

## チオラート保護金クラスターの構造異性体の合成と評価

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大 ESICB, <sup>3</sup>JST CREST○重田 翼<sup>1</sup>, 高野 慎二郎<sup>1</sup>, 山添 誠司<sup>1,2,3</sup>, 小安 喜一郎<sup>1,2</sup>, 佃 達哉<sup>1,2</sup>

## Synthesis and evaluation of structural isomer of thiolate-protected gold cluster

○Tsubasa Omoda<sup>1</sup>, Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>1,2,3</sup>,  
Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup><sup>1</sup> School of Science, The University of Tokyo, Japan<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan<sup>3</sup> CREST, JST, Japan

**【Abstract】** The  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  cluster (RS = thiolate) is known as a ubiquitous gold cluster compound, in which an icosahedral  $\text{Au}_{13}$  core with the closed electronic structure is fully protected by six  $\text{Au}_2\text{SR}_3$  oligomers. It has been demonstrated that varieties of  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  exhibited similar optical properties regardless of the structure of the SR ligands. On the other hand, we reported in 2006 that  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  (PGSH: *N*-(2-mercaptopropionyl)glycine) showed a significantly different optical profile from the  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ , suggesting the formation of a structural isomer. We herein synthesized  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  and characterized its core structure using X-ray absorption spectroscopy. It was conducted that  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  has an fcc Au core as in the case of  $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$ .

**【序】** これまでに、様々なサイズのチオラート (SR) 保護金クラスター  $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  が合成されてきた[1–3]。その代表的な例である  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  は、電子的に閉殻な正 20 面体の  $\text{Au}_{13}$  コアが 6 つの  $\text{Au}_2\text{SR}_3$  オリゴマーに完全に取り囲まれた構造を持つ[4,5]。また、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  の紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトルは RS 配位子によらず類似した形状を示すことが知られている[6]が、我々は 2006 年に *N*-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン (PGSH、Fig. 1) で保護された  $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  が全く異なるスペクトル形状を示すことを報告した[7]。この結果は、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  が構造異性体である可能性を示唆しているが、その構造は明らかにされていない。本研究では、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$  の UV-vis スペクトルと X 線吸収微細構造 (XAFS) の測定結果を、正 20 面体の  $\text{Au}_{13}$  コアを持つ  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  [4,5] や、fcc 構造の  $\text{Au}_{15}$  コアを持つ  $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$  [8] と比較することで幾何構造に関する知見を得た。

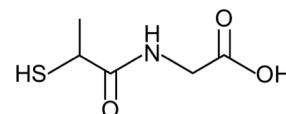


Fig. 1. Structure of PGSH

**【実験】** テトラクロロ金(III)四水和物と PGSH をエタノールに溶かし、室温で 2.5 時間攪拌した。この Au:SPG 錯体の溶液を氷冷したのち、氷冷したテトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液をゆっくり滴下することで、Au:SPG クラスターをペースト状沈殿として得た。得られた Au:SPG クラスターをポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) でサイズ分画したのち、緑色の成分 (fr1) を分取した。fr1 に含まれるクラスターの組成と構造は、エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS)、UV-vis 分光法、Au-L<sub>3</sub> 殻 XAFS により評価した。

**【結果・考察】** fr1 の負イオンモード ESI 質量スペクトルを Fig. 2(a) に示す。単一の化学種の多価負イオンの系列が主成分として観測された。これらの系列は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  の複数の配位子が脱プロトン化した多価負イオン、およびそれにバツ

アール由来の Tris (トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン) が付加した系列  $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18-(x-1)}\text{H}]^{x-}(\text{Tris})_y$  に帰属された。最も強度の強い  $m/z$  1568 付近のピーク群は、 $x = 5, y = 0$  とした同位体パターンで再現できた (Fig. 2(b))。以上の結果から、高純度の  $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  の単離が確認された。

次に、単離した  $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  の幾何構造を XAFS によって調べた。 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$ 、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  および、 $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$  の Au-L<sub>3</sub> 殻における EXAFS 振動を Fig. 3 に

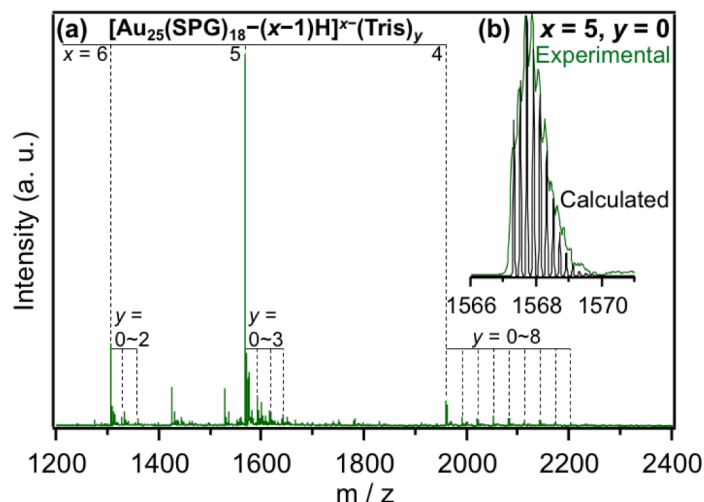
示す。金コアの幾何構造が強く反映される  $k \geq 10 \text{ \AA}^{-1}$  の領域の振動の周期と振幅に注目して比較すると、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  は  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  よりもむしろ  $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$  に類似していることがわかる。このことは、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  の金コアは、正 20 面体の  $\text{Au}_{13}$  ではなく、 $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$  と同様の fcc 構造を持つことを示唆している。

$[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$ 、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  および  $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$  の UV-vis スペクトルを Fig. 4 に示す。すでに報告した通り [7]、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  の UV-vis スペクトルの形状は  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$  のものとは異なるが、 $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$  のものと酷似していることがわかる。この結果は、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  のコアは、 $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$  の  $\text{Au}_{15}$  と同程度のサイズを持ち、類似した構造を持つことを示唆している。

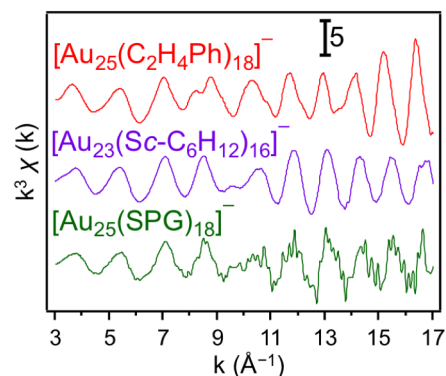
以上より、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  は、 $\text{Au}_{15}$  と同程度のサイズで fcc 構造のコアを持つ  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  の構造異性体に相当するものと結論した。この異性化の起源としては、PGS 配位子どうしの立体反発や水素結合の形成によって、金コアが変形したためであると考えられる。

### 【参考文献】

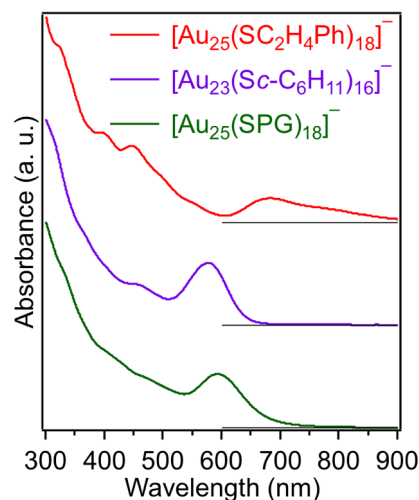
- [1] T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 151, (2012). [2] Y. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 375, (2014). [3] R. Jin *et al.* *Chem. Rev.*, **116**, 10346, (2016). [4] M. W. Heaven *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3754, (2008). [5] M. Zhu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5883, (2008). [6] Z. Wu *et al.* *J. Mater. Chem.*, **19**, 622, (2009). [7] Y. Negishi *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12218, (2006). [8] A. Das *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18264, (2013).



**Fig. 2.** (a) ESI-MS spectrum of **fr1** in the negative-ion mode. Major peaks were assigned to  $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18-(x-1)}\text{H}]^{x-}(\text{Tris})_y$ . (b) Experimental mass spectrum (green line) and calculated isotope pattern (black line) for  $x = 5$  and  $y = 0$ .



**Fig. 3.** Au-L<sub>3</sub> edge EXAFS oscillations of  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ ,  $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$ , and  $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$  measured at 10 K.



**Fig. 4.** UV-vis spectra of  $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ ,  $[\text{Au}_{23}(\text{Sc-C}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$ , and  $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$ .