

吸着水素を利用した金クラスターの成長制御

¹東大院理, ²京大ESICB,
○高野慎二郎¹, 平井遥¹, 佃達哉^{1,2}

Controlled growth of gold clusters mediated by adsorbed hydrogens

○Shinjiro Takano¹, Haru Hirai¹, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

¹ Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan

² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

【 Abstract 】 Growth reaction of crown-shaped, 6-electron superatomic cores in $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$, $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$, and $[\text{PtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ was studied. We found that reduction of Au^+ ions in the presence of Au_9^{3+} , PdAu_8^{2+} , and PtAu_8^{2+} superatoms selectively afforded Au_{11}^{3+} , PdAu_{10}^{2+} , and PtAu_9^+ superatoms with 8 electrons, respectively. The mechanistic study of the novel growth processes suggested that selective growth proceeds via the reduction of Au^+ ions by hydrogens adsorbed on superatoms.

【序】有機配位子によって保護された金クラスターは、原子精度でのサイズ選択的な合成が可能であることから、その幾何・電子構造に関する理解が急速に深化しつつある[1,2]. 中心の金クラスターは、一般的な原子と類似した電子的な殻構造をもつことから、「超原子」とみなすことができる. 特に正 20 面体構造をもつ超原子 Au_{13}^{5+} は、8 電子が超原子軌道 1S, 1P に収容された希ガスのような閉殻電子配置をとることで安定化されている. これに対して、s 電子を持たない Pd や Pt 原子をドーピングしたり、超原子の形状を扁平に変形させることで、1P 超原子軌道の縮退が解け 6 電子で閉殻となった超原子を構築することができる (Fig. 1a). 特に Fig. 1a に挙げた Au_9^{3+} , PdAu_8^{2+} , PtAu_8^{2+} などの王冠型 6 電子系超原子では、LUMO である $1P_z$ 軌道が原子の存在しない方向に分布しており、小分子に対して求電子的な反応性をもつことが知られている[3,4]. 本研究では、求核的水素種を利用した、王冠型 6 電子系超原子 Au_9^{3+} , PdAu_8^{2+} , PtAu_8^{2+} の核成長反応を検討した.

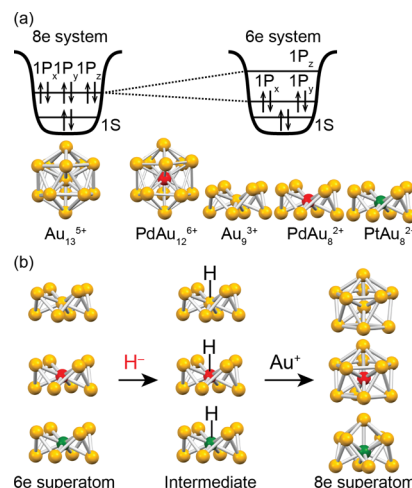


Fig. 1. (a) Schematic illustration of an energy diagram of superatomic orbitals and examples of 8 and 6 electron superatoms. (b) The reactions examined in this study.

【実験】合金クラスター $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ (**1**)は、 $\text{Au}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)$ 錯体と $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 錯体を前駆体として既報[5]を参考にして合成した. $[\text{PtAu}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ (**2**)は、既報[6]に従い、 $\text{Au}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)$ 錯体と $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ 錯体から合成される PtAu_7 クラスターを中間体として合成した. 一方、純金クラスター $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ (**3**)は、既報[7]に従って $\text{Au}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)$ 錯体から合成した. クラスター**1**–**3**の純度は、ESI質量分析、元素分析および紫外可視吸収分光により確認した.

クラスター**1** 及び **2** のテトラヒドロフラン-エタノール溶液, あるいは **3** のジクロロメタン溶液に対して, 2.1 等量の AuClPPh₃を加えたのち 1 等量の NaBH₄を加えることで核成長を検討した. 生成物は再結晶により精製し, ESI 質量分析, 単結晶 X 線構造解析および紫外可視吸収分光により評価した.

【結果・考察】 まず, **3** の核成長では, 構成金原子数が 2 個増えた[Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]⁺ (**4**)が主生成物として得られた. 金クラスター**4** は, Au₁₁³⁺をコアとする典型的な 8 電子系超原子である.

一方, 合金クラスター**1** の核成長では, 構成金原子数が 2 個増えた[PdAu₁₀(PPh₃)₈Cl₂] (**5**)が主生成物として得られた. 生成物 **5** は, 既知化合物 **4** の中心の Au 原子を Pd 原子で置き換えた構造をもつことが単結晶 X 線構造解析によってわかった (Fig. 2). **5** は別の経路による合成自体はすでに報告されている[8]が, 構造が決定されたのは本研究が初めてである. また, **2** の核成長では, **1** や **3** とは対照的に構成金原子数が 1 個だけ増えた [PtAu₉(PPh₃)₈Cl] (**6**)が主生成物として得られた (Fig. 3). 生成物 **6** は, [Au₁₀(PPh₃)₈Cl]⁺ [9]の中心の Au 原子を Pt 原子で置き換えた構造をもつことが推定される. 以上の結果をまとめると, クラスター**1**–**3** は, 最終的な核数に違いはあるものの, 全て 8 電子系超原子へと選択的に成長することがわかった (Fig. 1b).

次に反応機構に対する理解を深めるため, **1** に対して AuClPPh₃を過剰量(4 等量)加えて, 成長実験を行った. その結果, 依然として **5** が主生成物として得られ, 純金クラスターの生成は確認されなかった. AuClPPh₃ が過剰量共存するにもかかわらず, 選択的に 6 電子系超原子上に金析出したことは, 超原子が還元反応に直接関与していることを示唆している. 実際に **1** に対して NaBH₄を添加すると, **1** に対してヒドリドが吸着した 8 電子系超原子[HPdAu₈(PPh₃)₈]⁺の生成が質量分析で観測された (Fig. 4). この溶液に対して, AuClPPh₃錯体を添加することで最終生成物 **5** が生成することも質量分析によって確認された. これらの結果は, 水素種が吸着した王冠型金超原子自身が還元剤として働くことで核成長が進行することを示している. 吸着水素種を介した精緻な核成長は, 新しい金クラスターの精密合成法として今後発展する可能性を秘めている.

【参考文献】

[1] K. Konishi *Struct. Bonding* (Berlin) **161**, 49 (2014). [2] T. Tsukuda and H. Häkkinen, “Protected Metal Clusters: From Fundamentals to Applications”, (Elsevier B.V., Amsterdam, 2015). [3] J. J. Steggerda *et al. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **101**, 164 (1982). [4] L. H. Pignolet *et al. Coord. Chem. Rev.* **143**, 219 (1995). [5] L. N. Ito *et al. Inorg. Chem.* **30**, 988 (1991). [6] J. J. Bour *et al. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **106**, 157 (1987). [7] F. Wen *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* 106 (2008). [8] W. Kurashige and Y. Negishi, *J. Clust. Sci.* **23**, 365 (2012). [9] J. Pethe *et al. Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 1207 (1998).

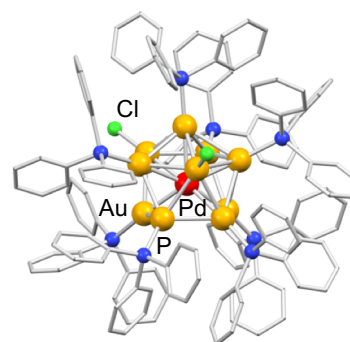


Fig. 2. X-ray structure of **5**. Organic residue was depicted as sticks. Hydrogens are omitted.

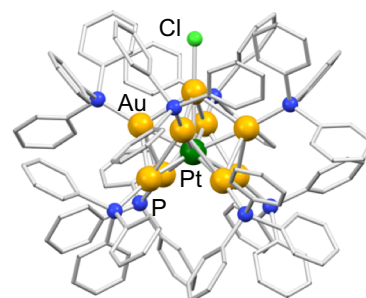


Fig. 3. X-ray structure of **6**. Location of Pt atom was estimated by its composition.

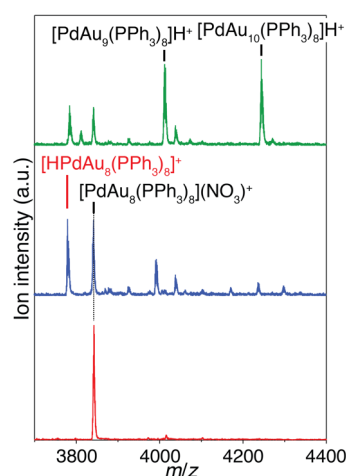


Fig. 4. Positive-ion ESI-MS spectra of **1** before and after the addition of the reactants. (Bottom to top) Before reaction, after addition of NaBH₄, and after addition of AuClPPh₃.