

チオラート保護金銀二成分クラスターにおける安定組成と電子構造

(東理大院総合化学) ○岩井健幸, 根岸雄一

【序】

1994年のBrustらによる報告以来、チオラートにより保護された金属クラスターは新規機能性材料の構成単位として大きな注目を集めており、盛んに研究が進められている。近年の分離・組成評価技術の飛躍的な進展により、金クラスターについては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59}$ が安定組成であることが見いだされ[1-3]、これらのクラスターについては多角的な実験・理論解析により、その電子/幾何構造についても明らかにされつつある[4,5]。一方、金属コアの二成分化は、組成や原子配置といった新たな構造パラメーターをもたらすため、一成分では得られない新たな電子構造や物性・機能を発現させることが期待される。しかしながら、チオラートにより保護された金属二成分クラスターについては、これまでその調製に関していくつか報告はあるものの、いずれも粒径分布をもつものばかりであり、粒径の制御されたクラスターの調製例は皆無に等しい。また、それゆえ、安定組成や構造・物性についても殆ど情報は得られていない。本研究では、フェニルエタンチオール保護金銀二成分クラスターを対象に、溶媒抽出による分離と質量分析による組成評価を行うことで、安定種の分離とその組成決定に取り組んだ。また、分離した金銀二成分クラスターの電子/幾何構造についても検討したので報告する。

【実験】

塩化金酸(HAuCl_4)水溶液と硝酸銀(AgNO_3)水溶液を一定の割合(24:1、22:3、18:7)で混合し、相間移動分子にて金属イオンを有機層に移動させた後、有機層にフェニルエタンチオール($\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$)を加えた。生成した金属(I)- $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ 錯体を、低温下で水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)により化学的に還元することでフェニルエタンチオール保護金銀二成分クラスターを調製した。生成物を一度乾固した後、アセトニトリルを加え、これに溶解する最小成分のクラスター(24:1(1)、22:3(2)、18:7(3))のみを抽出した。抽出成分をX線光電子分光(XPS)、エネルギー分散型X線分光(EDX)、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析、紫外可視吸収分光により評価した。

【安定組成の構造評価】

XPSスペクトルおよびEDXスペクトルより、抽出成分は金、銀両元素を含んでいることが確認された。図1に1-3のMALDI質量スペクトルを示す。混合比に依存してピーク分布が変化する様子が見て取れる。1-3のスペクトルに現れた複数のピークはいずれも $\text{Au}_n\text{Ag}_m(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ の系列に帰属された。すなわち、アセトニトリルにより、 $\text{Au}_n\text{Ag}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ の化学組成のクラスターのみが抽出された。これらの結果は、(1)金銀二成分クラスターにおいても $\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}$ が安定組成であること、(2)混合比を変化させることで生成するクラスターの化学組成を制御することが可能であることを示している。こうして生成した $\text{Au}_n\text{Ag}_{25-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ について、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と同じM/SR比であることから、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ の一部の金原子が銀原子に置き換わった構造を取っていると予想さ

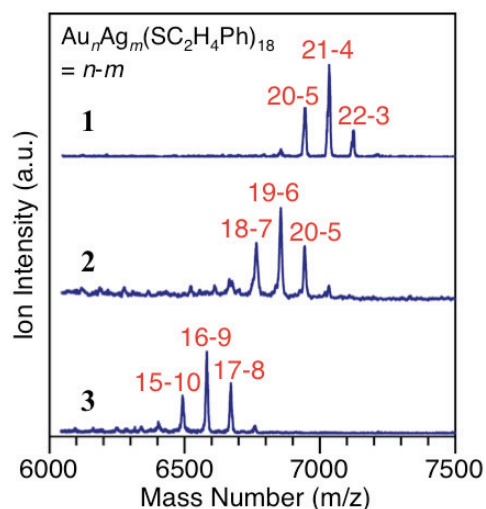


図1. 1-3のMALDI質量スペクトル.

れる。実際、金原子 (1.34Å) と銀原子 (1.34Å) は原子半径が近く、どちらも一つの s 電子を価電子としていることから、置換されやすく、例えばホスフィンにより保護された M_{13} クラスタにおいては複数の置換体の生成が報告されている。一方、 $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ は、正二十面体金 13 量体コアの周りを 6 つの $[-S-Au-S-Au-S-]$ オリゴマーが覆った構造を取っているため [4,5] (図 2)、銀原子による置き換えはコアのみならずオリゴマーにおいても起こりうる。そこで $Au_nAg_{25-n}(SC_2H_4Ph)_{18}$ の金属コアが複合化されているのかについて調べるために、**2** の電子状態を XPS により観測した。図 3(a) に **2** の Au4f スペクトルを示す。Au4f ピーク (83.8 eV) は $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ のそれ (84.3 eV) と比べ、低エネルギー側にシフトしている様子が見て取れる。このことは、複合化により Au が還元されたことを示している。Au4f ピークは 0 価 (84.0 eV) よりもさらに低エネルギー側にて観測され、**2** の Au は負電荷を帯びていることが分かった。一方、Ag3d スペクトルは酸化側に観測され (図 3(b))、**2** の Ag は正電荷を帯びていることが分かった。これらの結果は、**2** において Ag から Au へ部分的な電荷移動が生じていることを示している。すなわち、Ag と Au は化学結合していることを示しており、 $Au_nAg_{25-n}(SC_2H_4Ph)_{18}$ においては金属コアが二成分化されていることが明らかになった。

【電子構造の化学組成依存性】

図 4 に **1-3** の紫外可視吸収スペクトルを示す。銀原子の混入により、1.7 eV 付近の吸収が連続的に高エネルギー側にシフトしている様子が見て取れる。Aikens らの $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ の理論計算 [6] によると、1.7 eV 付近に現れる最初のピークは中心の金 13 量体コアにおける Au6sp バンド内遷移 (HOMO-LUMO 遷移) に帰属される。図 4 において観測されたスペクトルの変化は、銀原子の金属コアへの混入によりクラスタ内の HOMO-LUMO ギャップが連続的に増大することを示している。**3** においては最大 10 個の銀原子が金属コアに含まれていると考えられるが、実際、**3** の紫外可視吸収スペクトルは Aikens らの銀 13 量体をコアとする $Ag_{13}Au_{12}(SC_2H_4Ph)_{18}$ の理論予測 [6] と非常に良く似たものとなっている。

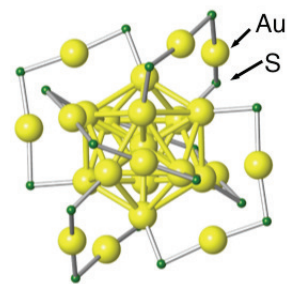


図 2. $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ の構造 [4,5]. Au と S のみ示されている。

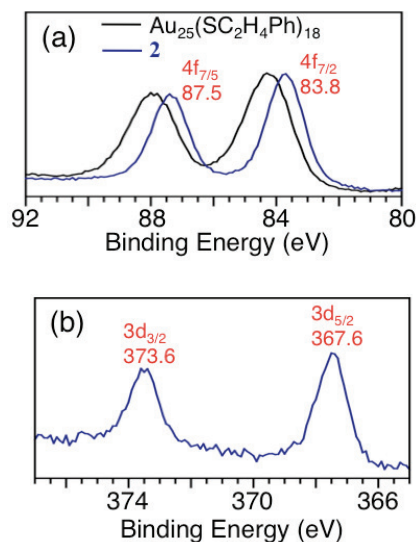


図 3. **2** の (a) Au4f スペクトルと (b) Ag3d スペクトル。

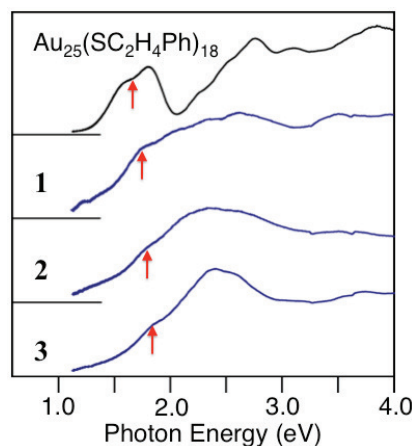


図 4. **1-3** の紫外可視吸収スペクトル。

- [1] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11322.
 [2] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
 [3] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608.
 [4] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
 [5] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883.
 [6] C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 19797.