

新規微細AuPt合金クラスターの精密合成と その一次元連結構造体の創製

¹東理大院理, ²東理大院総合化学

○細井麻衣¹, Hossain Sakiat¹, 小野 祐², 吉岡真宏¹, 藏重 亘¹, 根岸雄一¹

Precise Synthesis and One Dimensional Polymer Structure of Novel AuPt Bimetallic Cluster

○Mai Hosoi¹, Sakiat Hossain¹, Tasuku Ono², Mahiro Yoshioka¹, Wataru Kurashige¹,
Yuichi Negishi¹

¹ Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

² Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Thiolate-protected gold clusters ($Au_n(SR)_m$) have various chemical and physical properties which are not observed in bulk gold. The substitution of gold atom in $Au_n(SR)_m$ cluster with heteroatom is effective method to functionalize these clusters. For example, $Au_{24}Pt(SR)_{18}$ exhibits high catalytic activity compared with $Au_{25}(SR)_{18}$. However, the report of bimetallic cluster composed of Au and Pt atoms is limited to this cluster. To accumulate information of these types of bimetallic clusters, the synthesis of various gold and platinum bimetallic clusters is quite essential. In this study, we aimed to synthesize novel gold and platinum bimetallic clusters and determine the geometric structure. Consequently, we have succeeded to synthesize $Au_4Pt_2(SR)_8$ ($SR = SC_2H_4Ph$, $SCH_2Ph(CH_3)_3$, or $SCH(CH_3)_2$). Single crystal X-ray structural analysis revealed that $Au_4Pt_2(SC_2H_4Ph)_8$ formed one dimensional structure through gold atoms. In contrast, $Au_4Pt_2(SCH_2Ph(CH_3)_3)_8$ and $Au_4Pt_2(SCH(CH_3)_2)_8$ did not form this structure. The formation of one dimensional structure could be affected by the distance and angle between clusters.

【序】近年になり、チオラート保護金クラスター ($Au_n(SR)_m$) を精密に合成する技術が確立され、それらの幾何構造や物性に関して、多くの知見が得られてきている。さらにそれらの金クラスターについては、一部の原子を他の元素で置換することも可能であり、そのような異種元素の置換はクラスターの高機能化手段の一つとして大きな注目を集めている^[1,2]。たとえば Au 原子と Pt 原子から構成される 25 原子クラスター ($Au_{24}Pt(SR)_{18}$) については、 $Au_{25}(SR)_{18}$ と比較して高い触媒活性を示すことが明らかにされている^[3]。しかしながら、Au 原子と Pt 原子の組み合わせよりなる合金クラスターの報告は、現状では $Au_{24}Pt(SR)_{18}$ のみに限られている。Pt 原子による置換効果についてさらなる情報を得るためには、新たな合金クラスターを創製することが不可欠である。本研究では、新規 AuPt 合金クラスターの創製とその幾何構造の解明に成功したので報告する。

【実験方法】クラスターの合成は、Au(III)イオンと Pt(IV)イオンの混合物を、配位子の存在下にて、化学的に還元させることで行った。配位子には、三種類の異なるチオールを用いた。フェニルエタンチオール (C_2H_4PhSH) またはイソプロパンチオール ($(CH_3)_2CHSH$) を配位子に用いた実験では、Au(III)イオンと Pt(IV)イオンを水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) により還元することで、AuPt 合金クラスターの混合物を得た。その後、カラムクロマトグラフィーにより最も移動速度の速い成分のみを分取した。2,4,6-トリメチルベンジルメルカプタン ($(CH_3)_3PhCH_2SH$) を配位子に用いた実験では、チオールの還元力により金属イオンを還元し、混合物を合成した後、溶媒抽出

により主たるクラスターのみを分離した。得られたクラスターの化学組成を、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、幾何構造を単結晶 X 線構造解析によりそれぞれ評価した。

【結果・考察】 Fig. 1 に、合成されたクラスターの MALDI 質量スペクトルを示す。いずれのスペクトル中にも、 $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8$ に帰属されるピーク、すなわち $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$ 、 $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_3)_8$ 、もしくは $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SCH}(\text{CH}_3)_2)_8$ に帰属されるピークのみが観測された。このことは、3 種類の新規 AuPt 合金クラスターの精密合成に成功したことを示している。Fig. 2 には、単結晶 X 線構造解析により得られたこれら 3 種類の $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8$ の幾何構造を示す。いずれのクラスターも、Au 原子と Pt 原子からなる八面体骨格が 8 つの配位子により覆われた幾何構造を有している。このことは、配位子の官能基が変わっても、クラスターの骨格構造は殆ど変化しないことを示している。一方、クラスター間の配列構造に関しては、 $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$ についてのみ、Au–Au 結合を介した一次元連結構造が観測された (Fig. 2a)。隣接するクラスター間での Au–Au 結合距離は 2.9 Å 程度であり、この値はバルク金 (2.880 Å) のそれと近い値となっている。 $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_3)_8$ 及び $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SCH}(\text{CH}_3)_2)_8$ では、クラスター間の Au–Au 距離はそれぞれ、9.7 Å 及び 5.9 Å 程度であり、これらのクラスター間については、Au–Au 結合が存在するとは見なせない (Fig. 2b, 2c)。今回のクラスター合成に用いた三種類の配位子では、分子構造や化学的性質が大きく異なっている。本研究結果は、これらの違いは、クラスターの骨格構造に対しては殆ど影響を与えないものの、クラスター間の相互作用に対しては大きな影響を与えることを示している。こうした一次元連結構造体の形成は、極細ナノワイヤーの精密合成、及びクラスター間相互作用による機能制御・創出^[4]などの観点から、非常に興味深い。

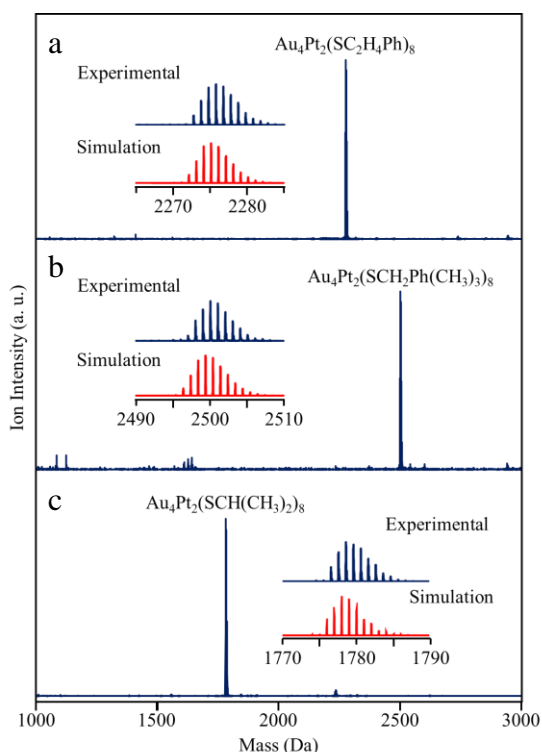


Fig. 1. MALDI mass spectrum of (a) $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$, (b) $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_3)_8$, (c) $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SCH}(\text{CH}_3)_2)_8$.

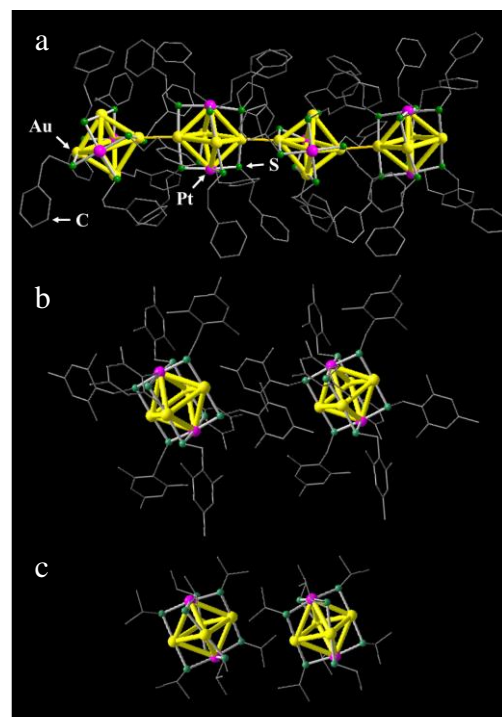


Fig. 2. Geometric structure of (a) $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$, (b) $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)_3)_8$, (c) $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SCH}(\text{CH}_3)_2)_8$.

【参考文献】

- [1] Y. Negishi, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **320–321**, 238 (2016). [2] Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett. (Perspective)*, **5**, 4134 (2014). [3] R. Jin, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16159 (2012). [4] F. Maran, *et al.*, *ACS Nano*, **8**, 8505 (2014).