

未酸化テルロラートに保護された Au_{25} クラスターの合成と その電子・幾何構造

(東理大院総合化学¹⁾, 東大院理²⁾, 分子研³⁾) ○西戸圭祐¹⁾, 藏重亘¹⁾, 山添誠司²⁾,
山口柁樹¹⁾, 信定克幸³⁾, 佃達哉²⁾, 根岸雄一¹⁾

Au_{25} Clusters Containing Unoxidized Tellurolates in the Ligand Shell

(Tokyo University of Science¹⁾, The University of Tokyo²⁾, Institute for Molecular Science³⁾)

○Keisuke Nishido¹⁾, Wataru Kurashige¹⁾, Seiji Yamazoe²⁾, Masaki Yamaguchi¹⁾,
Katsuyuki Nobusada³⁾, Tatsuya Tsukuda²⁾, Yuichi Negishi¹⁾

[序]

現在、チオラート保護金クラスター ($\text{Au}_n(\text{SR})_m$) は、金属クラスターの中でも広く研究が行われている物質である。これは $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ が、他の金属クラスターに比べて高い安定性を有し、さらにはフォトルミネッセンスや光学活性、磁性など、バルクの金では見られない様々な物性を発現することで、新規機能性材料として非常に高いポテンシャルを有しているためである。近年の単離、構造評価技術の飛躍的な向上により、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ などのクラスターは $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の中でも、特に高い安定性を有する魔法数金クラスターであることが明らかにされた[1]、[2]。我々はこれまで、これらの金クラスターの中で最小の魔法数である $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ (図1) を対象に、配位子の違いがクラスターの物性や結合様式に

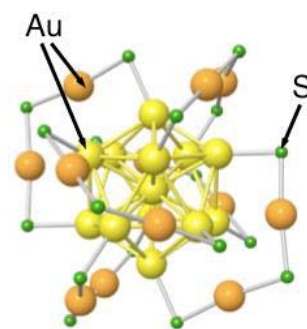


図1. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の構造。
R は省略している。

どのような影響を与えるのかを調べてきた。その結果、配位子をチオラート(RS)からセレンラート(RSe)に変換することで、さらに安定なクラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$) の創製が可能であることを明らかにした[3]、[4]。一方で、硫黄(S)やセレン(Se)よりも、金属性の高いテルル(Te)をアンカーに含むテルロラート(RTe)は、クラスターに電気伝導性を付与させる上で有効な配位子と考えられている。そのため、テルロラート保護金クラスターについては多くの合成例が報告されているが、そのほとんどが酸化物(Te-O)を含んでいる。テルロラート保護がクラスターの物性に与える影響を明らかにするためには、酸化物を含まないクラスターの合成が必要不可欠である。本研究では、Te-O を含まない、未酸化テルロラート保護金 25 量体クラスターを合成することに成功した。このクラスターを対象に研究を行うことで、テルロラート保護がクラスターの電子・幾何構造に与える影響が明らかとなったので報告する。

[実験]

クラスターの合成には配位子交換反応を用いた。前駆体となる $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ をジクロロメタン溶液中に溶解させ、クラスターに対して 1.5 倍、4.5 倍、6.5 倍、7.0 倍のジフェニルジテルリド ((TePh)₂) を加えて室温で攪拌した。こうして得られたクラスター (1 (1.5 倍)、2 (4.5 倍)、3 (6.5 倍)、4 (7.0 倍)) の化学組成を、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析により評価した。また、クラスターの酸化状態について

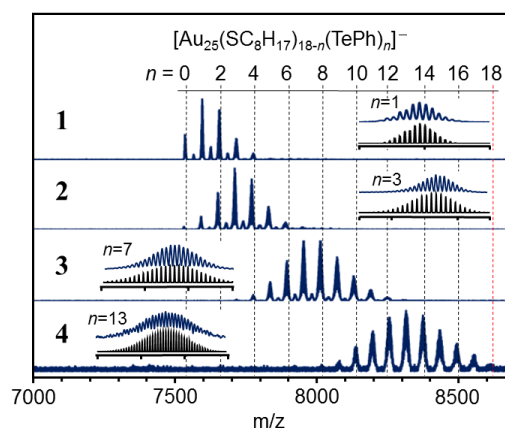


図2. ESI 質量スペクトル。

X 線吸収分光を、幾何構造について理論計算を、電子構造について紫外可視吸収分光を用いてそれぞれ調べた。

【結果および考察】

図 2 に得られたクラスターの ESI 質量スペクトルを示す。1-4 の全てのスペクトルにおいて、 $[\text{Au}_{25}(\text{TePh})_n(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18-n}]^-$ ($n = 0-18$) に帰属されるピークのみが観測された。このことは、本実験手法により、TePh を配位子に含む $[\text{Au}_{25}(\text{TePh})_n(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18-n}]^-$ ($n = 1-18$) が高純度で合成されたことを示している。また、スペクトル中には、酸素を含むクラスターのピークは観測されなかったことから、未酸化のクラスターが合成されたと考えられる。そのことをさらに確認するために、300K にて、クラスターの EXAFS 測定を行った。図 3 に 2、3 および TeO_2 のフーリエ変換後の Te K-edge EXAFS スペクトルを示す。2 および 3 のスペクトル中には、Te-O に帰属される位置 (1.0-1.5 Å) にピークは観測されなかった。このことは、合成したクラスターが確かに未酸化のクラスターであることを強く示唆している。

次に、テルロラート保護がクラスターの幾何構造にどのような影響を与えるのかについて調べるために、 $[\text{Au}_{25}(\text{TeCH}_3)_{18}]^-$ および $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ の最適化構造 (図 4(a)) を計算した。図 4(b)-(c) に、クラスターの最適化構造から求められた、Au 原子間の結合距離を示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{TeCH}_3)_{18}]^-$ の Au コア表面とオリゴマーの Au 原子間の結合距離 ($\text{Au}_{\text{surf}}-\text{Au}_{\text{olig}}$) は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ のそれに比べて長いことが分かった (図 4(c))。こうした結合距離の伸長は Te の原子半径 (1.44Å) が S の原子半径 (1.02Å) に比べて大きいためと考えられる。今回非常に興味深いことに、配位子のチオラートからテルロラートへの変換は、Au コア中心から Au 表面 ($\text{Au}_{\text{core}}-\text{Au}_{\text{surf}}$) および Au コア表面間 ($\text{Au}_{\text{surf}}-\text{Au}_{\text{surf}}$) の結合距離についても伸長させることが明らかになった (図 4(d))。

最後にクラスターの電子構造について、紫外可視吸収分光により調べた (図 5)。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。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[5]。

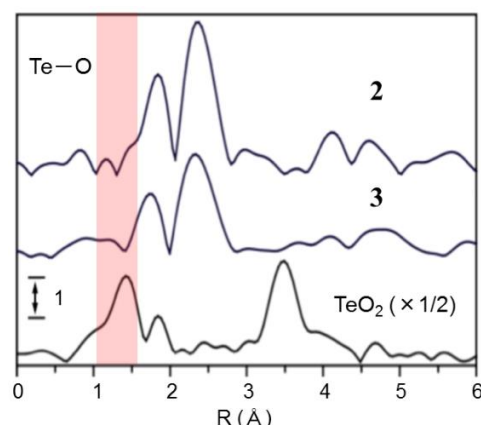


図 3. Te K-edge FT-EXAFS スペクトル。

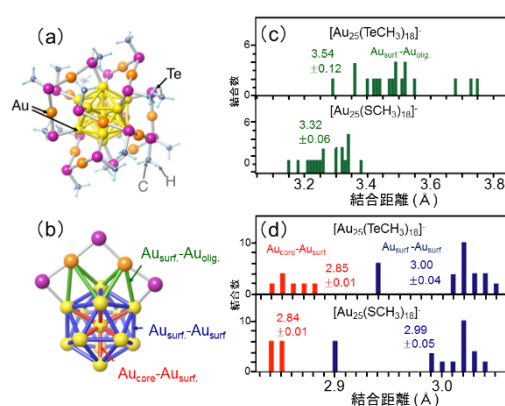


図 4. (a) $[\text{Au}_{25}(\text{TeCH}_3)_{18}]^-$ の最適化構造と (b) 結合の種類および (c), (d) 結合長のヒストグラム。

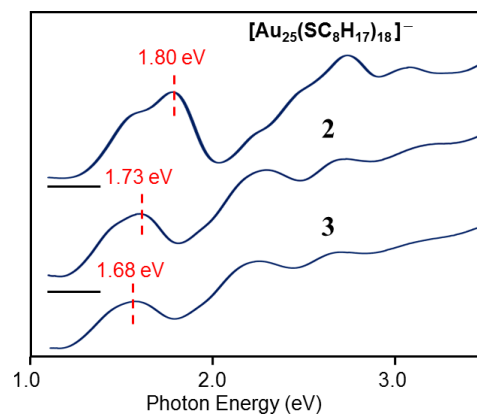


図 5. 紫外可視吸収スペクトル。

- [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] Y. Negishi, W. Kurashige and U. Kamimura, *Langmuir (Letter)*, 2011, 27, 12289.
- [4] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 2649.
- [5] W. Kurashige, S. Yamazoe, M. Yamaguchi, K. Nishido, K. Nobusada, T. Tsukuda and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2072.