

## 化学修飾された超原子と超原子分子

(東大院理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>)○ 佃達哉<sup>1,2</sup>

## Chemically modified superatoms and superatomic molecules

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>)○ Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

## はじめに

これまでに、チオール、ホスフィン、アルキンなどの有機配位子によって保護された様々な金クラスターがサイズ選択的に合成され、最近ではそれらの幾何構造が単結晶 X 線構造解析によって明らかにされている[1]。例えば、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 、 $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ 、 $[\text{Au}_{19}(\text{C}\equiv\text{CPh})_9(\text{Hdppe})_3]^{2+}$ などは、正 20 面体型の  $\text{Au}_{13}$  という共通のコアをもつ (図 1) [1]。これらの  $\text{Au}_{13}$  コアには、形式的に 8 個の価電子が閉じ込められており、希ガス原子のような閉殻の電子配置をとる。すなわち、特異的な安定性を示す配位子保護金クラスターは、表面が化学的に修飾された、電子的に閉殻の「超原子」と見なすことができる。我々は、超原子の概念に基づいた新しい周期表を構築し、さらにはそれらを基本単位とする擬似的な分子「超原子分子」の創出を目指している[2]。本講演では、この原理検証のために取り組んでいる、各々のライブラリーの拡充の現状を紹介する。

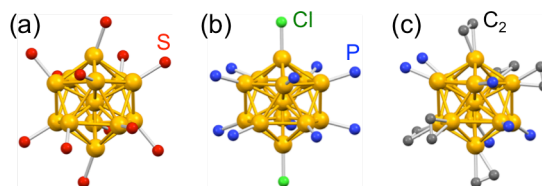


図 1. (a)  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ , (b)  $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ , (c)  $[\text{Au}_{19}(\text{C}\equiv\text{CPh})_9(\text{Hdppe})_3]^{2+}$ に見られる金超原子  $\text{Au}_{13}^{5+}(8e)$ 構造.

## 超原子ライブラリーの拡充に向けて

超原子の周期表を構築するためには、20, 34, 58,..電子で閉殻となるさらにサイズの大きい金超原子や、開殻の電子配置をもつ金超原子を合成する必要がある。金超原子の電子配置を制御するために、我々は2つの方法を開発した (図 2)。

(1) 電荷制御: 配位子保護金クラスター全体の価数を制御することで、金超原子の価電子数を制御することができる。もっとも直接的な方法は、酸化還元によって電荷状態を変化させる方法である。例えば、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ を電気化学的あるいは酸素によって酸化すると、開殻超原子  $\text{Au}_{13}^{6+}(7e)$ が安定化合物として単離できる。一方、 $\text{Cl}^-$ や  $\text{NO}_3^-$ などの負イオンが共存しない条件で合成することで、中性の配位子保護金クラスターが得られる。この場合、金超原子の価電子数は表面配位子の数と性質によって決定付けられる。例えば、 $\text{Au}(\text{dppe})(\text{Spy})$ を還元することで得られた  $\text{Au}_{13}(\text{dppe})_4(\text{Spy})_4$  [3]は、形式的に9個の価電子をもつ開殻超原子  $\text{Au}_{13}^{4+}(9e)$ に相当する。

(2) ドーピング・コア変形：超原子が内部構造をもつ[4]ことを利用して、異種原子のドーピングや、コアの構造を変形させることで 8 電子系以外の超原子を合成できる。例えば、Pd など s 電子をもたない金属原子を導入した  $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$  では、閉殻超原子  $\text{Pd@Au}_{12}^{6+}(6e)$  が形成される[5]。一方、超原子の形状を球状の正 20 面体から回転楕円体に変形させると P 超原子軌道の縮退が解ける[6]ため、8 電子以外で閉殻構造をとる。実際に、centered-crown 構造の  $\text{PdAu}_8^{2+}(6e)$  [6]や oblate 型の  $\text{Au}_8^{2+}(6e)$  [7]の合成に成功した。

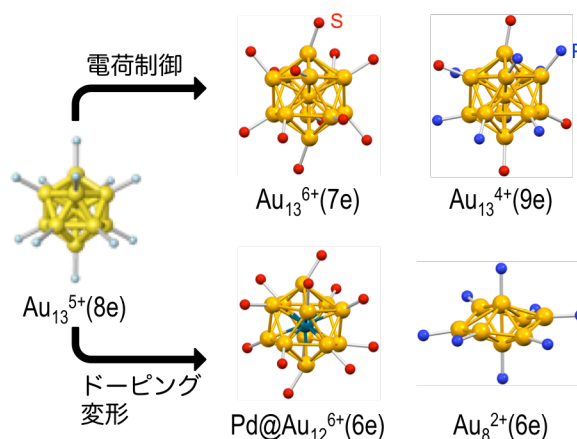


図 2. 金超原子ライブラリーの拡張。

### 超原子分子ライブラリーの拡充に向けて

$\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  と  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_5(\text{PR}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$  は、それぞれ価電子数が 14 の  $\text{Au}_{23}$  コア、および 16 の  $\text{Au}_{25}$  コアをもつ。 $\text{Au}_{23}^{9+}(14e)$  コアは、ハロゲン的な電子配置の  $\text{Au}_{13}^{4+}(7e)$  が面を共有して 2 つ連結した超原子分子、一方  $\text{Au}_{25}^{9+}(16e)$  コアは、希ガスの電子配置の  $\text{Au}_{13}^{5+}(8e)$  が頂点を共有して 2 つ連結した超原子分子とみなすことができる (図 3) [2]。最近では、金前駆体イオンの還元速度を低下させることで、さらに高次の一次元構造をもつ金クラスターの合成[8,9]に成功した。これらの結果は、超原子を基本単位として、ナノスケールの擬似的な分子群が創出できることを示唆している。

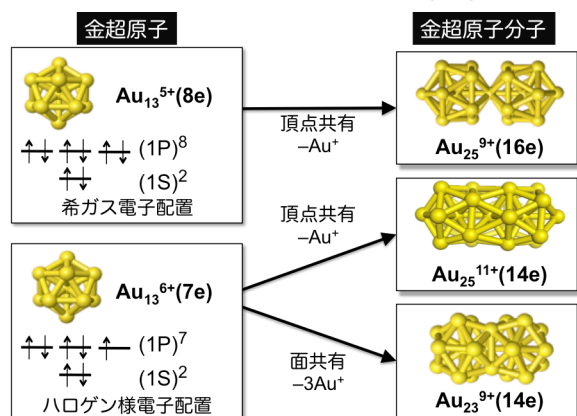


図 3. 金超原子と金超原子分子。

- [1] “*Protected Metal Clusters; From Fundamentals to Applications*”, eds. T. Tsukuda, H. Häkkinen (Elsevier, 2015).
- [2] J. Nishigaki, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Chem. Rec.* **14**, 897–909 (2014).
- [3] S. Takano, T. Tsukuda, submitted for publication.
- [4] S. Yamazoe, S. Takano, W. Kurashige, T. Yokoyama, K. Nitta, Y. Negishi, T. Tsukuda, *Nat. Commun.* **7**, 10414 (2016).
- [5] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Kobayashi, S. Yamazoe, N. Kojima, M. Seto, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3579–3583 (2013).
- [6] S. Matsuo, S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *ChemElectroChem*, in press.
- [7] S. Takano, T. Tsukuda, submitted for publication.
- [8] S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7027–7030 (2015).
- [9] R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8489–8491 (2014).