

魔法数金クラスターの安定性・電子構造に対する異原子ドーピングの効果

(東理大院総合化学¹⁾・分子研²⁾)

○根岸雄一¹⁾・藏重亘¹⁾・岩井健幸¹⁾・井出真緒¹⁾・五十嵐梢¹⁾・信定克幸²⁾

【序】

1994年の Brust らによる報告以来、チオラート(RS)により保護された金属クラスターは新規機能性材料の構成単位として大きな注目を集めており、盛んに研究が進められている。近年の分離・組成評価技術の飛躍的な進展により、金クラスターについては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ (図 1)、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59}$ が魔法組成であることが見いだされ[1-3]、これらのクラスターについては多角的な実験・理論解析により、その構造や物性についても明らかにされつつある。一方、金属コアの二成分化は、組成や原子配置といった新たな構造のパラメーターをもたらすため、単成分とは異なる安定性や構造・物性・機能を発現させることが期待される。しかしながら、チオラートにより保護された金属二成分クラスターについては、その精密合成例は皆無に等しく、それゆえ、安定性や構造・物性についても殆ど情報が得られていない。本研究では、複合元素として Au とコアシェル型の構造を形成しやすいパラジウム (Pd) 原子と Au と同族の銀 (Ag) 原子に注目し、 $\text{Au}_{25-n}\text{M}_n(\text{SR})_{18}$ (M = Pd or Ag) 二成分クラスターを精密に合成し、その安定性や電子構造について調べたので報告する。

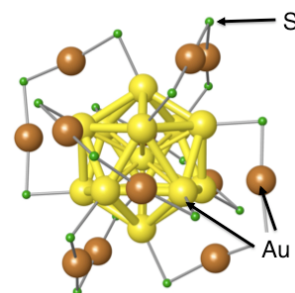


図 1. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の幾何構造. 正二十面体 Au_{13} コアの周りを 6 つの $[-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-]$ オリゴマーが覆った構造となっている。

【 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 二成分クラスター】[4]

チオラート保護金パラジウム二成分クラスターは、ドデカンチオール ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) の存在下で、塩化金酸 (HAuCl_4) と塩化パラジウム (PdCl_2) を NaBH_4 により化学的に還元することで調製した。最初に加える HAuCl_4 と PdCl_2 の混合比を変化させながら生成するクラスターの化学組成を質量分析により追跡したところ、混合比によらず、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の一つの金原子が Pd 原子に置きかわった $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ が主生成物として生成することが分かった。溶媒抽出や高速液体クロマトグラフィーを利用することで、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ (**1**) を高純度で単離することに成功した (図 2)。こうして単離された **1** の幾何構造について調べるため、**1** のレーザー脱離イオン化質量スペクトル (レーザー解離スペクトル) を測定したところ、**1** は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と類似した骨格構造を有することを強く示唆する結果が得られた。Pd 原子を 2 個以上含む $\text{Pd}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ ($n = 2-25$) が生成しないことを考慮に入れると、Pd 原子は正 20 面体コアの中心に位置していると予想される。そこで、Pd 原子を中心を含むコアシェル型の $\text{Pd}_1@\text{Au}_{24}(\text{SCH}_3)_{18}$ (**1'**; 図 3(a)) について吸収スペクトルと X 線回折パターンを計算し、それらを **1** の吸収スペクトルと X 線回折パターンと比較したところ、いずれも良く一致することが分かった (図 3(b)(c))。これらの結果より、**1** は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の中心の Au 原子が Pd 原子に置

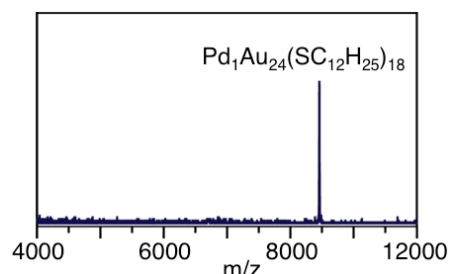


図 2. **1** の MALDI 質量スペクトル。

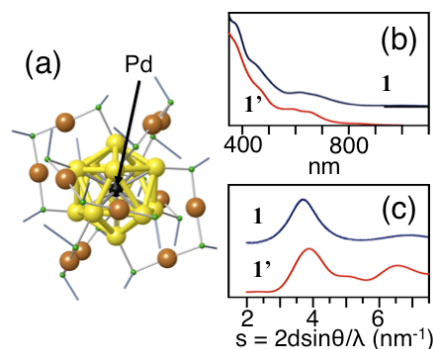


図 3. (a) **1'** の最適化構造. **1** と **1'** の (a) 紫外可視スペクトルと (b) 粉末 X 線回折パターンの比較。

きかわったコアシェル型の $\text{Pd}_1\text{@Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 構造を有していると結論した。安定性に関する実験より、こうして中心の Au 原子を Pd 原子で置き換えることで、クラスターの熱力学的安定性がより向上することが明らかになった。例えば、**1** と $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ をトルエンに溶解させ、50°C で攪拌し続けたところ、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ が先に劣化してゆき、30 日後にはトルエン中には **1** のみが存在することが分かった (図 4)。Jiang[5]らの最近の DFT 計算の結果に基づく、こうした安定性の差は、中心原子と $\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ ケージとの結合性の違いに起因される。金とパラジウムは溶融しやすく、Pd 原子と $\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ ケージの間では Au 原子と $\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ ケージの間よりも強い結合を形成するため、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ より高い熱力学的安定性を示すと解釈される。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た。レーザー解離のメカニズムについては現状では明らかになっていないが、レーザーに対する安定性の差についても、上述の相互作用エネルギーの違いが関与しているものと予想される。

【 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 二成分クラスター】[6]

HAuCl_4 と AgCl の混合比を変化させながら生成するクラスターの化学組成を質量分析により追跡したところ、Au-Ag 二成分系においては Au-Pd 二成分系の場合とは対称的に、調製条件に依存してさまざまな Au-Ag 混合比の $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ ($n = 0-9$) が主生成物として生成することが分かった。生成物の紫外可視吸収スペクトルより、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の電子状態は置換される Ag 原子数の増加に伴って大きく変化することが明らかになった。図 5(a)にそれぞれの化学組成の $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の紫外可視吸収スペクトルを示す。Ag 原子の混入数に依存して、可視領域の吸収が連続的に変化している様子が見て取れる。 $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ に関する理論計算によると、1.7eV 付近に現れた最初のピークは Au_{13} コア (図 1) における Au6sp バンド内遷移 (HOMO-LUMO 遷移) に帰属される。図 5(a)にて観測されたスペクトルの変化は、(1)Ag 原子は金属コアに連続的に混入していること、(2)Ag 原子の混入により $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の HOMO-LUMO ギャップが増大したことを示している。このような電子構造の変化により、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の発光特性も大きく変化することが明らかになった。図 5(b)に、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の発光・励起スペクトルを示す。 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の発光波長は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のそれと比べ短波長側にシフトしている様子が見て取れる。以上の結果は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ とは異なる電子構造をもつ安定クラスターを創成する上で、Ag 原子ドーピングは極めて有効な手段であることを示している。

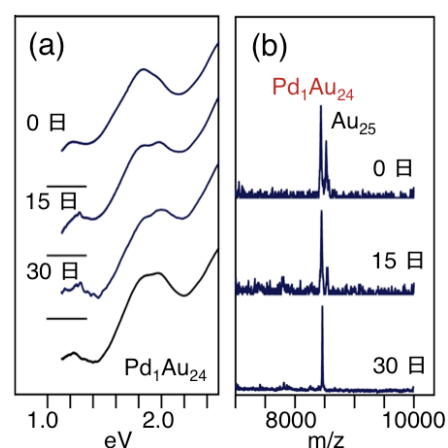


図 4. 50°C のトルエン溶液中における **1** と $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の混合物の (a) 吸収スペクトルと (b) MALDI 質量スペクトル。

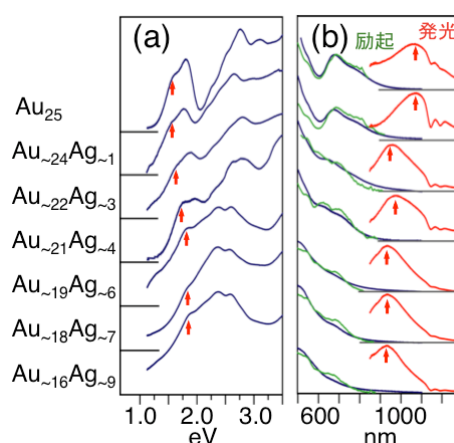


図 5. $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ ($n = 0-9$) の (a) 吸収スペクトルと (b) 励起・発光スペクトル。

- [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] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 6219.
- [5] D.-e. Jiang, S. Dai, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2720.
- [6] Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4713.