

Au₂₅(SR)₁₈ クラスターの構造と特異的安定性

(分子研*・CREST**) ○根岸雄一*, 岩佐豪*, Nirmalya K. Chaki*, 信定克幸*, 佃達哉***

【序】

チオラート(RS)単分子膜で保護された金ナノ粒子は、機能性物質やナノデバイスの構成要素として広く注目されている。一方、金ナノ粒子のサイズを2nm程度まで微小化すると金属としての性質が失われはじめ、数十量体領域ではバルクではみられない特異的な構造や機能の発現が期待されるが、このようなチオラート保護金クラスターについては殆どこれまで未開拓の状況だった。我々は、チオラート保護金クラスターについて精密合成法を開発しながら、その安定性・構造・物性と化学組成の相関の解明に取り組んでいる。一連の研究を通して、最近、18個のチオラートで保護された金25量体 Au₂₅(SR)₁₈ がチオラートの種類によらず熱力学的・化学的に極めて安定な化学種であることを見いだした[1-3]。その高い安定性は、電子的あるいは幾何的な要因によるものと考えられる。特に、前者の電子シェルモデルは、気相に孤立した金クラスターやホスフィンで安定化された金クラスターを説明する有効なモデルとして知られている。そこで本研究では Au₂₅(SR)₁₈ の特異的安定性の起源について明らかにするため、まず、さまざまな荷電状態の Au₂₅(SR)₁₈ を合成し、それらの安定性を調べた。一方幾何構造的な要因については、DFT 計算[4,5]や紫外可視吸収分光、粉末 X 線回折パターン、¹⁹⁷Au メスバウアー分光[6]などの実験結果をもとに考察した。

【荷電状態と安定性】

本研究では、解離性官能基をもたないヘキサチオラート(SC₆H₁₃)を保護分子として用いた。塩化金酸をテトラオクチルアンモニウムイオン(TOA⁺)でトルエン相に移動させた後、C₆H₁₃SH と反応させ、Au(I)-SC₆H₁₃ 錯体を調製した。これを水素下ホウ素ナトリウム(NaBH₄)で還元することにより Au:SC₆H₁₃ を調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、これにアセトニトリルを加えてクラスター(1)を抽出した。不溶成分を再度真空乾燥させた後、アセトニトリル/アセトン(1:1)混合溶媒を加えクラスター(2)を抽出した。2 についてはさらに、Ce(SO₄)₂ や NaBH₄ と反応させ、酸化あるいは還元した。1, 2 およびその酸化・還元体を、紫外可視吸収分光法、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析法、電気化学測定によって評価した。特に、ESI 質量分析は、Au:S コアの荷電状態や酸化還元に伴う安定性・反応性を追跡する上で極めて効果的な解析法である。

1, 2 の紫外可視吸収スペクトルは、どちらもグルタチオン(GSH)保護金25量体クラスター(Au₂₅(SG)₁₈)の吸収スペクトルと酷似していた(図1)。このことは、溶解度は異なるものの、1, 2 はいずれも Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈ であることを示唆している。1 の ESI 質量分析では、正および負イオンモードにおいて[Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈]¹⁻ の存在が確認された(図 1(b))。アルカンチオラート保護金クラスターの質量分析についてはこれまでレーザー脱離イオン化法のみが用いられてきたが、この結果は ESI 質量分析による初めての非破壊的な観測例である[7]。一方、2 の ESI 質量分析では、正および負イオン種とも観測されなかった(図 1(b))。これらの結果は、1, 2 は各々、コアが負イオンの[Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈]¹⁻と中性の[Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈]⁰であり、Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈ はさまざまな荷電状態で生成することを示している。

次に、[Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈]⁰(2)の酸化・還元反応に対する安定性を調べた。2 を酸化・還元した後に、その生成物を ESI 質量分析で

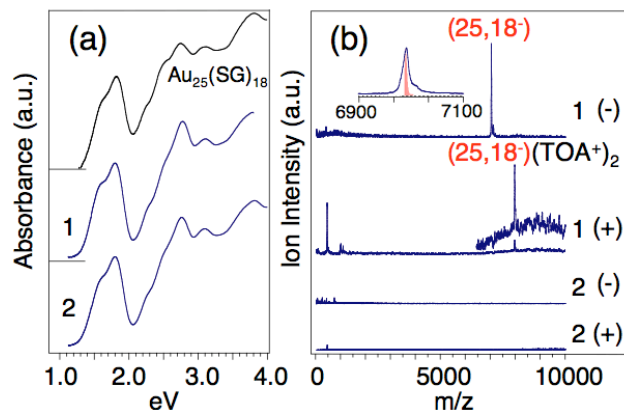


図 1. 1 及び 2 の(a)紫外可視吸収スペクトル(b)正負両イオンモードでの ESI 質量スペクトル. ($n, m^{-/+}$)は[Au_n(SC₆H₁₃)_m]^{-/+}を表す。

評価した。酸化後の質量スペクトルでは、正イオンモードでのみ $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}]^{1+}$ に帰属される質量ピークが観測された(図 2)。一方、還元後の質量スペクトルでは、負イオンモードでのみ $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}]^{1-}$ に帰属される質量ピークが観測された(図 2)。このことは、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}]^0$ は非破壊的に ± 1 価へと酸化/還元されることを示している。電気化学測定から、このような酸化・還元は可逆的であることが確認された。これらの結果は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は $+1$ から -1 価の間では、荷電状態によらず安定に生成することを示している。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ が一連の荷電状態を取り得ることは、ホスフィン保護金クラスター(例えば、 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ など)が電子シェルモデル満たす特定の荷電状態しかとらないことと対照的である。以上の結果は総価電子数が $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の安定性の直接的な決定因子ではないことを表している。

【幾何構造】

$[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^x$ ($x=3+ \sim 3-$)の DFT 計算から、荷電状態によらず図 3 に示す構造が最安定構造として得られた[4,5]。図 3 に示す通り、 $[\text{Au}_7]^x$ イオンコアを一つの $\text{Au}_{12}(\text{SCH}_3)_{12}$ と二つの $\text{Au}_3(\text{SCH}_3)_3$ リングが取り囲んだ core-in-cage 構造を持つことが分かる。その Au-S 界面構造はチオラート自己組織化膜の界面構造とは対照的である。 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^{1+}$ について吸収スペクトルを計算したところ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}]^{1+}$ について実験的に得られた紫外可視吸収スペクトルをよく再現した(図 4)。同様に、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^{1+}$ の X 線回折パターンの計算結果も、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ について実験的に得られた粉末 X 線回折パターンをよく再現した(図 4)。また、理論予測された幾何構造についてさらに実験的検証を行うため、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ について ^{197}Au メスバウアースペクトルを測定したところ、Au コアと二種類の $-\text{Au}-\text{SCH}_3$ -オリゴマーに帰属される 3 種類の Au 原子の存在が確認された。各々の存在比は 28, 28, 42%であり、図 3 の構造を支持している[6]。以上の結果をもとに、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ では、中心の金コアが周りを覆う金-チオラート錯体により完全遮蔽された幾何構造をとるため、化学的・熱力学的に極めて安定であると結論した。またこの構造モチーフは、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の磁性[8]や発光[1]などの性質も矛盾なく説明する。

[1] Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261.

[2] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13464.

[3] Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, and T. Tsukuda, *Small* **2007**, *3*, 835.

[4] T. Iwasa and K. Nobusada, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 45.

[5] T. Iwasa and K. Nobusada, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *441*, 268.

[6] K. Ikeda, Y. Kobayashi, Y. Negishi, M. Seto, T. Iwasa, K. Nobusada, T. Tsukuda, and N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7230.

[7] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* in press.

[8] Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Suzuki, N. Kawamura, M. M. Matsushita, K. Maruyama, T. Sugawara, T. Yokoyama, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12034.

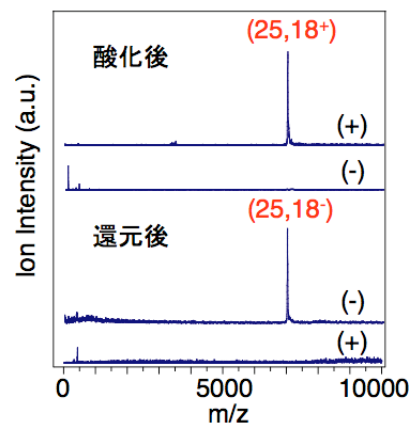


図 2. 2 の酸化/還元後の正負両イオンモードでの ESI 質量スペクトル。

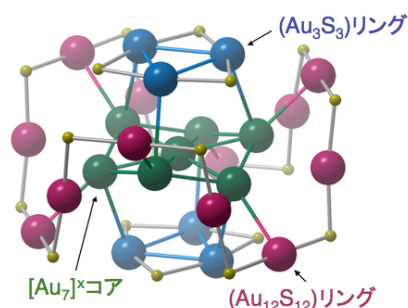


図 3. $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^{1+}$ の幾何構造. 図中では Au(大丸)と S(小丸)のみ示してある。

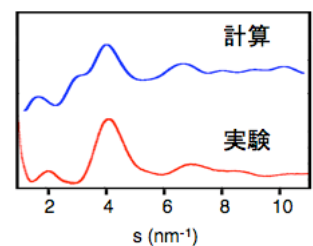
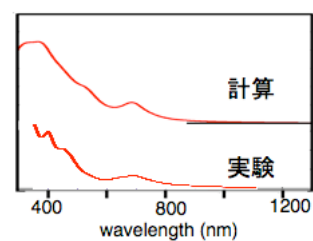


図 4. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に対する計算結果と実験結果の比較(上)吸収スペクトル(中)X 線回折パターン。(下) $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ の ^{197}Au メスバウアースペクトル。