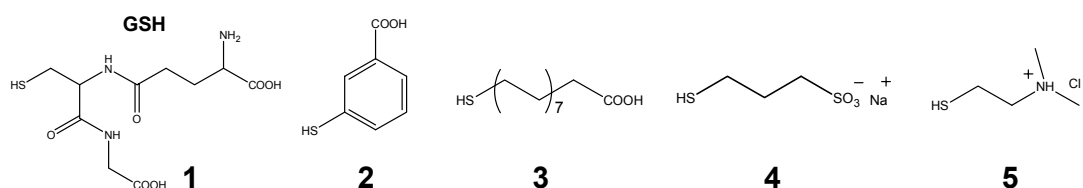


配位子交換を利用したチオール保護 Au₂₅ クラスターの選択的大量合成

(北陸先端科技大¹・分子研²・総研大³・筑波大⁴)
 ○七分勇勝¹, 根岸雄一^{2,3}, 佃達哉^{2,3}, 寺西利治⁴

【序】直径 1 nm 前後の金属クラスターでは、量子サイズ効果によってバルクやナノ粒子にはない新しい物性の発現が期待される。これをチオール単分子膜で保護した複合体の液相合成に関する報告例は限られているが、これまでに主に二つの方法が報告されている。すなわち、Au(I)-チオラート錯体を化学的に還元する方法とホスフィン保護 Au クラスターとチオールの配位子交換反応を利用する方法である。前者では、還元された Au 原子の凝集とチオールによる表面保護過程が競合するため、速度論的に安定な Au クラスターが準安定種として生成する。例えば、グルタチオン (GSH) 保護 Au クラスターでは、Au₁₀、Au₁₅、Au₁₈、Au₂₂、Au₂₅、Au₂₉、Au₃₃、Au₃₉などを核とする Au クラスターが、ポリアクリルアミド電気泳動 (PAGE) によって単離され、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) により同定されている [1]。一方後者については、Hutchison らがホスフィン保護 Au₁₁ クラスターを前駆体として種々のチオール保護 Au₁₁ クラスターの合成を報告している [2]。しかし、得られた Au クラスターのサイズは、透過型電子顕微鏡 (TEM)、元素分析、紫外可視吸収分光法などに基づいて評価されており、配位子交換後に Au₁₁ が核として保存されているかどうか確定的ではない。むしろ、配位子交換反応では熱力学的要因が支配的となることで熱力学的に安定なクラスターが高選択的に生成する可能性がある。そこで、本研究では様々な水溶性チオール (RSH、スキーム 1) とホスフィン保護 Au₁₁ クラスターとの配位子交換反応によってチオール保護 Au (Au:SR) クラスターを合成し、その組成を吸収スペクトル、PAGE、ESI-MS により厳密に評価した。その結果、配位子交換法では熱力学的に安定な Au₂₅:SR が選択的に得られることを見出したので、反応機構とあわせて報告する。



スキーム 1. 配位子交換に用いた様々なチオール

【Au:SG 合成と評価】前駆体であるホスフィン保護 Au₁₁ クラスターは、エタノール中 AuCl(PPh₃)を NaBH₄で還元し、精製することによって合成した。得られた Au₁₁ クラスター 4.7 mg (1.1 μmol) をクロロホルム 7 mL に分散させ、クラスターに対し 400 等量の GSH を含む水 7 mL と混合し、N₂ 雰囲気下、55 °C で攪拌した (図 1 左)。約 20 分で有機相の色 (茶) が水相へ完全に移り、界面には黒茶色の不溶性物質 (フロキュール) が観察された。TEM 観察によって、フロキュールは直径 1.5 ± 0.2 nm の Au クラスター (Au 核の原子数は 90 ± 30 個) の凝集体であることが確認された。またフロキュールはどちらの溶媒に対しても不溶であることから、PPh₃ と SG の両方が配位子として Au 表面に結合しているものと考えられる。その後、時間経過と共にフロキュールが減少し、水相の吸光度が全体的に増大することから、フロキュールが水溶性の Au:SG クラスターへ変化したものと考えられる。5 時間後の水溶液の吸収スペクトルは、1.83 eV (~677 nm) に特徴的な吸収極大をもつ Au₂₅(SG)₁₈ のものに類似していることがわかった。スペクトル形状を Au₂₅(SG)₁₈ のものと詳細に比較したところ、高エネルギー (~2 eV 以上) 側の吸光度が Au₂₅(SG)₁₈ と比べて相対的に大きな値を示すことがわかった。これは、主生成物 Au₂₅ の他に、より小さなクラスターが微量生成していることを示唆している。

次に、配位子交換反応に対する酸素の影響を調べるために、反応開始から 1 時間後に空気を導入し、吸

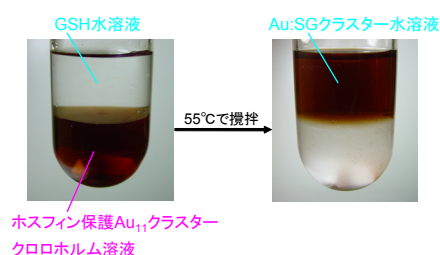


図 1. 配位子交換法による Au:SG クラスター合成

収スペクトルの経時変化を追跡した。空気の導入によって、微小クラスターに起因する高エネルギー側の吸光度が減少し、5時間後の Au:SG クラスター (cluster 1) 溶液の吸収スペクトルは $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ に酷似したものとなった (図 2 a)。cluster 1 の組成を PAGE と ESI-MS によって調べたところ、配位子の一部が加水分解しているものの、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ が選択的に (純度 85 mol%) 生成していることがわかった (図 2 b, c)。空気の導入によって $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ に酷似した吸収スペクトルが得られたのは、(i) 溶存酸素によって GSH によるクラスターのエッチングが促進されたこと、(ii) $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ のみがエッチングに対して特異的に安定であることを示している。さらに、スキーム 1 のチオール 2~5 を用いて大気下で配位子交換反応により Au:SR クラスター合成を行った。いずれの Au:SR クラスターについても、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ と同様に 1.8 eV 付近に特徴的なピークをもつスペクトルが得られた。この結果は、GSH に限らずチオールで保護された Au_{25} クラスターが特異的な熱力学的安定性を有していることを示している。

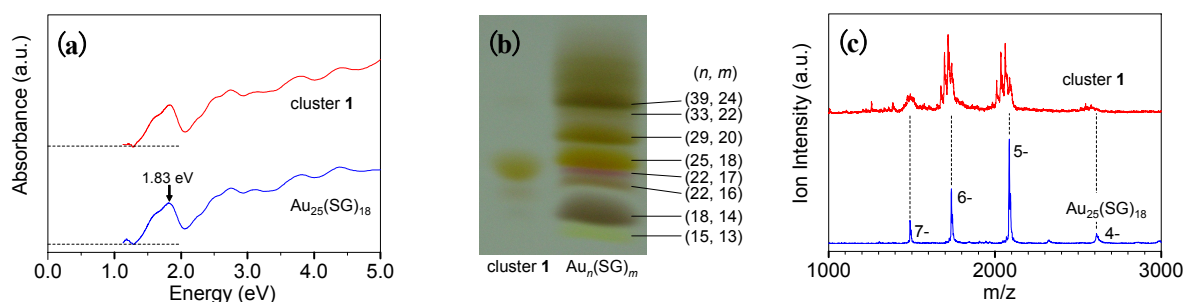
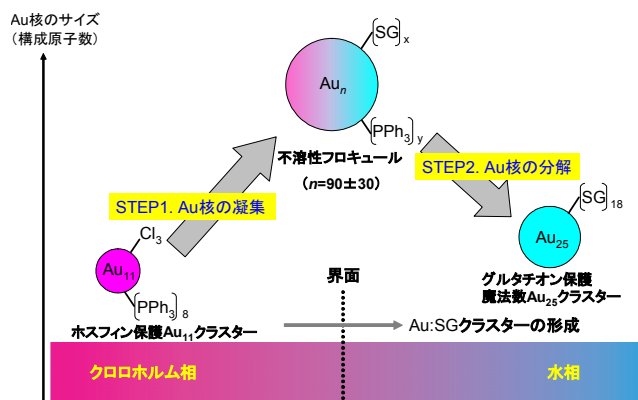


図 2. cluster 1 と $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ の (a) 吸収スペクトル、(b) PAGE 結果、(c) ESI-MS スペクトル

$\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ クラスターの大量合成の可能性を探るため、約 15 倍のスケールアップを試みた。同様の操作によって、最終的に約 70 mg の $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ クラスター (純度 85 mol% 相当) を得た。ここで得られた量は、還元法によって合成した Au:SG クラスターを PAGE によって分離して得られる量の 50 倍程度になる。本方法は、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ クラスターの大量合成法として有効である。

【配位子交換による Au:SG の生成機構】 ホスフィン保護 Au_{55} クラスターを前駆体とした GSH による配位子交換でも $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ クラスターが選択的に得られ、また、還元法で合成・単離した $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ クラスター ($n=29, 39$ など) と GSH 水溶液の反応 (大気下) でも $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ クラスターが得られた。これらのことをふまえると、配位子交換法による $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ クラスターの選択的合成は、スキーム 2 に示す 2 つのステップで進行すると推察できる。すなわち、GSH による部分的な配位子交換を受けた Au_{11} クラスター同士が凝集し Au 核が成長して界面にフロキュールが形成され (STEP 1)、水相の GSH によるエッチングで Au 核が分解して熱力学的に安定な $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ クラスターが選択的に生成する (STEP 2)。詳細については講演で報告する。



スキーム 2. 配位子交換による $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ クラスターの選択的合成における反応機構

謝辞：本研究は、文部科学省科学技術研究費補助金若手研究(A)(No. 15681009)、NEDO '05 産業技術研究助成事業、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの助成により行われた。

[1] Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5261.

[2] Woehrlé, G. H.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9979.