

魔法数金クラスターの高機能化による新規機能性クラスターの創製

藏重 亘 (東京理科大学理学部応用化学科 助教)

【研究背景】現在、機器やデバイスを小型化することで、それらの高密度化、高効率化、高分解能化、高感度化を実現させるナノテクノロジーが注目を集めている。こうした技術を飛躍的に進展させる為には、安定かつ高機能なナノ物質の創製が必要不可欠である。その候補として考えられているナノ物質の一つが金属クラスターである。数個から数百個の金属原子が集合した金属クラスターは、バルク金属では見られない特異的な性質を持ち、その性質をサイズ(構成原子数)や化学組成といったパラメーターで制御できることから、次世代の機能性材料の構成単位として非常に高いポテンシャルを秘めている。なかでも、チオラート(RS)によって保護された金クラスター(Au:SR クラスター)は化学的手法により合成されるため、サイズや組成、構造の設計、制御も容易であり、それゆえ物性や機能の制御も容易である。また、表面状態(配位子)の制御も容易であるため、溶解度や他分子との結合性も容易に制御することが可能である。また、このような魅力的な特徴を数多く有する Au:SR クラスターの中でも、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は最小かつ非常に高い安定性を有する「魔法数クラスター」であることが明らかにされている。私たちはこれまで、このクラスターに Pd 原子をドープすることで、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりも高い安定性を有するクラスターの創製に成功した。一方で、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ への Cu 原子のドープはクラスターの安定性を低下させることも明らかとなっている。これは、Au 原子と比較して著しく原子半径の小さい Cu 原子のドープは、クラスターの幾何構造を大きく歪め、結果不安定化を引き起こしてしまうためと考えられている。そのため、このようなクラスターを安定物質として取り扱ってゆくためには、不安定化を克服する何かしらの手法をクラスターに施す必要がある。この問題を解決するために、私は配位子にチオラートではなく、金属原子と配位子との間での結合が強固になると期待されるセレノラートを用いることで、この問題を解決することができるのではないかと考えた。

【実験】配位子は既報の方法により合成した。次に、 AuCl_4^- を TOA^+ によりトルエン相に移動させ、任意の割合で $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ を加えた後、 NaBH_4 を加えることで TOA^+ 保護金銅二成分クラスター $((\text{Au,Cu}):\text{TOA}^+)$ を調製した。その後、トルエン溶液中にて $(\text{Au,Cu}):\text{TOA}^+$ クラスターを $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Se})_2$ と反応させ、 $(\text{Au,Cu}):\text{SeR}$ クラスターの混合物を調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、これにアセトンとアセトニトリルの混合溶媒を加え目的のクラスターを抽出した。抽出成分をマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析、紫外可視吸収分光などによって評価した。

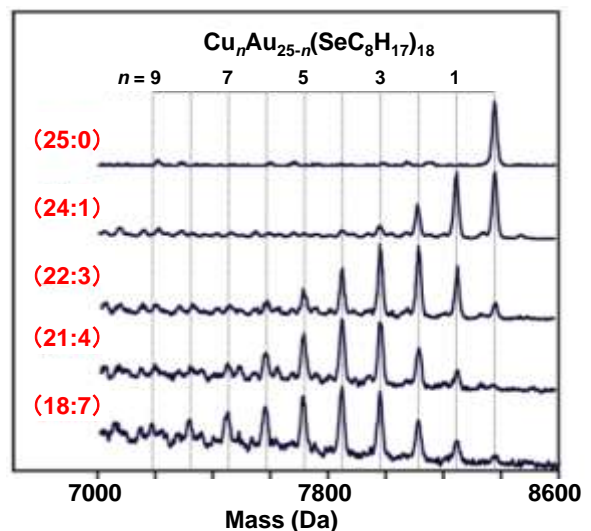


図 1. 抽出成分の MALDI 質量スペクトル。

【結果および考察】図1に抽出成分のMALDI質量スペクトルを示す。スペクトル中には、金イオンと銅イオンの割合が24:1から18:7で調製した全てのサンプルにおいて、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}$ ($n = 0 \sim 9$)に帰属されるピークのみが観測された。これらの結果は、 $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}$ ($n = 0 \sim 9$)が高純度で合成されたことを示している。また、今回の実験ではCu原子のドーピング数は最大で9原子であり、チオラートを用いた場合(最大で6原子)より多いことも明らかになった(図2)。これは、配位子にセレンラートを用いることでクラスターが安定化し、より多くのCu原子がドーピングされたクラスターが安定に生成したためと解釈される。

図3に抽出成分の紫外可視吸収スペクトルを示す。1.5–2.0 eVの特徴的なピークは、クラスターのHOMO–LUMOギャップに帰属されることが海外の理論のグループによって明らかにされている。今回、Cu原子の連続ドーピングにより、この領域におけるピークが連続的に低エネルギーシフトしてゆくことが明らかになった。このことは、 $\text{Au}_{25}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}$ にCu原子をドーピングすることでクラスターのHOMO–LUMOギャップが連続的に減少することを示している。

以上の結果より、配位子にセレンラートを用いることで、安定に合成が困難とされてきた金銅 25 量体クラスターを安定に合成することに成功した。また、チオラートを用いた場合に比べ、セレンラートを用いることでドーピングする原子の数を増加させられることも明らかとなった¹⁾。

本研究において私は、 $\text{Au}_{25}(\text{SeR})_{18}$ の金原子と配位子との間での結合様式についても、XAFSにより明らかにすることができた²⁾。発表では、セレンラート保護金銅25量体クラスターの結果とともに、これらの結果についても報告する。

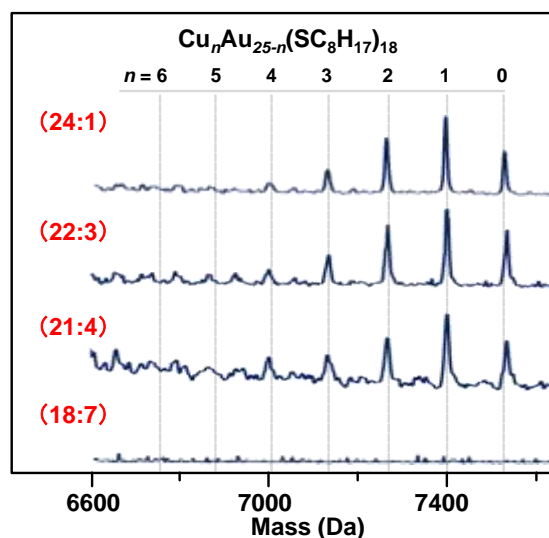


図 2. $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$ の MALDI 質量スペクトル.

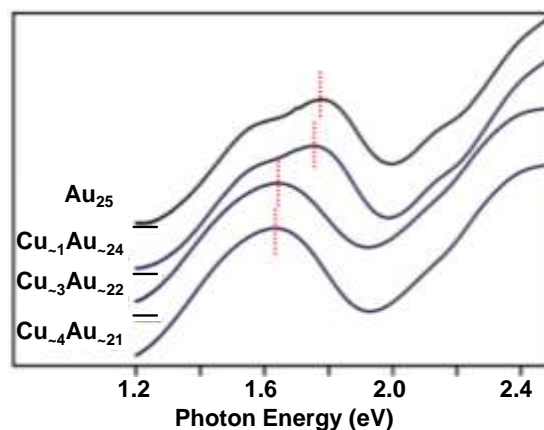


図 3. $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SeC}_8\text{H}_{17})_{18}$ の紫外可視吸収スペクトル.

- (1) **W. Kurashige**, K. Munakata, K. Nobusada and Y. Negishi, *Chem. Commun.*, Synthesis of Stable $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}$ Nanoclusters ($n = 1 \sim 9$) using Selenolate Ligands, 49, 5447-5449 (2013). (Selected as Outside Back Cover)
- (2) **W. Kurashige**, S. Yamazoe, K. Kanehira, T. Tsukuda and Y. Negishi, Selenolate-Protected Au_{38} Nanoclusters : Isolation and Structural Characterization, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3181-3185 (2013).