

## 双二十面体 Au<sub>25</sub> クラスターの合成と光学特性

(分子研) ○七分勇勝, 根岸雄一, 渡辺孝仁, N. K. Chaki, 川口博之, 佃達哉

**【序】** 金属クラスターを集積化した超構造体(cluster-assembled material)では、個々のクラスターが持つ特異的な機能に加え、クラスターの会合数や相互配置に依存した新しい機能の発現が期待される。しかし一般に、クラスター同士を不定形に融合させることなく精密に集積化することは容易ではない。この課題を克服する一つの手段として、幾何的・電子的に安定な魔法数クラスターを構成単位として集積化する方法を挙げるができる。実際に気相では、魔法数クラスターAl<sub>13</sub><sup>-</sup>を単位とする疑似分子[1, 2]やイオン性結晶[3]の生成が報告されている。我々は、ホスフィンで保護された金クラスターとチオールとの配位子交換反応[4, 5]を調べるなかで、金 25 量体化合物が選択的に得られることを見出した。さらに単結晶 X 線構造解析によって、この化合物が 2 個の金 13 量体からなる双二十面体構造を持つことを明らかにした。さらに光学特性を調べ、金 13 量体が 2 量化したことによる効果について検討した[6]。

**【合成・評価法】** Au<sub>25</sub> クラスターの合成には、ホスフィン保護 Au<sub>11</sub> クラスター[Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1) とアルカンチオールとの配位子交換反応[7]を用いた。具体的には、1 に対し 60 倍等量のアルカンチオール (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>SH; n = 2, 8, 10, 12, 14, 16, 18) と 1 をクロロホルムに溶かし、大気下 25°C で 3 時間の攪拌 (n ≠ 2 では 55°C で 1 時間) を行った。溶媒の除去後、ヘキサンによる洗浄 (n = 2)、あるいはアセトニトリル/ヘキサンによる分液からアセトニトリル相のクラスター成分を分取し (n ≠ 2)、ゲルろ過クロマトグラフィー (Sephadex LH-20; 溶出溶媒はエタノール) により精製を行った。合成したクラスターの組成や電子構造は、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS)、紫外可視吸収分光、発光分光を用いて評価した。また、単結晶が得られた[Au<sub>25</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (2) については、単結晶 X 線構造解析を行った。

### 【結果】

#### 双二十面体 Au<sub>25</sub> クラスターの発見と幾何構造の決定

合成した Au<sub>25</sub> クラスターの化学組成は ESI-MS により評価した (図 1 a)。得られたピークと同位体ピークの比較や、鎖長が異なるアルカンチオールを用いて合成したクラスターの質量数の差から、合成クラスターはチオラート・ホスフィン・塩素の混合配位子を有する +2 価の Au<sub>25</sub> クラスター [Au<sub>25</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> と帰属した。さらに様々な条件で結晶化を試みたところ、n = 2 の Au<sub>25</sub> クラスター (2) については、100 μm 程度の大きさのプリズム状単結晶 (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> 塩) が得られた。図 1 b に単結晶 X 線構造解析により得られた 2 の骨格構造を示す。クラスターの Au<sub>25</sub> 核は 2 個の二十面体 Au<sub>13</sub> 核が 1 個の Au 原子を共有することにより連結された “cluster-of-cluster” 構造であり、5 個のチオラートが 2 個の Au<sub>13</sub> 核を架橋していることが明らかとなった。また、ユニットセル内には 1 個の Au<sub>25</sub> クラスターに対して 2 個のカウンターアニオン (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) が存在していることから、結晶構造からも 2 が +2 価のクラスターであることを確認した。

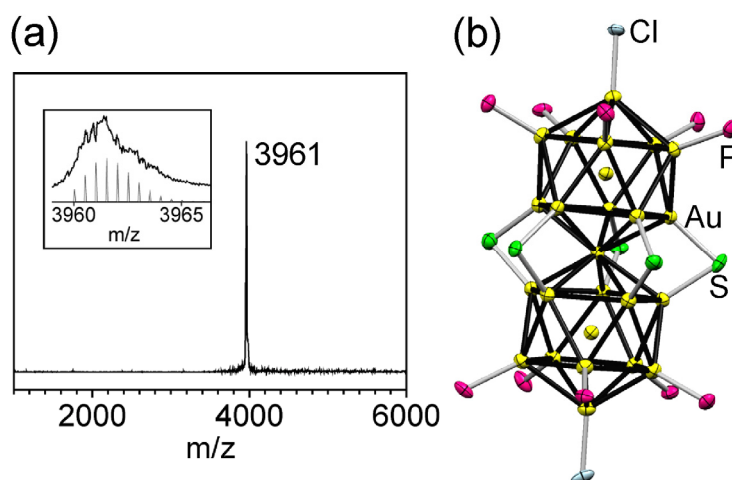


図 1. 2 の (a) ESI-MS スペクトル(挿入図はメインピークと同位体ピークの比較)と (b) 骨格構造

### 類似クラスターとの幾何構造の比較

二十面体クラスターが2個連結した双二十面体構造を持つクラスターとしては、合金  $\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}$  クラスター (図2a) が Teo によって報告されている。二十面体同士は、Ag の部分を Cl が架橋することによって連結している。本研究で得られた2 (図2b) の骨格構造は、 $\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}$  クラスターの骨格構造の全12個の Ag を Au へ、中心の5個の Cl を S へ変換したものに对应している。今回初めて金元素のみからなる双二十面体化合物が安定に得られたのは、チオラートが金を架橋しやすい性質を持っていることによるものと考えられる。

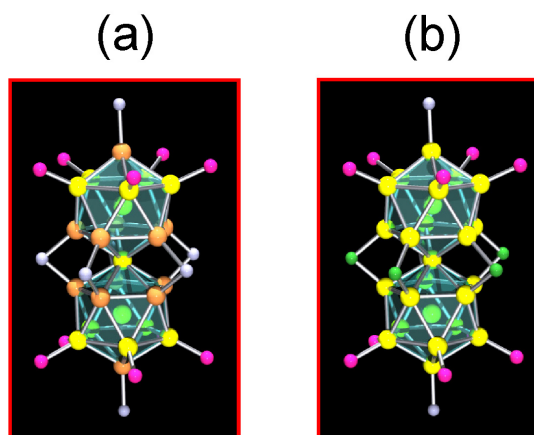


図2. 種々の金属クラスターの骨格構造 (黄: Au 原子、オレンジ: Ag 原子、ピンク: P 原子、グレー: Cl 原子、緑: S 原子)  
(a)  $[\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}(\text{p-Tol}_3\text{P})_{10}\text{Cl}_7]^{2+}$ , 文献[9]、(b) 2, 文献[6]

### 双二十面体 $\text{Au}_{25}$ クラスターの幾何構造と光学特性の相関

2 の電子状態を調べるため、吸収・発光スペクトル測定を行った。図3に前駆体  $\text{Au}_{11}$  クラスター(1)と双二十面体  $\text{Au}_{25}$  クラスター(2)の吸収・発光スペクトルを示す。2 の吸収スペクトルは、600 nm より短波長側では1や  $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$  などの8電子閉殻構造を持つクラスターの吸収スペクトルと酷似している。このことから、2において構成単位である  $\text{Au}_{13}$  に局在化した電子状態が保たれていると考えられる。一方、670nm 付近にブロードな吸収帯が新たに観測された。理論計算により、この吸収帯は2個の  $\text{Au}_{13}$  クラスターが連結されたことによる新たな電子状態であることが明らかとなった(関連発表4B11)。また、発光スペクトル測定(415nm で励起)では、1が発光を示さないが、2からは近赤外領域での発光が観測された。一般に、チオラート保護金クラスターでは近赤外領域に発光が観測されることから、金-チオラート架橋構造が2の発光現象に関与していると考えられる。

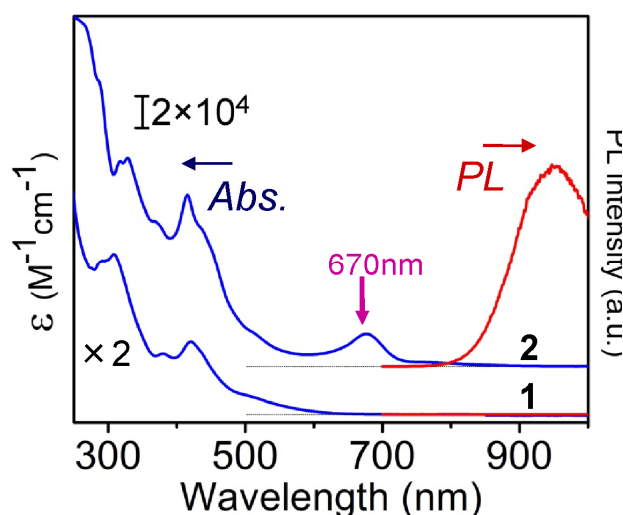


図3. 1と2の吸収(青)・発光(赤)スペクトル

- [1] Bergeron, D. E.; Castleman, A. W., Jr.; Morisato, T.; Khanna, S. N. *Science* **2004**, *304*, 84-87. [2] Bergeron, D. E.; Roach, P. J.; Castleman, A. W., Jr.; Jones, N. O.; Khanna, S. N. *Science* **2005**, *307*, 231-235. [3] Akutsu, M.; Koyasu, K.; Atobe, J.; Hosoya, N.; Miyajima, K.; Mitsui, M.; Nakajima, A., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12073-12076. [4] Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsukuda, T.; Teranishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13464-13465. [5] Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Kanehara, M.; Teranishi, T.; Tsukuda, T. *Small* **2007**, *3*, 835-839. [6] Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Chaki, N. K.; Watanabe, T.; Kawaguchi, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7845-7847. [7] Woehrle, G. H.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9979-9981. [8] Lin, Z.; Kanters, R. P. F.; Mingos, D. M. P. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 91-95. [9] Teo, B. K.; Zhang, H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3115-3116.