

魔法数金 25 量体クラスターと機能性配位子との複合化

(東理大院・総合化学) 根岸雄一, 藏重亘, 上村宇慶

Magic Au₂₅ cluster protected by functional ligands

(Tokyo University of Science) Yuichi Negishi, Wataru Kurashige, Ukyo Kamimura

【序】

ナノスケールの金属クラスターは、バルクではみられないサイズ特異的な物性や機能を示すことから、ナノテクノロジーを支える基幹材料として大きな注目を集め、基礎科学から材料科学に跨る幅広い分野にて精力的に研究が行われている。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(Au-SR)は最も研究が行われている金属クラスターの一つである。こうした Au-SR クラスターの中でも、熱力学的、化学的に高い安定性を示すクラスターは、材料として特に有望である。近年の精密合成技術の飛躍的な進展により、Au₂₅(SR)₁₈ が、そのような安定クラスターの一つであることが明らかにされた。Au₂₅(SR)₁₈ は、そのサイズ選択的合成法、安定化の起源、構造、物理的/化学的性質に関して、現在、精力的に研究が行われている。我々のグループでは、こうした Au₂₅(SR)₁₈ を高機能化させることを目指している。これまで、Au₂₅(SR)₁₈ に異原子をドーピングすることで、Au₂₅(SR)₁₈ をさらに安定なクラスターや異なる電子構造及び物性を有するクラスターへと変換することに取り組んできた。その結果、パラジウムを一つドーピングすることで、Au₂₅(SR)₁₈ をさらに安定なクラスターへと変換することに成功した[1]。また、銀を複数ドーピングすることで、Au₂₅(SR)₁₈ とは異なる発光波長でフォトルミネッセンスを示すクラスターを創製することに成功した[2]。本研究では、機能性配位子との複合化により Au₂₅(SR)₁₈ を高機能化させることに取り組んだ。

【アゾベンゼンチオラートとの複合化】[3]

Au₂₅ クラスターは、周りを覆う有機分子の双極子モーメントに依存してその電子構造を変化させることが明らかにされている。例えば、Au₂₅(SPhX)₁₈ の酸化還元電位は、SPhX の双極子モーメントに依存して大きく変化する。こうした特徴をもつ Au₂₅ クラスターを外部刺激に応じて分子内の双極子モーメントを変化させる有機分子で保護すると、外部刺激により Au₂₅ クラスターの電子構造を可逆的に変化させられることが期待される。アゾベンゼンは、代表的な光応答性分子である。この分子は紫外光(360 nm)照射により trans 体から cis 体へと、可視光(440 nm)照射により cis 体から trans 体へと異性化する。こうした構造変化に伴い、この分子は、分子内の双極子モーメントを変化させる。こうしたアゾベンゼンを骨格構造に持つチオラートを保護分子に用いれば、光照射により電子構造を繰り返しスイッチさせる Au₂₅ クラスターを創製できることが期待される。本研究では、そうした電子構造に光応答性を有する Au₂₅ クラスターを創製することを目的に、図 1 に示すアゾベンゼンチオラート(Az-SH)により保護された Au₂₅ クラスターの精密合成とその光応答挙動の解明を行った。

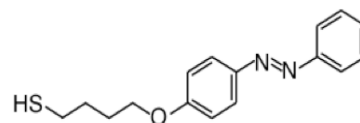


図 1.アゾベンゼンチオラート

アゾベンゼンチオラート保護金クラスターは、Az-SH を塩化金酸とテトラヒドロフラン溶液中にて混合し、この溶液に還元剤を加えることで調製した。調製溶液から、サイズ排除カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーにより、目的のクラスターのみを分離した。生成物の MALDI 質量スペクトルには、Au₂₅(S-Az)₁₈ に帰属されるピークのみが観測された。生成物の TEM 写真には、粒径が 1nm の粒子のみが高分散で観測された。これらの結果は、上記方法によって、Au₂₅(S-Az)₁₈ が高純度で合成されたことを示している。

Au₂₅(S-Az)₁₈ は、アゾベンゼンの光異性化により、酸化還元電位がどのように変化させるのかを DPV 測定により調べた。図 2 に、光照射前後での生成物の微分パルスボルタモグラム(-1.0~1.0V)を示す。光照射前のボルタモグラムには、電位が-206mV 及び 126mV の位置にピークが観測された。Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈ のボルタモグラムとの比較により、-206 及び 126mV のピークはそれぞれ、[Au₂₅(S-Az)₁₈]^{-1/0} 及び [Au₂₅(S-Az)₁₈]^{0/+1} の酸化還元由来のピークであると帰属された。紫外光照射後のボルタモグラムにおいては、これらのピークが高エネ

ルギー側にシフトした(-169 及び 139mV)。一方、可視光照射後のボルタムグラムにおいては、照射前と近い位置(-206 及び 121mV)にてピークが観測された。これらの結果は、光照射により、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{-1/0}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{0/+1}$ の酸化還元電位が可逆的に変化したことを示している。こうして酸化還元電位が変化する理由については、アゾベンゼンの異性化により、S-Az 分子内の双極子モーメントが変化するためであると考えられる。こうした変化に伴い、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]$ の軌道エネルギーが変化するため、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]$ の酸化還元電位が変化すると解釈される。以上のように、アゾベンゼンと Au_{25} クラスターを複合化させることにより、光応答性を有する Au_{25} クラスターを創製することに成功した。

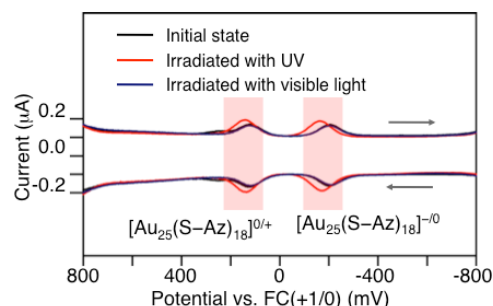


図 2. 生成物の光照射前後の微分パルスボルタムグラム

【セレンールとの複合化】[4][5]

近年、チオラート保護金クラスターの配位子をチオラートからセレンラート(SeR)に変えると、より安定なクラスターが形成されると指摘されている。セレン(Se)は硫黄(S)と比べ、電気陰性度と原子半径が金に近い。それゆえ、Au-SeR 間の結合は、Au-S 間の結合と比べ、より共有結合性が強くなり、結合エネルギーが大きくなる。このことから、セレンラート保護金クラスター($\text{Au}_n(\text{SeR})_m$)は、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ よりも高い安定性を有すると指摘されている。本研究では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ より安定なクラスターの創製を目指し、セレンラート(SeR)により保護された Au_{25} クラスター($\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$)の精密合成とその安定性の解明に取り組んだ。

$\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と類似した方法により合成した。生成物の質量スペクトル中には $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に帰属されるピークのみが観測された。ピークの同位体分布は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ について計算されるそれとよく一致した。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も、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ について計算されるそれと良く一致した。生成物の透過型電子顕微鏡写真においては、1nm 程度(~ 30 原子)の粒径の粒子のみが観測された。これらの結果は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ が高純度で単離されたことを示している。

配位子の変化がクラスターの安定性に与える影響を明らかにするため、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の溶液中での劣化に対する安定性を調べた。図 3 に、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のトルエン溶液の紫外可視吸収スペクトルの時間変化を示す。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の吸収スペクトル(図 3(a))は、時間の経過とともに徐々に変化した。一方、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ の吸収スペクトル(図 3(b))は、2 日経過後も僅かに変化しただけだった。このことは、60°C のトルエン溶液中では、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりも高い安定性を有していることを示している。同様な現象は、80°C のトルエン溶液中においても観測された。これらの結果は、配位子がチオラートからセレンラートへと変わると、溶液中での劣化に対する安定性が向上することを示している。前述の通り、Au-SeR 間では、Au-S 間より、結合がより共有結合的になり、また結合エネルギーが大きくなる。こうした結合性の変化により、 Au_{25} クラスターにおいても、Au-配位子間の結合エネルギーが大きくなり、このことが安定化を引き起こしていると解釈される。このように、配位子にセレンラートを用いることで、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりもさらに安定なクラスターを創製することに成功した。

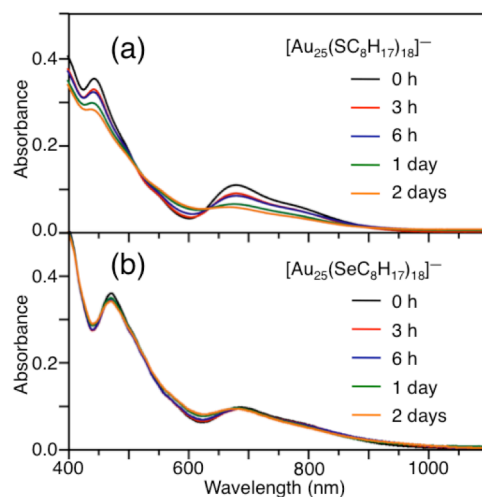


図 3. (a) 60°C の $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ トルエン溶液と (b) 60°C の $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ トルエン溶液の吸収スペクトルの時間変化

- [1] Negishi, Y.; Kurashige, W.; Niihori, Y.; Iwasa, T.; Nobusada, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6219-6225.
- [2] Negishi, Y.; Iwai, T.; Ide, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4713-4715.
- [3] Negishi, Y.; Kamimura, U.; Ide, M.; Hirayama, M. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4263-4268.
- [4] Negishi, Y.; Kurashige, W.; Kamimura, U. *Langmuir* **2011**, *27*, 12289-12292.
- [5] Kurashige, W.; Yamaguchi, M.; Nobusada, K.; Negishi, Y. 投稿中