

Au₁₁ クラスターの一電子酸化反応

(茨城大学・理) 櫻井麻紀, 坂本瑛美子, 幕内悦代, 泉岡明

One-electron oxidation reaction of an Au₁₁ cluster

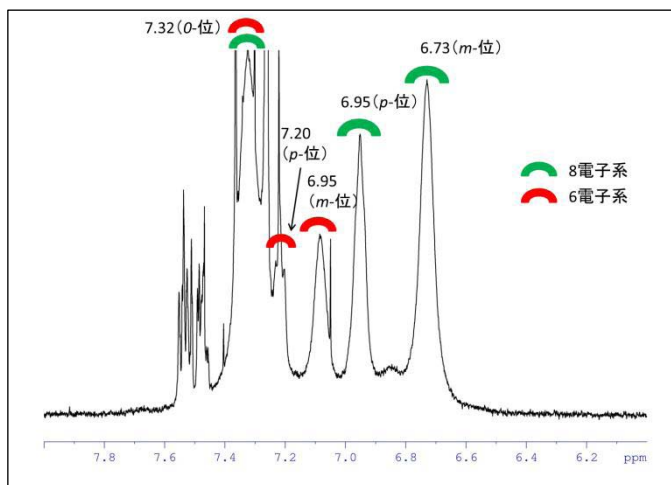
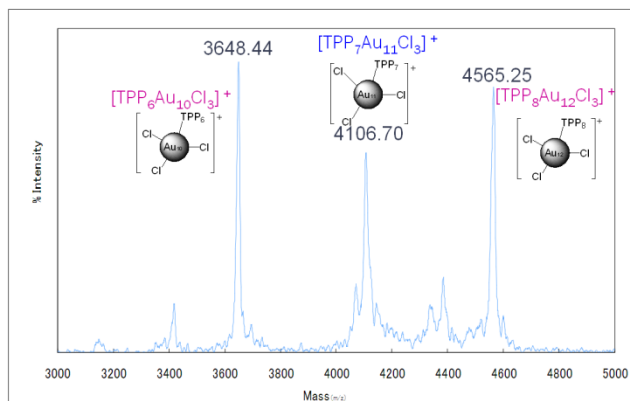
(Ibaraki Univ.) Maki Sakurai, Emiko Sakamoto, Etsuyo Makuuchi, Akira Izuoka

【序】近年、金クラスターの構造や反応性について様々な報告がなされている^{1,2)}。金クラスターの電子的安定性は超原子軌道の観点から 6s 電子の総数が重要な要因であると考えられる³⁾。これまで報告されている安定なサブナノメータのクラスターは 6s 電子数が 6 個(6 電子系)や 8 個(8 電子系)の場合が多い。今回我々は、8 電子系の中性クラスター Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ を一電子酸化剤である NOBF₄ により酸化し、活性な 7 電子系のクラスターを生成させ、その反応性について検討した。

【実験】Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ は塩化メチレン-メタノール混合溶媒中で AuPPh₃Cl を 1 当量の水素化ホウ素ナトリウムで還元し、クロロホルム中で攪拌した。粗生成物を塩化メチレン-ヘキサンで洗浄し得られた沈殿を THF に溶かし、静置すると赤橙色の沈殿として得た。この Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ を塩化メチレン中で懸濁させ 1 当量の NOBF₄ を添加した。

【結果と考察】Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ と NOBF₄ との生成物の ¹H-NMR スペクトルを図 1 に示した。生成物の化学シフトは δ = 6.73、6.95、7.09、7.22、7.32 ppm に 2 種類のクラスターに由来するブロードなシグナルが観測された。8 電子系クラスター [Au₁₁(PPh₃)₈Cl]⁺ と 6 電子系クラスター [Au₉(PPh₃)₈]³⁺ とそれぞれの化学シフトは 6.69 ppm (*m*-位)、6.93 ppm (*p*-位)、7.30 ppm (*o*-位) 及び、6.69 ppm (*m*-位)、6.93 ppm (*p*-位)、7.30 ppm (*o*-位) であり、これらの値を参考にして図 1 に示すように *m*-及び *p*-のフェニル水素が高磁場側に現れるシグナルを 8 電子系クラスター、低磁場側に現れるシグナルを 6 電子系クラスターに由来するものと帰属した。

一方、Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ の ESI-MS スペクトルにおいて 3648.4、4106.7、4565.3 (m/z) にピークが観測された。これらはそれぞれ [Au₁₀(PPh₃)₆Cl₃]⁺、[Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃]⁺ 及び

図 1 Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ と NOBF₄ の生成物の ¹H-NMR図 2 Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ の ESI-MS

$[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$ に由来するピークと帰属した。 Au_{10} や Au_{12} クラスタが観測された原因として、質量分析測定の際 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ (8 電子系) が酸化されて生成した $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3]^+$ (7 電子系) が不均化し、 $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_6\text{Cl}_3]^+$ (6 電子系) と $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$ (8 電子系) のクラスタが生成したものと考えられる。

反応生成物の近赤外吸収スペクトルは 6500cm^{-1} 付近に極大吸収をもつブロードなシグナルが観測された。生成したこれらのクラスタの電子的性質を理解する目的でモデルクラスタとして、 $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_3]^+$ と $[\text{Au}_{12}\text{Cl}_3]^+$ の量子化学計算の結果を図 3 に示した。 $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_3]^+$ の LUMO と $[\text{Au}_{12}\text{Cl}_3]^+$ の HOMO はそれぞれクラスタの片側に大きな係数を有する超原子軌道が存在する。これらの軌道が接近した場合、2 つのクラスタ間で軌道相互作用が生じることが期待され、近赤外領域の吸収はクラスタ間の相互作用によるものと考えられる。

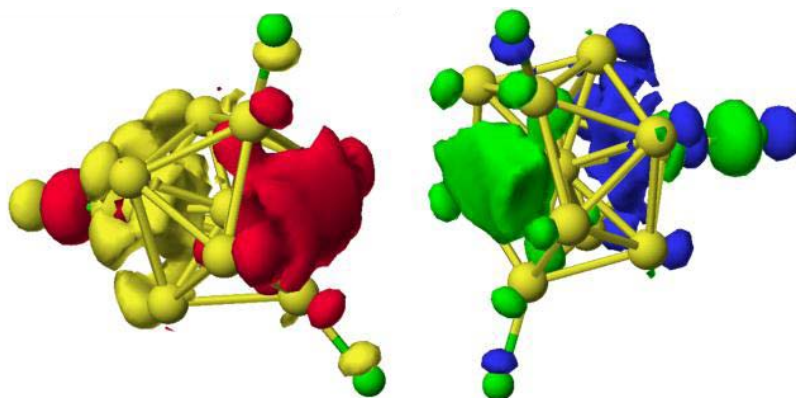


図 3 $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_3]^+$ と $[\text{Au}_{12}\text{Cl}_3]^+$ の LUMO と HOMO

クラスタ間の相互作用を確認する目的で生成物の TEM 像を観察した。図 4 は希釈した溶液から作製した試料の TEM 像で、1.6nm 以内で接近している二量体が数多く観察された。

本研究により $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ の酸化反応を行うことで、不均化を伴いながら $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_6\text{Cl}_3]^+$ と $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$ が生成することと及びこれらのクラスタ間で相互作用の形成が認められた。閉殻クラスタを酸化して得られた開殻クラスタの反応はこれまでほとんど研究例がなく、本研究によって 7 電子系金クラスタの反応に関する重要な知見が得られた。

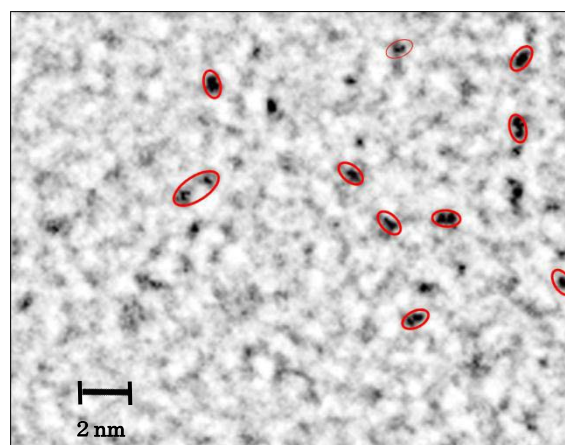


図 4 酸化生成物の TEM 像

謝辞 北海道大学(現東京大学)佃達哉教授及び渡辺智美様に ESI-MS を測定していただきましたことに感謝します。

1) Satoru Onaka *et al.*, *J. C. S. Dalton*, **1972**, 2286

2) Martin Schulz-Dobrick, Martin Jasen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 2326

3) Hannu Häkkinen, *Chem.Soc.Rev.*, **2008**, 37, 1847