

ホスフィン保護 Pd₁Au₁₀ クラスターの合成・構造・安定性

(東理大院総合化学) ○藏重亘, 根岸雄一

【序】

ホスフィンを保護分子として金クラスターを液相調製すると、10 原子程度からなる金クラスターをサイズ選択的に合成できることが古くから知られている(図 1)。これらのクラスターは、原子とバルクの間中に位置する物質系として大きな注目を集め、その構造、物性について多くの研究が行われてきている。しかしながら、ホスフィン保護金クラスターは安定性に乏しいため、これらをナノデバイスへと応用するためには、何らかの方法によりクラスターをより安定化させることが必要となる。一方、我々はこれまで、チオラート保護金クラスターを対象に、その二成分複合効果について研究を行ってきた[2,3]。その結果、チオラート保護金クラスターの中心の Au 原子を Pd 原子で置換するとクラスターの熱力学的安定性をより向上させられることを明らかにした[2]。本研究では、ホスフィン保護 Au₁₁ クラスター (Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂) についてその安定性を向上させることを目的に、Pd を一つドーブした Pd₁Au₁₀(PPh₃)₈Cl₂ を合成した。合成したクラスターの構造及び安定性についても検討したので報告する。

【実験】

クロロトリフェニルホスフィン金 (AuCl(PPh₃)) とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (Pd(PPh₃)₄) を 18:7 の比でエタノールに溶解させ、そこに水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) を加えることで、ホスフィン保護金パラジウム二成分クラスターの混合物を調製した。得られた混合物から溶解度の差を利用して錯体と大きなクラスターを取り除き、クラスター (1) を得た。1 をエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析、紫外可視吸収分光、粉末 X 線構造解析により評価した。また、1 と Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂ を 1:3.5 の比で混合し、それを 50°C のメタノール中で激しく攪拌し続けた。反応過程を紫外可視吸収分光および ESI 質量分析により追跡した。

【結果及び考察】

図 2(a) に 1 の正イオン ESI 質量スペクトルを示す。スペクトル中においては m/z = 4245 付近にて一本の強いピークが観測された。図 2(b) に、このピークの同位体分布を示す。同位体分布は [Pd₁Au₁₀(PPh₃)₈Cl₂]^{H+} のそれと良く一致した。このことは、1 には Pd₁Au₁₀(PPh₃)₈Cl₂ のみが含まれていることを示している。これらの結果より、上記方法により Pd を一つドーブした Pd₁Au₁₀(PPh₃)₈Cl₂ が高純度で単離されたことが分かった。

こうして単離された 1 の電荷状態については、H⁺ が付加した状態で +1 価として観測されたことから、0 価であると考えられる。Pd を含

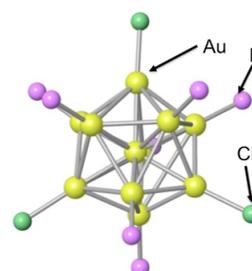


図 1. Au₁₁Cl₃{(m-CF₃C₅H₄)₃P}₇ の構造[1].

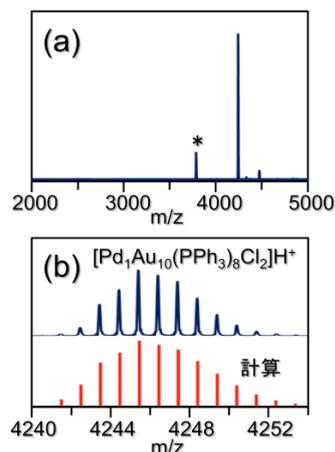


図 2. (a) 1 の ESI 質量スペクトル. (*) はスプレー時の解離物. (b) 同位体分布.

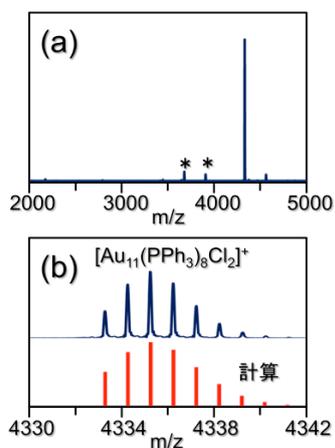


図 3. (a) [Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]⁺ の ESI 質量スペクトル. (*) はスプレー時の解離物. (b) 同位体分布.

まない $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ については、+1 価の電荷状態で生成することがこれまでの研究より明らかにされている。この理由については、 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ の非局在電子数(8)が閉殻電子構造 ($1\text{S}^21\text{P}^6$) を満たすためであると解釈されている。実際、我々の合成した $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ も、+1 価の電荷状態 ($[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$) であることが ESI 質量分析より明らかになった(図 3)。Pd 原子の電子配置は 4d^{10} であり、Au 原子 ($5\text{d}^{10}6\text{s}^1$) と比べると非局在電子数が一つ少ない。それゆえ、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ については 0 価の $[\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^0$ にて閉殻電子構造を満たすことになるため、 $\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ は 0 価にて安定に生成したと解釈される。

1 の構造について検討するため、1 の粉末 X 回折パターンを測定したところ、 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ の回折パターンと良く似た回折パターンが得られた。また、1 の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ のそれと比較的よく似たスペクトルが得られた。これらの結果は、 $[\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^0$ は $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ と類似した骨格構造をもっていることを強く示唆している。より大きな Au_{13} クラスタについては Pd をドーブすると、Pd 原子は中心の Au 原子と置きかわることが Laupp らにより報告されている[4]。また、チオラートにより保護された $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ についても、Pd 原子はコアの中心に位置していることが我々の研究より明らかになっている[2]。こうした結果を考慮にいれると、 $[\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^0$ は $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ の中心の Au 原子が Pd 原子に置きかわったコアシェル型の $[\text{Pd}_1@\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^0$ 構造をとっていると予想される。実際、Pd を 2 つ以上含んだ $\text{Pd}_n\text{Au}_{11-n}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ ($n \geq 2$) については調製条件を変化させても合成することができなかった。このことは Pd と Au は 1 つまでしか置換が生じないこと、すなわち、Pd 原子は中心にしか入り得ないことを強く示唆しており、上述の解釈を強く支持している。

図 4(a)に、1 と $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ を含んだ 50°C のメタノール溶液の紫外可視吸収スペクトルの時間変化を示す。時間の経過とともに、スペクトルの特徴が $\text{Pd}_1\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ のそれに近づいている様子が見て取れる。図 4(b)は混合物の化学組成を ESI 質量分析により追跡した結果である。時間とともに $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ の相対的存在量が減少している様子が見て取れる。これらの結果は、1 は $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ よりも高い熱力学的安定性を有していることを示している。チオラート保護 Au_{25} クラスタについては、中心の Au 原子を Pd 原子で置き換えることで、中心原子と周りの金ケージとの間の相互作用エネルギーが増大することが Jiang らにより報告されている[5]。 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ についてはこうした置換効果に関して現状では明らかにはなっていないが、 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$ についても同様に Pd 置換により中心原子と周りの金ケージとの間の相互作用エネルギーが増大するため、熱力学的安定性が向上するものと予想される。

- [1] K. Nunokawa, et. al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 1601.
 [2] Y. Negishi, W. Kurashige, K. Nobusada et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 6219.
 [3] Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4713
 [4] M. Laupp, J. Strahle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 207.
 [5] D.-e. Jiang, S. Dai, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2720.

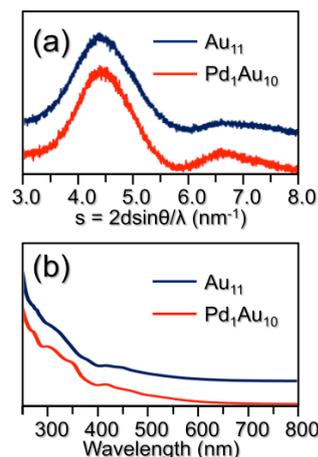


図 4. 1 と $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ の (a) 粉末 X 線回折パターンと (b) 紫外可視吸収スペクトル。

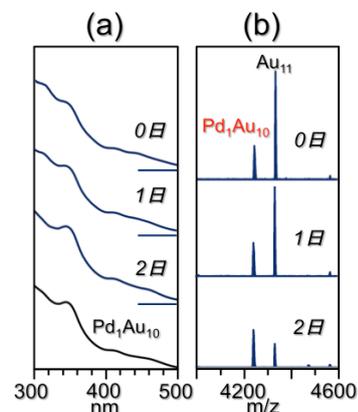


図 4. 1 と $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^{1+}$ の含まれた 50°C のメタノール溶液の (a) 紫外可視吸収スペクトルと (b) ESI 質量スペクトル。