

面心立方型の新規チオラート保護金クラスター Au₂₅(SR)₁₈の合成とその起源

¹東大院理, ²首都大院理, ³京大ESICB, ⁴JST CREST, ⁵東理大院理
○重田翼¹, 高野慎二郎¹, 山添誠司^{2,3,4}, 小安喜一郎^{1,3}, 根岸雄一⁵, 佃達哉^{1,3}

Synthesis of a Novel Thiolate-protected Gold Cluster Au₂₅(SR)₁₈ with a Face-centered Cubic Structure and its Origin

○Tsubasa Omoda¹, Shinjiro Takano¹, Seiji Yamazoe^{2,3,4}, Kiichirou Koyasu^{1,3},
Yuichi Negishi⁵, Tatsuya Tsukuda^{1,3}

¹ School of Science, the University of Tokyo, Japan

² Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, Japan

³ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

⁴ Core Research for Evolutional Science and Technology, JST, Japan

⁵ Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 A representative thiolate (RS)-protected gold cluster, Au₂₅(SR)₁₈, shows a fingerprint-like characteristic spectral profile regardless of the R-groups, reflecting the common motif of the structural backbone made of Au and S: an icosahedral Au₁₃ core fully protected by six oligomer units of Au₂(SR)₃. On the other hand, we reported in 2006 that an Au₂₅(SPG)₁₈ cluster (PGSH = *N*-(2-mercaptopropionyl)glycine) exhibited an optical absorption spectrum significantly different from that of the conventional Au₂₅(SR)₁₈, suggesting the formation of a non-icosahedral Au core. Here, we investigated the structure of Au₂₅(SPG)₁₈ by UV-Vis spectroscopy, extended X-ray absorption fine structure analysis and density functional theory calculations. Spectroscopic results indicated that Au₂₅(SPG)₁₈ has a face-centered cubic (FCC) Au core. We proposed a model structure formulated as Au₁₅(SPG)₄[Au₂(SPG)₃]₂[Au₃(SPG)₄]₂ in which an Au₁₅(SPG)₄ core with an FCC motif is protected by two types of staples with different lengths, Au₂(SPG)₃ and Au₃(SPG)₄. The formation of an FCC-based Au core is attributed to bulkiness around the α -carbon of the PGS ligand.

【序】 チオラート (RS)保護金クラスターAu_n(SR)_m は、バルクの金とは全く異なる性質を示す新しい物質群として注目を集めている。代表的な Au_n(SR)_m の一つとして Au₂₅(SR)₁₈ が挙げられる [1, 2]。Au₂₅(SR)₁₈ は、R 基によらず、正 20 面体の Au₁₃ コアが 6 つの Au₂(SR)₃ オリゴマーに完全に被覆された構造を持つ。その紫外可視吸収 (UV-Vis) スペクトルも、R 基によらず、同一の形状を示す。しかしながら、我々は過去に、PGSH (PGSH = *N*-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン, **Figure 1**)を配位子に持つ Au₂₅(SPG)₁₈ が、唯一異なる UV-Vis スペクトルを示すことを見出した [3]。この結果は、非正 20 面体型の金コアが Au₂₅(SPG)₁₈ 中に形成されていることを示唆するが、その構造は明らかにされていない。そこで、本研究では Au₂₅(SPG)₁₈ の構造解析を行い、モデル構造の構築を試みた。また、非正 20 面体型の金コア形成の理由についても考察した [4]。

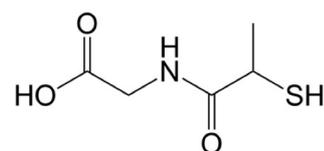


Figure 1. PGSH structure

【実験・計算】 テトラクロロ金(III)四水和物と PGSH をエタノール中で 2.5 時間攪拌して、Au(I)-SPG 錯体を調製した。これを氷冷したのち、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還元した。得られた Au:SPG クラスタをポリアクリルアミドゲル電気泳動でサイズ分画し、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ を分取した。 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ の組成と純度は質量分析により確かめた。 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ の構造は、UV-Vis 分光法、X 線吸収微細構造 (XAFS) により評価した。実験結果を元に、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ のモデル構造を構築し、DFT 計算によって構造最適化を行った。汎関数には B3LYP を、基底関数には LanL2DZ (Au)、および 6-31G(d) (C, H, S) を用いた [4]。

【結果・考察】 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SC2Ph})_{18}$ 、および $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$ (PhC2SH = 2-フェニルエタンチオール、*c*-C6SH = 1-シクロヘキサチオール) の UV-vis スペクトル、および 10K で測定した Au-L₃ 殻広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動を **Figure 2** に示す [1, 2, 5]。 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ の UV-Vis スペクトルと EXAFS 振動の形状は、正 20 面体型の金コアを持つ $\text{Au}_{25}(\text{SC2Ph})_{18}$ のものとは異なり、面心立方 (FCC) 型の金コアを持つ $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$ のものに酷似していた。これらの比較から、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ の金コアの構造は、正 20 面体型ではなく FCC 型であると結論した。

$\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$ の構造をもとに $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ のモデル構造を構築した。 $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$ は、FCC 型の Au_{15} コアが、4 つのチオラート Sc-C6 と $\text{Au}_1(\text{Sc-C6})_2$ オリゴマー 2 つ、 $\text{Au}_3(\text{Sc-C6})_4$ オリゴマー 2 つに被覆された構造を持つ。各オリゴマーに 2 つの Au(SR) を挿入して伸長することで、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ のモデル構造を 2 種類構築した。R = CH₃ とし、DFT 計算によって構造最適化を行ったところ、両構造とも安定構造であることが確かめられた (**Figure 3**)。また、両モデルの相対エネルギーは、一般的な $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}$ と同程度であり、過去に DFT 計算から予測された異性体構造 [6] よりも十分に低いことが分かった。したがって、今回構築したモデルは $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ の構造として妥当であると結論した。

次に、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ で FCC 型の金コアが形成した理由を考察した。様々な $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の単結晶 X 線構造解析の結果から、特に S 原子に隣接する α 炭素が高いとき、FCC 型の金コアを持つ $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ が安定に得られやすいことが提案されている [7]。PGSH の α 炭素は 2 級であることから、S 原子近辺の嵩高さが $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ の FCC 型の金コア形成に寄与していると考えられる。

【参考文献】

- [1] Heaven, M. W. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3754. [2] Zhu, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5883. [3] Negishi, Y. *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 12218. [4] Omoda, T. *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 13199. [5] Das, A. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18264. [6] Akola, J. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3756. [7] Higaki, T. *et al.*, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 6979.

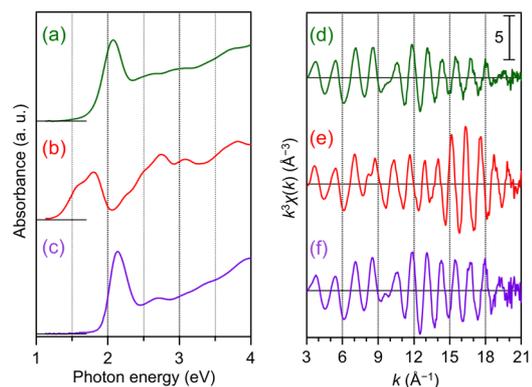


Figure 2. (Left) UV-Vis spectra of (a) $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$, (b) $\text{Au}_{25}(\text{SC2Ph})_{18}$, and (c) $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$. (Right) Au-L₃ edge EXAFS oscillations of (d) $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$, (e) $\text{Au}_{25}(\text{SC2Ph})_{18}$, and (f) $\text{Au}_{23}(\text{Sc-C6})_{16}$ measured at 10 K.

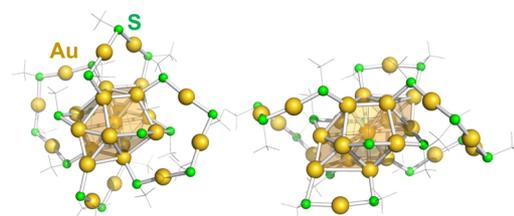


Figure 3. Two optimized model structures of $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ based on $\text{Au}_{23}(\text{SR})_{16}$. CH₃ group is shown by a wireframe.