

高機能金クラスターの創製を目指して ：金属-配位子間の結合様式の影響の解明

東京理科大学理学部応用化学科 藏重 亘

チオラート (RS) によって保護された金クラスター ($\text{Au}_n(\text{SR})_m$) は、ナノテクノロジーを支える基幹材料として大きな注目を集めている。こうした $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに目的に応じた機能を付与できれば、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターを材料としてより有効に活用することができるであろう。本稿では、金属-配位子間の結合様式の変化がクラスターの基本的性質に与える影響について記述する。



1. はじめに

チオラート (RS) により保護された金クラスター ($\text{Au}_n(\text{SR})_m$) は、フォトルミネッセンス、触媒活性、レドックス挙動など、バルク金ではみられないサイズ特異的な物理的・化学的性質を示す。さらに、これらのクラスターは、溶液中と固体状態のどちらにおいても高い安定性を示す。このことから、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターは、機能性ナノ材料の構成単位として、幅広い領域にて大きな注目を集めている。

こうした $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに目的に応じた機能を付与できれば、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターを材料としてより有効に活用することができるであろう。そこで、近年、これらのクラスターについての高機能化研究も盛んに行われている^[1]。これまでに用いられた高機能化手段は、金属コアを異原子にて置換する方法、配位子に他のカルコゲナートを用いることで金属-配位子間の結合様式を変化させる方法、および配位子の官能基に工夫を施す方法の、大きく3つに分けられる (図1)。我々は、これら全ての手段について検討を行っている^[1]。本稿では、金属-配位子間の結合様式が $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ に与える影響について記述する^[2]。

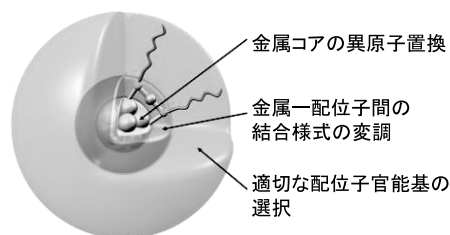


図1 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに対する3つの高機能化手段.

2. 金属-配位子間の結合様式の影響の解明

二次元自己組織化膜 (SAM) に関する研究より、Au-セレノラート (SeR) 間では、Au-SR 間と比べ、Au から配位子への電荷移動が減少することが明らかにされている。さらに、そうした結合様式の変化により、Au-SeR 間には Au-SR 間より強固な結合が形成されること、また、Au-SeR 間の方が Au-SR 間より導電性が高いことが明らかにされている。このような変化はクラスターにおいても同様に生じると期待される。そこで、我々は、SeR ($\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ もしくは C_8H_{17}) を

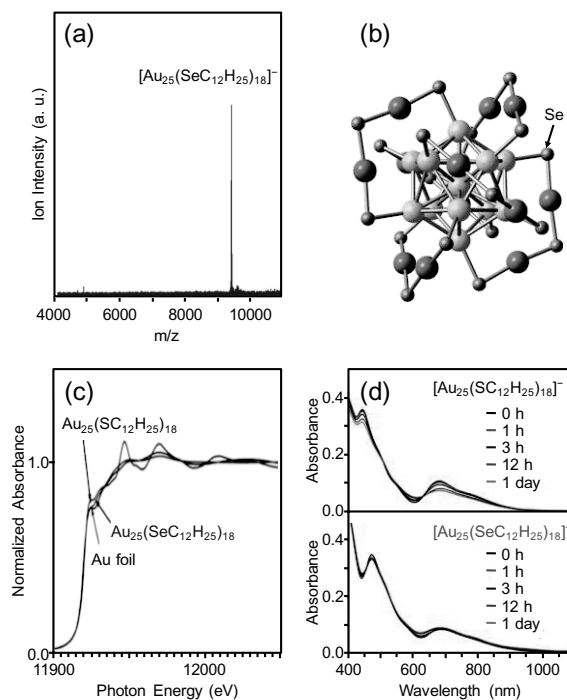


図2 (a) $\text{Au}_{25}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の負イオンエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量スペクトル, (b) $\text{Au}_{25}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の推測構造 (Au と Se のみ記載), (c) $\text{Au}_{25}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の X 線吸収端近傍構造の比較, (d) $\text{Au}_{25}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の 50°C のトルエン溶液中での安定性の比較.

配位子にもつ $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ を精密に合成し (図2(a)(b))、その結合様式を $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のそれと比較した。その結果、 Au_{25} クラスターにおいても、配位子が SR から SeR に変わることによって Au から配位子への電荷移動が減

少し (図 2(c))、結合様式が変化することが明らかになった^[2(a)]。さらに、こうした変化に伴い、クラスターの溶液中での安定性が向上することも明らかになった (図 2(d))^[2(a)]。また、 Au_{38} クラスタにおいても同様の現象が生じることが示された^[2(b)]。これらの結果は、セレノラートの配位子利用が、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスタよりも溶液中で高い安定性を有する劣化しにくいクラスターを創製する上で有効な手段であることを示している。こうした手段を用いると、不安定化を誘起する元素で置換されたクラスターを安定化させることも可能であることが明らかになった^[2(c)]。

こうした安定性の向上に加え、セレノラートの配位子利用は、金コアと配位子間の導電性を向上させると期待される。これは金クラスターを基盤とした分子電子素子創製の上で望まれている機能であるが、そうした効果について現在の所は明らかになっていない。今後は、精密合成された $\text{Au}_n(\text{SeR})_m$ クラスタと $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスタの間で導電性を比較することにより、セレノラートの配位子利用が金コアと配位子間の導電性に与える影響について明らかにされることが期待される。

また、高導電性の付与に焦点を当てると、配位子にテルロラートを用いればさらに高い効果が期待できるであろう。そうした観点から我々は、 $\text{Au}_{25}(\text{TeR})_{18}$ の合成に取り組み、配位子に TePh を含む $\text{Au}_{25}(\text{TePh})_n(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18-n}$ ($n=1-18$) を合成することに成功した (図 3)^[2(d)]。金属コアが 2.7 nm の金ナノ粒子を用いると、SAM の場合と同様にテルロラート配位子の酸化が進行し、 $\text{Au}_n(\text{OTeR})_m$ ナノ粒子が合成される。一方、今回我々の合成したクラスターでは、 TeR は酸化されてはいない (図 3)。このことは、こうした小さな金クラスターでは TeR 配位子は殆ど酸化されないことを示してい

る。これらの結果より、 $\text{Au}_{25}(\text{TeR})_{18}$ を合成し、その導電性を $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のそれと比較すれば、テルロラート保護がクラスターの導電性に与える影響を明らかにできると期待される。今後、 $\text{Au}_n(\text{TeR})_m$ クラスタに対する精密合成法が確立され、それにより、高導電性を有する安定クラスターについてもその創製手段が確立されることが期待される。

3. おわりに

序論にて述べたように、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスタに対して高機能化手段を確立すれば、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスタをより機能的で有用なナノ物質へと変換することができであろう。今後、3つの高機能化手段に関しての多くの知見が得られ、機能化手段のライブラリーがより充実することが期待される。それにより、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスタを基盤物質に用いて、所望の機能をもった安定ナノ物質を自在に合成できるようになるであろう。

謝 辞

本研究は、根岸雄一准教授 (東京理科大)、佃達哉教授、山添誠司助教 (以上、東京大学)、信定克幸准教授 (分子研) との共同研究の成果である。本研究の一部は、日本科学協会、住友電工グループ財団、村田学術振興財団、一樹工業技術奨励会、日揮・実吉奨学会からの助成による。

参考文献

- [1] (a) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 4134 (2014); (b) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, and Y. Negishi, *Coord. Chem. Rev.*, in press.
- [2] (a) W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2649 (2012); (b) W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Kanehira, T. Tsukuda, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3181 (2013); (c) W. Kurashige, K. Munakata, K. Nobusada, and Y. Negishi, *Chem. Commun.*, **49**, 5447 (2013); (d) W. Kurashige, S. Yamazoe, M. Yamaguchi, K. Nishido, K. Nobusada, T. Tsukuda, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2071 (2014).

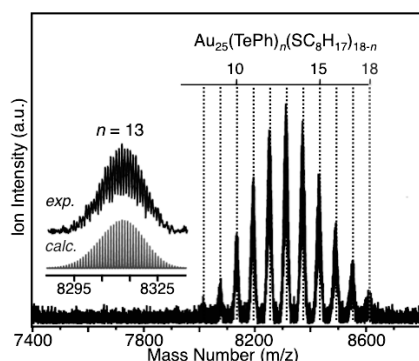


図 3 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ と $(\text{PhTe})_2$ の反応により得られた $\text{Au}_{25}(\text{TePh})_n(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18-n}$ の負イオン ESI 質量スペクトル。