

セレンラート及びテルロラート配位子が金 25 量体クラスターの電子・幾何構造に与える影響の解明

(東理大院総合化学¹⁾, 東理大理²⁾) ○若山彰太¹⁾, 藏重亘¹⁾, Sakiat Hossain^{1,2)}, 根岸雄一^{1,2)}

Effects of selenolate and tellurolate ligands on electronic and geometrical structure of Au₂₅ cluster

(Grad. Sch. of Chem. Sci. Technol., Tokyo Univ. of Sci.¹⁾, Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.²⁾)
○Shouta Wakayama¹⁾, Wataru Kurashige¹⁾, Sakiat Hossain^{1,2)}, Yuichi Negishi^{1,2)}

【背景】

チオラート保護金クラスター (Au:SR) は、バルクの金では見られないサイズ特異的な物性を発現することから注目を集めているナノ物質である。中でも Au₂₅(SR)₁₈ は特に研究が行われている金クラスターであり、幾何構造や物性について、多くの知見が得られている。Au₂₅(SR)₁₈ にさらに高次の機能を付与する上では、異なる機能性有機配位子を導入する配位子交換反応が有効である。配位子交換反応を用いると、セレンラート (SeR) やテルロラート (TeR) などの他のカルコゲナートを配位子に含むクラスターを合成することも可能である。セレン (Se) とテルル (Te) は周期表上にて、硫黄 (S) と同族に属している。しかしながら、これらの元素間では、原子半径や電気陰性度が互いに異なっているため、SeR や TeR を配位子に含む金クラスターにおいては、Au₂₅(SR)₁₈ とは異なる金-配位子間結合が形成され、それにより Au₂₅(SR)₁₈ とは異なる物理的/化学的性質の発現が明らかにされている¹⁻³⁾。しかしながら、そうした他のカルコゲナートとの配位子交換については、優先交換サイトや電子構造変化に関して、未だ限られた情報しか得られてはいない。そこで本研究では、Au₂₅(SR)₁₈ の配位子交換反応に関する研究を行った。

【実験】

始めに、前駆体である Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈ を既報の方法により合成した。その後、Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈ とクラスターに対して 0.3 倍 (1) のベンゼンセレンオール (PhSeH) および 0.3 倍 (2)、0.5 倍 (3)、0.75 倍 (4) のジフェニルジテルリド ((TePh)₂) をジクロロメタン溶液中で撹拌することで、目的のクラスター (Au₂₅(SePh)_x(SC₂H₄Ph)_{18-x} (1)、Au₂₅(TePh)_x(SC₂H₄Ph)_{18-x} (2-4)) を得た。得られたクラスターを蒸気拡散法にて結晶化させ、単結晶 X 線構造解析により SePh および TePh の置換サイトについて調べた。

【結果および考察】

Figure 1 に、1-4 のエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量スペクトルをそれぞれ示す。いずれの質量スペクトル中においても、Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈ に加え、Au₂₅(SePh)_x(SC₂H₄Ph)_{18-x} (1 ≤ x ≤ 2) もしくは Au₂₅(TePh)_x(SC₂H₄Ph)_{18-x} (1 ≤ x ≤ 2) に帰属されるピークが観測された。このことは、いずれの反応においても配位子交換が生じていること、また、生成物に含まれる交換配位子数は 2 個以内に抑えられていることを示している。質量スペクトルより、1-4 の平均の化学組成はそれぞれ、Au₂₅(SC₂H₄Ph)_{17.53}(SePh)_{0.47}、Au₂₅(SC₂H₄Ph)_{17.90}(TePh)_{0.10}、

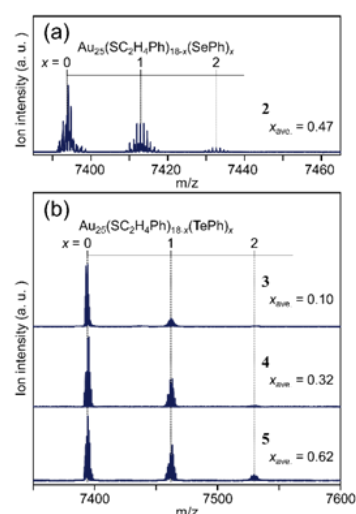


Figure 1. 各クラスターの ESI 質量スペクトル。

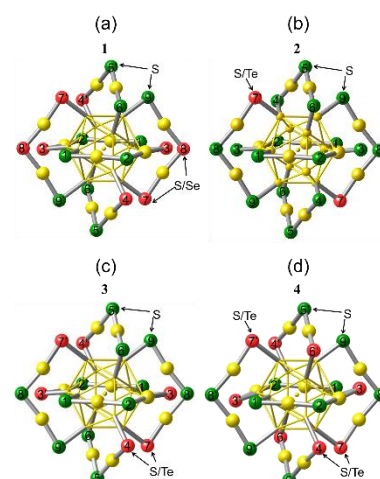


Figure 2. 単結晶 X 線構造解析により得られた各クラスターの構造。

Table 1. 各配位サイトにおける導入配位子の占有率

cluster	ligand sites								
	1, 1'	2, 2'	3, 3'	4, 4'	5, 5'	6, 6'	7, 7'	8, 8'	9, 9'
1	0	0	4.39	4.37	0	0	10.7	3.41	0
2	0	0	0	0	0	0	3.54	0	0
3	0	0	5.4	4.0	0	0	7.24	0	0
4	0	0	10.0	4.4	0	2.61	14.37	0	0

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.68}(\text{TePh})_{0.32}$ および $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.38}(\text{TePh})_{0.62}$ と見積もられた。こうして得られた 4 つのクラスターを結晶化させたところ、黒色の針状結晶が得られた。Figure 2 に、単結晶 X 線構造解析により得られたこれらクラスターの骨格構造を示す。1 では、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ に含まれる 18 個の配位子のうち 10 個については $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ により完全に占められている。それに対して、残りの 8 個の配位子は、 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ と SePh のどちらかにより占められている (Figure 2(a))。Table 1 には、各配位サイトにおける $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ と SePh の占有率を纏めた。各配位サイトの占有率より、結晶に含まれるクラスターの化学組成は

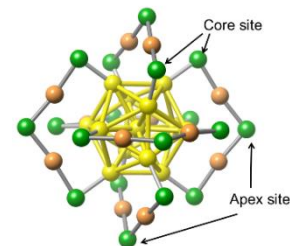


Figure 3. 配位サイト

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.54}(\text{SePh})_{0.46}$ と見積もられた。この化学組成は、質量分析 (Figure 1(a)) より見積もられた化学組成と非常によく一致していた。得られた幾何構造について、~85% の SePh は金属コアに近い配位サイトのサイト (core site; Figure 3) に位置している。金属コアに遠い配位サイトのサイト (apex site; Figure 3) の SePh の割合は、~15% に限られている。このことは、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と PhSeH の反応では、core site の配位子にて交換の生じたクラスターが主たる生成物として生成することを示している。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と $(\text{TePh})_2$ の反応についても同様な結果が得られた。Figure 2(b)–(d) にそれぞれ、2–4 の幾何構造を示す。これらのクラスターについても、各配位サイトの占有率 (Table 1) より見積もられたクラスターの化学組成 ($\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.93}(\text{TePh})_{0.07}$, $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.67}(\text{TePh})_{0.33}$, $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.42}(\text{TePh})_{0.58}$) は、質量分析 (Figure 1(b)) より見積もられた化学組成と非常に良く一致していた。これらの幾何構造において、全ての TePh は core site に位置している (Figure 2(b)–(d), Table 1)。このことは、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と $(\text{TePh})_2$ の反応においても、core site の配位子にて交換の生じたクラスターが主たる生成物として生成することを示している。こうした core site での交換の優先性は、 RSH を交換配位サイトに用いた反応の場合の優先性と同じである。しかしながら、 RSH を交換配位サイトに用いた場合には、室温での溶液中にて生成物間もしくは生成物内にて交換反応が発生するため、室温での長時間放置後には、core site 置換体と apex site 置換体の存在比は、site 数 (Figure 3) に対応した 2:1 へと変化する⁴。それに対して今回の実験では、反応に 6 時間を要していることに加え、単結晶化のために、生成物を溶液中にてさらに 4~5 日間放置しているにも関わらず、1–4 においては、core site の配位子にて交換の生じたクラスターが高い割合で含まれていた (Figure 2, Table 1)。このことは、交換配位サイトに SePh や TePh を用いた場合には、交換配位サイトに RSH を用いた場合よりも、core site 置換体の優先性が高まることを示している。 SePh や TePh を交換配位サイトに用いた場合には、core site 置換体の方が apex site 置換体よりエネルギー的に大きく安定化する、もしくは core site 置換体の生成後、配位子もしくは金-配位子錯体の遊離が抑制されるため²、長時間放置後も、core site 置換体が高い割合で存在するものと予想される。

【まとめ】

本研究により、 SePh や TePh を用いた配位子交換反応においては、金属コアに近いサイトの配位子にて交換の生じたクラスターが主たる生成物として生成することが明らかになった⁵。また、微分パルスボルタンメトリー (DPV) および光学吸収分光から、連続的交換により誘起される酸化還元電位や HOMO-LUMO ギャップの変化が定量的に明らかとなったので、発表では併せて報告する⁵。

[1] Y. Negishi, W. Kurashige, U. Kamimura, *Langmuir*, 2011, 27, 12289–12292.

[2] W. Kurashige, Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 2649–2652.

[3] W. Kurashige, Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2072–2076.

[4] Y. Niihori, Y. Negishi, *et al.*, *ACS Nano*, 2015, 9, 9347–9356.

[5] S. Hossain, W. Kurashige, **S. Wakayama**, Y. Negishi, *et al.*, *in preparation*.