

## 特異的安定性を有するチオラート保護三元素25原子クラスター

<sup>1</sup>東理大院総合化学, <sup>2</sup>東理大院理

○小野祐<sup>1</sup>, Hossain Sakiat<sup>2</sup>, 吉岡真宏<sup>2</sup>, 細井麻衣<sup>2</sup>, 藏重亘<sup>1,2</sup>, 根岸雄一<sup>1,2</sup>

### Synthesis and stability of thiolate-protected trimetallic 25-atom clusters

○Tasuku Ono<sup>1</sup>, Sakiat Hossain<sup>2</sup>, Mahiro Yoshioka<sup>2</sup>,  
Mai Hosoi<sup>2</sup>, Wataru Kurashige<sup>1,2</sup>, Yuichi Negishi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

**[Abstract]** Gold atoms in thiolate-protected Au<sub>25</sub> cluster (Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>) can be substituted with various heteroatoms, and thereby, we can change properties of this cluster. Therefore, this is one of the effective method to impart new properties and functions to Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>. In this work, we chose Ag and Pt or Pd as substitution element, and attempted to synthesize novel trimetallic 25-atom clusters protected by phenylethanethiolate ligands. Consequently, we have succeeded in obtaining some new clusters (Au<sub>24-x</sub>Ag<sub>x</sub>M(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>18</sub>; M = Pt or Pd) and stability test revealed that Au<sub>20</sub>Ag<sub>4</sub>M(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>18</sub> (M = Pt or Pd) has specific high stability. In addition, single crystal XRD analysis of Au<sub>20</sub>Ag<sub>4</sub>Pt(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>18</sub> showed that there are specific sites having high silver occupancy in the edge of icosahedral core. This indicates that substitution of silver atoms with gold atoms in Au<sub>24</sub>Pt(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>18</sub> occurred at the specific site in this cluster.

**[序]**チオラート保護金 25 量体クラスター (Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>) はフォトルミネッセンスや高い触媒活性など、様々な性質や機能を有することから、近年大きな注目を集めている<sup>[1]</sup>。さらに、Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> の一部の金原子を異種元素で置換すると、クラスターに新たな機能や物性を付与することが可能である<sup>[2,3]</sup>。例えば、白金やパラジウムにて置換すると、クラスターの安定性を向上させられること、また、銀や銅で置換すると、発光波長や HOMO-LUMO ギャップを変化させられることなどが明らかにされている。これらの元素については、優先的に置換が生じるサイトが存在することも明らかにされており (Fig. 1)、異なる優先サイトを持つ元素を選択することにより、複数の元素にて、同時に置換することも可能である<sup>[4]</sup>。このような複数の金属種から構成される 25 原子クラスターについては近年、研究が進められてきてはいるものの、単成分クラスター、二成分クラスターに比べ報告例は限られており、その基本的性質に関しては未解明な部分も多く存在する。本研究では、三種類の元素 (金、銀、白金もしくはパラジウム) で構成される三成分 25 原子クラスターを合成し、クラスターの安定性と幾何構造について調査した。

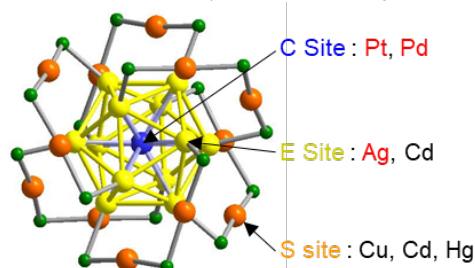


Fig. 1 Preferential substitution site of each element in Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> (red is selected element in this work).

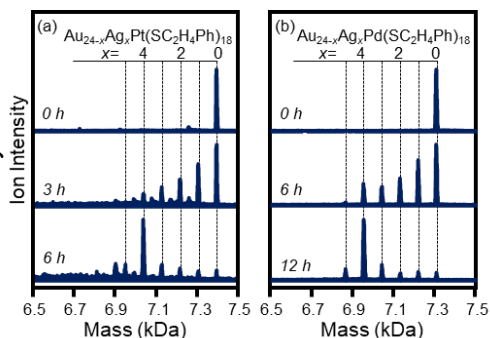


Fig. 2 MALDI mass spectra of Au<sub>24-x</sub>Ag<sub>x</sub>M(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>18</sub> (M=(a)Pt, (b)Pd).

**【実験方法】**本研究ではクラスターの合成に、金属交換反応を用いた。まず既報に従い、前駆体として用いるフェニルエタンチオラート保護二成分クラスター ( $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  および  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ ) を合成した。その後、トルエン溶液中にて銀-チオラート錯体 ( $\text{Ag}-\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ ) と攪拌することで、金属交換反応を進行させた。また、クラスター混合物を過剰量のチオール中で攪拌し(エッチング)、その経時変化をマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析により追跡することで、クラスターの安定性について評価した。得られた安定クラスターの幾何構造については、単結晶 X 線構造解析により評価した。

**【結果・考察】** Fig. 2 (a)、(b) には、 $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  or  $\text{Pd}$ ) と  $\text{Ag}-\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$  反応後のクラスターの MALDI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には前駆体である  $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  or  $\text{Pd}$ ) に加え、複数の金原子が銀原子に置換された三成分クラスター ( $\text{Au}_{24-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  or  $\text{Pd}$ )) に帰属されるピークも観測された。このことは、異なる優先サイトを持つ金属種から構成される三成分クラスターが合成されたことを示している。Fig. 3(a)、(b) には、これらを過酷条件下(エッチング)にて攪拌した後の MALDI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $\text{Au}_{20}\text{Ag}_4\text{M}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  or  $\text{Pd}$ ) に帰属されるピークが、強いイオン強度にて観測された。このことは、 $\text{Au}_{24-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  or  $\text{Pd}$ ) の中でも  $\text{Au}_{20}\text{Ag}_4\text{M}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  or  $\text{Pd}$ ) が、特異的に高い安定性を有するクラスターであることを示している。以上の結果より、金属交換反応を用いることで  $\text{Au}_{24-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  or  $\text{Pd}$ ) を合成し、その中で、特に安定性の高い  $\text{Au}_{20}\text{Ag}_4\text{M}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  or  $\text{Pd}$ ) を、高純度で得ることに成功した。Fig. 4 には、 $\text{Au}_{20}\text{Ag}_4\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  を主成分とするクラスターの幾何構造(正二十面体コアのみ)を示す。白金原子は銀原子置換前 (Fig. 1) と同様、C site に位置しており、金属交換反応前後で、白金原子のサイトは変化しないことが分かった。銀原子についても同様に、E site に位置していたものの、12ヶ所の E site の中でも 1、1'、2、2'にて、銀原子の占有率が特に高かった (Table 1)。これらのことは、銀原子が 1、1'、2、2' の金原子と選択的に置換されることを示している。本研究で前駆体として用いた  $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  については、正二十面体コアが、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  のそれよりも若干歪んでおり、それゆえ中心原子と正二十面体コアの結合は等価ではない<sup>[5]</sup>。得られた結晶構造について、中心の白金原子から 1、1'、2、2' との結合長を算出したところ、他のものに比べて長いことが分かった (Table 2)。このことより、前駆体に用いた  $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  の構造が、こうした選択的置換を誘起している可能性が示唆された。

**【参考文献】**[1] T. Tsukuda, H. Hakkinen, *Frontiers of Nanoscience*, 9 (2015). [2] Y. Negishi, et al., *Coord. Chem. Rev.*, 320–321, 238 (2016). [3] Y. Negishi, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 4134 (2014). [4] S. Sharma, **T. Ono**, T. Tsukuda, Y. Negishi, et al., *Dalton Trans.*, 45, 18064 (2016). [5] Z. Wu, et al., *Chem. Commun.*, 52, 9873 (2016).

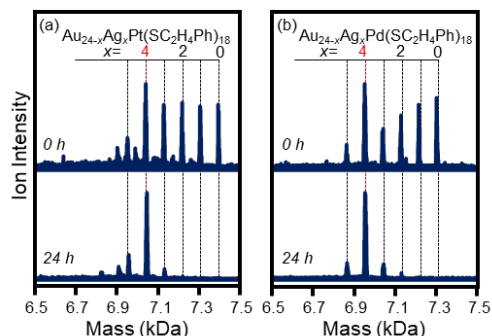


Fig. 3 Result of stability experiment. (a)  $\text{Au}_{24-x}\text{Ag}_x\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  and (b)  $\text{Au}_{24-x}\text{Ag}_x\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ .

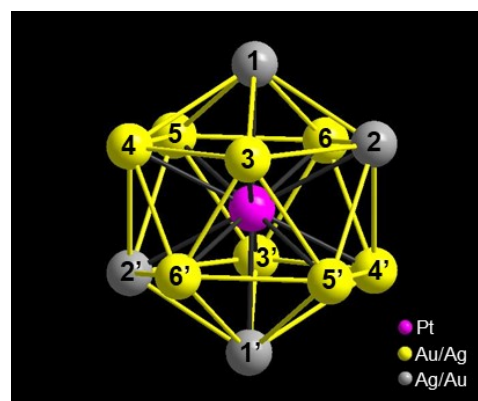


Fig. 4 Geometric structure of icosahedral core.

Table 1. Ratio of atom in E site.			Table 2. Distance between Pt and atom in E site.	
Sites	Au (%)	Ag (%)	Bond	Distance (Å)
1, 1'	21.1	78.9	Pt-M <sub>1</sub> , Pt-M <sub>1'</sub>	2.789
2, 2'	20.1	77.9	Pt-M <sub>2</sub> , Pt-M <sub>2'</sub>	2.804
3, 3'	87.7	12.3	Pt-M <sub>3</sub> , Pt-M <sub>3'</sub>	2.727
4, 4'	90.3	9.7	Pt-M <sub>4</sub> , Pt-M <sub>4'</sub>	2.768
5, 5'	89.5	10.5	Pt-M <sub>5</sub> , Pt-M <sub>5'</sub>	2.761
6, 6'	88.4	11.6	Pt-M <sub>6</sub> , Pt-M <sub>6'</sub>	2.729