

# 金クラスターと保護高分子の水溶液中での配位構造に関する研究

(阪大院・理, CREST\*) 坂田 晃平, 多田 幸平, 奥村 光隆, 山中 秀介, 北河 康隆, 川上 貴資

高分子で金超微粒子の凝集を抑制した金超微粒子触媒は液相で高い活性を持つことが知られている。しかし、用いる高分子によっては高い活性は発現しないこともまた報告されている。例えば Au:PVP 触媒と Au:PAA 触媒を比較した実験結果では PAA 触媒は PVP 触媒に比べ 10 分の 1 程度の活性しか持たない<sup>1</sup>。本研究では Au:PAA 触媒が低活性な理由を突き止めるため、理論計算によるアプローチを行なった。金クラスター・分子動力学計算・保護高分子 sakata@chem.sci.osaka-u.ac.jp (坂田晃平)

## 1. 緒言

高分子保護金クラスター触媒の代表であり液相で高い酸化触媒活性を示す Au:PVP 触媒では、PVP からの電荷移動により金クラスターがアニオニックな状態になっていることが触媒活性発現の重要な因子であると実験・理論の両面から示唆されている<sup>1,2</sup>。

Au:PAA 触媒は同じく高分子保護金クラスター触媒の一例であるが、低い活性しか持たない。この理由として二つの仮説が考えられている。一つは Au:PVP 触媒の関する上記の知見から、PAA の電荷供与能が PVP に比べ大きく劣っているためではないかという仮説。もう一つは単に PAA が金クラスターをしっかりと覆い基質が活性サイトに近づけないという仮説である。

本研究では、実験では検証しづらいこれらの仮説の真偽を確かめ Au:PAA 触媒が低活性なその理由を突き止めるため、理論計算によるアプローチを試みた。

## 2. 計算手法

保護高分子の電荷供与能については小クラスター-低分子のモデル系を用い第一原理計算を行なった。電子状態計算に用いた手法は DFT (UB3LYP)。基底関数は金原子には LANL2DZ, その他の元素には 6-31+G\*\*を用いた。小さなサイズのコアモデルに対する PAA モデル分子および PVP モデル分子の吸着とそれによる金クラスターへの影響を検討した。これらの計算は Gaussian03 を用いて行った。

高分子が金クラスターを覆ってしまっている可能性については Amber 力場に基づき古典分子動力学計算を用い、比較的大きな系で高分子が金クラスターにどのような形でくっついているのかを見ることにした。

## 3. 結果と考察

第一原理計算で取り扱った吸着状態のモデル系の一部を図 1 に示す。これらのモデル系に関する結果から、PAA も PVP 同様金クラスターに対して電子供

与体として作用し、表 1 に示すようにその電荷供与能は PVP に比べ大きくは劣らないことがわかった。

また Au<sub>6</sub>(PA)<sub>4</sub> の構造最適化の結果から金クラスターに吸着した PAA のアミノ基は他のアミノ基と水素結合をし、金クラスター表面で水素結合による網を形成する可能性が示唆された。

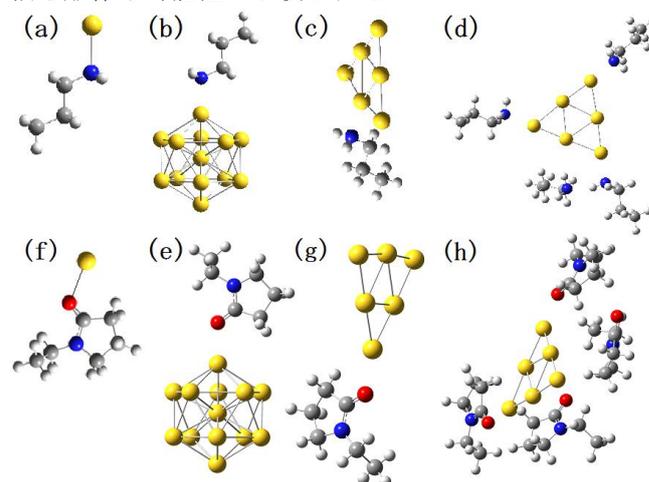


図 1 これまでに検討したモデル構造。

(a) Au-PA, (b) Au<sub>13</sub>-PA, (c) Au<sub>6</sub>-PA, (d) Au<sub>6</sub>(PA)<sub>4</sub>, (e) Au-EP, (f) Au<sub>13</sub>-EP, (g) Au<sub>6</sub>-EP, (h) Au<sub>6</sub>(EP)<sub>4</sub>

表 1 モデル構造の吸着エネルギーと電荷移動量

モデル	吸着エネルギー /kcalmol <sup>-1</sup>	電荷移動量
Au-PA	9.74	-0.27
Au <sub>13</sub> -PA	15.70	-0.31
Au <sub>6</sub> -PA	8.45	-0.43
Au <sub>6</sub> (PA) <sub>4</sub>	10.99	-0.23
Au-EP	5.14	-0.28
Au <sub>13</sub> -EP	10.52	-0.33
Au <sub>6</sub> -EP	13.36	-0.34
Au <sub>6</sub> (EP) <sub>4</sub>	8.48	-0.28

Amber 力場には Au に関するパラメーターがデフォルトでは用意されていないため、まずは金と他の原子の相互作用を記述するための力場パラメーターを作る必要がある。電荷供与能の計算でも行なったように小さなモデル系での第一原理計算とフィッティングを行いパラメーターを作っている。

1) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7086-7093 (2009)

2) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Haruta, *Chem. Phys. Lett.*, **459**, 133-136 (2008)