

双二十面体Au₂₄Pdクラスターの選択的合成と幾何・電子構造

東理大院理

○今井裕佳理, Sakiat Hossain, 高木隼次郎, 藏重亘, 根岸雄一

Selective Synthesis and Geometric and Electronic Structures of Biicosahedral Au₂₄Pd Cluster

○Yukari Imai, Sakiat Hossain, Syunjiro Takagi, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi
Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 A recent study implied that a hetero-biicosahedral 25-atom cluster composed of two kinds of icosahedral 13-atom clusters could serve as a molecular rectifier and dipole material. However, no hetero-biicosahedral 25-atom clusters containing three types of ligands, in this case, phosphines, halogens, and thiolates, have been reported. In this study, we selectively synthesized $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^+$, in which one gold (Au) was replaced with a palladium (Pd). The single-crystal X-ray structural analysis demonstrated that $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^+$ was a hetero-biicosahedral 25-atom cluster in which the central atom of one icosahedral Au₁₃ core was replaced by a Pd atom. Optical absorption spectroscopy suggested that the electronic structure of each individual icosahedral 13-atom core in $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^+$ was reasonably well maintained, similar to the case of $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^{2+}$. Density functional theory calculation revealed the origin of the peak splitting in the region below 2.0 eV of the optical absorption spectrum of $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]^+$.

【序】

チオラート(SR)により保護された金クラスター(Au_n(SR)_m)は、バルク金には見られない、サイズ特異的な物理的、化学的性質を発現することから、機能性ナノ材料の構成単位として大きな注目を集めている。このようなクラスターの中でも、代表的な Au₂₅(SR)₁₈ については、Au₁₃ 原子からなる、対称性の高い二十面体コアを有していることが明らかにされている[1]。そうした二十面体コアの中心の金原子は、パラジウムにて容易に置換することが可能であり、それにより Au₂₅(SR)₁₈ とは異なる物性や機能が発現することが報告されている[2]。二つの二十面体コアが連結したクラスターでは一般に、両方の二十面体コアにてパラジウムによる置換が生じるが[3]、もし、片方の二十面体コアにのみパラジウムにて置換を行うことができれば、クラスター内での電荷移動に起因した特異的な物性の発現が期待される。本研究では、そうしたヘテロな二十面体コアを有するクラスターの選択的合成に初めて成功した[4]。

【実験方法】

まず、(トリフェニルホスフィン)金クロリドとテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムをエタノールに溶解させ、そこに水素化ホウ素ナトリウムを加えることで還元を行った。これにより、様々な化学組成を持つホスフィン保護のクラスターの混合物を合成した。次に、得られた混合物をクロロホルムに溶解させ、そこにフェニルエタンチオールを加えた後、61.2°Cで 20 時間の還流を行った。得られた生成物を、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、単結晶 X 線構造解析、紫外可視吸収分光、DFT 計算などにより評価した

【結果・考察】

Fig. 1 に、得られたクラスターの正イオンモードにおける ESI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ に帰属されるピークのみが観測された。このことは本手法により、パラジウムを一原子のみ含む二成分クラスターが選択的に合成されたことを示している。

Fig. 2(a)には、単結晶 X 線構造解析により得られた $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ の幾何構造を示す。 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ は $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$ (Fig. 2(b)) と同様の骨格構造を有しており、このクラスターを構成する 2 つの二十面体コアの中心原子には、金とパラジウムがそれぞれ、約 50% ずつ含まれていることが分かった。これらの結果は $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ が、金のみで構成される二十面体コアとパラジウムを中心に含む二十面体コアが連結した、ヘテロな構造を有していることを示している。

さらに、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$ とは異なる、特異な電子構造を有していることも明らかとなった。Fig. 3(a)には、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ と $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$ の紫外可視吸収スペクトルの比較を示す。2.0 eV 以下のピークに関しては、二十面体コアが連結することで生じ、このピークは連結体クラスターの HOMO-LUMO 遷移に帰属されることが、これまでの研究により明らかにされている [5]。 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ については、こうした 2.0 eV 以下のピークが分裂して観測されており、これは $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ の HOMO の分裂に由来することが、DFT 計算により明らかとなった (Fig. 3(b), (c))。 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$ の HOMO は、長軸上に位置する原子の原子軌道により構成されており [5]、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ のパラジウムはクラスターの長軸上に位置していることから (Fig. 2(a))、HOMO に影響が生じたと解釈される。

【謝辞】

DFT 計算は Prof. De-en Jhang, Ms. Guoxiang Hu (University of California) に行って頂きました。この場を借りて心より感謝申し上げます。

【参考文献】

[1] R. Jin, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2008, 1138. [2] Y. Negishi, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 320-321, 2016, 238. [3] M. Zhu, *et al.*, *Chem. Mater.*, 29, 2017, 6856. [4] L. V. Nair, **Y. Imai**, Y. Negishi, *et al.*, *Nanoscale*, in press. [5] K. Nobusada, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 111, 2007, 14279.

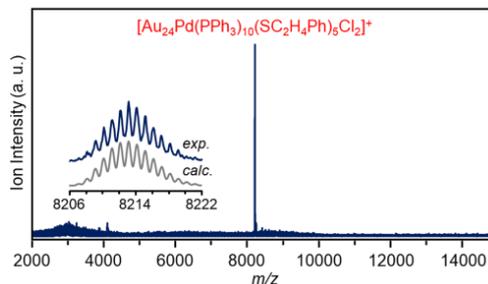


Fig. 1. Positive-ion ESI mass spectrum of obtained cluster.

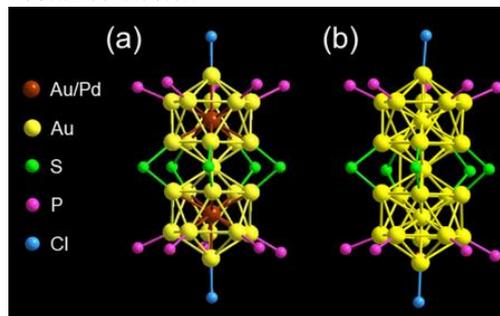


Fig. 2. Geometric structures of (a) $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ and (b) $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$. C, H and counter ions are omitted for clarity.

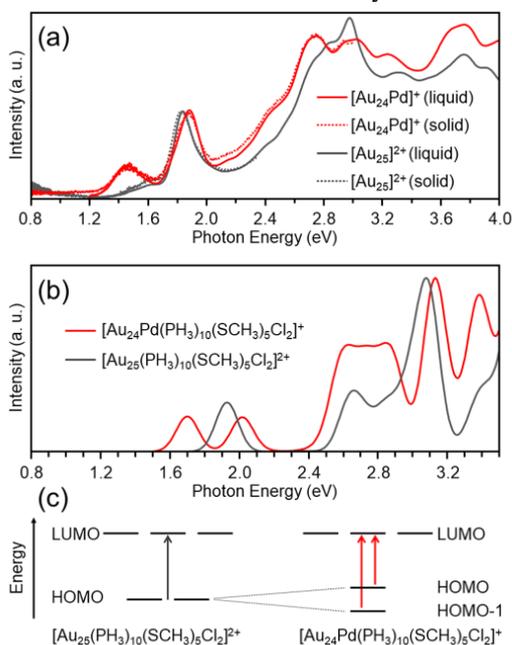


Fig. 3. (a) Comparison of optical absorption spectra of $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ and $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5(\text{PPh}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{2+}$. (b) Optical absorption spectra calculated for $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_5\text{Cl}_2]^+$ and $[\text{Au}_{25}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$, (c) Theoretical analyses of optical absorption these clusters. (b) and (c) were conducted by Prof. De-en Jhang.