

魔法組成クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のPd置換体 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SR})_{18}$ の精密合成と安定性

(東理大理) ○藏重亘, 新堀佳紀, 根岸雄一

【序】

チオラート(RSH)によって保護された金クラスター($\text{Au}:\text{SR}$ クラスター)は、新しい機能性物質の構成単位として広く注目を集めており、盛んに研究が行われている。近年の単離・構造評価技術の飛躍的な向上により、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59}$ が熱力学的・化学的に高い安定性を示す魔法組成クラスターであることが明らかにされ[1-3]、またいくつかのクラスターについてはその幾何構造および安定性の起源についても深い理解が得られてきている。例えば、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は、正 20 面体 Au_{13} コアの周りを 6 つの [-S-Au-S-Au-S-]オリゴマーが覆った構造を取っており[4,5] (図1)、こうした対称性の高い金コアを有することで特異的に安定化していることが明らかにされている。一方、同一原子から構成される正 20 面体構造では、中心原子を内包するために、12 個の表面原子間隔が中心原子と表面原子との原子間隔に比べ、5%程伸びている。したがって、中心原子を原子半径の小さい他の原子で置き換えることで、さらなる安定化が期待される。実際、気相研究より、中心原子が置換された Al_2X ($\text{X}=\text{B}, \text{Si}, \text{P}$) が高い安定性を示すことが報告されている[6]。本研究では、金原子 (1.34Å) を原子半径のより小さなパラジウム原子 (1.28Å) で置き換えた $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SR})_{18}$ を合成することに成功した。単離されたクラスターについて、その幾何構造及び安定性についても検討したので報告する。

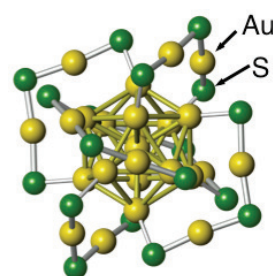


図 1. $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ の構造 [4,5]. Au と S のみ示されている。

【実験】

保護分子としては、ドデカンチオール ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) を用いた。塩化金酸 (HAuCl_4) と塩化パラジウム (PdCl_2) をテトラオクチルアンモニウムイオン (TOA^+) でトルエン相に移動させた後、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ と反応させ、(Au, Pd)- $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ 錯体を調製した。これを水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) で還元することにより、(Au, Pd): $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ を調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、これにアセトンを加えクラスター (1) を抽出した。さらに、極性カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーにより、1 を移動速度の早い成分 (2) と遅い成分 (3) に分離した (図 2)。1-3 をマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析、粉末 X 線構造解析、紫外可視吸収分光により評価した。また、1 を 50°C のトルエン中で激しく攪拌し、その反応過程を紫外可視吸収分光および MALDI 質量分析により追跡した。

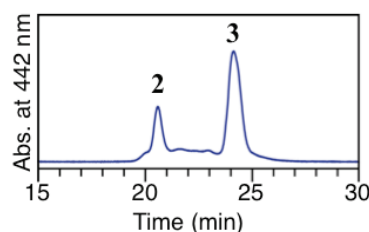


図 2. 1 のクロマトグラム。

【単離と構造評価】

図 3 に 1-3 の MALDI 質量スペクトルを示す。1 のスペクトルに現れた二本のピークはそれぞれ $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に帰属された。すなわち、上記方法によりパラジウム置換体が合成されたことが分かった。2 と 3 のスペクトルにおいては各々、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に帰属されるピークのみが観測された。このことは、極性カラムにより両者が高い分解能で分離されたことを示している。

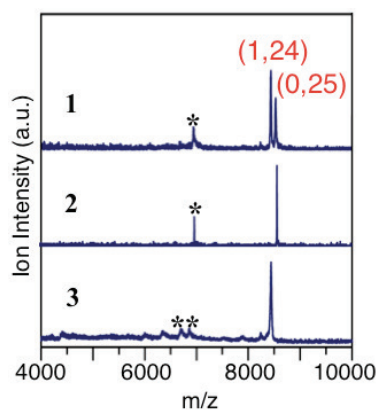


図 3. 1-3 の MALDI 質量スペクトル。(n,m)は $\text{Pd}_n\text{Au}_m(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ を表す。(*)はレーザーによる解離物。

こうして単離された $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の幾何構造について調べるため、**3** の粉末 X 線構造解析を行ったところ、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ とは大きく異なる回折パターンが観測された(図 4(a))。このことは、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ においてパラジウムは正 20 面体コアに混入していることを強く示唆している。パラジウムを 2 個以上含む $\text{Pd}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ ($n=2\sim 25$) が生成しないことを考慮に入れると(図 3)、パラジウムは正 20 面体コアの中心に位置していると予想される。実際、ホスフィンにより保護された $\text{Pd}_1\text{Au}_{12}$ クラスタでは、パラジウムは正 20 面体構造の中心に位置していることが単結晶 X 線構造解析により明らかにされている[7]。Jiang らは最近、こうしたコアシェル型の構造をもつ $\text{M}@\text{Au}_{24}(\text{SC}_3)_{18}$ について、その HOMO-LUMO ギャップエネルギーの DFT 計算を行い、中心原子を金からパラジウムに置き換えることで、クラスター内の HOMO-LUMO ギャップが 0.05 eV 程度増大するという理論予測を報告している[8]。そこで、**3** について紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に比べ、最初のピーク位置が 0.2 eV 程度高エネルギー側へシフトしている様子が確認された(図 4(b))。このことはクラスター内の HOMO-LUMO ギャップが 0.2 eV 程度増大していることを表しており、この傾向は上記理論予測と矛盾はない。以上の結果をもとに、**3** はパラジウム原子を正 20 面体コアの中心に含んだ、コアシェル型の $\text{Pd}_1@\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 構造を有していると結論した。

【安定性】

図 5(a)に、50°Cのトルエン中における **1** の紫外可視吸収スペクトルの時間変化を示す。30 日後には、吸収スペクトルの特徴が $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のそれに近づいている様子が見て取れる。図 5(b)は、MALDI 質量分析により **1** の化学組成の時間変化を追跡した図である。時間とともに $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の相対的存在量が減少し、30 日後には $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のみが存在している様子が見て取れる。これらの結果は、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ より高い熱力学的安定性を有していることを示している。前述の通り、同一原子から構成される正 20 面体構造では、中心原子を内包するために、12 個の表面原子間隔が中心原子と表面原子との原子間隔に比べ、5%程伸びている。中心原子をより原子半径の小さい原子で置き換えることで、コアの歪みが緩和され、その結果、熱力学的安定性が高められたと考えられる。同様な安定性の向上はレーザー解離に対しても観測されており(例えば図 3)、安定化の起源を現在検討中である。

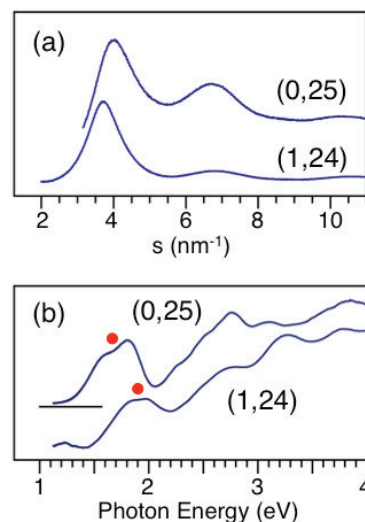


図 4. $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の(a)粉末 X 線回折パターンと(b)紫外可視吸収スペクトルの比較。

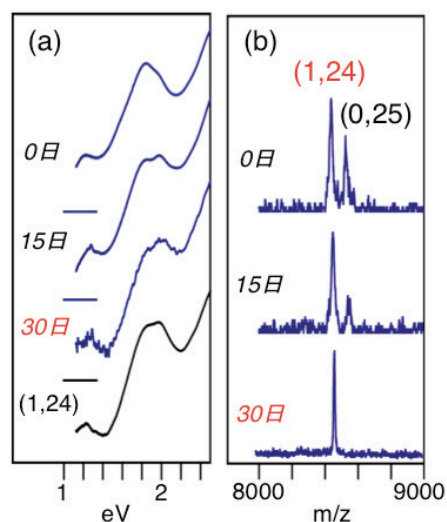


図 5. 50°Cのトルエン中における **1** の時間変化の追跡 (a)紫外可視吸収スペクトル (b)MALDI 質量スペクトル。

- [1] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11322.
- [2] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608.
- [3] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [4] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
- [5] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883.
- [6] M. Akutsu, A. Nakajima, et. al, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 12073.
- [7] B. K. Teo, H. Zhang, *J. Organometallic. Chem.* **2000**, *66*, 614.
- [8] De-en. Jiang, S. Dai, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2720.