

セレンラート保護  $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$  の精密合成と構造及び安定性

(東理大院総合化学) ○藏重亘, 上村宇慶, 根岸雄一

## 【序】

1nm 程度のコアサイズをもつ小さな金クラスターは、バルク金では見られないサイズ特異的な性質を示すことから、次世代の機能性材料として大きな注目を集めている。なかでもチオラート(RS)によって保護された金クラスター( $\text{Au}:\text{SR}$ )は、最も研究の行われている物質系の一つである。これらのクラスターについては、最近では、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ 、 $[\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}]^0$ 、 $[\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}]^0$ 、 $[\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}]^0$ などのクラスターを高純度で単離/合成することが可能となり、その構造や物性に関しても深い理解が得られてきている。例えば、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ は、 $\text{Au}_{13}$  コアの周りを 6 個の $[\text{S}(\text{R})-\text{Au}-\text{S}(\text{R})-\text{Au}-\text{S}(\text{R})]$ オリゴマーが覆った構造( $\text{Au}_{13}[\text{Au}_2(\text{SR})_3]_6^{-}$ )であることが明らかにされた(図1)。また、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は、フォトルミネッセンスや常磁性など、バルク金ではみられない物性を発現していることが明らかにされている。一方で、配位子にセレンラート(RSe)を用いた場合には、配位子にチオラートを用いた場合と比べ、配位子と金原子との間の結合が共有結合的になることが指摘されている。また、それゆえ、 $\text{Au}:\text{SeR}$  クラスターは  $\text{Au}:\text{SR}$  クラスターよりさらに高い安定性を示すことが指摘されている。しかしながら、配位子の違いがクラスターの結合様式や安定性に与える影響については多くの議論がある。そうした影響を明らかにする上では、 $\text{Au}:\text{SeR}$  クラスターについても化学組成の規定されたクラスターを単離し、単離されたクラスターを対象に研究を行うことが重要である。本研究では、セレンラート( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Se}$ )により保護された  $\text{Au}_{25}$  クラスター ( $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ )を高純度で単離することに成功した。 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ と同じ金属原子数及び配位子数をもつ化合物であり、配位子の変化がクラスターの基本的性質に与える影響について理解を得る上で、理想的な化合物である。単離された $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ の幾何構造と結合様式及び安定性についても併せて報告する。

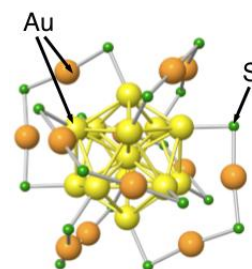


図1.  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の構造. Au と S のみ示されている。

## 【実験】

配位子分子は既報の方法により合成した。 $\text{Au}:\text{SeR}$  クラスターは次のように合成した。まず、金イオン( $\text{AuCl}_4^-$ )をテトラオクチルアンモニウムイオン( $\text{TOA}^+$ )によりトルエン相に移動させた後、トルエン溶液に還元剤( $\text{NaBH}_4$ )を加え、 $\text{TOA}^+$ 保護金クラスター( $\text{Au}:\text{TOA}^+$ )を調製した。次に、トルエン溶液中にて  $\text{Au}:\text{TOA}^+$ クラスターを( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Se}$ )<sub>2</sub>と反応させ、 $\text{Au}:\text{SeR}$  クラスターの混合物を調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、これにアセトン-アセトニトリル(1:1)を加え目的のクラスターを抽出した。抽出成分を紫外可視吸収分光、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析、熱重量分析(TGA)、透過型電子顕微鏡観測(TEM)、粉末X線構造解析、X線光電子分光により評価した。また、抽出成分のTGA曲線を $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ のそれと比較し、両者の固体状態での熱に対する安定性を比較した。

## 【結果及び考察】

図2(a)に抽出成分の紫外可視吸収スペクトルを示す。生成物の吸収スペクトルは、1.2 – 2.0 eV のエネルギー領域で強い吸収を示した。こうしたスペクトルの特徴は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ のそれ(図2(a))及びこれまで報告されてきた $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ のそれらと良く似ている。図2(b)に抽出成分の負イオンモードのESI質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ に帰属されるピークのみが観測された。このピークの同位体分布は $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ について計算されるそれとよく一致した(図2(b))。生成物の熱重量分析により得られた金属と有機分子の比率(55.1%、44.9%)も、 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ について計算されるそれ(55.6%、44.4%)と良く一致した。生成物の透過型電子顕微鏡(TEM)写真においては、1nm程度(~30原子)の粒径の粒子のみが観測された。これらの全ての結果は、1)抽出されたクラスターは $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ の化学組成を有していること、2)本実験手法により、

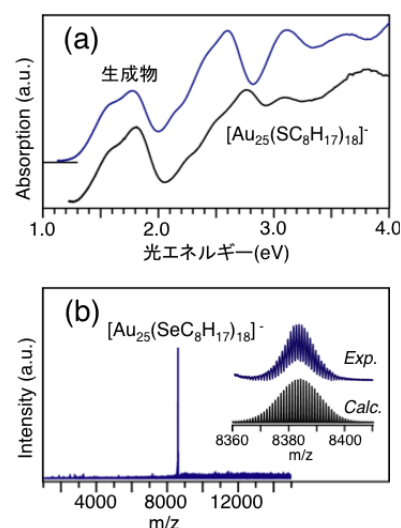


図2. 生成物の(a)光学吸収スペクトルと(b)ESI質量スペクトル。(a)には比較のため、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^{-}$ の光学吸収スペクトルも示している。

[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>が高純度で単離されたこと、を示している。

単離されたクラスターの幾何構造については、Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>と金属原子数及び有機分子数が同じであることから Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>と類似した幾何構造、すなわち[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>は Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> (図1)のチオラートがセレンラートに置き換わった構造を有していると考えられる。実際、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>と[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の紫外可視吸収スペクトルを比較すると、金属コア由来の吸収に帰属されるピーク(1.2-2.0 eV)の形状は[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>のそれとよく似ている(図2(a))。それに対して、オリゴマー由来の軌道からの遷移に帰属される吸収ピーク(2.5-3.0 eV)は異なる形状となっている。このことは、両者は類似した金属コアをもち、オリゴマー中の有機配位子だけが異なっていることを示している。我々は、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の幾何構造についてさらに深い理解を得るため、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の LDI 質量スペクトルを測定した。図3(a)に[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の負イオンモードの LDI 質量スペクトルを示す。[Au<sub>25</sub>Se<sub>12</sub>]<sup>-</sup>に帰属されるピークが最も強いイオン強度で観測された。[Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>については、レーザー照射により、[Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup> → [Au<sub>25</sub>S<sub>12</sub>]<sup>-</sup> + 6S + 18R の反応が進行するため、LDI 質量スペクトル中においては、C-S 解離とともに6個のS原子が脱離した[Au<sub>25</sub>S<sub>12</sub>]<sup>-</sup>が最も強いイオン強度で観測される。図3(a)に示すとおり、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の LDI 質量スペクトルにおいても同様に、C-S 解離とともに6個のSe原子が脱離した[Au<sub>25</sub>Se<sub>12</sub>]<sup>-</sup>が最も強いイオン強度として観測された。このことは、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>は Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>と同様な骨格構造(Au<sub>13</sub>[Au<sub>2</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>]<sub>6</sub>)を有していることを強く示唆している。[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の粉末 X 線回折パターンからもこうした解釈を強く支持する結果が得られた(図3(b))。以上、紫外可視吸収スペクトル、LDI 質量スペクトル、粉末 X 線回折パターンより、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>は [Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>と同様な幾何構造(Au<sub>13</sub>[Au<sub>2</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>]<sub>6</sub>)を有していると解釈される。

Au:SeR クラスターにおいては、Au:SR クラスターと比べ、金属と配位子の間の結合が共有結合的になることが指摘されている。実際、XPS スペクトルの測定より、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>においては[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>と比べ、金原子から配位子への電荷移動が減少していることが示された。図3(c)に[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>と[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の Au 4f スペクトルを示す。[Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>においては、Au から SR へ部分的な電荷移動が生じているため、Au 4f ピーク(84.5 eV)は Au(0) (84.0 eV)よりも酸化側にて観測される(図3(c))。[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>についても、Au 4f ピーク(84.2 eV)は酸化側にて観測されたものの、そのピーク位置は Au(0)のエネルギーに近い位置にて観測された。図3(d)に[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の Se 3d ピークを示す。Se 3d ピーク(54.9 eV)もアルカンジセレンド(RSe)<sub>2</sub>の Se 3d ピーク(55.3 eV)と近い位置にて観測された。これらの結果は、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>においては、金原子から配位子への電荷移動が殆ど生じていないことを示している。すなわち、Au-Se(R)間の結合は、Au-S(R)間の結合より、共有結合性が強くなっていることを示している。

図3(e)に[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>と[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>の TG 曲線を示す。この曲線において、曲線の立ち下がりには有機配位子が溶融する温度を示す。図3(e)より、有機配位子が溶融し始める温度は、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>及び[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>についてそれぞれ 153.7°C及び 176.2°Cであることが分かった。このことは、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>においては[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>よりも先に有機配位子が溶解し始めることを示している。すなわち、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>は少なくとも熱溶解に対しては、[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>よりも不安定であるということを示している。

以上のように、[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>を単離することに成功し、単離されたクラスター同士の間で基本的性質を比較することで、1) 保護分子にセレンラートを用いるとチオラートを用いた場合と比べて、金原子と配位子との間の共有結合性が強くなること、2) しかしながら、少なくとも熱溶解に対する安定性に対しては必ずしも向上するわけではないということが明らかになった。今後は、他の要因に対する安定性についても検討を行うとともに、安定性に差が生じる要因についても明らかにしてゆきたいと考えている。

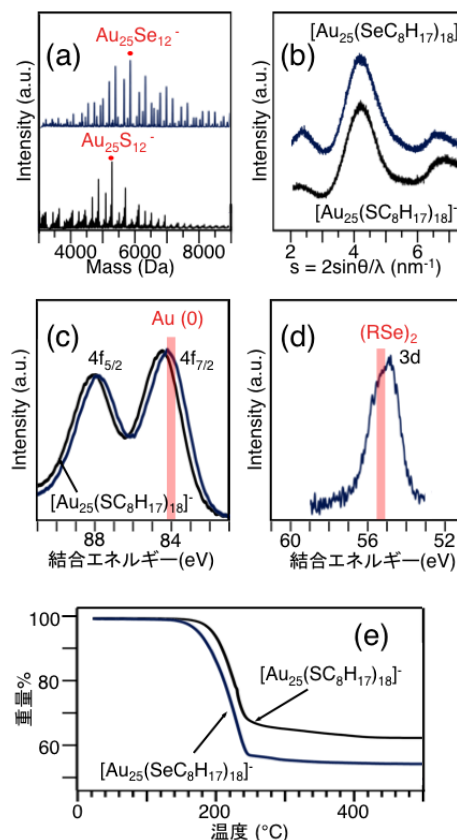


図3. 生成物の(a)LDI 質量スペクトル、(b)XRD パターン、(c)Au4f スペクトル、(d)Se3d スペクトル及び(e)TGA 曲線。比較のため、(a)-(c)、(e)には[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>に対して得られた結果も示している。