

## 1C14

### カルコゲナート保護金 25 量体クラスターの界面構造

(東理大理<sup>1)</sup>・東大院理<sup>2)</sup>・東理大院総合化学<sup>3)</sup>・分子研<sup>4)</sup>)

○藏重亘<sup>1)</sup>・山添誠司<sup>2)</sup>・山口柁樹<sup>3)</sup>・西戸圭祐<sup>3)</sup>・信定克幸<sup>4)</sup>・佃達哉<sup>2)</sup>・根岸雄一<sup>1,3)</sup>

### Interfacial structure of chalcogenate-protected Au<sub>25</sub> clusters

(Faculty of Science, Tokyo University of Science<sup>1)</sup>, The University of Tokyo<sup>2)</sup>, Graduate School of Chemical Science and Technology, Tokyo University of Science<sup>3)</sup>, Institute for Molecular Science<sup>4)</sup>)

○Wataru Kurashige<sup>1)</sup>, Seiji Yamazoe<sup>2)</sup>, Masaki Yamaguchi<sup>3)</sup>, Keisuke Nishido<sup>3)</sup>, Katsuyuki Nobusada<sup>4)</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>2)</sup>, Yuichi Negishi<sup>1,3)</sup>

**【序】**現在、金原子と有機配位子から構成され、中でもチオラート(RS)によって保護された金 25 量体クラスター(Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>)は、盛んに研究が行われている金クラスターの一つである。Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>については、溶液中での劣化や過酷条件化でのエッチングに対して高い安定性を有し、さらにフォトルミネッセンスや光学活性、磁性などバルクの金では見られない非常に興味深い物性を発現させる。幾何構造についても深い理解が得られてきており、正 20 面体 Au<sub>13</sub>コアの界面にて、6 つの[-S-Au-S-Au-S-]オリゴマーが形成され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<sup>1,2)</sup>。Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>が特異的な安定性を示す要因の一つとして、こうしたユニークな界面構造を有するためと考えられている。そのため、金 25 量体クラスターの界面構造について研究を行うことは、金 25 量体クラスターの安定性や物性、更には金原子と有機配位子の相互作用についての理解も可能にする。これらは、金クラスターの安定化の起源や、物性発現メカニズムの解明に繋がる研究と考えられる。本研究では、金 25 量体クラスターの界面構造が、配位子の違いによりどのように変化するかを明らかにするために、配位子をチオラートから他の有機分子(セノラート(RSe)およびテルロラート(RTe))に変換してクラスターの合成を行った。

**【実験】**(i)セノラート保護金クラスターの合成についてはまず、AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>を相間移動分子によりトルエン相に移動させ、NaBH<sub>4</sub>を加えた後、配位子である(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Se)<sub>2</sub>と反応させることで様々な大きさの Au:SeR の混合物を得た。調製溶液を真空乾燥させた後、これにアセトンを加え最小のクラスター(1)を抽出した。1 をエレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、紫外可視吸収分光、X 線吸収分光などにより評価した。(ii)テルロラート保護金クラスターの合成には配位子交換反応を用いた。前駆体となる[Au<sub>25</sub>(SC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>をジクロロメタン溶液中に溶解させ、クラスターに対して 1.5 倍、4.5 倍、6.5 倍、7.0 倍のジフェニルジテルリド((TePh)<sub>2</sub>)を加えて室温で攪拌した。こうして得られたクラスター(2(1.5 倍)、3(4.5 倍)、4(6.5 倍)、5(7.0 倍))の化学組成を ESI 質量分析により評価し、界面構造について X 線吸収分光により評価した。

### 【結果と考察】

#### (i)セノラート保護金クラスター

図 1 に 1 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[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>に帰属されるピークのみが観測され、同位体分布は[Au<sub>25</sub>(SeC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>について計算されるそれとよく一致した。このことは、抽出されたクラスターは

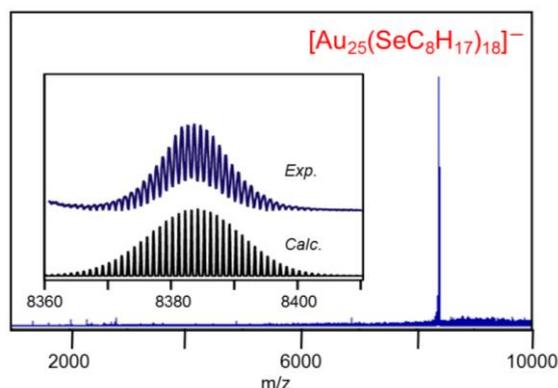


図 1. 1 の ESI 質量スペクトル。

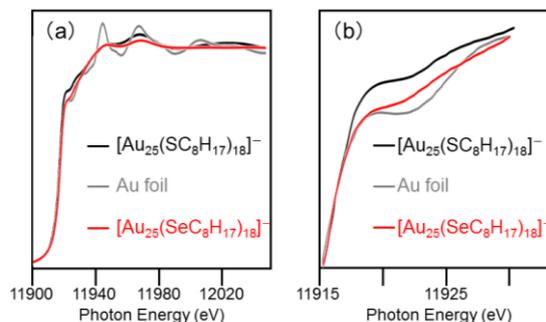


図 2. (a) Au L3 殻 XANES スペクトルと (b) (a) の拡大図。

$[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ の化学組成を有していることを示している。こうして単離したクラスターの幾何構造について様々な評価を行ったところ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ と同様の幾何構造を有していることが分かった<sup>3)</sup>。次に、 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ の界面での結合様式について調べるために、クラスターの Au L<sub>3</sub> 殻 XANES スペクトルを測定した。図2に、 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ と比較のための $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ および Au foil の XANES スペクトルと吸収端直後の吸収ピークを示す。 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ は Au foil に比べて、11917 eV のピーク強度が増加している。このことは、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ においては、Au foil と比べて 5d 軌道の電子密度が減少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 軌道から S 3d 軌道へと電荷移動が生じる。それゆえ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ の Au 5d 軌道の電子密度は Au foil のそれよりも小さくなる。一方、 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ の吸収端直後の吸収ピークは、Au foil のそれと同程度の強度にて観測された。このことは、 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ においては、Au 5d 軌道から Se 4d 軌道への電荷移動が殆ど生じていないことを示している。Au 原子と Se 原子の間では、電気陰性度に殆ど差が無いため、 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ においては Au-Se 間にて殆ど電荷移動が生じないものと解釈される。以上の結果より、配位子にセレンラートを用いると、チオラートを用いた場合よりも Au-配位子間での電荷移動が減少することが明らかになった<sup>3), 4)</sup>。私たちは一世代サイズの大きな金 38 量体クラスター ( $\text{Au}_{38}(\text{SeR})_{24}$ ) についても XANES スペクトルを測定したところ、金 25 量体クラスターと同様の結果が得られた<sup>5)</sup>。

### (ii) テルロラート保護金クラスター

図3に2-5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2-5の全てのサンプルにおいて、 $[\text{Au}_{25}(\text{TePh})_n(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18-n}]^-$  ( $n = 0-18$ ) に帰属されるピークのみが観測された。このことは、配位子交換反応により、TePh を複数個配位子に含む  $[\text{Au}_{25}(\text{TePh})_n(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18-n}]^-$  ( $n = 1-18$ ) が高純度で合成されたことを示している。また、これらのクラスターについても、 $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ 、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ と金原子数および配位子数が等しいことから、同様の幾何構造を有していると考えられる。一方で、テルロラートによって保護された金ナノ粒子は、界面で酸化物 (Te-O) を形成しやすいことが報告されている<sup>6)</sup>。大変興味深いことに、今回合成したクラスターについては界面にて、酸化物 (Te-O) を形成していないことが Te K 殻 EXAFS の測定から明らかになった。図4に、3、4および比較のための  $\text{TeO}_2$  のフーリエ変換後の Te K 殻 EXAFS スペクトルを示す。3および4のスペクトル中には、Te-O に帰属される位置 (1.0-1.5 Å) にピークは観測されなかった。このことは、合成したクラスターが確かに、界面で酸化物を形成しておらず、未酸化のクラスターであるということを強く示唆している。また、これら未酸化のテルロラート保護金クラスターを対象に研究を行うことで、テルロラートを配位子に用いると、クラスターの HOMO-LUMO ギャップが $[\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}]^-$ や $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ のそれよりも減少することも明らかとなった<sup>7)</sup>。

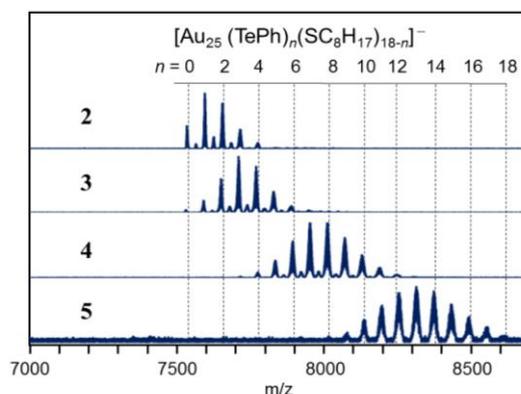


図3. 2-5のESI質量スペクトル。

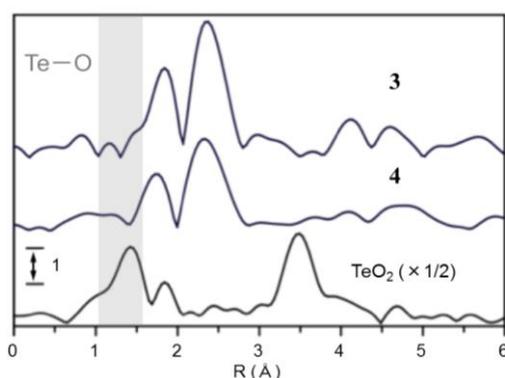


図4. Te K 殻 FT-EXAFS スペクトル。

- [1] R. Jin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 5883. [2] R. W. Murray *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 3754. [3] Y. Negishi, W. Kurashige *et al.*, *Langmuir*, 2011, 27, 12289. [4] W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 2649. [5] W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda, Y. Negishi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 3181. [6] Y. Y. Tong *et al.*, *Langmuir*, 2008, 24, 7048. [7] W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Nobusada, T. Tsukuda, Y. Negishi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2072.