Single Pd atom doping enhanced the catalytic activity for aerobic oxidation of benzyl alcohol and provided hydrogenation catalysis in a chemoselective manner. (3) Oxidation catalysis of size-selected gold clusters supported on porous carbon was studied in the presence of various ligands. Although the catalysis was not affected in the presence of ethylpyrrolidone which was expected to act as an electron donating ligand, gold clusters exhibited specific selectivities in the presence of excess amount of thiols.

研究分野：物理化学

キーワード：金属クラスター触媒 電子供与性配位子

## 1. 研究開始当初の背景

100 個以下程度の金属原子が会合してできた金属クラスターは、その電子的・幾何的な特異性を反映して、対応するバルクやナノ粒子では見られない化学的性質を発現することから、革新的触媒の活性サイトとして注目を集めている。申請者はこれまで、バルク状態で化学的に極めて安定な「金」に着目し、そのクラスターを高分子によって保護したり、固体表面に担持した状態で精密に合成する方法を開発し、サイズや組成などの構造因子と空気酸化反応に対する触媒機能の相関を明らかにしてきた(参考文献 1-4)。その結果、金クラスターの粒径が 3 nm 以下まで微小化され、高分子(ポリビニルピロリドン)との相互作用や銀やパラジウムのドーブによって負に帯電することで、空気酸化反応に対して触媒活性が出現することを見出した。一方、チオール保護金属クラスターを前駆体として、サイズや組成を厳密に規定した担持触媒を合成する方法を開発した。通常は金クラスターの触媒活性を最大限に引き出すためにチオールは完全に除去されるが、多孔質炭素に担持した金クラスターによるベンジルアルコールの空気酸化反応において、前駆体由来のチオールをあえて残留させることで活性自体は低下するものの、ベンズアルデヒド生成の選択性が劇的に向上することを最近見出した(参考文献 5)。この結果は、これまで触媒毒と捉えられてきた配位子を金属クラスターに吸着させることで、電子状態や活性サイトの立体環境に摂動を加え、触媒活性と選択性を向上・制御できる可能性を示している。特に金クラスターによる酸化反応においては、電子供与性をもつ配位子を吸着することで、活性サイトの面積の減少による活性の低下を補償しながら、選択性を制御できるものと期待される。

## 2. 研究の目的

前述の背景を踏まえ本研究では、金クラスターに対して電子供与性を示す配位子を探索し、これを金クラスターに吸着して電子を注入することで、活性サイトの面積の減少による活性の低下を補償しながら、高活性と高選択性の両立と制御を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 水素と金クラスターの相互作用

水素原子は銀や銅などのクラスターに対してアニオン性の配位子として働くことが知られている。これに対して、金の電子親和力は銀や銅よりも大きいことから、電子供与型の配位子として振舞うことが期待される。本研究では代表的な水溶性高分子であるポリビニルピロリドン(PVP)で保護された直径 1.2 nm の金クラスターと水素との電子的な相互作用を調査した。さらに、吸着水素の化学的性質を、水素化反応を例として調べた。

### (2) 異種原子ドーブの効果

金クラスターに対する電子供与の方法として表面配位子との相互作用の代わりに、異種金属のドーブを試みた。特に異種原子のドーピングの効果を探ることを目的として、金クラスターの構成原子数を保ったまま、1 原子を金からパラジウムで置き換えることに取り組んだ。

### (3) 担持金クラスターに対する配位子修飾法の開発

配位子が金属クラスターの触媒性能に対して及ぼす影響を調べるために、金クラスターのサイズを原子精度で保ったまま、配位子の種類と濃度を系統的に変化させる方法の開発に取り組んだ。

## 4. 研究成果

### (1) 水素と金クラスターの相互作用

PVP で保護された金クラスター(直径 1.2 nm)が  $\text{NaBH}_4$  の共存下で、局所表面プラズモン(LSPR)吸収を示すことを見出した。この現象の起源を、X 線吸収分光法と紫外可視吸収分光法による *in-situ* 同時計測によって調べた。その結果、 $\text{NaBH}_4$  との反応で生成した水素が金クラスターに吸着する際に電子を供与する結果、LSPR が出現することを突き止めた。このことは水素原子が電子供与性の配位子として働くことを示唆している。他の遷移金属ナノ粒子よりも触媒活性は低いものの、 $\text{C}=\text{C}$  結合の水素化に対する触媒として働くことを見出した。

また、PVP 保護金クラスターの質量分析によって、前駆体由来のハロゲンが残留しており、塩素以外の場合にはアルコール空気酸化反応に対して立体的な阻害剤として働くことを見出した。

### (2) 異種原子ドーブの効果

PVP 保護金クラスター  $\text{Au}_{34}$  に対してパラジウムを 1 原子だけ添加した  $\text{PdAu}_{33}$  の合成に成功した。ベンジルアルコールの空気酸化反応に対する触媒性能が向上しただけでなく、 $\text{C}=\text{C}$  結合の水素化反応に対する活性が劇的に向上することを見出した。このことは、パラジウム原子が金クラスターの電子構造を変調させていることを示唆している。

### (3) 担持金クラスターに対する配位子修飾法の開発

チオラート保護金クラスター  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  及び  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  を前駆体とした担持金クラスターの合成に取り組んだ。担体としては、大きい比表面積をもつ炭素材料(MPC)を用いた。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  あるいは  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  を MPC に吸着させた後に、焼成することで配位子を除去して  $\text{Au}_{25}/\text{MPC}$  あるいは  $\text{Au}_{144}/\text{MPC}$  を作成した。担持量を 0.2wt% 以下とすることで焼成後の金クラスターの凝集が無視できることを確認した。担持金クラスターに対して、様々な配位子と反応させた後にベンジルアルコールの空気酸化反応に対する触媒性能を比較した。まず、 $\text{Au}_{25}/\text{MPC}$  をチオールと反応させたところ触媒性能に対する影響が見られなかったが、

Au<sub>144</sub>/MPC では加えたチオールの種類によらず、触媒性能の低下が見られた。興味深いことに、大過剰のチオールで処理した後にも、触媒活性を抑え込むことはできなかった。これは、本手法によって活性サイトを残した修飾ができることを示唆している。また、チオール修飾によって、ベンズアルデヒドに対する安息香酸の選択率が飛躍的に向上した。この傾向は、参考文献 5 において Au<sub>25</sub>/MPC で観測された結果とは逆であった。この結果は、表面修飾による電子構造の変調効果がクラスターのサイズによって変わることを示唆している。金属クラスターに対する電子供与性配位子として期待したエチルピロリドンなどの添加効果は観測されなかった。

#### <引用文献>

- T. Tsukuda, H. Tsunoyama, H. Sakurai, Aerobic oxidations catalyzed by colloidal nanogold, *Chemistry Asian Journal*, 6 巻, 2011, 736–748
- T. Tsukuda, Toward an atomic-level understanding of size-specific properties of protected and stabilized gold clusters *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 85 巻, 2012, 151–168.
- P. Maity, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, Stabilized gold clusters: from isolation toward controlled synthesis, *Nanoscale*, 4 巻, 2012, 4027–4038
- S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, Nonscalable oxidation catalysis of gold clusters, *Accounts of Chemical Research*, 47 巻, 2014, 816–824
- T. Yoskamtorn, S. Yamazoe, R. Takahata, J. Nishigaki, A. Thivasasith, J. Limtrakul, T. Tsukuda, Thiolate-mediated selectivity control in aerobic alcohol oxidation by porous carbon-supported Au<sub>25</sub> clusters, *ACS Catalysis*, 4 巻, 2014, 3696–3700

#### 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 5 件)

- 山添誠司、石田瞭、佃達哉、水素の脱吸着による金クラスターの電子状態の可逆的变化、*C&I Communication*、査読有、42 巻、2017、8–9
- R. Ishida, S. Arii, W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Koyasu, Y. Negishi, T. Tsukuda, Halogen adsorbates on

polymer-stabilized gold clusters: Mass spectrometric detection and effects on catalysis, *Chinese Journal of Catalysis*, 査読有, 37 巻, 2016, 1656–1661

DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62501-9

S. Yamazoe, T. Yoskamtorn, S. Takano, S. Yudnam, J. Limtrakul, T. Tsukuda, Controlled synthesis of carbon supported gold clusters for rational catalyst design, *Chemical Record*, 査読有, 16 巻, 2016, 2338–2348

DOI: 10.1002/tcr.201600074

R. Ishida, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, Repeated appearance and disappearance of localized surface plasmon resonance in 1.2 nm gold clusters induced by adsorption and desorption of hydrogen atoms, *Nanoscale*, 査読有, 8 巻, 2016, 2544–2547

DOI: 10.1039/C5NR06373F

M. Urushizaki, H. Kitazawa, S. Takano, R. Takahata, S. Yamazoe, T. Tsukuda, Synthesis and catalytic application of Ag<sub>44</sub> clusters supported on mesoporous carbon, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, 119 巻, 2015, 27483–27488

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08903

#### 〔学会発表〕(計 12 件)

- 佃達哉、担持金属クラスター触媒の精密合成、触媒シンポジウム「新しい触媒設計・触媒技術」、2017 年 12 月 15 日、東京
- 佃達哉、金超原子・超原子分子の精密合成と放射光を用いた構造解析、第 6 回 SPring-8 グリーンサステナブルケミストリー研究会 第 18 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ「金属ナノ粒子触媒開発の最前線—構造と機能の制御」、2017 年 12 月 1 日、東京
- 佃達哉、貨幣金属クラスター触媒の精密合成と触媒性能、日本表面科学会第 2 回 関東支部講演大会、2017 年 4 月 8 日、東京
- 佃達哉、貨幣金属クラスター触媒の精密合成と触媒性能、日本表面科学会第 2 回 関東支部講演大会、2017 年 4 月 8 日、東京

T. Tsukuda, Precision synthesis and catalysis of coinage metal clusters (keynote), 8th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, 2017年2月12-16日, Queenstown

T. Tsukuda, Chemistry of metal clusters –from superatom to catalytic application–, 2<sup>nd</sup> Joint Workshop on Chirality in Chiba University and Soft Molecule Activation, 2016年12月19-20日, Nishichiba

T. Tsukuda, Precision synthesis and catalysis of coinage metal clusters, JSPS-DST Asian Academic Seminar 2016, 2016年12月14-20日, Tokyo

T. Tsukuda, Precision synthesis and catalysis of coinage metal clusters, Distinguished Lectureship Series, Yonsei University, 2016年11月24日, Seoul

T. Tsukuda, Precision synthesis and catalysis of coinage metal clusters, Chile–Japan Academic Forum 2016: Frontiers of Sustainable Materials, 2016年11月10日, Santiago

佃達哉, 金属クラスターの化学：超原子から触媒利用まで、第7回光エネルギーセミナー、2016年5月14日、東大阪

T. Tsukuda, Precise synthesis and specific catalysis of supported gold-based clusters, 24th International Materials Research Congress (IMRC2015), 2015年8月16-20日, Cancun

T. Tsukuda, Metal clusters in catalysis: opportunities and challenges, PACIFICHEM2015 “Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research”, 2015年12月17-18日, Hawaii

〔図書〕（計1件）

佃達哉, サイエンス社、金属クラスターの化学 –新しい機能単位としての基礎と応用–, 2017, 136

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佃 達哉 (TSUKUDA, Tatsuya)

東京大学・大学院理学系研究科・教授