

魔法数 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の異原子置換体の合成と評価(東理大院総合化学¹, 分子研²)棟方健太¹, 大掛航¹, 藏重亘¹, 信定克幸², 根岸雄一¹Synthesis and characterization of foreign atom doped magic-numbered $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ cluster (Tokyo Univ. of Science, Institute for Molecular Science) Kenta Munakata¹, Wataru Ohgake¹, Wataru Kurashige¹, Katsuyuki Nobusada², Yuichi Negishi¹

ナノテクノロジーの進展に伴い、機能的ナノ物質の探索、創製に関する研究が盛んに行われている。チオラート保護金クラスター ($\text{Au}_n(\text{SR})_m$) は、そのようなナノ物質として大きな注目を集めている。なかでも、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ は最も研究が行われているクラスターの一つである。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ は、他のサイズのクラスターと比べて、溶液中での劣化及びチオールによるエッチング反応に対して高い安定性を示す。また、レドックス挙動、フォトルミネッセンス、触媒活性などの、バルク金では見られない物理的/化学的性質を発現する。これらの特徴が $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ を機能的ナノ物質として魅力的にしている。

近年では、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ に新たな性質を付与させることを目指し、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ に異原子をドーピングしたクラスターについても、実験、理論の両面から数多く研究が行われている。そうした研究より、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にパラジウムを1個ドーピングすると、クラスターがより安定化することが明らかになった[1]。また、銀をドーピングしてゆくと、クラスターの電子構造や発光特性が連続的に変化することが明らかになった[2]。このように、異原子ドーピングは $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の安定性や電子構造、物性に变化を与えることから、今後、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の高機能化の手段として広く活用されていくと予想される。しかしながら、これまで、異原子ドーピングされた $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の合成例は、我々の知る限り、 $[\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}]^0$ と $[\text{Ag}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}]^-$ の2例に限られている。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の高機能化に対して明確な設計指針を得るためには、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ に対する異原子ドーピングの知見を蓄積させることは重要である。

本研究は、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ に銅をドーピングした $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ について研究を行った。銅は金と同族の元素であるが、その原子半径 (1.17 Å) は金のそれ (1.34 Å) と比べ著しく小さい。本研究では、こうした特徴をもつ元素のドーピングは、ドーピング数やクラスターの電子構造にどのような影響を与えるのか、またそのドーピングサイトについて検討を行った[3]。

$\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ は、金属塩 (銅塩と金塩) と $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$ からなるポリマーを NaBH_4 により還元することで合成した。この際、 HAuCl_4 と CuCl_2 の濃度比は、24:1、22:3、もしくは20:5とした。生成物からアセトニトリルに溶解する成分を分離した後、ゲル浸透クロマトグラフィーにより $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ を分離した。 $[\text{HAuCl}_4]:[\text{CuCl}_2] = 24:1, 22:3, 20:5$ で合成された $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ をこれ以降それぞれ **1-3** と呼ぶ。

1-3 の TEM 写真には、粒径が 1nm 程度の粒子のみが観測された。

1-3 の XPS スペクトル中には、金と銅の両元素が観測され、**1-3** は金と銅の両元素を含んだクラスターであることが確認された。図1に **1-3** の負イオンモード MALDI 質量スペクトルを示す。いずれの質量スペクトル中においても、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ に帰属されるピークのみが観測された。このことは、本実験手法により、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ が高純度で合成されたことを示している。

含有される銅原子の数は、最初に加える銅イオンの相対的な量に依存して若干変化した (図1)。しかしながら、実験条件に依らず、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ ($n \geq 6$) は合成されなかった。こうした結果は、同族の銀をドーピングした $\text{Ag}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}$ に関する結果と対照的である[2]。銀 (1.34 Å) は金 (1.34 Å) と事実上同じ原子半径を有する。一方、銅 (1.17 Å) は金と比べて原子半径が小さい。それゆえ、銅のドーピングはクラスターの構造を大きく歪め、クラスターの不安定化に繋がるため、銀の場合とは対照的に、銅は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に5個程度までしかドーピングされなかったと解釈される。

図2(a)に、**2** と $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ の光学吸収スペクトルを示す。 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ のスペクトル中においては、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ のそれと比べ、ピーク構造が全体的に低エネルギー側にシフトしている。このことは、銅

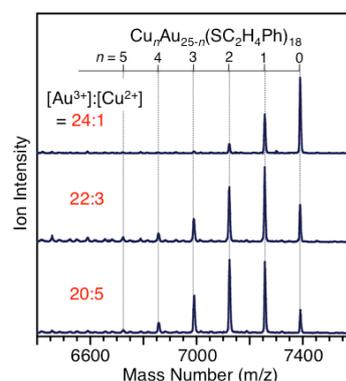


図1. **1-3** の MALDI 質量スペクトル

をドーピングするとクラスタの光学特性が変化することを示している。 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ に関する DFT 計算によると、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ の光学吸収スペクトルに現れる 1.5-2.0 eV 付近のピークは、 Au_{13} コアの Au6sp バンドからなる HOMO から Au_{13} コアの Au6sp バンドからなる LUMO への遷移に帰属される。2.2-3.0 eV 領域においては、HOMO から Au_{13} コアの Au6sp バンドからなる LUMO-1 への遷移と、5d 軌道を含むバンドからなる HOMO-1 から LUMO への遷移などが重なっている。銅ドーピングによりこうした吸収ピークが低エネルギー側へシフトしたことは、銅をドーピングするとこれらの遷移の遷移エネルギーが小さくなることを示している。

図 2(b)に、**2** と $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ の微分パルスボルタモグラムを示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ のボルタモグラムにおいて観測された -282 及び -1942 mV のピークはそれぞれ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{1/0}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{2/-1}$ の酸化還元由来するピークに帰属される。 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ のボルタモグラム中においては、これらのピークが若干高エネルギー側にシフトした位置にて観測された。このことは、銅をドーピングすると、クラスタの HOMO 及び LUMO の軌道エネルギーが低下することを示している。LUMO のシフト量は、HOMO のそれよりも大きく、このことは銅ドーピングにより HOMO-LUMO ギャップが小さくなることを示している。こうした実験結果は、上述の光学吸収スペクトルの結果とも一致している。

こうした $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ における銅のドーピングサイトについて検討を行うため、銅が $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ に対して次の位置にドーピングされたクラスタの最適化構造と吸収スペクトルを計算した； Au_{13} コアの中心 (C)、 Au_{13} コアの表面 (S)、及び $[-\text{Au}-\text{SR}-\text{Au}-\text{SR}-\text{Au}-]$ オリゴマー (O)。図 3(a)(b)にそれぞれ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ 、C、S、及び O の最適化構造と吸収スペクトルを示す。C については、その吸収スペクトルが、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ と比べて、全体的に低エネルギー側にシフトしている。一方、S については、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ と比べて、ピーク構造が高エネルギー側にシフトしている。O については、 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ と吸収スペクトルが殆ど変化しなかった。図 2(a) に示す通り、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ の光学吸収スペクトルは、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ のそれと比べ、全体的に低エネルギー側にシフトしている。このことから、主成分の $\text{CuAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ は、金属コアの中心に銅がドーピングされたコアシェル型の構造を有している、もしくは、 $\text{CuAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ の大半は、コアシェル型の構造を有していると予想される。こうした結果は、 $\text{AgAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ に関する結果とは対照的である；銀は金属コアの表面に位置する。銅は、銀とは異なり、金と比べて原子半径が小さい。一方、正二十面体構造においては、中心原子と表面原子間隔の方が 12 個の表面原子間隔よりも短い。このため、原子半径の小さな銅は金属コアの中心に位置しやすいものと予想される。

以上のように、本研究では、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ ($n = 1-5$) を高純度で合成することに成功した。合成したクラスタに対する実験及び理論解析より、1) 銅ドーピングはクラスタの光学特性や酸化還元電位を変化させること、2) 銅は金属コアの中心にドーピングされることが明らかになった。これらの知見は、異原子ドーピングにより $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ を高機能化する上での設計指針に繋がると期待される。

[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.; Munakata, K.; Ohgake, W.; Nobusada, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2209–2214.

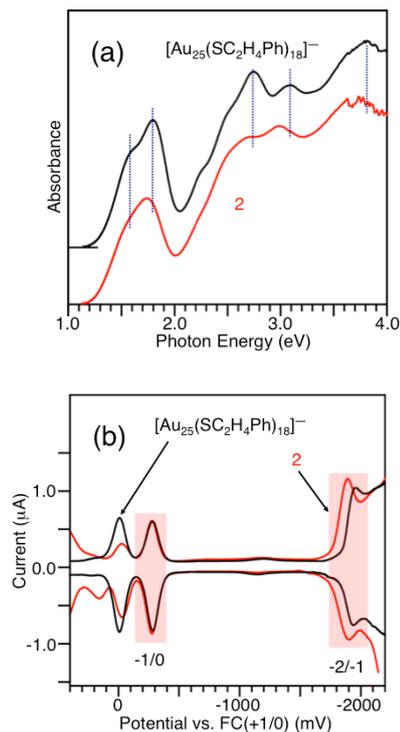


図 2. **2** の(a)光学吸収スペクトルと (b) DPV カーブ。

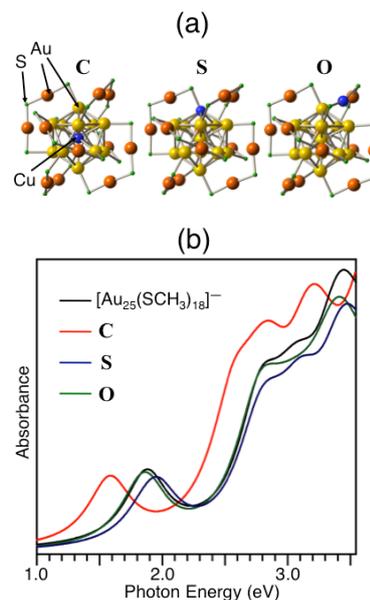


図 3. C、S、及び O の(a)最適化構造と (b) 吸収スペクトル