

双二十面体金クラスターの酸化還元特性

(東大院理¹、京大 ESICB²)○松尾 翔太¹, 高野 慎二郎¹, 山添 誠司^{1,2}, 小安 喜一郎^{1,2}, 佃 達哉^{1,2}

Redox properties of bi-icosahedral gold clusters

(The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)○Shota Matsuo¹, Shinjiro Takano¹, Seiji Yamazoe^{1,2}, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】気相中の金属クラスターは、「魔法数」と呼ばれる特定の数の原子で構成される時、特異的に安定となることが知られている。魔法数金クラスターの安定性は、6s 電子由来の価電子が超原子軌道に対して閉殻電子配置をとるためとされている。近年、この考え方が配位子保護金クラスターにも拡張できることが報告された[1]。例えば、チオラート (RS) 保護金クラスター $\text{Au}_{25}\text{SR}_{18}^-$ の金コアである正二十面体型超原子 Au_{13}^{5+} は、 $(1S)^2(1P)^6$ という希ガス様の閉殻電子構造を持つ。さらに、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ や $[\text{Au}_{25}(\text{PR}_3)_{10}(\text{SR}')_5\text{Cl}_2]^{2+}$ は、ふたつの超原子 Au_{13} からなる双二十面体型の超原子分子 Au_{23}^{9+} 及び Au_{25}^{9+} をコアとしてもつことが知られている。本研究では、結合様式の異なる双二十面体クラスター Au_{23}^{9+} 及び Au_{25}^{9+} をコアとする、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ について電気化学測定を行い、その酸化還元特性を評価した。

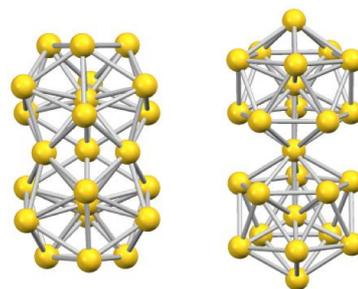


図 1. 双二十面体 Au_{23}^{9+} (左) と Au_{25}^{9+} (右) の幾何構造。

【実験】まず、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ は既報[2-4]に従って合成した。これらの電気化学的安定性を評価するために、0.1 M (*n*-Bu)₄NPF₆/1,2-ジクロロエタン中でサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した。次に、合成したクラスターの分光電気化学測定を行った。 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ については、CV 測定により求めた式量電位から決定した電位 -0.1, 0.2, 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) を作用電極に印加することにより 0, +1, +2 価体を同電解質溶液中で電気化学的に生成し、その紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した。 $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ については、-1.3, 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) を作用電極に印加し、1 電子還元及び 1 電子酸化条件での紫外可視吸収スペクトルの時間変化を追跡した。

【結果・考察】 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ のサイクリックボルタモグラム (CV 波) を図 2 に示す。-0.2 V から 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) の電位範囲に $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}^0$ の 2 段階の 1 電子酸化反応に由来する 2 つのピークが観測された。電位の走査速度を 10 から 100 mV/s の範囲で変化させても可逆な CV 波が得られた。以上の結果より、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の 0, +1, +2 価体が電気化学的に安定であることが確認された[5]。また、得られた CV 波から求められた式量電位より、-0.1, 0.2, 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) ではそれぞれ 0, +1, +2 価体が電気化学的に生成することがわかった。分光電気化学法を用いて測定した $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の 0, +1, +2 価体の紫外可視近赤外吸収スペクトルを図 3 に示す。価数とともに、ピーク A と D の強度は減少し、ピーク B は強度が変化しなかった。

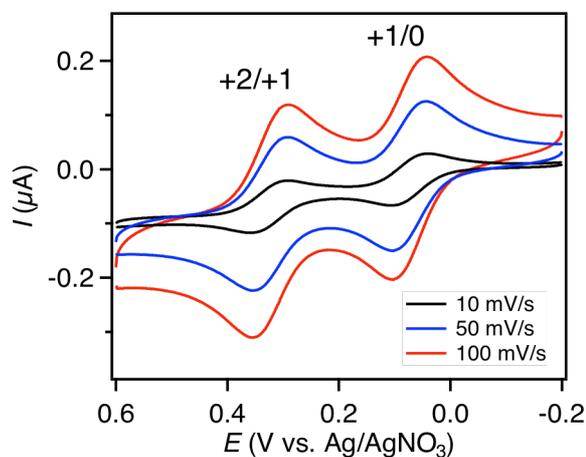


図 2. $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ のサイクリックボルタモグラム。

また、C の領域では価数の増加とともに、吸光度の増加が観測された。理論計算[6]との比較から、(1)ピーク A, D は HOMO からの電子遷移、(2)吸光度が増加した C の吸収は、酸化によって HOMO に生じたホールへの電子遷移、(3)ピーク B は HOMO が関与しない電子遷移に由来するものと帰属した。

$[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ の CV 波を図 4 に示す。-1.2, 0.5 V (vs. Ag/AgNO₃) 付近に非可逆な 1 電子還元、1 電子酸化に由来するピークが観測された。従って、 $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ は酸化・還元のいずれの条件下においても不安定化し、分解することがわかった。次に、作用電極に -1.3, 0.6 V (vs. Ag/AgNO₃) を印加し、1 電子還元及び 1 電子酸化条件での紫外可視吸収スペクトルの時間変化を追跡した (図 5)。

両条件下で吸収スペクトルは 3 つの等吸収点を持ちながら、電解時間とともに変化した。このことは酸化・還元によって不安定化した $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{3+/1+}$ が、特定の生成物へと変化していることを示唆している。電解生成物の同定及び構造評価は現在検討中であるが、時間とともに低エネルギー領域の吸光度が増加していることから電解生成物のサイズが元のクラスターより大きくなっている可能性がある。また、超原子間の相互作用に由来する ~1.8 eV のピークの吸光度が減少していることは超原子間の結合様式の変化が生じていることを示唆している。

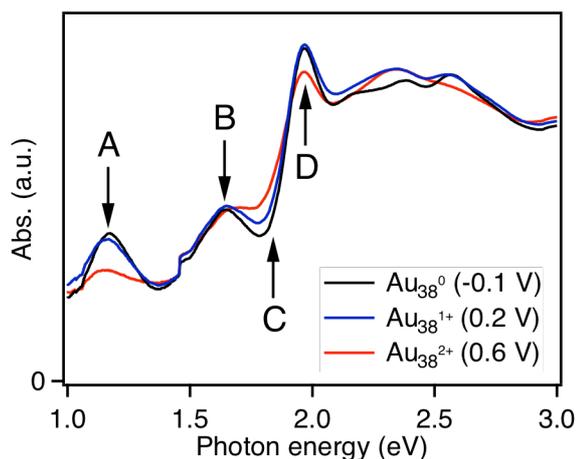


図 3. 各電荷状態の $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の吸収スペクトル。

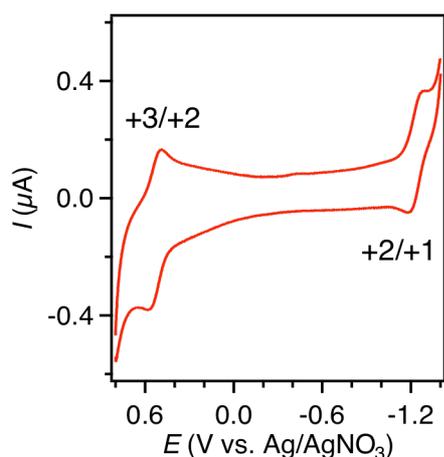


図 4. $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ のサイクリックボルタモグラム。

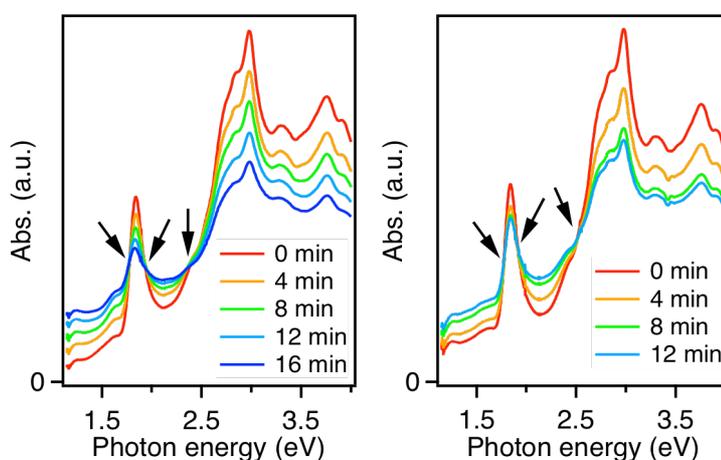


図 5. 酸化 (左)・還元 (右) 条件下での $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ の吸収スペクトルの時間変化 (矢印は等吸収点を表す)。

【参考文献】

- [1] Walter, M.; Akola, J.; Lopez-Acevedo, O.; Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Whetten, R. L.; Grönbeck, H.; Häkkinen, H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 9157.
- [2] Qian, H.; Zhu, Y.; Jin, R. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3795.
- [3] Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Watanabe, T.; Chaki, N. K.; Kawaguchi, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7845.
- [4] Park, S. Y.; Lee, D. *Langmuir* **2012**, *28*, 7049.
- [5] Toikkanen, O.; Ruiz, V.; Rönnholm, G.; Kalkkinen, N.; Liljeroth, P.; Quinn, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11049.
- [6] Lopez-Acevedo, O.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Häkkinen, H.; Aikens, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8210.