

カルコゲナート保護 Au₂₅ クラスターの合成・電子構造・物性

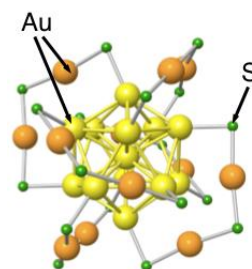
(東理大院総合化学) ○山口 柁樹, 藏重 亘, 根岸 雄一

Synthesis, Electronical Structure, and Physical Property of Chalcogenate Protected Au₂₅ Cluster

(Tokyo University of Science) ○Masaki Yamaguchi, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi

【序】

1nm 程度のコアサイズをもつ小さな金クラスターは、バルク金では見られないサイズ特異的な性質を示すことから、次世代の機能性材料として大きな注目を集めている。なかでもチオラート (RS) によって保護された金クラスター (Au:SR) は、最も研究の行われている物質系の一つである。これらのクラスターについては、最近では、Au₂₅(SR)₁₈、Au₃₈(SR)₂₄、Au₁₀₂(SR)₄₄、Au₁₄₄(SR)₆₀などのクラスターを高純度で単離/合成することが可能となり、その構造や物性に関しても深い理解が得られてきている。例えば、Au₂₅(SR)₁₈ は、Au₁₃ コアの周りを6個の[S(R)-Au-S(R)-Au-S(R)]オリゴマーが覆った構造 (Au₁₃[Au₂(SR)₃]₆) であることが明らかにされた (図1)。また、Au₂₅(SR)₁₈ は、フォトルミネッセンスや常磁性など、バルク金ではみられない物性を発現していることが明らかにされている。一方で、配位子にセノラート (RSe) を用いたクラスターについても盛んに研究が行われている。当研究室では、Au₂₅(SR)₁₈ と金原子数及び配位子数が等しい Au₂₅(SeR)₁₈ を合成することに成功し、このクラスターは (1) Au₂₅(SR)₁₈ と同様の幾何構造を有すること、(2) Au₂₅(SR)₁₈ と比べ、金原子と配位子との間での結合がより共有結合的になること、(3) Au₂₅(SR)₁₈ と同程度、もしくはそれ以上の安定性を有すること、を明らかにしてきた [1-3]。このことは、配位子にチオラートではなく他の有機分子を用いることが、配位子がクラスターの安定性や結合様式、物性等に与える影響を調べる上で非常に有効な手段であることを示している。本研究では、こうした知見を元にオクタンチオラート (C₈H₁₇S) とベンゼンテルロラート (PhTe) によって保護された Au₂₅ クラスター (Au₂₅(SC₈H₁₇)_n(TePh)_{18-n} (n=0~12)) を高純度で合成した。Au₂₅(SC₈H₁₇)_n(TePh)_{18-n} は、Au₂₅(SR)₁₈ や Au₂₅(SeR)₁₈ と同じ金属原子数及び配位子数をもつ化合物であり、配位子の変化が Au₂₅ クラスターの基本的性質に与える影響について理解を得る上で、理想的な化合物である。合成された Au₂₅(SC₈H₁₇)_n(TePh)_{18-n} の幾何構造や電子構造についても併せて報告する。

図1. Au₂₅(SR)₁₈ の構造. Au と S のみ示されている。

【実験】

目的のクラスターは配位子交換反応を用いて合成した。まず、前駆体であるオクタンチオラート保護 Au₂₅ クラスター (Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈) を既報の方法により合成した。次に、ジクロロメタン溶液中にて Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈ とジフェニルジテルリド ((TePh)₂) を任意の割合で混合させ常温で一日攪拌し続けた。その後、未反応の (TePh)₂ をメタノールで洗浄を行い目的のクラスターを得た。合成されたクラスターの化学組成をエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析、透過型電子顕微鏡観測 (TEM) により決定した。また、粉末 X 線構造解析によりクラスターの幾何構造について調べ、紫外可視吸収分光および微分パルスボルタンメリーによりクラスターの電子構造について評価した。

【結果及び考察】

図2 に合成されたクラスターの負イオンモードの ESI 質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には、Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈ と (TePh)₂ の割合を 1:1.5 (1)、1:4.5 (2)、

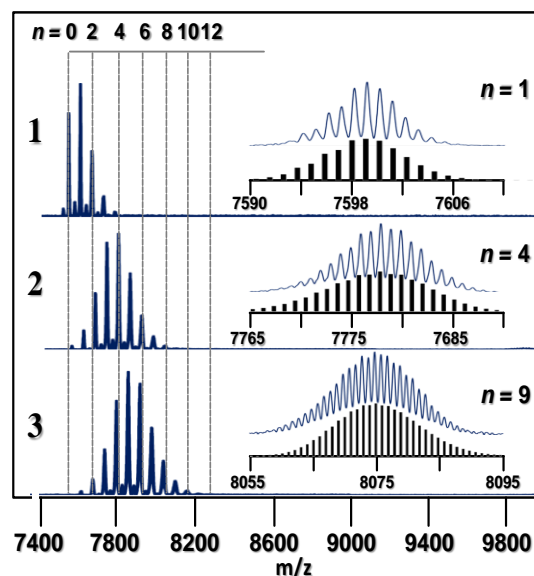


図2. ESI 質量スペクトルと同位体分布。

1:6.5 (3) で調製した全てのサンプルにおいて、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_n(\text{TePh})_{18-n}$ ($n=0\sim 12$) に帰属されるピークのみが観測された。これらのピークの同位体分布も計算により得られるそれらとよく一致した。また、生成物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真においては、1nm 程度 (~ 30 原子) の粒径の粒子のみが観測された。これらの結果は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_n(\text{TePh})_{18-n}$ ($n=0\sim 12$) が高純度で合成されたことを示している。今回の実験では、配位子交換された PhTe の最大数は 12 分子であり、PhTe によってのみ保護された $\text{Au}_{25}(\text{TePh})_{18}$ は観測されなかった。これは、S と Te の原子半径の違いが大きく関係していると考えられる。Te の原子半径は 1.40 Å であり、S の原子半径 (1.02 Å) と比べて非常に大きい。原子半径の大きな Te をもつ TePh が 13 分子以上配位子に置換されると、クラスターのコアが歪み、その結果クラスターが安定に合成されなかったと解釈される。

合成されたクラスターの幾何構造について調べるためにそれぞれのクラスターの粉末 X 線回折パターンを測定した。図 3 に $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ 及び 2、3 の粉末 X 線回折パターンを示す。回折パターンについては、置換される TePh の数が増加するにつれて 40° 付近のピークが連続的に高角度側にシフトしていくことが分かった。このことは、テルロラートが配位子に置換されることでクラスターの幾何構造が変化することを示している。上記記述したように本実験条件では、TePh が 13 分子以上置換されたクラスターは合成されない。こうした結果はテルロラートを置換することでクラスターのコアが歪むという上記解釈を強く支持している。

最後にテルロラートがクラスターの電子構造にどのような影響を与えるのかを調べるために、クラスターの紫外可視吸収スペクトルを測定した。図 4 に $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ 及び 1-3 の紫外可視吸収スペクトルを示す。Aikens らの理論計算により、1.5-2.0 eV の特徴的なピークは、クラスターの HOMO-LUMO ギャップに帰属されることが明らかにされている[4]。今回、置換される TePh の数が増加するにつれて、この領域におけるピークが連続的に低エネルギーシフトしていくことが分かった。このことは、配位子にテルロラートを用いるとクラスターの HOMO-LUMO ギャップが減少することを示している。このことを更に確認するためにクラスターの微分パルスボルタンメトリーを測定した。図 5 に $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ 及び 3 の微分パルスボルタンメトリーを示す。電気化学的手法により求められる $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ の HOMO-LUMO ギャップは 1.64 eV であるのに対し、3 の HOMO-LUMO ギャップは 1.43 eV であることが分かった。これらの結果より、配位子にテルロラートを用いると配位子にチオラートを用いた場合に比べ、クラスターの HOMO-LUMO ギャップが減少することが明らかになった。

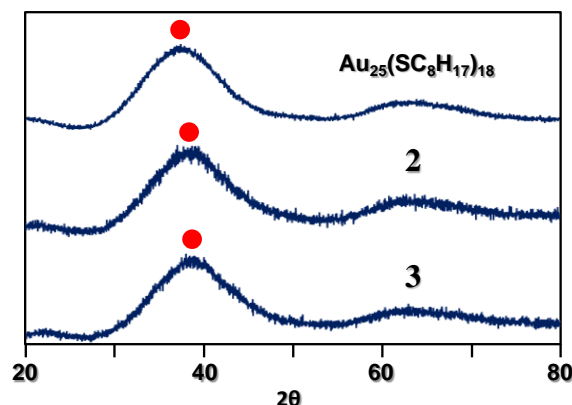


図 3. 粉末 X 線回折パターン。

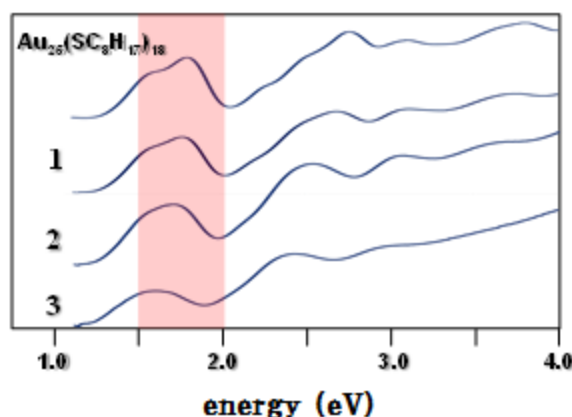


図 4. 紫外可視吸収スペクトル。

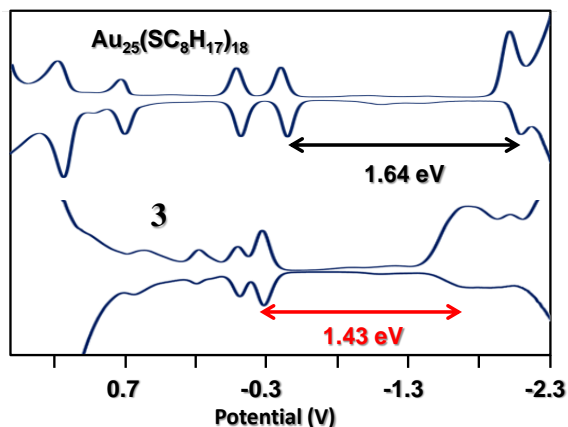


図 5. 微分パルスボルタンメトリー。

[1] Y. Negishi, W. Kurashige and U. Kamimura, *Langmuir (Letter)*, **2011**, 27, 12289.

[2] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2649.

[3] W. Kurashige, K. Munakata, K. Nobusada and Y. Negishi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5447.

[4] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5883.