

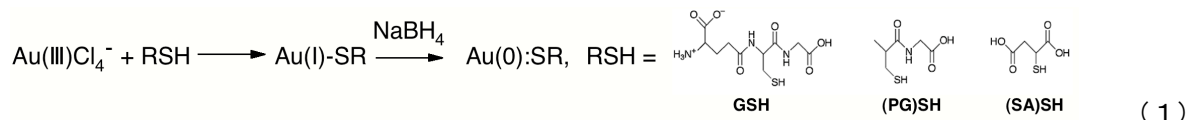
魔法数金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の発見と安定性の起源(分子研<sup>1</sup>, 筑波大院数理物質科学<sup>2</sup>, CREST<sup>3</sup>) ○根岸雄一<sup>1</sup>, 七分勇勝<sup>1</sup>, 寺西利治<sup>2</sup>, 佃達哉<sup>1,3</sup>

## 【序】

チオール(RSH)単分子膜によって保護された金クラスター(Au:SRクラスター)は、新しい機能性物質の構成単位として幅広い分野で注目を集めている。コア直径が1nmを超えるAu:SRクラスターについては、金のナノ結晶の表面にチオール単分子膜が形成された「3次元の自己組織化膜」と捉えることができ、下地の金コアが対称性の高い幾何構造をもつクラスター( $\text{Au}_{38}$ ,  $\text{Au}_{75}$ ,  $\text{Au}_{101}$ ,  $\text{Au}_{146}$ 量体など)が選択的に得られることが知られている。一方、コア直径がサブナノメートル領域のAu:SRクラスターは、バルクの金では見られない新規な構造や物性が発現すると予想されるが、合成法をはじめとして殆ど未踏の研究対象である。我々は、高分解能サイズ分離と質量分析による組成評価に基づいて数十量体領域の金クラスターをコアとするAu:SRクラスターの精密合成法を開発し、その安定性・構造・基本物性と化学組成の相関の解明に取り組んでいる[1-4]。本研究では、Au(I)-SR錯体の化学的還元によって生成するAu:SRの化学組成を網羅的に決定し、サブナノ領域でのAu:SRのコアサイズの決定因子を明らかにした。単離したAu:SRクラスターとチオール分子の反応を追跡し、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ が化学的・熱力学的に極めて高い安定性を示すことを見いだした。

## 【実験】

カルボン酸チオール(グルタチオン(GSH), チオプロニン((PG)SH), メルカプトコハク酸((SA)SH))と塩化金酸からAu(I)-SR錯体を調製し、これを水素化ホウ素ナトリウムによって還元することによりAu:SRクラスターを調製した。



チオラート配位子のカルボキシル基が解離しAu:SRクラスターが負に帯電することを利用して、ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)法により分画を行った。通電加熱キャピラリーをインターフェイスとするエレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析装置を用いて、各フラクションに含まれるAu:SRクラスターの組成を評価した。また、分画したAu:SRクラスターを水中に分散させ、RSHと3時間反応させた(55°C)。得られた反応生成物を、ESI質量分析法及び紫外可視吸収分光法を用いて評価した。

## 【Au:SRサブナノクラスターのコアサイズ決定因子】

単離したAu:SRサブナノクラスターのコアサイズ分布を図1に示す[5]。ある特定サイズの金クラスターのみがコアとして生成し、そのサイズ系列はチオール分子の構造に依存して変化することが明らかになった。この結果は、金コアサイズが1nm以上のAu:SRクラスターではコアの幾何学的な安定性で支配されていることと対象的である。むしろ、チオールの配位による安定化が金属コアの連続的な成長と競合し、ある特定サイズの金属クラスターが安定化されると考えられる。すなわち、サブナノ領域のAu:SRクラスターの安定性は、生成過程における速度論的な要因によって支配されていると言える。

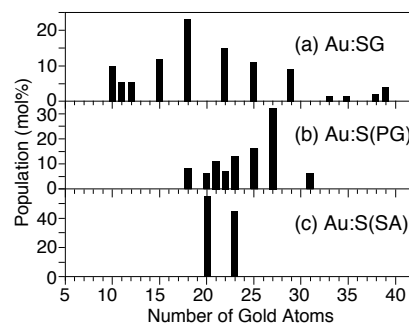


図1. 反応(1)で生成したAu:SRクラスターのコアサイズ分布

【魔法組成クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の発見】

一連のAu:SGクラスター(図1a)について、水中での劣化に対する寿命やチオールとの反応性を調

べた。水中での劣化に対する寿命の測定から、 $Au_{10}(SG)_{10}$ ,  $Au_{15}(SG)_{13}$ ,  $Au_{18}(SG)_{14}$ ,  $Au_{25}(SG)_{18}$ ,  $Au_{39}(SG)_{24}$  が劣化過程に対して高い安定性を示すこと、劣化する化学種は、サイズを減少させ、安定な化学種へと構造変化を起こしていることが明らかになった。特に、 $Au_{25}$  より大きなクラスターは  $Au_{25}(SG)_{18}$  へと化学組成を変化させていることが分かった。図2に、 $Au:SG$  クラスターと GSH を反応させた際の吸収スペクトルの時間変化を示した。 $Au_{25}(SG)_{18}$  は吸収スペクトル形状が変化しないのに対して、それ以外では金原子の解離を伴うエッチング反応が進行することが明らかになった。すなわち、 $Au_{25}$  より大きなクラスターは  $Au_{25}(SG)_{18}$  へとエッチングされ、 $Au_{25}$  より小さなクラスターは  $Au(I)-SG$  錯体へと酸化されることが分かった。これらの結果は、 $Au_{25}(SG)_{18}$  が他の化学組成の  $Au:SG$  クラスターに比べて、極めて高い化学的安定性を示すことを表している。また、 $Au:SG$  クラスターと (SA)SH の反応過程を質量分析法で追跡したところ、 $Au_{25}(SG)_{18}$  のみはコアサイズを維持したまま、表面の配位子を交換させることが分かった(図3)。この結果は、 $Au_{25}(SG)_{18}$  ではコア表面の金原子は GS 配位子によって結合飽和状態にあり、その結果極めて高い安定性をもつことを示唆している。

エッチングに対する安定性の差を利用すると、 $Au_{25}(SG)_{18}$  を選択的に合成することが可能である[6]。例えば、ホスフィン保護  $Au_{11}$  クラスターを過剰量(400倍等量)の GSH と反応させると、 $Au_{25}(SG)_{18}$  のみが得られる。これは、配位子交換の際に金コアの凝集が起こり、過剰な GSH によるエッチングの過程で最終的に  $Au_{25}(SG)_{18}$  のみが残るものとして説明できる。さらに図4に挙げたチオールで保護された  $Au:SR$  クラスターを大過剰の RSH と反応させたところ、 $Au_{25}(SG)_{18}$  のそれと酷似した吸収スペクトルが得られた(図4)。ESI 質量スペクトルの測定から、いずれの反応生成物にも、 $Au_{25}(SR)_{18}$  が主生成物として含まれていることが明らかとなった。これらの結果は、 $Au_{25}(SR)_{18}$  が  $Au:SR$  クラスターの安定組成であり、チオールの分子骨格はその安定性に影響を及ぼさないことを示している。

Häkkinen や信定らの最近の理論計算によると、 $Au:SR$  クラスターは、金クラスターの周囲を環状の  $Au-SR$  錯体を取り囲んだ構造をもつことが指摘されている[7,8]。すなわち、 $Au:SR$  クラスターはナノ結晶上にチオール単分子膜が形成された「3次元の自己組織化膜」とはみなすことができない。この描像に従うと、 $Au_{25}(SR)_{18}$  では、金7量体の周りを閉殻の  $Au_{18}(SR)_{18}$  錯体が保護しているものと考えられる。現在、 $^{197}Au$  メスバウアー分光測定の結果をもとに構造を推定し[9]、安定性の起源を検討中である。

- [1] Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4046 (2003).  
 [2] Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6518 (2004).  
 [3] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5261 (2005).  
 [4] H. Tsunoyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6036 (2006).  
 [5] Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. B* **110**, 12218 (2006).  
 [6] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13464 (2005).  
 [7] H. Häkkinen, M. Walter, H. Grönbeck, *J. Phys. Chem. B.*, **120**, 9927 (2006).  
 [8] T. Iwasa, K. Nobusada, private communication.  
 [9] 池田和寛, 小島憲道, 小林康浩, 瀬戸誠, 佃達哉, 根岸雄一, 3B07, 本討論会

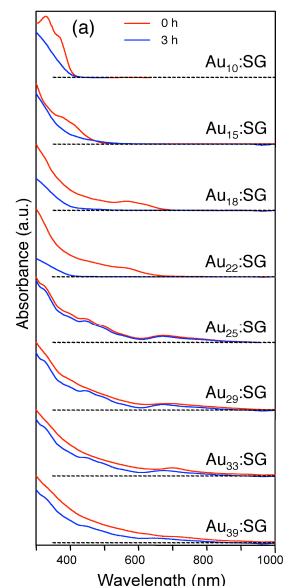


図2. GSH とのエッチング反応前後における  $Au:SG$  の吸収スペクトル

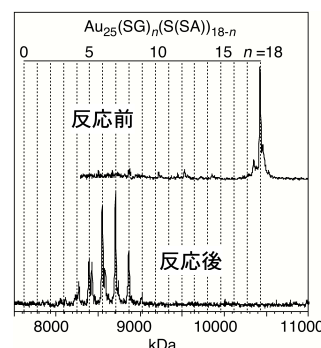


図3.  $Au_{25}(SG)_{18}$  と (SA)SH の反応前後の ESI 質量スペクトル

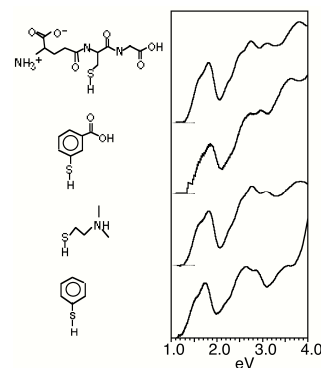


図4. エッチング反応に用いたチオールと反応生成物の吸収スペクトル