

チオラート保護金クラスターにおける 異原子ドーピング効果の解明：配位子交換能

(東理大院・総合化学) ○加藤彩乃、江黒真琴、新堀佳紀、藏重亘、根岸雄一

Effect of Foreign Atom Doping to Thiolate-Protected Gold Clusters
for the Ligand Exchange Reaction

(Tokyo Univ. of Sci.) ○Ayano Kato, Makoto Eguro, Yoshiki Niihori,
Wataru Kurashige, Yuichi Negishi

【序】チオラート保護金クラスターは、他の有機分子によって保護された金属クラスターに比べ安定であり、またバルクの金では見られない、サイズ特異的性質を発現することから、新規機能性ナノ材料としての応用が期待されている。当研究室では金クラスターの中でもサイズが小さくかつ安定な $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に対して異原子ドーピングを用いることにより、クラスターにもたらされる物性の変化について探求してきた。例えば、Pd をドーピングしたクラスターは、安定性が向上することや反応性を向上させることが知られている。また、Ag をドーピングすると発光波長が変化することや、Cu をドーピングすると HOMO-LUMO ギャップが減少することが明らかになっている。一方、配位子交換反応は、クラスターをチオールと反応させ、配位子を他のチオールで置き換える反応のことである。配位子交換反応を用いて様々な機能性配位子をクラスターに導入することで、さらに新しい機能を持ったクラスターを創成することが可能であると期待されている。本研究では、クラスターと導入チオー

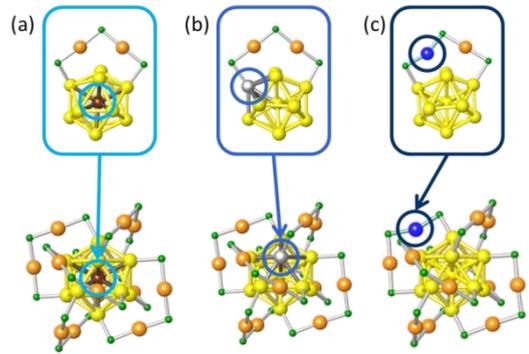


図 1 各金属クラスターの構造
(a) $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$,
(b) $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$,
(c) $\text{Au}_{25-x}\text{Cu}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$

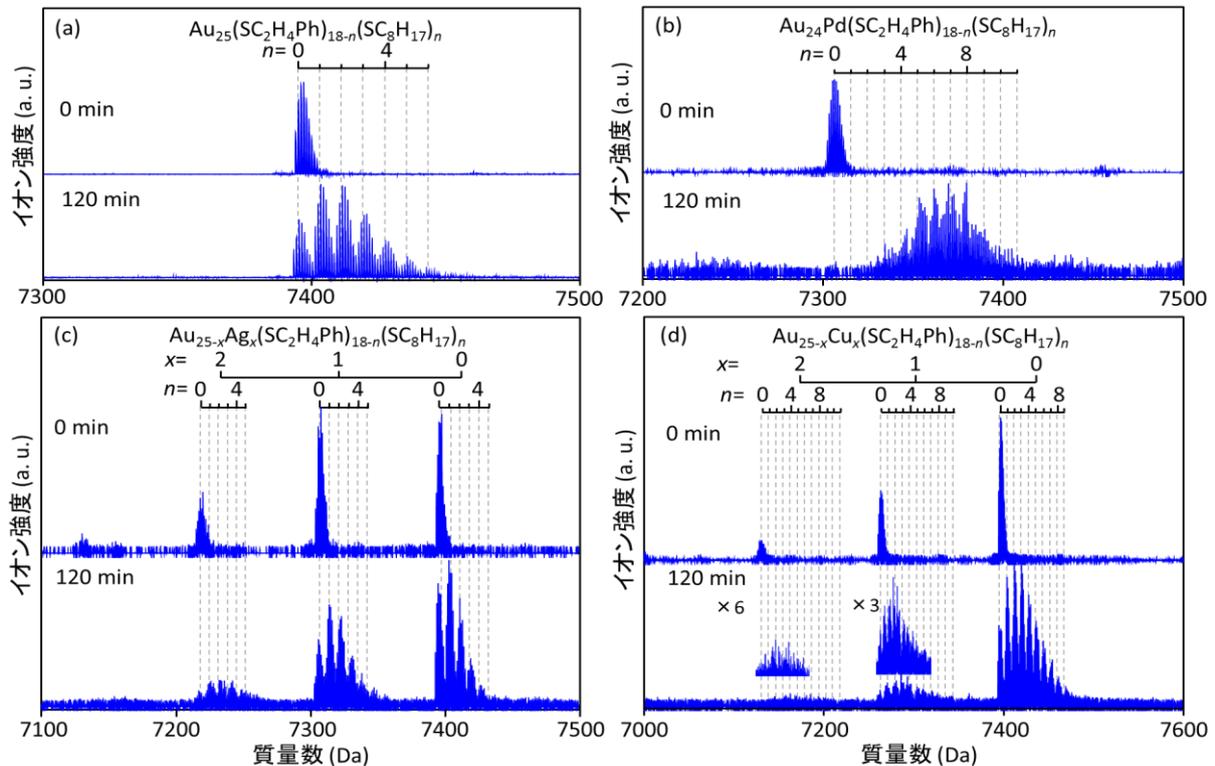


図 2 配位子交換前後のクラスターの MALDI-MS. (a) $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ (b) $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$
(c) $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ (d) $\text{Au}_{25-x}\text{Cu}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$

ル間での配位子交換反応^[1]の反応速度において、異原子ドーブの与える影響を明らかにすることを目的とした。

【実験】 配位子交換反応における反応速度はマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS) によって評価した。始めに各金属クラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ 、 $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ 、 $\text{Au}_{25-x}\text{Cu}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ (図 1(a)~(c)) 0.1 μmol を 600 μl の CH_2Cl_2 に溶かした。その後、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ 50 μmol を加え、任意の反応時間におけるクラスターの MALDI-MS を測定し交換された配位子数の経時変化を追跡した。

【結果と考察】 図 2(a)-(d)に配位子交換前後のクラスターの MALDI-MS を示す。どの金属クラスターの MALDI-MS においても、配位子交換反応前に比べて配位子交換反応後のピークが増加していることにより、配位子交換反応が進行している様子が見て取れる。図 3 に MALDI-MS によって得られた各クラスターの交換された配位子数の平均値の経時変化を示す。各時間において各金属クラスターの交換された配位子数の平均値を比較すると、Pd をドーブしたクラスターと、Cu をドーブしたクラスターが最も配位子が多く交換されている様子が見て取れる。このことは $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ に Pd あるいは Cu をドーブすると、配位子交換反応速度が大きくなることを示している。また、Cu に関しては平均ドーブ数が大きくなるほど配位子交換反応速度が大きくなる様子が確認できた。一方、Ag をドーブしたクラスターに関しては、 Au_{25} と反応速度に顕著な違いは確認できなかった。

配位子交換反応は図 4 のように導入チオールがオリゴマーの金属を攻撃し、導入チオールの硫黄とオリゴマーの金属間で結合をつくることで反応が開始すると考えられている^[2]。したがって、クラスターの安定状態での価電子数やクラスター構成金属の電気陰性度、またクラスターの構造が配位子交換反応速度に影響を与えていると予想される。先行研究により、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に Pd をドーブすると安定状態での価電子数が減少し、このことが配位子交換反応速度の向上につながるということや、Pd はクラスターの構造に歪みを生じさせ、導入チオールが近づきやすいサイトを生じさせることで配位子交換を促進させると考えられている^[1]。Au と Ag、Cu の電気陰性度はそれぞれ 2.54、1.90、1.90 であり、Ag、Cu は Au と比較して電気陰性度が小さいため導入チオールが近づきやすくなっていると考えられる。しかし、近年の精力的な研究により、Pd は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のコア中心部分、Ag はコア表面、Cu はオリゴマー部分にドーブされていることが明らかとなっている (図 1(a)-(c))^[3]。Ag と Cu は、電気陰性度は同じであるが、Cu は反応部位であるオリゴマーにドーブされるため、配位子交換反応をより促進させていると推察される。一方、Ag は反応部位ではないコア表面にドーブされるため、あまり配位子交換反応に影響を与えていないと考えられる。また、Cu をドーブしたクラスターは、Au と Cu の原子半径の違いにより、幾何構造にわずかな歪みを生じることが明らかになっている^[4]。この歪みが配位子の近づきやすいサイトを増加させ、配位子交換反応速度を促進させる要因の一つになっているとも考察される。

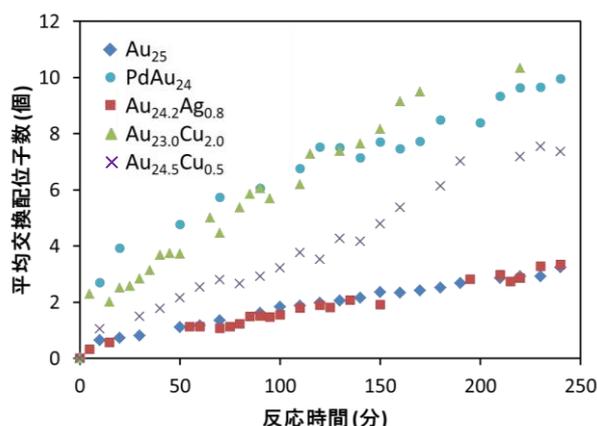


図 3 各クラスターの反応時間における平均交換配位子数の経時変化

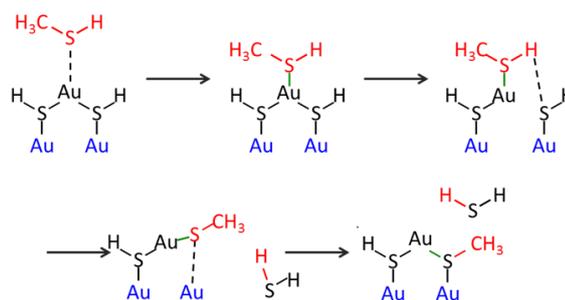


図 4 配位子交換反応メカニズム (S(H)-Au-S(H)オリゴマーの場合)^[3]

[1] Y. Niihori, W. Kurashige, M. Matsuzaki and Y. Negishi, *Nanoscale*, 2013, 5, 508-512

[2] C. L. Heinecke, T. W. Ni, V. Makinen, O. A. Wang, H. Hakkinen and C. J. Ackerson, *J. Am. Soc.* 2012, 134, 13316-13322

[3] S. Yamazoe, W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 25284-25290

[4] Y. Negishi, K. Munakata, W. Ohgake, and K. Nobusada, *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 2209-2214