

4-*tert*-ブチルベンジルメルカプタン金錯体によるAu<sub>11</sub> クラスターの配位子交換反応

(茨城大理) ○沼田泰寛、泉岡明

【緒言】近年、Au<sub>102</sub><sup>(1)</sup>やAu<sub>25</sub><sup>(2)</sup>などの構造解析が行われ、ナノ粒子表面の金原子と配位子のチオラートが特異な結合をしている事が明らかになった(図1)。

この結合様式と、カテナン構造を有する4-*tert*-butylthiophenol (TBTP)の金(I)錯体10量体<sup>(3)</sup>の構造には類似性が見られる。Au<sub>11</sub>TPP<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub><sup>(4)</sup>にア

ルカンチオールを作用させると、Au<sub>25</sub>が生成することが報告されているが<sup>(2)</sup>、この反応をチオールの代わりにチオールの金錯体を用いて行えば、Au<sub>11</sub>表面を金錯体がコーティングする形となり、よりマイルドな条件で生成反応を行うことができると考えられる。この方法ではチオールによるエッチング作用が起らないため、ナノ粒子と錯体の比率を変化させる事によって、これまで知られていない準安定な金ナノ粒子を調製できる可能性がある。我々は今回、4-*tert*-butylbenzylmercaptane (TBBnSH、図2)を配位子とした金(I)錯体1<sup>(5)</sup>、<sup>(6)</sup>を調製し、Au<sub>11</sub>TPP<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>との配位子交換を検証した。

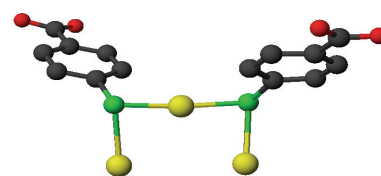


図1 Au<sub>102</sub>の表面に見られる金と硫黄の結合様式

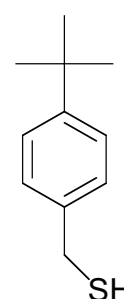


図2 TBBnSH

【実験】塩化金酸水溶液に3当量の2,2'-thiodiethanolを加えて、水を留去した後メタノールに溶解させ、TBBnSHを1当量加えて析出した黄白色の固体をGPCにより精製し、目的とする金錯体1を得た。Au<sub>11</sub>TPP<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>のジクロロメタン溶液に、この錯体1を金原子換算で3当量加え、室温で2時間攪拌した。溶媒を留去し、アセトン、ジエチルエーテル、ヘキサンで順に抽出して生成物2を得た。

同様の実験を溶媒にクロロホルムを用いて行い、吸収スペクトルの時間変化を追跡した。得られた生成物の粒径はSAXSを用いて見積もった。

【結果と考察】調製した金錯体1は、熱重量分析(TG)及び元素分析の結果より、配位子と金の比は1:1であった。SAXS測定の結果、球体近似で平均粒径が1.1 nmであると見積もられた。TBTPを配位子とするカテナン構造の金錯体は、配位子の立体障害のためTPPとは反応しないが、金錯体1はTPPと反応してTBBnSAuTPPが得られた。このことから、金錯体1は反応性が高く、フレキシブルな構造をしている事が予想される。<sup>1</sup>H-NMR(図3)より、この金錯体には磁気的環境の異なる三種類(積分比1:1:1)の配位子が存在する事と、SAXSで見積もられた粒径より、12~18量体の範囲で環状

3n 量体であるということが示唆された。この錯体の構造については現在検討中である。

ジクロロメタン中で金錯体 **1** と Au<sub>11</sub> を反応させて得られた生成物 **2** は、SAXS 測定の結果、平均粒径 1.2 nm、偏差 0.20 の金ナノ粒子であった。この金ナノ粒子は既に報告されている Au<sub>25</sub><sup>(2)</sup> の吸収スペクトルと類似の吸収極大(680 nm 付近、図 5)を示したことから、Au<sub>25</sub> の骨格を有していると考えられる。

クロロホルム中で金錯体 **1** と Au<sub>11</sub> を反応させて得られた生成物は、生成物 **2** とは異なる吸収(図 6)を示した。反応開始の 10 分後には、550 nm 付近に吸収極大を持つ中間生成物 **3** が生成した。そして、75 分後の時点では 550 nm の吸収が減少し、240 分後には、620 nm 付近に吸収極大を持つ生成物 **4** が生成した。生成物 **4** は、SAXS 測定の結果、平均粒径 0.9 nm、偏差 0.30 の金ナノ粒子であった。

現在、これらの金ナノ粒子の単離、精製と構造や反応機構の解明のほか、反応時の温度や金錯体 **1** の当量を変えるなど、様々な条件下での金ナノ粒子の調製も検討中である。

- (1) R. D. Kornberg, *et al.*, *SCIENCE*, **2007**, 318, 430
- (2) Tatsuya Tsukuda, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111 (22), 7845
- (3) Matthew R. Wiseman, *et. al* , *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12598
- (4) Toshiharu Teranishi, *et. al* , *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13464
- (5) R. V. Parish, *et. al* , *J. Chm. Soc. Dalton Trans*, **1984**, 1609
- (6) Royce W. Murray, *et. al* , *Langmuir*, **2002**, 18, 3880

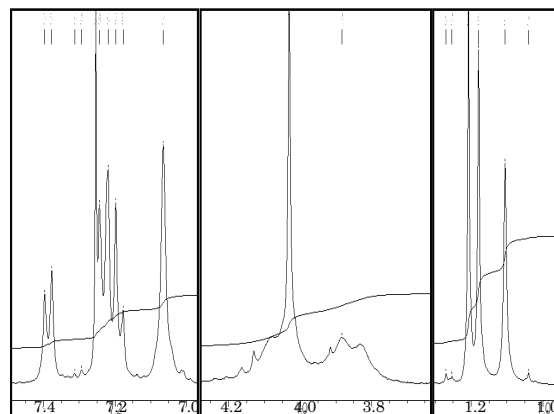


図 3 調製した金錯体 **1** の <sup>1</sup>H-NMR

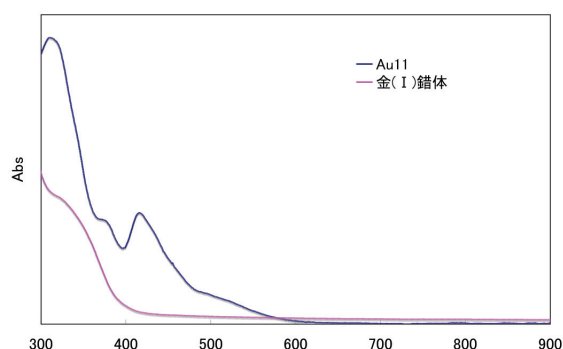


図 4 Au<sub>11</sub> 及び金(I)錯体の吸収スペクトル

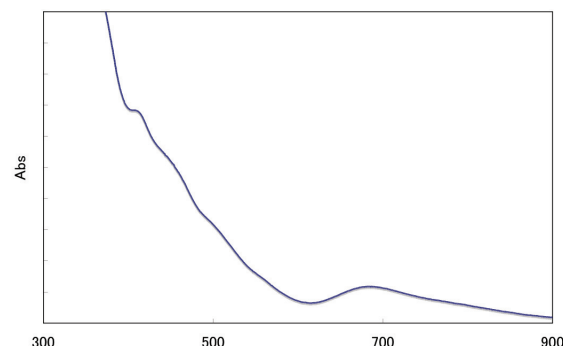


図 5 生成物 **2** の吸収スペクトル

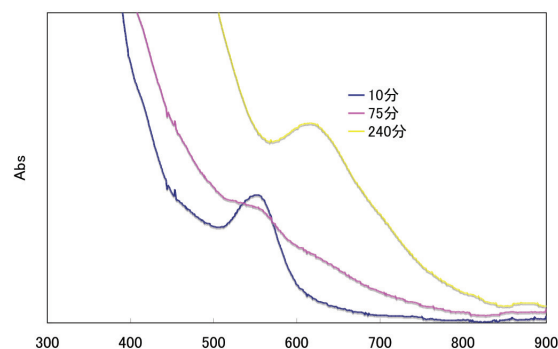


図 6 CHCl<sub>3</sub> 中における反応の吸収スペクトルの時間変化