

チオラート保護銀クラスターにおける安定組成と構造

(東理大院総合化学¹⁾・北大触媒セ²⁾) ○新井梨央¹⁾・佃達哉²⁾・根岸雄一¹⁾

【序】

チオラート(RS)によって保護された金属クラスターは、バルク物質では見られない少数多体系特有の構造・物性を発現させることから、新規機能性材料の構成単位として大きな注目を集めている。なかでも、熱力学的、化学的に高い安定性を示すクラスターは材料として有望である。近年の単離・構造評価技術の飛躍的な向上により、金クラスターについては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59/60}$ などが安定組成であることが明らかにされ[1-3]、これらのクラスターについてはその幾何構造や安定化の起源についても深い理解が得られつつある。一方、同族元素からなる銀クラスターについては表面吸着分子のラマン散乱強度を著しく増大する効果を有することから、高感度センサーなどへの応用が期待されているものの、サイズ制御されたクラスターの合成法は未だ確立されておらず、その安定組成や幾何構造についても未解明な部分が多い。本研究では、4-*tert*-ブチルベンジルメルカプタン(BBSH)によって保護された銀クラスター(Ag:SBB)を対象に、その安定組成の決定に取り組んだ。また、得られた安定クラスターの幾何構造についても検討したので報告する。

【実験】

硝酸銀とBBSHの反応により生成したAg(I)-SBB錯体を低温下にて NaBH_4 により化学的に還元することでAg:SBBを調製した。調製溶液を真空乾燥させた後、これに過剰量のBBSHを加えて60°Cで加熱することで安定種への変換を行った。反応過程を高速液体クロマトグラフィーのサイズ排除モード(GPC)およびエレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析により追跡した。24時間反応後の生成物(1)をESI質量分析、レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析、粉末X線構造解析(XRD)、高分解能電子顕微鏡観測(HRTEM)などにより評価した。

【結果及び考察】

BBSHによるエッチング反応で得られた生成物のクロマトグラムを図1(a)に示す。生成物の保持時間は時間の経過とともに徐々に短時間側へシフトし、24時間反応後には保持時間は32.5分となった。こうした保持時間のシフトは24時間の反応時間を境に観測されなくなった。同様の現象はESI質量分析においても観測された。図1(b)に、生成物の正イオンESI質量スペクトルを示す。調製直後には質量領域が8 kDa程度の位置にブロードなピークが観測されたが、時間の経過とともにこの質量領域のイオン強度が大きく減少し、高質量側にて複数のピークが現れた。ピークの分布は反応時間とともに徐々に高質量側へとシフトしたが、こうしたピークシフトは24時間の反応時間を境に観測されなくなった。

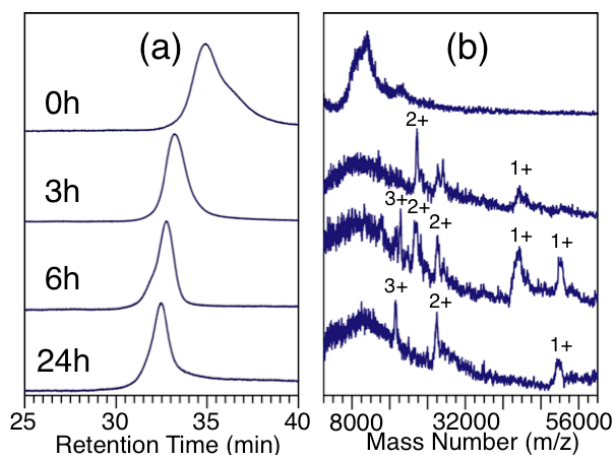


図 1. 反応生成物の(a)クロマトグラムと(b)正イオン ESI 質量スペクトル。

これらの結果は、本実験条件では 24 時間程度の反応で生成物が安定種へと変換されたことを示している。24 時間反応後の生成物(1)の ESI 質量スペクトル(図 1(b))から、安定種はおよそ 52 kDa の分子量を有していることが分かった。

こうして得られた安定種の銀コアの酸化状態を粉末 X 線回折により評価した。図 2 に 1 の粉末 X 線回折パターンを示す。1 の回折ピークは銀表面のそれと類似した位置に観測され、酸化銀(Ag_2O)のそれとは大きく異なったものとなった。このことから、1 の銀コアは酸化されていないことが分かった。

次に、銀コアの周りを覆うチオールの数について調べるため、1 の LDI 質量スペクトル(解離スペクトル)を測定した。図 3 に 1 の正イオンモードの LDI 質量スペクトルを示す。質量領域が 34 kDa 付近に幅広いピークが観測された。このピーク位置は ESI 質量スペクトルにて観測されたピーク位置(52 kDa; 図 3(上))と比べると 18 kDa 程度低質量側へとシフトしている。同族元素の金からなるチオラート保護金クラスターについては、レーザー照射により保護配位子の C-S 結合が選択的かつ効率良く解離することが報告されている[4]。チオラート保護銀クラスターについても同様な解離が生じると仮定すると、約 18 kDa の質量の減少はおよそ 120 個の BBS の C-S 結合の解離に相当する。すなわち、1 には約 120 個の BBS が含まれていると考えられる。これらの結果より、安定種 1 は $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の化学組成を有していると結論した。

1 の幾何構造について調べるため、HRTEM 像を観測したところ、1 の銀クラスターコアは 5 回対称性をもつことが明らかになった(図 4(a))。チオラート保護金クラスターについては、5 回対称の金コアの周りを複数の金チオラートオリゴマーが覆った構造を取っていることが明らかにされている[3,5,6]。1 の界面構造については現状では明らかになっていないが、1 についてもチオラート保護金クラスターと同様な幾何構造を取っていることが予想される。

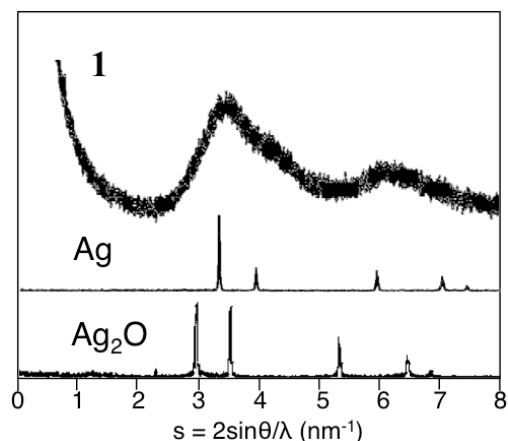


図 2. 1 の粉末 X 線回折パターン.

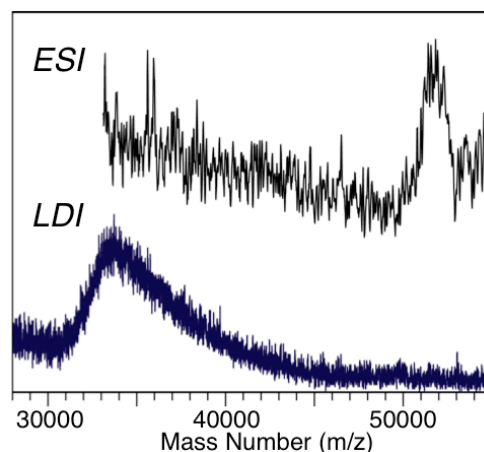


図 3. 1 の正イオン LDI 質量スペクトル.

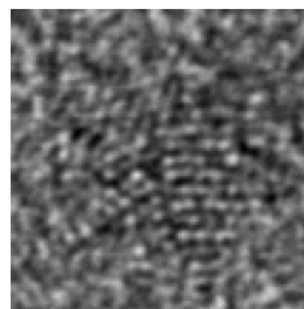


図 4. 1 の HRTEM 写真.

- [1] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11322.
 [2] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608.
 [3] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
 [4] Z. Wu, C. Gayathri, R. R. Gil, R. C. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6535.
 [5] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
 [6] H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8280.