安定かつ高機能なナノ物質の創製を目指して: 魔法数金クラスターの高機能化

Toward the Creation of Stable, Functionalized Nanomaterials

根岸 雄一

Yuichi Negishi

Nanomaterials which exhibit both stability and functionality are currently considered to hold the most promise as components of nanotechnology devices. Thiolate (RS)-protected gold nanoclusters $(Au_n(SR)_m)$ have attracted significant attention in this regard and, among these, the magic clusters are believed to be the best candidates since they are the most stable. We have investigated the effects of heteroatom doping, protection by selenolate ligands and protection by photoresponsive thiolates on the stability and physical/chemical properties of these clusters. Through such studies, we have attempted to establish methods of modifying magic $Au_n(SR)_m$ clusters as a means of creating metal clusters that are both robust and functional. This paper summarizes our studies towards this goal and the obtained results.

Keywords: magic gold clusters, functionalization, heteroatom doping, protection by selenolates, protection by functionalized thiolates

1. はじめに

ナノテクノロジーの進展に伴い,安定かつ高機能なナノ 物質の創製が切望されている。金属原子が数個から数百個 会合した金属クラスターは,その大きさが1~2 nm 程度で あることに加え,バルクでは見られないサイズ特異的な物 理的/化学的性質を発現させる。さらに,それらの性質は, 構成原子数に依存して大きく変化する¹。このような特徴 をもつ金属クラスター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。

こうしたサイズ領域の金属クラスターのうち,ホスフィ ンを配位子とした金属クラスターについては、早くからそ の合成が取り組まれている。これらのクラスターについて は、1960年代以降, Mingos, Teo, Pignolet, Schmid,小西 らにより精力的に研究が行われ、その結果、多くの単金属 及び合金クラスターの合成が報告されている²⁻¹²。そうし て合成されたクラスターの研究より、微細な金属コアをも つホスフィン保護金属クラスターの安定性、構造、物性に 関して多くの知見が得られている。しかしながら、ホス フィン保護金属クラスターは、溶液中で容易に劣化するた め、材料として応用するためには、その安定性の低さが課 題になる¹³。

一方, Brust らが 1994 年に報告したチオラート保護金ク ラスター $(Au_n(SR)_m)^{14}$ は、金とチオラートが強固な結合を 形成するため、溶液中でも非常に高い安定性を示す。この ことから、 $Au_n(SR)_m$ はこの報告以降、幅広い分野において 大きな注目を集め、盛んに研究が行われている ^{15–21}。こう

©Japan Society for Molecular Science

した研究の中でも、初期に Whetten, Murray, 佃らが成し 遂げた研究は後の研究に大きな飛躍をもたらしている。彼 らは、これらの精密合成に取り組んだ結果、いくつもの高 分解能分離法及び精密組成評価法を確立し、Au_n(SR)_mクラ スターを化学組成の規定された1つの化合物として取り扱 うことを可能にした。さらに、一連のクラスターの安定性 実験より、魔法数クラスターと呼ばれる、いくつかの特異 的に安定なクラスターを見いだすことに成功した²²⁻²⁹。こ うした魔法数Au_n(SR)_mクラスターについては、いくつかの 誤帰属を経た後、最終的にはAu₂₅(SR)₁₈, Au₃₈(SR)₂₄, Au144(SR)60 などの化学組成を有することが複数のグループ により明らかにされている。後に、安定クラスターはこれ ら以外にも複数存在することが Jin, Dass らにより見いだ された³⁰⁻³⁶。こうした魔法数クラスターについては,原子 レベルの精度にてサイズ選択的合成が可能であることが明 らかにされている。Au₂₅(SR)₁₈, Au₃₆(SR)₂₄, Au₃₈(SR)₂₄, $Au_{102}(SR)_{44}$ などのクラスターについては、Kornbeng, Murray, Jin らにより、その幾何構造も明らかにされた (Figure 1)³⁷⁻⁴⁰。また, Hakkinen, Aikens, Jiang らによる理 **論研究により、安定化の起源や電子状態も理論的に解釈さ** れた41-44。こうした実験及び理論研究により、魔法数 Au_n(SR)_mクラスターは対称性の高い金属コアを有している こと、そうした金属コアが複数の金チオラートオリゴマー ([Au₂(SR)₃]もしくは [Au(SR)₂]) により保護されることで 特異的に安定化していることが明らかにされている(Figure 1)。さらに、金属コアのもつ価電子総数が閉殻構造を満た Award Accounts



Figure 1. Our study towards the creation of stable, functionalized metal clusters. In the geometrical structures of $Au_{25}(SR)_{18}$ (Refs. 37 and 38), $Au_{38}(SR)_{24}$ (Ref. 39) and $Au_{102}(SR)_{44}$ (Ref. 40), R groups are omitted for simplicity.

していることも安定化に大きく関与していることが明らか にされた。これらの魔法数金クラスターについては、その 物理的/化学的性質に関しても多くの研究が行われてきて おり、その結果、特に小さな魔法数金クラスターについて は、フォトルミネッセンス^{45,46}、光学活性⁴⁷、触媒活性⁴⁸ などの、バルク金では見られないサイズ特異的な物性を有 していることが明らかにされている。また、金属コアの構 成原子数を維持したまま、表面の配位子を他の配位子に交 換すること(配位子交換反応)が可能であり⁴⁹⁻⁵¹、そうし た方法により、クラスターの溶解度や電子構造の制御が可 能であることも明らかにされている。このように、魔法数 Au_n(SR)_mクラスターは、極めて安定で、サイズ選択的合成 が可能であり、なおかつ特異的な物理的/化学的性質を有 していることから、新規ナノ材料としてとりわけ大きなポ テンシャルを有している。

我々は、こうした魔法数Au_n(SR)_mクラスターを高機能化 させることで, 安定かつ高機能なナノ物質を創製すること を目指しており、魔法数Au_n(SR)_mクラスターに対する高機 能化手段の探索に取り組んでいる。既に多くの気相研究か ら明らかにされているように、小サイズ領域の金属クラス ターにおいては、異種原子のドーピングがその安定性や物理 的/化学的性質に大きな影響を与える ⁵²。魔法数 Au_n(SR)_m クラスターにおいても, 異原子ドーピングはその基本的性 質に大きな影響を与えると期待される。また、魔法数 Au_n(SR)_mクラスターを機能化させる為には、配位子にセレ ノラートや機能性チオラートを用いることも有効な手段の 1つと考えられる 53。こうした観点から、我々は、異原子 ドーピングや、セレノラート及び機能性チオラートによる 表面保護が魔法数 Au_n(SR)_mクラスターの安定性や物理的/ 化学的性質に与える影響について調べている。こうした研 究を通して、魔法数Au_n(SR)_mクラスターの高機能化手段を

確立するとともに、実際に安定かつ高機能なナノ物質を創 製することを目指している(Figure 1)。

本稿では、まず第2章にて、異原子ドーピングに関する 研究結果を記述する。これらの研究では、Pd、Ag、及びCu の3種類の金属元素を魔法数Au_n(SR)_mクラスターにドープ することに成功した。こうして得られたドープクラスター に関する研究結果より、これらの元素ドーピングがクラス ターの安定性や電子構造にどのような影響を与えるのかが 明らかになった。第3章では、配位子にセレノラートを用 いたクラスターに関する研究について記述する。この研究 により、セレノラートを配位子に用いると、チオラートを 配位子に用いた場合よりも、さらに安定なクラスターを創 製できることが明らかになった。また、配位子にセレノ ラートを用いると、配位子にチオラートを用いた場合には 安定な合成が難しい合金クラスターについても安定に合成 できることが明らかになった。第4章では、配位子に光応 答性チオラート(アゾベンゼンチオラート)を用いたクラ スターに関する研究について記述する。この研究により, アゾベンゼンチオラートを配位子に用いると、酸化還元電 位に光応答性を有する Au25 クラスターを創製できることが 明らかになった。最後の第5章にて、我々が取り組んでき た研究のまとめと今後の展望について短く記述する。

2. 異原子ドーピング

2.1 Pd ドーピング

2.1.1 Au₂₄Pd(SR)₁₈

異原子ドーピングに関しては,我々の研究以前に,いく つかの先行研究が存在する。Murray らは 2009 年に, 配位 子にフェニルエタンチオール (PhC₂H₄SH)を用いて、 Au₂₄Pd クラスター(Au₂₄Pd(SC₂H₄Ph)₁₈)を合成することに 成功した⁵⁴。この報告に引き続いて、3つの理論のグルー プがそれぞれ独立して、Au24Pd(SCH3)18 に関して理論計算 を行った⁵⁵⁻⁵⁷。その結果, Au₂₄Pd(SCH₃)₁₈について, 以下 のことが予測された;1) Au₂₄Pd(SR)₁₈の最安定構造は, Au₂₅(SR)₁₈の中心にある Au が Pd に置き換わったコアシェ ル型の Pd@Au₂₄(SR)₁₈構造である。2) こうして Au₂₅(SR)₁₈ の中心原子を Au から Pd へと置き換えると、中心原子と Au₂₄(SCH₃)₁₈ケージ間の結合エネルギーが増大し、クラス ターは熱力学的にさらに安定化する。我々は、こうした理 論予測に着目し, 魔法数金クラスターよりもさらに安定な クラスターを創製することを目的に、Au24Pd(SR)18の単離 とその構造・安定性・物性の解明に取り組んだ。 単離

我々の研究では、配位子にはドデカンチオール ($C_{12}H_{25}SH$) を使用した⁵⁸。ドデカンチオラート保護 $Au_{24}Pd$ クラスター ($Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$)は Brust 法¹⁴により合成した。まず、 金塩とパラジウム塩を相関移動分子により水相からトルエ ン相に移動させた後、トルエン相に $C_{12}H_{25}SH$ を加えた。こ



Figure 2. (a) Negative-ion MALDI and positive – ion electrospray ionization (ESI) mass spectra of $[Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$. Insets compare experimental data with the calculated isotope patterns. In the ESI mass analysis, a small amount of $(C_4H_{9})_4N^+$ was added to the solution to allow observation of neutral $[Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ as a cation. (b) Optimized structure of $[Au_{24}Pd(SCH_{3})_{18}]^0$ (adapted from refs. 50 and 59).

の溶液に還元剤を加えることで、様々なサイズのクラス ターからなる C12H25S 保護 Au-Pd 合金クラスターの混合物 を調製した。得られた混合物を一度乾固させた後、溶媒へ の溶解度の違いを利用して、最小成分(25金属原子クラス ター)のみを分離した。生成物のマトリックス支援レー ザー脱離イオン化 (MALDI) 質量スペクトルより, 生成 物にはAu₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈とAu₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈が含まれてい ることが確認された。これら2つのクラスターは、逆相カ ラムを用いた高速液体クロマトグラフィーにより、高分 解能で分離された。Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ については一般に,負 イオンの [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈] として合成される。一方, Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈は中性の[Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰として合成 される 59。このように、両者は電荷状態が異なるため、逆 相カラムにより高分解能で分離した。こうした方法により, [Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰については、原子レベルの精度で高純 度単離することに成功した(Figure 2 (a))⁵⁹。 幾何構造

[Au₂₅(SR)₁₈]⁻については、Au₁₃コアの周りを6個の [Au₂(SR)₃]オリゴマーが覆った構造(Figure 1)を有してい ることが明らかにされている。 [Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰につい ても、[Au₂₅(SR)₁₈]⁻と金属原子数および有機分子数が同じ であることから、[Au₂₅(SR)₁₈]⁻(Figure 1)と類似した幾何 構造を有していると予想される。実際, [Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ のレーザー解離スペクトルより, こうした解釈を強く支持す る結果が得られた⁵⁹。Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈には、実験条件によら ず, Pd は 1 個しかドープされない ⁵⁹。また, Au と Pd はコア シェル型の構造を形成し易い⁶⁰。さらに、[Au₂₄Pd(CH₃)₁₈]⁰ については、[Pd@Au₂₄(SR)₁₈]⁰構造が最もエネルギー的 に安定となることが理論計算より予測されている 56,57。 これら3つを考慮にいれると、[Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰は、 Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈の中心にある Au が Pd に置き換わったコア シェル型の[Pd@Au₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰構造(Figure 2 (b))を有 していると考えるのが妥当である。我々はこれを確認するた めに, SCH₃を配位子とした [Au₂₄Pd(SCH₃)₁₈]⁰の光学吸収ス ペクトルと粉末X線回折パターンについて分子研・信定准教 授に計算を依頼し,得られた結果を [Pd@Au₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ の場合と比較してみた。その結果、実験結果は計算により 非常に良く再現されていた5%。これらの結果を基に、 [Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰は、Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈の中心にある Au がPdに置き換わったコアシェル型の[Pd@Au₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ 構造を有していると結論した。

安定性

理論計算より、Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈の中心にある Au を Pd に 置き換えると、クラスターがさらに安定化することが予測さ れている ^{55,56}。我々の実験により、Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈ は確 かに Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ よりも溶液中での単分子解離 ^{25,27} に対 して高い安定性を有していることが実験的に明らかになっ た ⁵⁹。この実験では、Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈ と Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ をトルエンに溶解させ、その溶液を 50℃という高温で攪拌 し続けた。混合物の化学組成の変化を光学吸収分光及び MALDI 質量分析により追跡した。0 日の段階では両者が混 在しているため、混合溶液の光学吸収スペクトルは両者の



Figure 3. (a) Time dependence of optical absorption spectra of a toluene solution containing $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ and $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$ at 50°C. (b) Chemical composition of the solution as followed by negative–ion MALDI mass spectrometry. After 30 days, the optical absorption spectrum is similar to that of $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$, and the mass spectrum exhibits only the peak attributed to $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$. These results demonstrate that $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$ is more stable in solution than $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ (adapted from ref. 59).

光学吸収スペクトルを重ね合わせたような形状を示す(Figure 3 (a)); $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ の吸収スペクトルは 1.8 eV 付 近にピークを示すため、混合溶液ではこの領域のピークが 強く観測されている。一方、時間の経過と共に 1.8 eV 付近 のピーク強度は徐々に弱くなり、30 日後の吸収スペクトル の形状は $[Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ のそれと酷似したものとなっ た (Figure 3 (a))。このことは、50℃のトルエン溶液中で は、 $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ が先に消失していくことを示している。 実際、混合物の MALDI 質量分析より、30 日後の溶液には $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$ のみが含まれていることが確認された (Figure 3 (b))。これらの結果より、 $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$ は $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ よりも溶液中での単分子解離に対して高い 安定性を有することが明らかになった。

前述の通り、 $Au_{25}(SR)_{18}$ の Au_{13} コアの中心の $Au \in Pd$ に 置き換えると、中心原子と周りを覆うケージ構造との間の相 互作用エネルギーが増大することが理論計算から予測されて いる⁵⁵。こうした理論予測に基づくと、 $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$ と $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ の安定性の差はこうした相互作用エネル ギーの差が要因となっていると考えられる。中心原子をAuから Pd に置き換えると、強固な金属コアが形成されるた め、 $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$ は $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ よりも熱力学的に 高い安定性を示すものと解釈される。 *配位子交換反応の反応速度*

こうして Pd をドープすると、配位子交換反応の反応速 度も大きくなることが明らかになった⁵⁰。配位子交換反応 とは、クラスターとチオールの反応により、クラスター表 面の一部(もしくは全ての)配位子を他のチオールで置き 換える反応である。こうした反応を用いると、クラスター の溶媒への溶解度を変化させること、及びクラスターに新 たな配位子を導入することが可能となる49-51。また、 Au₂₅(SR)₁₈の酸化還元電位^{61,62}とフォトルミネッセンスの 量子収率46は配位子の官能基に依存して変化する。配位子 交換反応を用いると、こうした物理的性質についても連続 的に変化させることが可能である。このように、配位子交 換反応は、 クラスターの化学的/物理的性質を制御する上 で、極めて重要な反応である。我々は、Pdドープが Au25(SR)18の配位子交換反応の反応速度に与える影響につ いて調べるため、 $[Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ と $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^-$ を溶液中で配位子 (SC₁₂H₂₅) とは異なるチオール (incoming thiol)と反応させ、その反応速度を比較した。この研究 では、反応生成物の化学組成を MALDI 質量分析により評価 し、得られたスペクトルから、各反応時間における平均の交 換数 (xave)を見積もった。こうした実験を、反応させるチ オールや溶媒を変化させながら行った。その結果、いずれの 反応系においても、同じ反応時間では、[Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ の方が [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]-よりも 1.5~3.5 倍程度も高い xave 値を示すことが明らかになった(Figure 4)⁵⁰。

こうして Pd ドープにより配位子交換反応の反応速度



Figure 4. The results of the ligand–exchange reactions of $[Au_{24}Pd (SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ (blue) and $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^-$ (black). Plots indicate the average number of exchanged ligands, x_{ave} , against reaction time: (incoming thiol, solvent) = (a) (C₆H₁₃SH, CH₂Cl₂); (b) (C₈H₁₇SH, CH₂Cl₂); (c) (C₁₀H₂₁SH, CH₂Cl₂), (d) (C₁₆H₃₃SH, CH₂Cl₂); (e) (PhC₂H₄SH, CH₂Cl₂) and (f) (C₈H₁₇SH, toluene). The value of x_{ave} was estimated from the negative–ion MALDI mass spectra of the products (adapted from ref. 50).

が増加する理由については、[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]-と [Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰の間で金属コアの価電子総数が異なっ ていることが関係していると考えられる。Murray らの Au₁₄₄(SR)₆₀に関する報告⁶³によると、Au₁₄₄(SR)₆₀の配位 子交換の反応速度は、金属コアの電荷状態(価電子総数) に依存して変化する;金属コアが+3価に酸化されると, 配位子交換の反応速度が2倍程度まで増加する。我々は、 Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈について、反応速度の電荷状態依存性を 調べてみた。その結果, Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈についても, 反応 速度に同様な電荷状態依存性があることが明らかになっ た;金属コアが-1価から0価へと酸化されると反応速度 が増加した⁵⁰。前述の通り、Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈については、 -1 価の [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁻が安定に生成する。一方, PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈ については、0 価の [Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ が合成される。両者の金属コアの価電子総数はそれぞ れ8個及び6個と計算され、 $[Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}]^{0}$ は [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈] と比べて価電子総数が2個少ない。この ようにクラスターの価電子数(電荷密度)が減少すると、 求核性の incoming thiol⁶³ がクラスターへ攻撃し易くなるた め、Pdをドープすると、反応速度が増加するものと考えら れる。

一方, Ackerson らは, $Au_{102}(p-MBA)_{44}$ (p-MBA = para-mercaptobenzoic acid) に関する研究より, 配位子交換の起こり易さには幾何構造も大きく関係していることを報告している。彼らは, $Au_{102}(p-MBA)_{44}$ の配位子の中でも, incoming thiol が近づき易い金に結合している配位子が優先

的に交換されることを明らかにしている。[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈] へ Pd をドープすると、クラスターの幾何構造が歪むこと が我々の研究より明らかにされている⁵⁹。Pd ドープによる 反応速度の劇的な増加には、上述の電子的要因に加えて、 こうした幾何構造の歪みも関係しているのかも知れない。

ここで、Pd ドープは配位子交換を起こり易くさせるが、 溶液中での単分子解離を促進させるわけではないことを再 度記載しておく。[Au₂₅(SC₁₀H₁₇)₁₈] と [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈] を 溶液中で混合すると、両者の間で配位子の交換が生じる⁵⁰。 このことは、溶液中にて両者から、配位子もしくは金-配位 子錯体の離脱(単分子解離)が生じていることを意味して いる。こうした配位子の交換は、[Au₂₄Pd(SC₁₀H₁₇)₁₈]⁰と [Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰の間でも観測された。しかしながら, 後者の系では、前者の系と比べて、配位子の交換数は抑え られていた⁵⁰。このことは, Pd をドープすると, 溶液中で の単分子解離が抑えられることを示している。こうした結 果は、上述の安定性実験の結果とも一致している⁵⁹。これ らの実験結果は、Pd ドープは、クラスターの安定性を向上 させ、なおかつ配位子交換による新たな配位子の導入を容 易にするという、2つの効果を併せ持っていることを示し ている。

2.1.2 Au₃₆Pd₂(SR)₂₄

前述の通り, Au₂₅(SR)₁₈ に対しては,より安定なクラス ターを創製する上で Pd ドーピングが極めて有効な手段で あることが明らかになった。一方,こうした手段は Au₂₅(SR)₁₈のみに適用可能なのであろうか? それとも, 他の魔法数 Au_n(SR)_m クラスターについても, Pd をドープ すると,クラスターの安定性が向上するのであろうか? 我々はこのことを検討するため, Au₃₈(SR)₂₄ についても Pd ドープクラスターを合成し,その安定性について検討を 行った。

単離

この研究では、配位子にはフェニルエタンチオール (PhC₂H₄SH)を使用した⁵⁸。クラスターは一相法により合成した。まず、テトラヒドロフラン(THF)溶液中にて、 金塩とパラジウム塩を PhC₂H₄SH と反応させ、生成したポ リマーを NaBH₄ で還元することにより様々なサイズのクラ スターからなる混合物を調製した(top figure in Figure 5 (a))。こうした混合物については Qian らもその調製を報告 している⁶⁴。我々は、生成物の中から、次の 2 つのステッ プにより、Au₃₆Pd₂(SC₂H₄Ph)₂₄のみを分離した。

まず、生成物から $Au_{38-n}Pd_n(SC_2H_4Ph)_{24}$ (n = 1, 2) を分離した。このステップでは最初に、生成物から溶媒への溶解度の差を利用することで、25 金属原子クラスターを取り除いた。次に、リサイクルサイズ排除クロマトグラフィーにより、生成物から大きなクラスターを取り除いた。混合物の MALDI 質量スペクトルより、この段階の生成物には



Figure 5. (a) Negative-ion MALDI mass spectra of (top) as-prepared clusters, (middle) the product separated by recycling size exclusion chromatography and (bottom) after stirring in THF solution at 60°C for 8 days. The asterisk indicates the laser fragmentation ion of Au₃₇Pd (SC₂H₄Ph)₂₄ (See ref. 65). (b) Optimized structure for [Au₃₆Pd₂ (SCH₃)₂₄]²⁻ (the CH₃ moiety is omitted for clarity) (adapted from ref. 65).

 $Au_{38-n}Pd_n(SC_2H_4Ph)_{24}$ (*n* = 1, 2) のみが含まれていることが 確認された (middle figure in Figure 5 (a))。

次に、生成物中において $Au_{37}Pd(SC_2H_4Ph)_{24}$ を優先的に 劣化させた。このステップでは、生成物を 60° C の THF 中 で 8 日間攪拌した。8 日後のクラスター溶液の質量スペク トル中には、 $Au_{36}Pd_2(SC_2H_4Ph)_{24}$ に帰属されるピークのみが 観測された(bottom figure in Figure 5 (a))。こうして得ら れた生成物を高分解能エレクトロスプレーイオン化質量分 析や熱重量分析などによりさらに評価した。その結果、生 成物には $Au_{36}Pd_2(SC_2H_4Ph)_{24}$ のみが含まれていること、上 記の実験手法により、 $Au_{36}Pd_2(SC_2H_4Ph)_{24}$ が高純度で単離さ れたことが確認された ⁶⁵。

幾何構造

こうして単離されたAu₃₆Pd₂(SC₂H₄Ph)₂₄は、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ と金属原子数及びリガンド数が同じであることから、 Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄と類似した骨格構造を有していると考えら れる。Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄については、2つの正二十面体Au₁₃ が連結してできたAu₂₃コアの周りを、複数のAu (I)-チオ ラートオリゴマーが覆った構造(Figure 1)を有しているこ とが明らかにされている。また、前述の通り、Au₂₅(SR)₁₈ については、Pd は Au₁₃ コアの中心にある Au と置き換わる ことが明らかにされている (**2.1.1**)⁵⁹。これらのことから、 $Au_{36}Pd_2(SC_2H_4Ph)_{24}$ は、 $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{24}$ のこの2つの Au_{13} の中心にある Au が Pd に置き変わった Figure 5 (b)のような構造を有していると考えるのが妥当である。実際、信定 准教授による $[Au_{36}Pd_2(SCH_3)_{24}]^2$ -についての理論計算⁶⁶により、こうした構造は、確かにエネルギー的に安定な構造 であることが確認された⁶⁵。

安定性

安定性実験より、Au₃₈(SR)₂₄についても、パラジウム を2個ドープすると、Au₃₈(SR)₂₄よりも安定なクラス ターが形成されることが明らかになった⁶⁵。この実 験では、Au₃₆Pd₂(SC₂H₄Ph)₂₄, Au₃₇Pd(SC₂H₄Ph)₂₄,及び Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ を含む THF 溶液を 60℃の過酷条件で攪拌 し続けた。混合物の MALDI 質量分析により、この条件で は Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄の方が Au₃₆Pd₂(SC₂H₄Ph)₂₄ よりも先に 消失することが確認された(Figure 6)。同様な結果は、チ オールによるエッチング反応に対する安定性についても観 測されている⁶⁵。前述の通り、Au₂₅(SR)18については、 Au₁₃コアの中心にある Au を Pd に置き換えると、中心原子 と周りを覆うケージ構造との間の相互作用エネルギーが増大 することが理論的に報告されている⁵⁵。Au₃₆Pd₂(SC₂H₄Ph)₂₄ についても、Pd ドーピングにより、同様な相互作用エネ ルギーの増大が生じるため、Au₃₆Pd₂(SC₂H₄Ph)₂₄は Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄よりも高い安定性を示すものと考えられる。



Figure 6. Time-dependent negative-ion MALDI mass spectra of a THF solution containing $Au_{36}Pd_2(SC_2H_4Ph)_{24}$, $Au_{37}Pd(SC_2H_4Ph)_{24}$ and $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{24}$ at 60°C. The asterisk indicates the laser fragmentation ions of $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{24}$ (See ref. 65) (adapted from ref. 65).

一方,これらの安定性に関する実験から, Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄にパラジウムを1個だけドープした場合に は、安定性は逆に低下してしまうことが明らかになった (Figure 6)⁶⁵。前述の通り,Au₁₃コアの中心原子をAuからPdへと置換すると、中心原子と周りを覆うケージ構造 との間の相互作用エネルギーが増加すると予想される。し かしながら、Pdを1個のみドープした場合には、構造の対称性が低下してしまう。この結果、クラスターの安定性が 減少し、Au₃₆Pd(SC₂H₄Ph)₂₄はAu₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄よりも溶液 中にて早く消失すると解釈される。

2.2 Agドーピング

Ag は Au と同族の元素であり, どちらも 1 つの s 電子を 価電子として持つ。また, Ag (1.44 Å) と Au (1.44 Å) は事 実上, 同じ原子半径をもつ。こうした元素を用いれば, Pd とは異なり, 魔法数 Au_n(SR)_m クラスターに複数個の原子を ドープできることが期待される。さらに, クラスターの電 子構造や物性を連続的に変化させられることも期待される。 そうした期待から, 我々は Au₂₅(SR)₁₈ への Ag ドーピング に関する研究を行った。

合成

この研究では、配位子に $C_{12}H_{25}SH$ を使用した⁵⁸。Au_{25-n} Ag_n(SC₁₂H₂₅)₁₈ は、前述の Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈ と類似した 方法(2.1)⁵⁹ で合成した。生成物の MALDI 質量スペクトル より、こうした方法を使えば Ag のドープされた Au_{25-n} Ag_n(SC₁₂H₂₅)₁₈ が合成されること、ドープされる Ag 原子数 は、合成時に使用する銀塩と金塩の相対量に依存して連続 的に変化することが明らかになった(Figure 7 (a))⁶⁷。[銀 塩]:[金塩]=20:5 の条件では、ドープされる Ag 原子数は n = 11 まで増加できた(Figure 7 (a))⁶⁷。前述の通り、Ag (1.44 Å) と Au (1.44 Å) は原子半径が事実上同じであり、 どちらも 1 つの s 電子を価電子としてもつ。このため、こ れら 2 つの元素は容易に置換し、Au-Ag 合金では複数の Au



Figure 7. (a) Negative-ion MALDI mass spectra of $Au_{25-n}Ag_n$ (SC₁₂H₂₅)₁₈ synthesized at varying Au:Ag ratios. Ratios represent the relative reactant proportions [HAuCl₄]:[AgNO₃]. (b) Proposed structure for $Au_{25-n}Ag_n(SC_{12}H_{25})_{18}$ (n = 0-11) (adapted from ref. 67).

が Ag に置きかわった Au_{25-n}Ag_n(SC₁₂H₂₅)₁₈ が安定に生成し たものと解釈される。こうした Au_{25-n}Ag_n(SR)₁₈ については, Jin らもその合成に成功している ⁶⁸。 *幾何構造*

Au_{25-n}Ag_n(SC₁₂H₂₅)₁₈についても、その化学組成より、 Au25(SR)18 と同じ骨格構造を有していると考えるが妥当で ある。こうした合金クラスターにおける Ag ドープ位置に 関しては、いくつかのグループが理論計算により研究を 行っている。Walter らは $[Au_{24}Ag(SCH_3)_{18}]^x$ (-1 $\leq x \leq$ +1) に関して理論計算を行い、Ag が金属コアの表面にドープ された構造が最もエネルギー的に安定となることを報告し ている⁵⁷。Aikensらは、Agが複数個ドープされた [Au_{25-n}Ag_n(SH)₁₈]⁻(n≤12) について理論計算を行い,いず れのドープ数の場合にも、Ag が金属コアの表面にドープさ れた構造が最もエネルギー的に安定となることを報告して いる⁶⁹。Kauffman らも [Au₂₂Ag₃(SH)₁₈] について理論計 算を行い、同様な構造モデルを最安定構造として報告し ている⁷⁰。こうした理論研究の結果に基づくと, Au₂₅-"Ag_n(SC₁₂H₂₅)₁₈において, Agは金属コアの表面にドープさ れていると予測される。すなわち、 $Au_{25-n}Ag_n(SC_{12}H_{25})_{18}$ は、 Au13-nAgn 合金コアの周りを6つの [Au2(SR)3] オリゴマーが 覆ったAu13-nAgn[Au2(SR)3]6構造を有していると予想される (Figure 7 (b))。こうしたクラスターでは、Au₂₅(SR)₁₈と同 様に、金属コアが安定な [Au2(SR)3] オリゴマーにて保護さ れているため安定化していると考えられる。実際、合成条 件によらず, Ag 原子を 14 個以上含む Au_{25-n}Ag_n(SC₁₂H₂₅)₁₈ (n≥14) は生成しない⁶⁷。このようなクラスターにおいて は、Agはオリゴマーにも含まれることになり、金属コアを 安定な [Au2(SR)3] オリゴマーのみで覆うことができないた め、不安定化し、生成しないものと解釈される。 電子構造

 $Au_{25-n}Ag_n(SC_{12}H_{25})_{18}$ (n = 1-11) の光学吸収スペクトル の測定から、Au_{25-n}Ag_n(SC₁₂H₂₅)₁₈に Ag をドープすると、 クラスターの電子構造が連続的に変化することが明らかに なった⁶⁷。Figure 8 (a) に, Au_{25-n}Ag_n(SC₁₂H₂₅)₁₈の光学吸 収スペクトルを示す。Au25(SCH3)18 に関する理論計算によ ると、1-3 eV の吸収は、中心の Au13 コアにおける Au 6sp バンド内遷移(HOMO-LUMO 遷移)に帰属される。Ag を ドープすると、この領域のピーク構造は連続的に高エネル ギー側にシフトする⁶⁷。このことは、Ag ドーピングは、ク ラスターの HOMO-LUMO gap を連続的に増大させること を示している。実際、Ag ドーピングに伴い、クラスターの発 光波長も長波長側にシフトした (Figure 8 (b))⁶⁷。Kauffman らは、Au_{~22}Ag_{~3}(SC₂H₄Ph)₁₈の電気化学測定を行い、Ag ドーピングはクラスターの LUMO の軌道エネルギーを上昇 させるため、クラスターの HOMO-LUMO gap を増大させ ると報告している⁷⁰。これら全ての結果は、Ag ドーピング が、 魔法数 Au₂₅(SR)₁₈ よりも安定かつ大きな HOMO-



Figure 8. (a) Optical absorption spectra and (b) optical absorption (blue), photoemission (red) and photoexcitation (green) spectra of toluene solutions of $Au_{25-n}Ag_n(SC_{12}H_{25})_{18}$ (n = 0-11). Photoemission spectra were obtained using excitation at 570 nm (adapted from ref. 67).

LUMO gap を持ったクラスターを創製する上で極めて有効 な手段であることを示している。

2.3 Cu ドーピング

Cuも, Agと同様に, Auと同族の元素である。従って, Cuについても, 魔法数 Au_n(SR)_mクラスターに複数個の原 子をドープでき, それにより, クラスターの電子構造や物 性を連続的に変化させられることが期待される。一方で, Cuは Agとは異なり, 次のような特徴も併せ持つ;1) Cu (1.28 Å)は Au (1.44 Å)よりも原子半径が小さい。2) Cu-Au間では, Au-Au間よりも強い結合を形成する。我々 は,こうした元素ドーピングが Au₂₅(SR)₁₈の構造や安定性 にどのような影響を与えるのかについて検討を行った。 合成

Au_{25-n}Cu_n(SR)₁₈ は、Au₂₄Pd(SR)₁₈ (**2.1**) 及 び Au_{25-n}Ag_n(SR)₁₈ と類似した方法により合成した^{59,67}。生成物の 質量スペクトルより、そうした方法を使えば、Cuドープさ れた Au_{25-n}Cu_n(SR)₁₈ が合成されることが確認された(Figure 9)⁷¹。一方、Au_{25-n}Ag_n(SR)₁₈ の場合⁶⁷ とは異なり、こ



Figure 9. Negative–ion MALDI mass spectra of $Au_{25-n}Cu_n(SC_2H_4Ph)_{18}$ synthesized at varying Au:Cu ratios. Ratios represent the relative reactant proportions [HAuCl₄]:[CuCl₂] (adapted from ref. 71).

うした合金クラスターについては、実験条件に依らず、6 個以上の Cu がドープされた Au_{25-n}Cu_n(SC₂H₄Ph)₁₈ (n \ge 6) は合成されなかった (Figure 9)⁷¹。前述の通り、Cu (1.28 Å) は Au (1.44 Å) と比べて原子半径が小さい。それゆえ、 Cu ドープはクラスターの構造を大きく歪め、クラスターの 不安定化に繋がるため、Ag ドープの場合とは対照的に、Cu は Au₂₅(SR)₁₈ に 5 個程度までしかドープされないと解釈さ れる。

幾何構造

Au_{25-n}Cu_n(SR)₁₈の化学組成より, Au_{25-n}Cu_n(SR)₁₈ につい ても Au25(SR)18 と類似した骨格構造を有していると考える のが妥当である。こうした Au25-n Cun(SR)18 における Cu ドー プ位置に関しては、我々の知る限りこれまでに報告例はな い。我々は、信定准教授と協力しながら、ドープ位置に関 して,理論及び実験の両面から研究を行ったが,決定的結 論を得ることはできなかった⁷¹。一方,各サイト(Au₁₃コ アの中心, Au₁₃ コアの表面, 及び [Au₂(SR)₃] オリゴマー) にドープされたクラスターの最適化構造より、いずれのサ イトに Cu がドープされてもクラスターの骨格構造に大き な歪みが生じることが明らかになった⁷¹。こうした結果は, Ag をドープした場合とは対照的である; Ag についてはい ずれのサイトにドープされても、構造にそれほど大きな歪 みは生じないことが信定⁷¹及び Aikens⁶⁹らの理論計算より 明らかにされている。Cu ドープではこのようにクラスター の骨格構造に歪みを生じさせるため、Ag ドープの場合とは 異なり、Au25(SR)18 に多数の原子がドープされないと解釈 される。

電子構造

 $Au_{25-n}Cu_n(SC_2H_4Ph)_{18}$ の光学吸収スペクトルの測定から、 Cuをドープすると、Agの場合とは対照的に、クラスター の HOMO-LUMO gap が減少することが明らかになった (Figure 10)⁷¹。 $Au_{25-n}Cu_n(SC_2H_4Ph)_{18}$ の電気化学測定の結 果⁷¹に基づくと、Cuをドープすると、LUMOの軌道エネ



Figure 10. Optical absorption spectra of $Au_{-24}Cu_{-1}(SC_2H_4Ph)_{18}$ and $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$. Dotted lines indicate the main peak positions in the absorption spectrum of $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ (adapted from ref. 71).

ルギーが低下するため、クラスターの HOMO-LUMO gap が減少すると解釈される。前述の通り、チオラートを配位 子として用いた場合には、CuはAu25クラスターには5個 までしかドープされない。一方,後述の通り(3.2),配位 子にセレノラートを用いた場合には、Au25 クラスターに9 個までのCuがドープされる。さらに、調製条件に依存し て、ドープ原子数は連続的に変化する⁷²。得られた一連の Au_{25-n}Cu_n(SeR)₁₈ (n = 1-9) の光学吸収スペクトル、微分 パルスボルタモグラム,及びフォトルミネッセンススペク トルの測定より、CuドーピングはクラスターのHOMO-LUMO ギャップを連続的に減少させ、発光波長を連続的に 長波長シフトさせることが明らかになった(3.2)⁷²。これら の結果は、Cuドーピングが、魔法数Au25(SR)18よりも小さ な HOMO-LUMO gap を持ったクラスターを創製する上で 極めて有効な手段であることを示している。 安定性

安定性実験より、Cu ドーピングはクラスターの溶液中で の安定性を大きく減少させることが明らかになった⁷¹。こ うした Au_{25-n}Cu_n(SC₂H₄Ph)₁₈の不安定性については, Jin ら も同様な結果を報告している⁶⁸。前述の通り、Au-Cu間で は、Au-Au間よりも強い結合を形成する。それにも関わら ず, Au_{25-n}Cu_n(SR)₁₈の安定性は Au₂₅(SR)₁₈のそれよりも低 い。このことには、Au_{25-n}Cu_n(SR)₁₈の構造の歪みが関係し ていると考えられる。Cu は原子半径が Au と比べて小さい ため、いずれのサイトのAuをCuで置き換えてもクラス ターの幾何構造は大きく歪む⁷¹。それゆえ、クラスターが 不安定化するものと解釈される。実際, Ag ドープではこう した安定性の大きな低下は生じない。これらの結果は, [Au25(SR)18] の安定性における幾何構造の重要性を示して おり、このことから、安定性を維持したまま [Au25(SR)18]-を高機能化させる上では、原子半径の大きく異なる元素 ドーピングは得策ではないと解釈される。

3. セレノラート (SeR) による表面保護

3.1 Au₂₅(SeR)₁₈

配位子にセレノラート(SeR)を用いると、配位子にチ オラートを用いた場合より、さらに安定な金クラスターが 形成されると指摘されている^{73,74}。セレン(Se)は硫黄 (S)と比べ、電気陰性度と原子半径が金に近い。それゆえ、 Au-SeR 間の結合は、Au-SR 間の結合と比べて、より共有 結合性が強くなり、結合エネルギーが大きくなる^{73,75}。こ のことから、セレノラート保護金クラスター(Au_n(SeR)_m) は、Au_n(SR)_mよりも高い安定性を有すると指摘されている。 しかしながら、こうした配位子とクラスターの安定性の相 関を明らかにするためには、同じ金属原子数及び配位子数 をもつクラスター同士の間で安定性を比較しなければいけ ない。我々は、Au_n(SR)_mよりもさらに安定なクラスターの 創製を目指して、Au₂₅(SeR)₁₈の化学組成を有するクラス ターを精密に合成し、その安定性について調べた。 *単離*

Au_n(SeR)_mクラスターは、Au_n(SR)_mクラスターと類似した 方法により調製した。得られた Au_n(SeR)_mクラスターの混合 物から、溶媒への溶解度の違いを利用することで、目的のク ラスターを分離した。生成物の MALDI/ESI 質量分析及び熱 重量分析などから、生成物には [Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈] のみが含 まれていること、こうした実験により、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈] が高純度で単離されたことが確認された(Figure 11 (a))⁷⁶。



Figure 11. (a) Negative–ion ESI mass spectra of $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]^-$. Inset compares experimental data with the calculated isotope pattern. (b) Optimized structure of $[Au_{25}(SCH_3)_{18}]^-$ (the CH₃ moiety is omitted for clarity) (adapted from refs. 76 and 77).

幾何構造

[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻の化学組成より, [Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻に ついても, [Au₂₅(SR)₁₈]⁻と同様な骨格構造を有していると 考えるのが妥当である。 実際, $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^- のレー$ ザー解離スペクトル, 光学吸収スペクトル, 粉末 X 線回折パターンも, そうした解釈を強く支持している⁷⁶。我々は幾何構造についてさらに理解を深めるために, $<math>[Au_{25}(SeCH_3)_{18}]^-$ について最適化構造の計算を信定准教授に 依頼した。その結果, $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ と類似した構造が最適 化構造として得られた (Figure 11 (b))⁷⁷。こうした構造の $[Au_{25}(SeCH_3)_{18}]^-$ について計算された光学吸収スペクトルは, $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^-$ のそれと良く一致した⁷⁷。これらの結果 を基に, 合成された $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^-$ は, $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ と 骨格構造が同じであり, 配位子のみが異なっていると結論 した。

安定性

こうした配位子の違いがクラスターの安定性に与え る影響を明らかにするため、まず、 $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^-$ と $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]^-$ の溶液中での単分子解離に対する 安定性を比較した。その結果、 $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^-$ は $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]^-$ よりも溶液中で高い安定性を示すことが 明らかになった(Figure 12 (a))⁷⁷。前述の通り、Au-SeR



Figure 12. (a) Variations over time in the absorption spectra of $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]^-$ and $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^-$ in toluene $(1 \times 10^{-5} \text{ M})$ at 60°C. (b) Negative–ion MALDI mass spectra of $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]^-$ and $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^-$ recorded at a high laser fluence. Both spectra were measured at the same laser fluence. **I**–**IV** are assigned to laser fragments (adapted from ref. 77).

間では、Au-SR 間より、結合がより共有結合的になり、ま た結合エネルギーが大きくなる。Au₂₅クラスターにおいて も、配位子がチオラートからセレノラートへと変化すると、 同様にAu-配位子間の結合エネルギーが大きくなると予想 される。我々のこれまでの実験より、クラスターは、溶液 中に放置されると、チオラート、もしくは金-チオラートオ リゴマーが剥がれる反応(単分子解離反応)を進行させる ことが明らかになっている²⁵。[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈] において は、結合エネルギーの向上により、こうした反応が進行し にくくなるため、[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈] よりも、溶液中での単 分子解離に対して高い安定性を示すと考えられる。以上の 結果から、チオラートからセレノラートへの配位子の変換 は、金-配位子間の結合エネルギーを大きくし、この結合の 解離が関与する反応に対してはクラスターの安定性を向上 させると解釈される。

次に、両者の固体状態での熱に対する安定性を比較した。 この実験では、[Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻と [Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻の熱 重量分析測定を行い、曲線の立ち下がり温度から両者の配 位子が焼成され始める温度を見積もった。その結果, [Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈] の方が [Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈] よりも先に, 配 位子が焼成され始めることが明らかになった⁷⁷。こうした 焼成では、まず最初に、アルキル鎖が蒸発することが明ら かにされている⁷⁸。Se-C 結合(590.4 kJ/mol)は, S-C 結合 (713.3 kJ/mol) よりも,結合エネルギーが小さいため, [Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈]⁻では、[Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈]⁻よりも、より低 い温度で配位子の解離(Se-C及びS-C解離)が生じ始める と解釈される。このように、チオラートからセレノラート への配位子の変換は、配位子の分子内解離に対する安定性 を低下させ、この解離が関与する反応に対しては、安定性 を低下させると考えられる。一方、アルキル鎖長のより長 い [Au₂₅(SeC₁₂H₂₅)₁₈]⁻と [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁻を用いた実験で は、配位子焼成温度にこのような差は観測されなかった⁷⁷。 また、 $[Au_{25}(SeC_{12}H_{25})_{18}]^{-}$ と $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^{-}$ については、 [Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈] と [Au₂₅(SC₈H₁₇)₁₈] より高い温度で配位 子の焼成が観測された。アルキル鎖長がC8H17からC12H25 になると、 クラスター内もしくはクラスター間の配位子同 士の間の分子間力が大きくなる。このため、セレノラート 及びチオラートのどちらにおいても、アルキル基の蒸発が 抑制され、焼成開始温度が上昇し⁷⁹、また両者における焼 成開始温度の差が小さくなったと解釈される。このことは, セレノラートを配位子として用いた場合にも、アルキル鎖 の長いセレノラートを用いれば、こうした配位子の分子内 解離に起因する安定性の低下を抑制できることを示してい る。

最後に、 $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^-$ と $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]^-$ の光 (レーザー)解離に対する安定性を比較した。この実験で は、高いレーザーフルエンスにて $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]^-$ と $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]^-$ のMALDI質量スペクトルを測定した。そ の結果,同じレーザーフルエンスでは, $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]$ の方が $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]$ よりも親イオンの解離が少ないこ とが明らかになった(Figure 12 (b))⁷⁷。クラスターにレー ザーを照射すると,どちらのクラスターにおいても, $Au_4(配位子)_4$ 脱離が主解離物として観測される(Figure 12 (b))。チオラートからセレノラートへの配位子の変換は, 金-配位子間の結合エネルギーを大きくし, $Au_4(配位子)_4$ 脱離を抑制すると考えられる。このため, $[Au_{25}(SeC_8H_{17})_{18}]$ では, $[Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}]$ と比べて,解離物の生成量が抑え られると解釈される。

以上の実験結果に基づくと、チオラートからセレノラー トへの配位子の変換がクラスターの安定性に与える影響は 次のように記述される:(1)金-配位子間の結合の解離が関 与する反応についてはクラスターの安定性が向上する。(2) 配位子の分子内解離が関与する反応についてはクラスター の安定性が低下する。ただし、アルキル鎖長の長いセレノ ラートを用いた場合には、こうした配位子の分子内解離に よる安定性の低下も抑制される。

これらの結果は、アルキル鎖の長いセレノラートに保護 された Au₂₅ クラスターが、同じ長さのアルキル鎖をもつチ オラート保護 Au₂₅ クラスターと比較して、熱溶解に対し同 等の安定性を有し、なおかつ溶液中での劣化に対して高い 安定性を有することを示している。

3.2 $Au_{25-n}Cu_n(SeR)_{18}$

前述の通り, Au₂₅(SR)₁₈ に原子半径が Au とは大きく異な る元素をドープすると、クラスターの安定性が大きく低下 する (2.3)⁷¹。こうした元素をドープしたクラスターを安定 に合成するためには、不安定化を相殺する何かしらの手段 をクラスターに施すことが必要となる。配位子にセレノ ラートを用いると、チオラートを配位子とした場合よりも、 さらに安定な Au₂₅ クラスター (Au₂₅(SeR)₁₈)が形成される (3.1)^{76,77}。我々はこのことに着目し、配位子にセレノラー トを用いることで安定な Au_{25-n}Cu_n 合金クラスターの創製 に取り組んだ。

合成と安定性

Au_{25-n}Cu_n(SeC₈H₁₇)₁₈ (n = 0-9) は、Au₂₅(SeC₈H₁₇)₁₈ (Ref. 76) と類似した方法により合成した。質量分析を含む様々 な評価より、生成物には目的のクラスターのみが含まれて いること、こうした実験により、Au_{25-n}Cu_n(SeC₈H₁₇)₁₈ が高 純度で合成されたことが確認された⁷²。安定性に関する実 験より、こうして合成された Au_{25-n}Cu_n(SeC₈H₁₇)₁₈ (n = 0-7) は溶液中でも殆ど化学組成分布を変化させないこと が明らかになった (Figure 13)⁷²。こうした安定性は、Au_{25-n} Cu_n(SR)₁₈ のそれ⁷¹ とは大きく異なっている。前述の通り、 Cu (1.28 Å) は Au (1.44 Å) とは原子半径が大きく異なる ため、Cu ドーピングは、クラスターの構造に大きな歪みを 生じさせる (2.3)⁷¹。Au_{25-n}Cu_n(SC₈H₁₇)₁₈ (n = 1-5) につい



Figure 13. Time-dependent negative-ion MALDI mass spectra of $Au_{25-n}Cu_n(SeC_8H_{17})_{18}$ in toluene solution (adapted from ref. 72).

ては、こうした金属コアの歪みが要因となり、溶液中にて 容易に劣化するものと考えられる。Au_{25-n}Cu_n(SeCH₃)₁₈ (n =1-3) に関する理論計算より、Au_{25-n}Cu_n(SeCH₃)₁₈ において も同様な幾何構造の歪みが生じていることが示された⁷²。 一方、配位子にセレノラートを用いると、金-配位子間の結 合の共有結合性が高まり、金-配位子間の結合がより強固に なる⁷⁵。現状では、Cuドープ位置については決定的な結論 は得られてはいないが⁷²、Cuドープ位置がいずれであって も、こうした金属-配位子間の結合エネルギーの増加が要因 となり、Au_{25-n}Cu_n(SeC₈H₁₇)₁₈ は溶液中でも高い安定性を示 すものと予想される。

こうして配位子にセレノラートを用いると、配位子にチオ ラートを用いた場合よりも多くのCuをAu₂₅クラスターにドー プできることも明らかになった⁷²。Au_{25-n}Cu_n(SeC₈H₁₇)₁₈ で は、合成時に使用する銅塩と金塩の相対量に依存してCu ドープ数が連続的に変化し、[銅塩]:[金塩]=7:18の実験 条件では、9個までのCuがドープされたAu₁₆Cu₉(SeC₈H₁₇)₁₈ が合成された。配位子にチオラートを用いた場合には、合 成条件によらず、6個以上のCuドーピングは難しい⁷¹。配 位子にセレノラートを用いた場合には、Cuがドープされて もAu₂₅クラスターは安定性を維持できるため、多くのCu がドープされたAu_{25-n}Cu_n(SeC₈H₁₇)₁₈ が安定に合成されたと 考えられる。これらの結果は、配位子にセレノラートを用 いると、配位子にチオラートを用いた場合には安定な合成 が難しい合金クラスターについても、安定に合成できるこ とを示している。

電子構造

こうして合成された一連の Au_{25-n}Cu_n(SeC₈H₁₇)₁₈ に対する 光学吸収スペクトルの測定より, Cu ドーピングはクラス ターの HOMO-LUMO ギャップを連続的に減少させること が明らかになった⁷²。Au_{25-n}Cu_n(SeC₈H₁₇)₁₈ のトルエン溶液 の光学吸収スペクトルにおいては, ドープ原子数に依存し て, HOMO-LUMO 遷移に帰属されるピークが連続的に低 エネルギー側にシフトする。また, こうした Cu ドーピン



Figure 14. Absorption (blue), photoluminescence (PL) (red) and excitation (green) spectra of toluene solutions of $Au_{25-n}Cu_n(SeC_8H_{17})_{18}$. PL excitation was at 400 nm. Valleys in the region 1100-1220 nm are due to solvent absorption (adapted from ref. 72).

グにより、クラスターの示すフォトルミネッセンスも少し ずつ長波長側にシフトした(Figure 14)。これらの結果は、 Cuドーピングが、魔法数 Au₂₅(SeR)₁₈よりも安定かつ小さ な HOMO-LUMO gap を持ったクラスターを創製する上で 極めて有効な手段であることを示している。

4. アゾベンゼン誘導体チオラートによる表面保護

Au₂₅(SR)₁₈に関するこれまでの研究より,このクラス ターのいくつかの物理的性質は周りを覆う配位子の分子構 造に依存して変化することが明らかにされている。例えば, Au₂₅(SR)₁₈の酸化還元電位⁶¹やフォトルミネッセンスの量 子収率⁴⁶は,配位子の分子構造に依存して変化することが 報告されている。こうした特徴をもつAu₂₅クラスターを, 光照射に応じて分子構造が変化する有機分子で保護すると, 光照射により,Au₂₅クラスターの物理的性質を可逆的に変 化させられることが期待される。

アゾベンゼンは、代表的な光応答性分子である。この分 子は紫外光照射により *trans* 体から *cis* 体へと、可視光照射 により *cis* 体から *trans* 体へと異性化する(Figure 15 (a))。 こうしたアゾベンゼンを骨格構造に持つチオラートを保護 分子に用いれば、光照射により物理的性質を繰り返し変化 させる Au₂₅ クラスターを創製できることが期待される。 我々は、そうした光応答性を有する Au₂₅ クラスターを創製 することを目的に、アゾベンゼン誘導体チオラートにより 保護された Au₂₅ クラスターを精密に合成し、その酸化還元 電位の光応答挙動について検討を行った。



Figure 15. (a) Illustration of azobenzene photoisomerization. (b) Molecular structure of the azobenzene derivative thiol used in this study.

合成

アゾベンゼン誘導体チオール (Az-SH; Figure 15 (b))⁸⁰ は我々の研究室にて合成した⁶²。[Au₂₅(S-Az)₁₈]⁻は, [Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈]⁻の合成法と類似した方法により合成した。 生成物の様々な評価より,生成物には目的のクラスターの みが含まれていること,こうした実験により,[Au₂₅(S-Az)₁₈]⁻が高純度で合成されたことが確認された (Figure 16)⁶²。生成物の光学吸収スペクトル,レーザー解離スペク トル,及び粉末 X 線回折パターンを基に, [Au₂₅(S-Az)₁₈]⁻ は [Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈]⁻と同様な骨格構造を有していると結 論した⁶²。



Figure 16. Negative-ion MALDI mass spectra of $[Au_{25}(S-Az)_{18}]^-$. The asterisks indicate peaks due to fragment ions or phenyl radical adducts (adapted from ref. 62).

配位子の光応答挙動

アゾベンゼンの光学吸収スペクトルは、その異性化に伴 い大きく変化する。trans 体の吸収スペクトルにおいては, 3.54 eV (350 nm) 付近にて、 π-π* 吸収由来の強い吸収が 観測される。一方, cis 体に異性化すると, この 3.54 eV の 吸収が大きく減少する。また、cis体の $n-\pi^*$ 吸収由来の吸 収が発現するため、2.75 eV (450 nm)の吸収が大きくなる。 こうしたスペクトルの形状は, trans体に戻ると,再び元の 形状に戻る。光照射によるこのようなスペクトル変化は, 単離した [Au25(S-Az)18] についても同じように繰り返し観 測された (Figure 17 (a))⁶²。このことは, [Au₂₅(S-Az)₁₈]⁻ においても、アゾベンゼンが光照射により繰り返し光異性 化を起こすことを示している。こうしたアゾベンゼンの光 応答挙動は、二次元自己組織化膜におけるそれとは大きく 異なる;二次元自己組織化膜においては、アゾベンセン誘 導体チオラートはスペーサー分子無しでは光異性化を起こ さないことが報告されている⁸¹。このことには、二次元自 己組織化膜において, 隣接する分子同士の距離が近すぎる ため、異性化に充分な空間がないことが関係している。一 方, [Au₂₅(S-Az)₁₈]-においては, アゾベンゼン誘導体チオ ラートは金属コアを中心に放射状に広がっており、それゆ え、配位子同士の間には、異性化に充分な空間が存在する と考えられる。このため、[Au₂₅(S-Az)₁₈]-においては、二 次元自己組織化膜の場合とは異なり、アゾベンゼンが高い 効率で光異性化を起こすものと考えられる。

酸化還元電位の光応答挙動

こうしたアゾベンゼンの光異性化により、[Au25(S-Az)18 の酸化還元電位がどのように変化するのかを微分パ ルスボルタンメトリー(DPV)測定により調べた。その結 果,アゾベンゼンの光異性化により,Au₂₅(S-Az)18 は酸化 還元電位を可逆的に変化させることが明らかになった(Figure 17 (b))⁶²。光照射前のボルタモグラムでは、電位が -206 mV 及び 126 mV の位置にピークが観測される (Figure 17 (b))。[Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈]のボルタモグラムの帰属に基 づくと、これらのピークはそれぞれ、[Au₂₅(S-Az)₁₈]^{-1/0}及 び [Au25(S-Az)18]^{0/+1} の酸化還元に由来するピークに帰属さ れる。紫外光照射後のボルタモグラムにおいては、これら のピークはより高エネルギー側にて観測された。一方. 可 視光照射後のボルタモグラムにおいては, 照射前と近い位 置にてピークが観測された。これらの結果は、光照射によ り、 [Au₂₅(S-Az)₁₈]^{-1/0} 及び [Au₂₅(S-Az)₁₈]^{0/+1}の酸化還元電 位が可逆的に変化したことを示している。こうした酸化還 元電位の光応答挙動は、[Au25(SC2H4Ph)18] については観測 されない⁶²。このことは、観測されたピークシフトはアゾ ベンゼンの異性化により引き起こされていることを示して いる。こうして酸化還元電位が変化する理由については、 アゾベンゼンの異性化により, S-Az分子内双極子モーメ ントが変化するためであると考えられる^{80,82}。こうした変



Figure 17. Photoresponsive behavior of $[Au_{25}(S-Az)_{18}]^-$. (a) Optical absorption spectra of $[Au_{25}(S-Az)_{18}]^-$ toluene solution $(5.0 \times 10^{-7} \text{ M})$ in the energy range 2.3-4.0 eV. The visible photostationary state (blue line) overlaps with the initial state (black line). (b) DPV of $[Au_{25}(S-Az)_{18}]^-$. In this experiment, a $[Au_{25}(S-Az)_{18}]^-$ toluene solution $(1.0 \times 10^{-5} \text{ M})$ was irradiated by UV and subsequently visible light. After photoirradiation, the photoproducts were evaporated to dryness and were dissolved in a 0.1 M (C₄H₉)₄NPF₆ in CH₂Cl₂ solution. DPV was performed at room temperature (adapted from ref. 62).

化に伴い, [Au₂₅(S-Az)₁₈]の軌道エネルギーが変化するため^{83,84}, [Au₂₅(S-Az)₁₈]の酸化還元電位が変化すると解釈 される。これらの結果は, アゾベンゼンとAu₂₅クラスター を複合化させると, クラスターの酸化還元電位に光応答性 を有するAu₂₅クラスターを創製できることを示している。

5. まとめとこれから

我々は,魔法数Au_n(SR)_mクラスターを高機能化させる手 段の探索に取り組んでおり,異原子ドーピングや機能性配 位子による表面保護がクラスターの安定性や物理的/化学 的性質に与える影響について調べている。本稿では,こう した研究から得られた最新の研究結果について記述した。

異原子ドーピングに関する研究では、魔法数 Au_n(SR)_mク ラスターに, Pd, Ag, 及び Cu をドープすることに成功し た。得られたドープクラスターに関する研究より、1) Pd ドーピングはクラスターの安定性を向上させること、2) Ag ドーピングはクラスターの HOMO-LUMO ギャップを増大 させること、3) Cu ドーピングはクラスターの HOMO-LUMO ギャップを減少させることが明らかになった。こう した知見は、異原子ドーピングにより魔法数Au_n(SR)_mクラ スターに新たな性質を付与する上での設計指針に繋がると 期待される。一方で、AgとCuのドープされたクラスター については,現状では,原子精度での精密合成は実現され てはいない。これらのクラスターの幾何構造や、こうした 元素ドーピングがクラスターの電子構造に与える影響につ いてより深く理解するためには、今後、これらのクラス ターをドープ原子数毎に分離することが不可欠である。近 年の研究により、チオラート保護金属クラスターの高分解 能分離には逆相カラムを用いた高速液体クロマトグラ フィー (HPLC) が極めて有効な手段であることが明らか にされている^{36,51}。こうした結果から,我々は HPLC に工 夫を施すことが新たな高分解能分離技術の確立に繋がるも のと期待している。また、ドープクラスターについて、現 状では, 安定性, 電子構造, 及び光学特性以外については, 殆ど情報が得られていない。今後はこれらの触媒活性⁴⁸や 電子物性⁸⁵などについても研究が進められることが期待さ れる。

配位子にセレノラートを用いた研究では,配位子にチオ ラートを用いた場合よりも,さらに安定なクラスターを創 製できることが明らかになった。このように安定なセレノ ラート保護 Au₂₅ クラスターについては,今後,チオラート 保護 Au₂₅ クラスターと同様に,広範に研究が進められるこ とが期待される。また,こうした研究により,配位子にセ レノラートを用いると,配位子にチオラートを用いた場合 には安定な合成が難しい合金クラスターについても,安定 に合成できることが明らかになった。今後は,配位子にセ レノラート用いることで,より多くの異原子ドープクラス ターが合成され,それゆえ, Au₂₅ クラスターにより多彩な 物理的/化学的性質⁸⁶が付与されることが期待される。

配位子にアゾベンゼンチオラートを用いた研究では, Au₂₅クラスターをアゾベンゼンと複合化させると,クラス ターの酸化還元電位に光応答性を付与できることが明らか になった。こうした知見は,魔法数Au_n(SR)_mクラスターの 他の物性(磁性⁸²など)に光応答性を付与する上で,1つ の設計指針に繋がると期待される。

6. 謝辞

本研究は、東京理科大学にて行われたものであり、研究 室内の多くの学生の努力により成し遂げられた。また、幾 何構造及び吸収スペクトル等の理論計算については、分子 科学研究所の信定克幸准教授に行って頂いた。これら全て の方々に、この場をお借りして深く感謝申し上げる。

参考文献および注

- Castleman, Jr. A. W.; Bowen, Jr. K. H. J. Phys. Chem. 1996, 100, 12911.
- McPartlin, M.; Mason, R.; Malatesta, L. Chem. Commun. 1969, 334.
- (3) Briant, C. E.; Theobald, B. R. C.; White, J. W.; Bell, L. K.; Mingos, D. M. P.; Welch, A. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 5, 201.
- (4) Teo, B. K.; Shi, X.; Zhang, H. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 2743.
- (5) Teo, B. K.; Zhang, H. Coord. Chem. Rev. 1995, 143, 611.
- (6) Schmid, G. Chem. Rev. 1992, 92, 1709.
- (7) Craighead, K. L.; Felicissimo, A. M. P.; Krogstad, D. A.; Nelson,
 L. T. J.; Pignolet, L. H. *Inorg. Chim. Acta* 1993, *212*, 31.
- (8) Balasubramanian, R.; Guo, R.; Mills, A. J.; Murray, R. W. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 8126.
- (9) Yanagimoto, Y.; Negishi, Y.; Fujihara, H.; Tsukuda, T. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 11611.
- (10) Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Tsukuda, T. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 13457.
- (11) Inomata, T.; Konishi, K. Chem. Commun. 2003, 1282.
- (12) Kamei, Y.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 7442.
- (13) Kurashige, W.; Negishi, Y. J. Cluster Science 2012, 23, 365.
- Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 801.
- (15) Whetten, R. L.; Shafigullin, M. N.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Vezmar, I.; Alvarez, M. M.; Wilkinson, A. Acc. Chem. Res. 1999, 32, 397.
- (16) Parker, J. F.; Fields-Zinna, C. A.; Murray, R. W. Acc. Chem. Res. 2010, 43, 1289.
- (17) Tsukuda, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012, 85, 151.
- (18) Maity, P.; Xie, S.; Yamauchi, M.; Tsukuda, T. *Nanoscale* 2012, 4, 4027.
- (19) Jin, R. Nanoscale 2010, 2, 343.
- (20) Yao, H. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 1701.
- (21) Kouchi, H.; Kawasaki, H.; Arakawa, R. Anal. Methods 2012, 4, 3600.

- Whetten, R. L.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Murthy, S.; Vezmar, I.; Wang, Z. L.; Stephens, P. W.; Cleveland, C. L.; Luedtke, W. D.; Landman, U. Adv. Mater. 1996, 8, 428.
- (23) Tracy, J. B.; Kalyuzhny, G.; Crowe, M. C.; Balasubramanian, R.; Choi, J.-P.; Murray, R. W. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6706.
- (24) Negishi, Y.; Takasugi, Y.; Sato, S.; Yao, H.; Kimura, K.; Tsukuda, T. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6518.
- (25) Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 5261.
- (26) Tsunoyama, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 6036.
- (27) Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Kanehara, M.; Teranishi, T.; Tsukuda, T. *Small* **2007**, *3*, 835.
- (28) Negishi, Y.; Chaki, N. K.; Shichibu, Y.; Whetten, R. L.; Tsukuda, T. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11322.
- (29) Chaki, N. K.; Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Shichibu, Y.; Tsukuda, T. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 8608.
- (30) Zhu, M.; Qian, H.; Jin, R. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7220.
- (31) Qian, H.; Zhu, Y.; Jin, R. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 4583.
- (32) Zeng, C.; Qian, H.; Li, T.; Li, G.; Rosi, N. L.; Yoon, B.; Barnett,
 R. N.; Whetten, R. L.; Landman, U.; Jin, R. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 13114.
- (33) Qian, H.; Zhu, Y.; Jin, R. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2012, 109, 696.
- (34) Dass, A. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 11666.
- (35) Dass, A. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 19259.
- (36) Negishi, Y.; Sakamoto, C.; Ohyama, T.; Tsukuda, T. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 1624.
- (37) Heaven, M. W.; Dass, A.; White, P. S.; Holt, K. M.; Murray, R.
 W. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3754.
- (38) Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hollander, F. J.; Schatz, G. C.; Jin, R. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 5883.
- (39) Qian, H.; Eckenhoff, W. T.; Zhu, Y.; Pintauer, T.; Jin, R. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8280.
- (40) Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Bushnell, D. A.; Kornberg, R. D. *Science* **2007**, *318*, 430.
- (41) Akola, J.; Walter, M.; Whetten, R. L.; Häkkinen, H.; Grönbeck,
 H. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3756.
- (42) Aikens, C. M. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2594.
- (43) Lopez-Acevedo, O.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Häkkinen, H.;
 Aikens, C. M. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8210.
- (44) Jiang, D.-e. Nanoscale 2013, DOI:10.1039/C3NR34192E.
- (45) Link, S.; Beeby, A.; FitzGerald, S.; El-Sayed, M. A.; Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 3410.
- (46) Wu, Z.; Jin, R. Nano Lett. 2010, 10, 2568.
- (47) Knoppe, S.; Dolamic, I.; Dass, A.; Bürgi, T. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 7589.
- (48) Zhu, Y.; Qian, H.; Drake, B. A.; Jin, R. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1295.
- (49) Jupally, V. R.; Kota, R.; Dornshuld, E. V.; Mattern, D. L.; Tschumper, G. S.; Jiang, D.-e.; Dass, A. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 20258.
- (50) Niihori, Y.; Kurashige, W.; Matsuzaki, M.; Negishi, Y. *Nanoscale* 2013, 5, 508.
- (51) Niihori, Y.; Matsuzaki, M.; Pradeep, T.; Negishi, Y. J. Am. Chem.

Soc. 2013, 135, 4946.

- (52) Akutsu, M.; Koyasu, K.; Atobe, J.; Hosoya, N.; Miyajima, K.; Mitsui, M.; Nakajima, A. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 12073.
- (53) Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Yanagimoto, Y.; Tsukuda, T. Chem. Lett. 2005, 34, 1638.
- (54) Fields-Zinna, C. A.; Crowe, M. C.; Dass, A.; Weaver, J. E. F.; Murray, R. W. *Langmuir* 2009, *25*, 7704.
- (55) Jiang, D.-e.; Dai, S. Inorg. Chem. 2009, 48, 2720.
- (56) Kacprzak, K. A.; Lehtovaara, L.; Akola, J.; Lopez-Acevedo, O.; Häkkinen, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 7123.
- (57) Walter, M.; Moseler, M. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 15834.
- (58) 我々は全ての系に対して、ドデカンチオール(C₁₂H₂₅SH) とフェニルエタンチオール(PhC₂H₄SH)の両方の配位子を 用いて実験を行った。その結果、PdAu₂₄(SR)₁₈については、 配位子にC₁₂H₂₅SHを用いた場合のみクラスターを高純度で 単離することに成功した。一方、Pd₂Au₃₆(SR)₂₄については、 配位子に PhC₂H₄SH を用いた場合のみクラスターを高純度 で単離することに成功した。
- (59) Negishi, Y.; Kurashige, W.; Niihori, Y.; Iwasa, T.; Nobusada, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6219.
- (60) Laupp, M.; Strähle, J. Angew. Chem. Int. Ed. Engel 1994, 33, 207.
- (61) Lee, D.; Donkers, R. L.; Wang, G.; Harper, A. S.; Murray, R. W. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6193.
- (62) Negishi, Y.; Kamimura, U.; Ide, M.; Hirayama, M. *Nanoscale* 2012, 4, 4263.
- (63) Song, Y.; Murray, R. W. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7096.
- (64) Qian, H.; Barry, E.; Zhu, Y.; Jin, R. Acta Phys. Chim. Sin. 2011, 27, 513.
- (65) Negishi, Y.; Igarashi, K.; Munakata, K.; Ohgake, W.; Nobusada, K. *Chem. Commun.* 2012, 48, 660.
- (66) Pd₂Au₃₆(SCH₃)₂₄については、ESI質量分析より、 [Pd₂Au₃₆(SCH₃)₂₄]²⁻であることが確認された⁶⁵。
- (67) Negishi, Y.; Iwai, T.; Ide, M. Chem. Commun. 2010, 46, 4713.
- (68) Gottlieb, E.; Qian, H.; Jin, R. Chem. Eur. J. 2013, 19, 4238.
- (69) Guidez, E. B.; Mäkinen, V.; Häkkinen, H.; Aikens, C. M. J. Phys. Chem. C 2012, 116, 20617.
- (70) Kauffman, D. R.; Alfonso, D.; Matranga, C.; Qian, H.; Jin, R. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 7914.
- (71) Negishi, Y.; Munakata, K.; Ohgake, W.; Nobusada, K. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 2209.
- (72) Kurashige, W.; Munakata, K.; Nobusada, K.; Negishi, Y. *Chem. Commun.* 2013, 49, 5447.
- (73) Yee, C. K.; Ulman, A.; Ruiz, J. D.; Parikh, A.; White, H.; Rafailovich, M. *Langmuir* 2003, *19*, 9450.
- (74) Meng, X.; Xu, Q.; Wang, S.; Zhu, M. Nanoscale 2012, 4, 4161.
- (75) Sato, Y.; Mizutani, F. Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 1328.
- (76) Negishi, Y.; Kurashige, W.; Kamimura, U. *Langmuir* 2011, 27, 12289.
- (77) Kurashige, W.; Yamaguchi, M.; Nobusada, K.; Negishi, Y. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 2649.
- (78) Xie, S.; Tsunoyama, H.; Kurashige, W.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. ACS Catal. 2012, 2, 1519.
- (79) Qian, H.; Jin, R. Chem. Mater. 2011, 23, 2209.
- (80) Suda, M.; Kameyama, N.; Suzuki, M.; Kawamura, N.; Einaga, Y. Angew. Chem. 2008, 120, 166.

- (81) Evans, S. D.; Johnson, S. R.; Ringsdorf, H.; Williams, L. M.;
 Wolf, H. *Langmuir* 1998, 14, 6436.
- (82) Suda, M.; Kameyama, N.; Ikegami, A.; Einaga, Y. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 865.
- (83) Holm, A. H.; Ceccato, M.; Donkers, R. L.; Fabris, L.; Pace, G.; Maran, F. Langmuir 2006, 22, 10584.
- (84) Devadas, M. S.; Kwak, K.; Park, J.-W.; Choi, J.-H.; Jun, C.-H.; Sinn, E.; Ramakrishna, G.; Lee, D. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1,

1497.

- (85) Zhang, H.; Yasutake, Y.; Shichibu, Y.; Teranishi, T.; Majima, Y. *Phys. Rev. B* 2005, 72, 205441.
- (86) Reveles, J. U.; Clayborne, P. A.; Reber, A. C.; Khanna, S. N.;
 Pradhan, K.; Sen, P.; Pederson, M. R. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 310.

(受理日 2013年7月30日)



根岸 雄一(ねぎし ゆういち)
所属:東京理科大学 理学部第一部応用化学科 准教授 博士(理学)
専門分野:物理化学,クラスター化学,ナノ物質化学
連絡先:〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
電子メール:negishi@rs.kagu.tus.ac.jp
URL:http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi