

極性カラムによる魔法数金クラスターの高分解能サイズ分離

(東理大院・総合化学^[1], 北大・触セ^[2]) 阪本千尋^[1], 佃達哉^[2], 根岸雄一^[1]

【序】

チオラートによって保護された金クラスター(Au:SR クラスター)は、新規機能性材料の構成単位として大きな注目を集め、盛んに研究が行われている。数ナノメートル(> 2nm)の金属コアをもつクラスターについては、対称性の高い金属コアを有するクラスターが安定に生成し、またそれらのクラスターの吸収スペクトルには電子の集団運動に起因するプラズモン吸収が観測されることが明らかにされている。一方、コア直径が1nm程度まで微細化したAu:SRクラスターについては、幾何構造的な安定性に加え、価電子総数が閉殻電子構造を満たすことが安定化の必須条件として加わっており^[1]、またそのような小さなクラスターの吸収スペクトルにおいてはもはやプラズモン吸収は観測されないことが明らかにされている。このように、Au:SR クラスターの安定化の起源や電子構造はコアサイズとともに変化するが、それらがどのサイズから生じ始めるのかという基本的問題に対しては未だ明確な結論が得られていない。こうした問題に対して理解を進めるためには、まず第一に、両者の領域に跨る Au:SR クラスターを高純度で単離することが必要となる。Au:SR クラスターについてはこれまで、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ などの魔法数クラスターの単離が報告されている。本研究では分離法として極性カラムを用いたところ、これまでに単離の報告のない二つの魔法数クラスター、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ 、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ を新たに単離することに成功した。 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ について、それらの価電子総数を計算することで、それらの安定化の起源について検討した。また、吸収スペクトルより、二つの魔法数クラスターの電子構造についても考察した。

【実験】

Au:SR クラスターは広く用いられている Brust 法により合成した。まず、金イオン(HAuCl_4)を相関移動剤により、水相からトルエン相に移動させた。このトルエン溶液にドデカンチオール($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$)を加えた後、 NaBH_4 により金イオンを還元し、 $\text{Au:SC}_{12}\text{H}_{25}$ クラスターを調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、過剰量のドデカンチオールを加えて加熱攪拌し、安定種の絞り込みを行った。得られた安定種を極性カラムによりサイズ毎に分離した。カラムには、 $5\mu\text{m}$ の粒径のシリカゲルの表面に C_8H_{17} がエンドキャップしたカラムと $5\mu\text{m}$ の粒径のシリカゲルの表面にフェニル基がエンドキャップしたカラムを連結させて用いた。溶媒にはジクロロメタンを用い、分離を促進させるために過塩素酸テトラブチルアンモニウム (10mM) を加えた^[2]。分離した各成分を、レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、高分解能電子顕微鏡観測(HR-TEM)、紫外可視吸収分光により評価した。

【結果及び考察】

図1に安定種のクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には複数のピーク(1-5)が観測された。図2に、1-5のLDI質量スペクトルを示す。解析の結果1、2、4にはそれぞれ既知の $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ のみが含まれていることが分かった。一方、3と5はこれまでに単離の報告がないクラスターである。これら二つの魔法数金クラスターの化学組成を決定するために、両者のESI質量スペクトルを測定した。図3に3と5のESI質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ 、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の質量に相当する位置にピークが観測された。化学組成について確認するため、配位子にオク

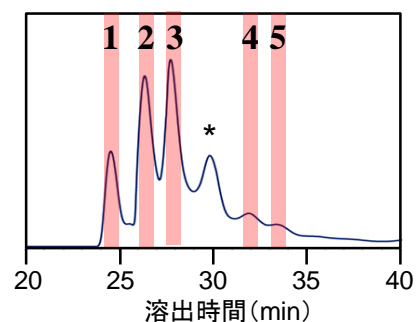


図1. 安定種のクロマトグラム.*は $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ の混合物。

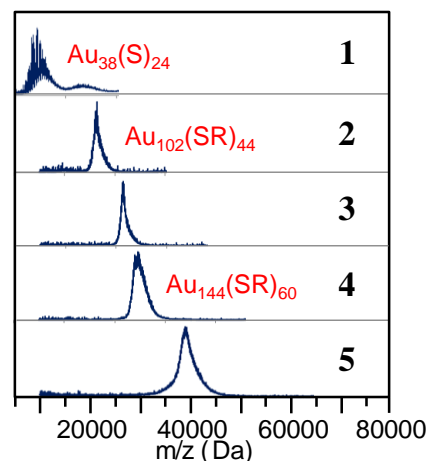


図2. 1-5のLDI質量スペクトル。

タンチオールを用いて同じ方法でクラスターを単離し、その ESI 質量スペクトルを測定した。その結果、二つの質量差より、**3** と **5** には確かにそれぞれ、50 個及び 68 個の配位子が含まれていることが確認された。これらの結果より、今回新たに単離されたクラスターは、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ 、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の化学組成を有していると結論した。

単離された二つのクラスターの安定化の起源について考察するため、価電子総数を以下の式[1]により計算した。

$$[\text{Au}_N(\text{SR})_M]^z \text{ の価電子総数 } n^* : n^* = N - M - Z \quad (1)$$

$\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ が中性である ($Z=0$) と仮定すると、その価電子総数はそれぞれ 80 個及び 120 個と計算され、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ とは異なり閉殻電子構造を満たしていないことが分かった。このことから、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ は幾何的要因により安定化されていると考えられる。こうした結果に基づくと、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ より大きなサイズのクラスターでは、価電子総数が閉殻電子構造を満たすことが安定化の必須条件ではなくなっていると考えられる。

そこで次に幾何構造について考察した。 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ については、一世代小さな $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ と類似した構造 (図 4(a)) を取っていると予想される。実際、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ の HR-TEM 写真より、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ は $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ と同様に 5 回対称の金属コアを有していることが確認された。 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ については、i) 接頭 20 面体 Au_{79} (図 4(b)) を金属コアに持つこと、ii) その金属コアの周りを 19 個の [-S-Au-S]オリゴマーと 2 個の [-S-Au-S-Au-S-]オリゴマーが覆っていること、iii) その際、コアの表面原子 (42 個) 全てに硫黄が配位していること、が単結晶 X 線構造解析により明らかにされている[3]。こうした構造より一回り大きな構造として、 Au_{79} の上下に層を一層足した Au_{115} を金属コアに持ち (図 4(d))、その表面原子 (50 個) 全てに [-S-Au-S]オリゴマーが覆った構造 (図 4(c)) を考えてみると、その化学組成は $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ となり、今回単離されたクラスターの化学組成と一致する。このことから、我々は $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ については図 4(c) に示す幾何構造を取っていると予想している。 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ については現在、同様なルールに基づき、その幾何構造を検討している最中である。

図 5 に **1-5** の紫外可視吸収スペクトルを示す。今回単離された $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ の吸収スペクトルには、**1**、**2**、**4** と同様に、可視領域にピーク構造が観測された。スペクトル中には、プラズモン吸収に帰属されるピーク (~520nm) は観測されなかった。このことから、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ は、**1**、**2**、**4** と同様に、小さなクラスター特有の電子構造を有していると考えられる。それに対して、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の吸収スペクトルにおいては、スペクトルがなめらかになり、520nm 付近に弱いピークが観測された。このことは、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ においてはプラズモン吸収が発現していることを強く示唆している。こうした結果より、Au:SR クラスターにおいては、 $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の間のサイズ領域から徐々に電子が集団運動することが可能となり、プラズモン吸収が現れ始めてくると解釈される。

[1] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **2008**, *105*, 9157.

[2] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, Phys. Chem. Chem. Phys., **2010**, *12*, 6219.

[3] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, Science, **2007**, *318*, 418.

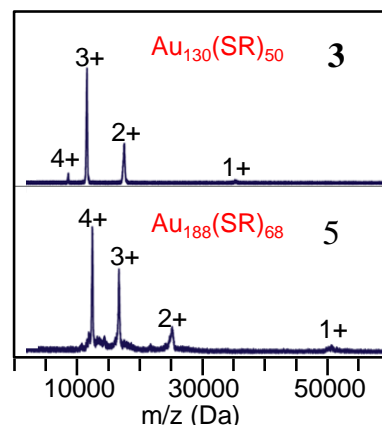


図 3. **3** と **5** の ESI 質量スペクトル。

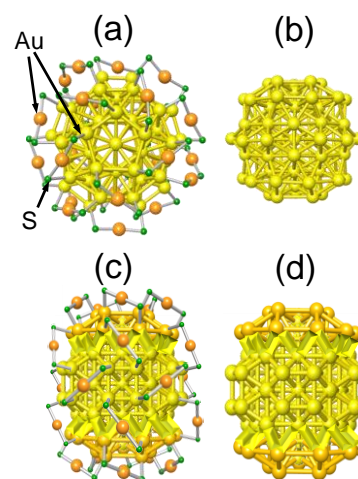


図 4. $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ の (a) 幾何構造と (b) その金属コアの構造 [3]。 $\text{Au}_{130}(\text{SR})_{50}$ の (a) 予想構造と (b) その金属コアの構造 [3]。

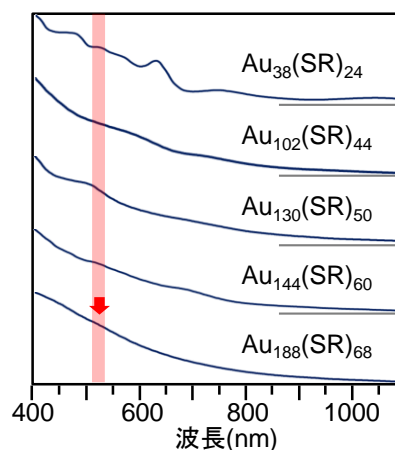


図 5. **1-5** の紫外可視吸収スペクトル。