

1P041

セレンラート保護金クラスターにおける魔法組成の決定およびその起源解明

(東理大院総合化学¹⁾・東大院理²⁾・分子研³⁾)

○藏重亘¹⁾・山添誠司²⁾・兼平圭太¹⁾・山口柁樹¹⁾・信定克幸³⁾・佃達哉²⁾・根岸雄一¹⁾

Selenolate-Protected Gold Cluster: Isolation and Structural Characterization

(Tokyo University of Science • The University of Tokyo • Institute for Molecular Science)

○Wataru Kurashige, Seiji Yamazoe, Keita Kanehira, Masaki Yamaguchi, Katsuyuki Nobusada, Tatsuya Tsukuda, and Yuichi Negishi

【序】

2nm以下のサイズの小さな金属クラスターは、対応するバルク金属では見られないサイズ特異的な物理的/化学的性質を示すことから、新規機能性ナノ物質として大きな注目を集めている。なかでも、チオラートによって保護された金クラスター($\text{Au}_n(\text{SR})_m$)は高い安定性を有するため、材料として高い可能性を秘めている。近年では、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ を原子レベルの精度で精密に合成することが可能となった。これら $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ については、その安定組成、電子/幾何構造、物理的/化学的性質について、多くの知見が得られてきている。

一方、最近、セレンラートを配位子に用いた Au_{25} クラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$) に関する研究¹⁻³⁾より、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ について次の2つのことが明らかにされた；(1) $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と同程度、もしくはそれ以上の高い安定性を有する。(2) $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ には、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりも、多くの数の異原子をドーピングすることが可能である。これらの結果は、セレンラートを配位子に用いると、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ よりもさらに安定な金属クラスターが創製され、なおかつドーピング原子数が多様化することで、金クラスターに多彩な物理的/化学的性質を付与させられることを期待させる。また、配位子にセレンラートを利用すると、金属-配位子間の導電性が向上するため、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の単電子デバイスへの応用における課題点も改善されると期待される。このように、セレンラート保護金クラスター ($\text{Au}_n(\text{SeR})_m$) は、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ にはない特性も併せ持ち、新規機能性ナノ物質として大きな可能性を秘めている。しかしながら、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ については、我々の知る限り、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ と $\text{Au}_{18}(\text{SeR})_{14}$ しかこれまでに精密合成の報告例はない。それゆえ、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ については、安定組成や電子/幾何構造などの基本的性質についても、僅かしか情報が得られていない。本研究では、ドデカンセレンラート保護 Au_{38} クラスター ($\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$) を精密に合成することに成功した⁴⁾。生成物の化学組成より、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ の安定組成及びその起源について知見が得られた。さらに、生成物の構造評価を行い、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ の電子/幾何構造、及び結合様式についても検討を行った。

【実験】

$\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ は、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の配位子を $\text{SeC}_{12}\text{H}_{25}$ で置き換えること(配位子交換反応)により合成した。具体的にはまず、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ をアセトンに溶解させ、そこにジドデシルジセレンド ($(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Se})_2$) を加えた後、溶液を常温にて激しく攪拌した。5~6時間後、溶液中には黒緑色の沈殿物が生じた。沈殿物を分離した後、それをエタノールにより数回洗浄した。生成物を、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、¹H核磁気共鳴分光、熱重量分析、広帯域X線微細構造測定、X線吸収端近傍構造測定、粉末X線構造解析、光学吸収分光、電気化学測定、安定性実験などにより評価した⁴⁾。

【生成物の化学組成評価】

図1に、生成物のESI質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には、 $[\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}]^{2+}$ に帰属されるピークのみが観測された。生成物の¹H核磁気共鳴スペクトルには、スターティング物質 ($\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$) の配位子 ($\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$) に起因するピークは確認されなかった。生成物の熱重量分析より得られた金属と有機配位子の比率は、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ について計算されるそれと良く一致した。これら全ての結果は、本実験にて、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の全ての配位子が $\text{SeC}_{12}\text{H}_{25}$ に置き換わったこと、それにより、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ が高純度で単離されたことを示している。

こうして金属原子数と配位子数を維持し、配位子交換反応が進行したのは、 $\text{Au}_n(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_m$ において、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ が安定組成であるためだと考えられる。実際、生成物が不安定である場合には、配位子交換の際に金属原子数が変化してしまうことが他のグループにより報告されている。我々^{1,2)}及び他のグループによるこれまでの研究より、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ の合成では、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{18}(\text{SeR})_{14}$ 、及び $\text{Au}_{20}(\text{SeR})_{16}$ が安定に生成することが明らかにされている。今回単離された $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ を含む、これら4つのクラスターは、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ における安定クラスターと金属原子数

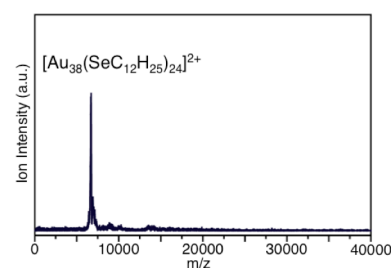


図1 生成物のESI質量スペクトル。

及び配位数が一致している。このことは、小さなサイズ領域 ($n \leq 38$) では、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ は $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ と安定組成が同じであることを示している。また、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ については、その安定性は幾何構造と価電子総数により支配されていることが明らかにされている。本実験結果は、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ について、次の二つのことも予測している；小さなサイズ領域 ($n \leq 38$) では、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ は $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ と (1) 類似した幾何構造を有している、(2) 同様なルールにより化学組成から価電子総数が計算される。

【生成物の幾何構造評価】

我々は $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の幾何構造についてさらに理解を深めるため、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の Au L₃-edge 広帯域 X 線微細構造 (EXAFS) 測定を行った。図 2(a) に、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 及び、比較のための $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と Au foil のフーリエ変換 (FT)-EXAFS スペクトルを示す。 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の FT-EXAFS スペクトルにおいて観測される ~ 1.9 Å 付近のピークは、Au-S 結合に帰属される。 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の FT-EXAFS スペクトルにおいては、このピーク位置が ~ 2.0 Å 付近にて観測された。このことは、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ では、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比べて、Au-配位子間の結合が伸びている事を示している。Se (1.17 Å) は S (1.04 Å) と比べて原子半径が僅かに大きい。このため、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ では、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比べて、Au-配位子間の結合距離が伸びていると解釈される。一方、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の FT-EXAFS にスペクトルにおいて、2.3~3.1 Å 付近のピーク群は Au-Au 結合に帰属される。こうしたピーク群は、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の FT-EXAFS スペクトルにおいても比較的類似した位置にて観測された。両者の間では、Au 及び配位子 (Se or S) の配位数も非常に近い値となった。これら全ての結果は、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ は、Au-配位子間結合が伸びてはいるものの、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と基本的には類似した骨格構造を有していることを示している。

一方、我々の $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ に関するこれまでの研究より、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の間では、Au-配位子間の結合様式には変化が生じていることが明らかにされている； $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と比べて、Au-配位子間の電荷移動が減少する¹⁾。こうした結合様式の変化は $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ においても同様に生じていることが Au L₃-edge X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定より明らかになった。図 2(b) に、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 及び、比較のための $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と Au foil のホワイトラインを示す。 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の吸収端直後のホワイトラインのピークは、Au foil のそれと比べて、強度が大きく増加している。このことは、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ においては、Au foil と比べて、5d 軌道の電子密度が減少 (d ホール数が増加) していることを示している。Au-S 間では、両元素間の電気陰性度の差に起因して、Au 5d から S 3d へと電荷移動が生じる。それゆえ、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の 5d 電子密度は Au foil のそれよりも低くなる (図 2(b))。一方、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の吸収端直後のホワイトラインのピークは、Au foil のそれと同程度の強度にて観測された (図 2(b))。このことは、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ においては、Au 5d から Se 4d への電荷移動が殆ど生じていないことを示している。Au (電気陰性度 = 2.54) と Se (同 = 2.55) の間では、電気陰性度に殆ど差が無い。このため、 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ においては、Au-配位子間にて殆ど電荷移動が生じないものと解釈される。

【まとめ】

本研究では $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ を原子レベルの精度で精密に合成することに初めて成功した。得られた $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ に関する研究より、次のことが明らかになった；(1) 小さなサイズ領域 ($n \leq 38$) では、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ は $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ と安定組成が一致する。(2) $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ は、Au-配位子間結合が伸びてはいるものの、基本的には $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と類似した骨格構造を有している。(3) $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ では、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比べて、Au-配位子間の電荷移動が減少する。また、本要旨では記載しきれなかったが、電子構造及び安定性に関する実験より、(4) $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の光学吸収スペクトルでは、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ のそれと比べて、配位子由来の軌道が関与した吸収が大きく変化する。(5) $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ は、溶液中での劣化に対して、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と同程度の安定性を有していることが明らかになった。前述の通り、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ は、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ にはない特性も併せ持ち、新規機能性ナノ物質として大きな可能性を秘めている。本研究結果は、 $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ を基盤とした機能性ナノ物質創製に対して、一つの設計指針になると期待される。

[1] Y. Negishi, W. Kurashige, U. Kamimura, *Langmuir (Letter)*, **2011**, 27, 12289.

[2] W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2649.

[3] W. Kurashige, K. Munakata, K. Nobusada, Y. Negishi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5447.

[4] W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Kanehira, T. Tsukuda, Y. Negishi, 投稿中.

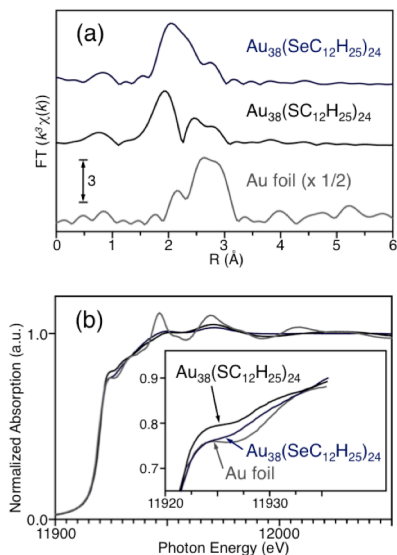


図 2 $\text{Au}_{38}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 及び Au foil の (a) Au L₃-edge FT EXAFS スペクトルと (b) XANES スペクトル