

Au₂₅(SR)₁₈⁻クラスターの触媒反応に関する理論的研究

¹北大院総化, ²北大院理

○高原里奈¹, 岩佐豪², 武次徹也^{1,2}

【序】 Au₂₅(SR)₁₈⁻クラスターは高い安定性を示す一方で、触媒活性を有する。先行研究では結晶構造に基づいた活性部位 (図 1a) への分子吸着が議論されている^[1]。実際は結晶構造中ではこの吸着部位にカウンターカチオン (TOA⁺)が存在しており、溶液中では構造が変化している可能性がある。本研究では、「溶液中では配位子の S と Au₁₃ core が部分的に解離し、基質が Au₁₃ core と反応する」と考え、Au₂₅(SR)₁₈⁻における配位子解離反応を検討した。さらに Au₂₅(SR)₁₈⁻への光励起によって ¹O₂ が生成すること^[2]や Au₂₅(SR)₁₈⁻から O₂ へ電荷移動が起こること^[3]が報告されているが、その電子状態については未解明な点が多い。そこで励起状態が関与した ¹O₂ 生成や電荷移動についても調査した。

【方法】 配位子を簡略化したモデルである Au₂₅(SCH₃)₁₈⁻に対し、計算レベル RI-BP86/def-SV(P)で TURBOMOLE を用いて電子状態計算を行った。Au₂₅(SCH₃)₁₈⁻中に 12 本存在する Au₁₃ core-S の Au-S 結合各々について、結合距離を固定して構造最適化計算を行った。また汎関数依存性を調べるため、12 本のうち 1 本の結合について B3LYP を用いた計算を行った。CO 酸化反応において、SR が部分的に外れた Au₂₅(SR)₁₈⁻が CO を酸化させるという先行研究があったことから^[4]、SCH₃ の結合エネルギーについても計算した。Au₂₅(SCH₃)₁₈⁻への O₂ 吸着構造の探索には、開発者版 GRMM (Global Reaction Route Mapping)プログラムに実装された MC-AFIR 法を用いた。

【結果・考察】 各 Au₁₃ core-S の距離を伸ばして固定し構造最適化した結果を図 1b に示す。横軸は Au₁₃ core-S の距離を、縦軸は Au₁₃ core-S が結合した構造との相対エネルギーである。Au₂₅(SR)₁₈⁻はほぼ C_i 対称であり、対称心に関し同じ対称の位置にある Au-S についてはおおよそ同じプロットが得られた。2つの異なる Au₁₃ core-S をそれぞれ伸ばしていくと安定構造が得られた。結果をそれぞれ図 1b と 1c に示す。得られた安定構造はどちらも配位子 S-Au-S-Au-S がねじれていた。またそれぞれの反応障壁はおおよそ 1 eV 前後であったことから、室温条件下ではこのような配位子の部分解離が起こりうると思われる。B3LYP ではこの障壁が若干低くなった (図 1e)。特に、4 Å 以上では相対エネルギーが大きく変化した。配位子自体の解離、あるいは配位子から SCH₃ が外れる可能性も検討したが、いずれの解離にも約 2.7~5 eV が必要であり、室温では配位子あるいは SCH₃ の解離は起こらないものと考えられる。

分子吸着に関しては、新規の O₂ 吸着構造を複数発見した。そのうち triplet と singlet のエネルギー差は 1.4 eV であり、実験と良い一致を見せた。いずれのスピン状態でも基底状態の HOMO と LUMO はエネルギーが近接しており、LUMO は O₂ の軌道に占有されていた。励起状態計算から O₂ への電荷移動が容易に起こることを確認した。

【参考文献】 [1] G. Li et al., *ACS Catal.*, 2014, 4, 2463. [2] C. Yu et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 2847. [3] D. R. Kauffman et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 195. [4] W. Li et al., *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 10261.

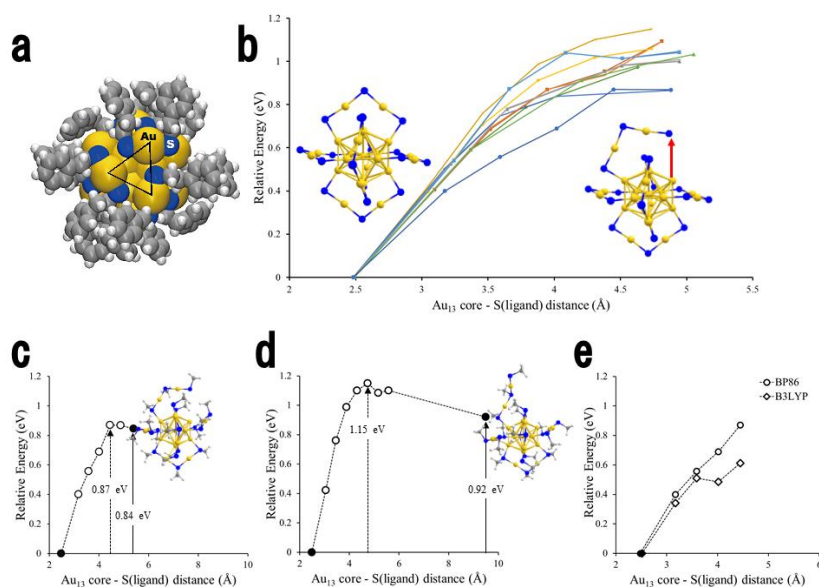


図 1. (a) Au₂₅(SEtPh)₁₈⁻密度充填モデル、(b)各 Au₁₃ core-S の距離を伸ばしたときの活性障壁、(c, d)安定構造が得られた 2つの異なる Au₁₃ core-S の活性障壁、および(e)汎関数 BP86・B3LYP それぞれの活性障壁の比較。