

魔法数金クラスターの合成

(1分子研・2CREST) 角山 寛規¹, 根岸 雄一¹, 佃 達哉^{1,2}

序 魔法数と呼ばれる特定のサイズの金属クラスターは、電子・幾何構造などの要因によって、周辺サイズに比べて特異的に大きな安定性を示すことが知られている。チオール保護 Au クラスターでは、サイズ選択的調製やサイズ分離に関する研究を通して、種々の魔法数クラスターの存在が明らかにされている。例えば、代表的な系であるアルカンチオール保護 Au クラスター (Au:SC_n) では、コア質量数が 8, 14, 22, 29 kDa、すなわち 38, 75, 101, 146 量体が魔法数として知られている [1]。DFT 計算および粉末 X 線回折の解析から、対称性の高い八面体や十面体の部分構造が安定なコアを形成していると考えられている [2]。 Au:SC_n の調製の際に最も一般的に用いられる Au(I)-SC_n 錯体の化学的還元法 [3] では、コアの成長過程とチオールによる保護過程の速度論的な競合が上記の魔法数クラスターの生成に深く関わっていると考えられる [4]。これに対して本研究では、まずポリマーで弱く安定化された状態の Au クラスターを生成し、これをチオールと反応させることによって Au:SC_n を調製した。得られた Au:SC_n をリサイクルゲル浸透クロマトグラフィーによってサイズごとに選別し、それらのサイズ評価を行った。得られた魔法数の系列について、生成法の相違点から考察した。

調製 まず、poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP; Mw=40 kDa) 水溶液中で AuCl_4^- を NaBH_4 によって還元し、 Au:PVP を調製した。反応温度 $T=0^\circ\text{C}$ 、 $[\text{PVP}]/[\text{Au}]=100$ の場合には平均粒径 $\phi=1.3\pm 0.3$ nm の **Au:PVP-1** が [5]、 $T=25^\circ\text{C}$ 、 $[\text{PVP}]/[\text{Au}]=10$ では $\phi=2$ nm の **Au:PVP-2** が得られた。次に、**Au:PVP-1, 2** 水溶液とオクタデカンチオール ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$; C_{18}SH) のトルエン溶液を激しく攪拌し、 Au:SC_{18} を調製した (**Au:SC₁₈-1', 2'**)。これらを 80°C の C_{18}SH 溶液中で 24 時間加熱 (エッチング) して **Au:SC₁₈-1, 2** を得た。未反応のチオールおよび副生成物を除去した後、リサイクルゲル浸透クロマトグラフィーによってサイズ分離した。図 1 に **Au:SC₁₈-1** のクロマトグラムを示す。6 回のリサイクルのうち 4 段階目からピークの分離が顕著に現れている。以降では、最終段のクロマトグラムのみを示す。

結果・考察 図 2 に **Au:SC₁₈-1', 1, 2** のクロマトグラムを示す。

エッチング処理を行っていない **Au:SC₁₈-1'** ではブロードなピークが観測されるのに対して、**Au:SC₁₈-1** では 2 本のピーク構造が現れている。一方 **Au:SC₁₈-2** では、II に近いサイズを持つ IV に加えて、高サイズ側に III のピークが現れている。これらの結果から、(I) 前駆体の Au:PVP のサイズを通して

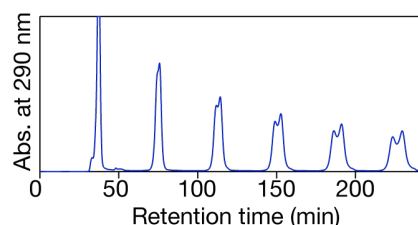


図 1. **Au:SC₁₈-1** のクロマトグラム

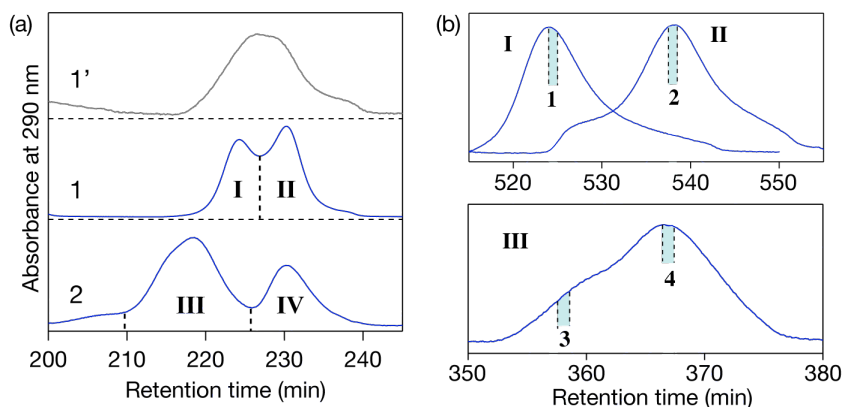


図 2. (a) **Au:SC₁₈-n**, (b) 分画成分 I-III のクロマトグラム

Au:SC₁₈ の平均サイズを制御できること、(2) エッチングによって魔法数クラスターの分布が相対的に増加することがわかった。分画成分 **I-III** を再度カラムに導入し、数回のリサイクルの後、分画成分 **1-4** を回収した(図 2 (b))。各分画成分についてレーザー脱離イオン化質量分析を行った。**1, 2** については Au_nS_m⁺ のイオン系列がはっきり観測され、イオン強度分布のプロットからそれぞれ 55 (11 kDa), 38 (8 kDa) 量体相当のクラスターであると結論した[6]。**3, 4** については純度は必ずしも十分でないが、主な成分の質量数は 21, 26 kDa であった。本条件ではレーザー照射により C-S 結合が完全に解離していることから、得られた質量スペクトルはほぼコアサイズ分布を反映していると考えられる。すなわち、**3, 4** はそれぞれ~130, ~105 量体に相当すると結論した。以上の結果から、Au:PVP とチオールとの反応で Au:SC₁₈ を調製した場合には、8, 11, 21, 26 kDa が魔法数クラスターであることがわかった。このうち 8, 21 kDa クラスターは Au(I)-SC_n 錯体の還元によっても得られる[1]が、11, 26 kDa については今回新たに発見した魔法数である。図 4 に示すように、最も一般的な調製法 (1) では Au(III) とチオールの反応で Au(I)-SC_n 錯体が形成され、これを化学的に還元することによって Au:SC_n が得られる。従って、Au(0) クラスターの成長とチオールによる保護が競合する条件で Au:SC_n が生成する。一方本研究で用いた (2) では、ポリマー存在下で Au(0) クラスターの生成を行った後、チオールと反応させ保護膜を形成させる。このように成長・保護を分離することによって、方法 (1) では生成しなかった魔法数が現れたものと考えられる。以上の結果は、この手法によってコアの安定性をより強く反映した魔法数クラスターが合成できることを示している。

今回単離した 30~130 量体領域の Au クラスターは、分子的な性質から金属へと転移していく領域をカバーしている。図 5 に 8~21 kDa クラスターの吸収スペクトルを示す。21 kDa クラスターではなだらかなスペクトル形状を持つのに対して、55, 38 とサイズが減少するに従ってピーク構造が顕著になる様子が読み取れる。また、吸収の立ち上がりもサイズ増加に伴い~1400 nm, ~1600 nm, >1900 nm と変化している (関連発表: 3P029)。このことは、今回初めて単離した Au₅₅ も離散的な電子構造をもち、分子的な性質を有することを示している。

[1] T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, J. T. Khoury, I. Vezmer, R. L. Whetten, W. G. Cullen, P. N. First, C. Gutiérrez-Wing, J. Ascensio, M. J. Jose-Yacamán, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7885. [2] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1873. [3] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801. [4] Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12218. [5] H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda, *Langmuir*, **2004**, *20*, 11293. [6] H. Tsunoyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6036.

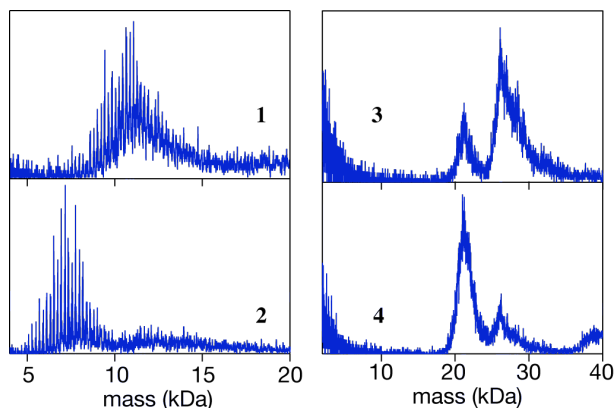


図 3. 分画成分 **1-4** の正イオン LDI-MS

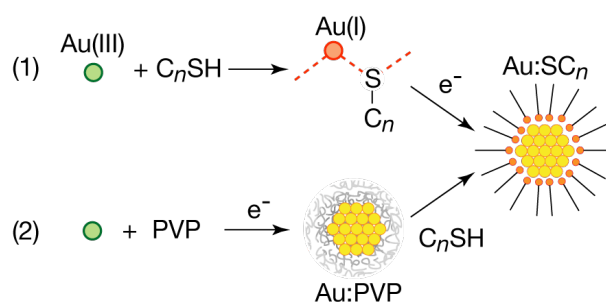


図 4. Au:SC_n クラスター調製法比較

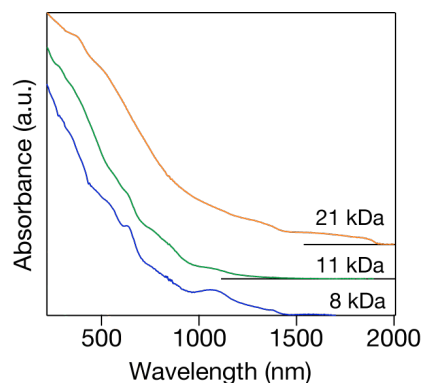


図 5. 各魔法数クラスターの吸収ス