

魔法組成クラスター $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ のPd置換体 $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ の精密合成と構造

(東理大院総合化学*, 分子研**)〇五十嵐梢*, 信定克幸**, 根岸雄一*

【序】

チオラート(RS)によって保護された金属クラスターは、バルク金属とは異なる特異的な物性や機能を示すことから、新しい機能性物質の構成単位として期待されている。なかでも、熱力学的・化学的に高い安定性を示すクラスターは材料として大きな可能性を秘めている。複数のグループによるこれまでの研究により、金クラスターについては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144/146}(\text{SR})_{59/60}$ などが熱力学的、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]、これらのクラスターについては幾何構造や安定化の起源についても深い理解が得られてきている。例えば、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ については、対称性の高い金コアの周りを複数の金チオラートオリゴマーが覆った構造であること、こうした対称性が高く、強い骨格構造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。特に、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{1-}$ 、 $[\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}]^0$ 、 $[\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}]^0$ の電荷状態においては金コアが閉殻電子構造も同時に満たすため、クラスターはとりわけ安定化する。一方、我々は、これらの魔法組成クラスターに異原子をドーピングすることで、クラスターをより安定なクラスターへと変換したり、金のみからなるクラスターとは異なる物性を発現させたクラスターへと変換することに取り組んでいる[4,5]。最近、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にPd原子をドーピングすると、クラスターをより安定化させられることを見いだした[4]。本研究では、一世代大きな魔法組成クラスターである $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ に対して同様なドーピング実験を行った。 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ に2個のPd原子をドーピングした $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ を精密に合成し、その安定性と構造について検討したので報告する。

【実験と計算】

チオールにはフェニルエタンチオール($\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$)を用いた。まず、塩化金酸(HAuCl_4)と塩化パラジウム(PdCl_2)をテトラヒドロフランに溶解させ、そこに $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$ を加え、錯体を形成させた。これを水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)で化学的に還元することによりフェニルエタンチオラート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。調製した混合物から、 $\text{Pd}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ ($n = 0, 1$)を溶解度の違いを利用して取り除いた後、残留成分に含まれる最小成分($\text{Pd}_n\text{Au}_{38-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ ($n = 1, 2$))をサイズ排除クロマトグラフィーにより分離した。 $\text{Au}_{38-n}\text{Pd}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ を 60°C のトルエン溶液中で1週間加熱攪拌することで、安定成分(**1**)を得た。**1**をマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、X線光電子分光(XPS)、紫外可視吸収分光などによって評価した。また、チオールを SCH_3 に簡略化した $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SCH}_3)_{24}$ に対して密度汎関数法(DFT)に基づいてその最適化構造を計算した。

【化学組成と電荷状態の評価】

図1(a)に**1**の負イオンモードのMALDI質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に帰属されるピークのみが観測された。図1(b)に**1**の負イオンモードのESI質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $[\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}]^{2-}$ に帰属されるピークのみが観測された。これらの結果は、**1**には $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ のみが含まれていることを示している。実際、**1**の紫外可視吸収スペクトルは、金のみからなる $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ とは大きく異なる形状を示した(図1(c))。また、**1**のXPSスペクトルにおいては、 $\text{Au}4f$ (~ 84.0 eV)および $\text{Au}4d$ (~ 335.2 eV)に帰属されるピーク

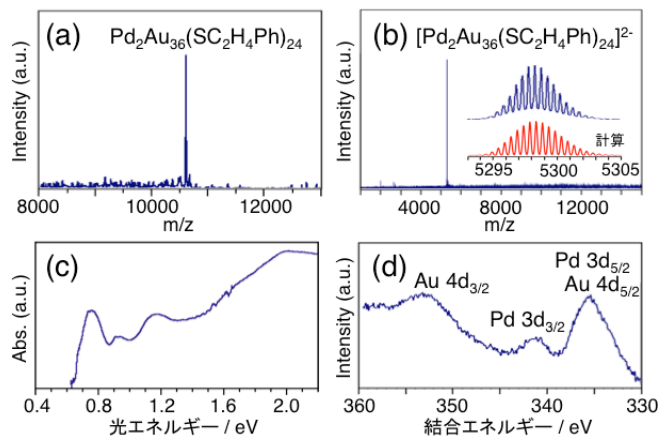


図1. **1**の(a)負イオンMALDI質量スペクトル、(b)負イオンESI質量スペクトル、(c)XPSスペクトル、(d)紫外可視吸収スペクトル。

とともに、Pd3d に帰属されるピーク (~335.8 eV) が観測された (図 1(d))。これらの結果は、**1** が Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ であるという帰属と矛盾はない。以上のように、複数の分離法を駆使することで、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ に 2 個の Pd 原子がドーブされた Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ を精密に合成することに成功した。

こうして単離された **1** の電荷状態については、ESI 質量スペクトルにおいて [Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄]²⁻ に帰属されるピークのみが観測されたことから (図 1(b))、-2 価であると考えられる。前述の通り、金のみからなる Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ については、0 価が最も安定であり、[Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄]⁰ が主生成物として生成することが明らかにされている。この理由については、[Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄]⁰ の 14 個の非局在電子が非球状分子に対する閉殻電子構造を満たしているためであると解釈されている (超原子理論)。Pd 原子の電子配置は 4d¹⁰ であり、Au 原子 (5d¹⁰6s¹) と比べると非局在電子数が一つ少ない。それゆえ、Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ については -2 価の [Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄]²⁻ にて閉殻電子構造を満たすことになるため、Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ は -2 価にて安定に生成したと解釈される。

【安定性と幾何構造】

本実験条件では金のみからなる Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ は合成されなかった。このことから、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ についても Pd 原子をドーブすることで熱力学的安定性が向上していると考えられる。我々は Pd のドーブ効果についてさらに検討するため、Pd を 1 つドーブした Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ と 2 つドーブした Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ (**1**) の熱力学的安定性を比較してみた。この実験では Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ と **1** を 60°C トルエン溶液中にて攪拌し続けた。図 2 に混合物の MALDI 質量スペクトルを示す。時間の経過とともに Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ に帰属されるピークの相対強度が減少し、6 日後のスペクトルには Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ に帰属されるピークのみが観測された。このことは、**1** は Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ 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。すなわち、ドーブする Pd 原子数の増加に伴い、クラスターの熱力学的安定性が連続的に向上していることを示している。

最近、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ の幾何構造については、二つの正二十面体 Au₁₃ が連結した Au₂₃ 量体コアの周りを複数の金チオラートオリゴマーが覆った構造であることが単結晶 X 線回折より明らかにされた [6] (図 3(a))。また、我々の研究より、Pd₁Au₂₄(SR)₁₈ においては、Pd は正二十面体 Au₁₃ コアの中心の Au 原子と置きかわっていることが明らかになっている [4]。これらの結果を基にすると、**1** は二つの正二十面体 Au₁₃ の中心の金原子が Pd 原子に置きかわった Pd₂Au₂₁ コアの周りを複数の金チオラートオリゴマーが覆った構造をとっていると予想される (図 3(b))。実際、Pd₂Au₃₆(SCH₃)₂₄ に関する DFT 計算より、図 3(b) の構造はエネルギー的に安定であることが明らかになった。正二十面体 Au₁₃ の中心の金原子を Pd で置き換えることで、中心原子とまわりの Au₁₂ ケージとの間の相互作用エネルギーが増大し [7]、正二十面体骨格がより強固になってゆくと、ドーブする Pd 原子数の増加に伴い、クラスターの熱力学的安定性が連続的に向上したと解釈される。

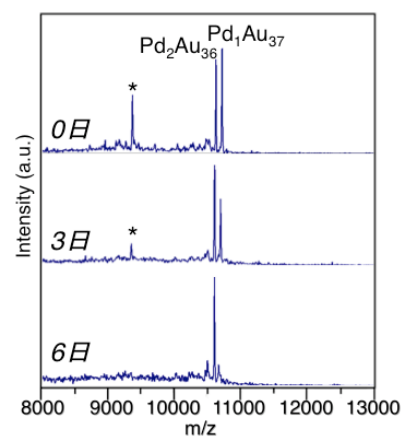


図 2. **1** と Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ の混合物の MALDI 質量スペクトルの時間変化。* は Pd₁Au₃₇(SC₂H₄Ph)₂₄ の解離物。

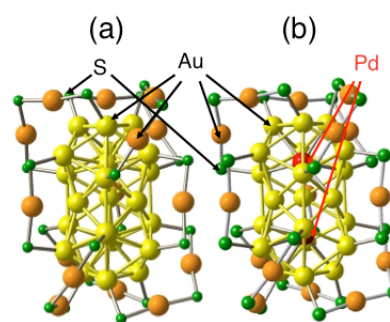


図 3. (a) Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ の構造 [6] と (b) Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ について予想される構造。Au と S と Pd のみ示されている。

- [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. Jazdzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Brushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [4] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Nihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6219.
- [5] Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4713.
- [6] H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8280.
- [7] D.-e. Jiang, S. Dai, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2720.