

4B03

貴金属クラスターにおける新たな魔法数クラスターの単離とその構造評価

(東理大院・総合化学^[1], 北大・触セ^[2]) 根岸雄一^[1], 新井梨央^[1], 阪本千尋^[1], 佃達哉^[2]

【序】

数個から数百個の金属原子が会合した金属クラスターは、サイズ特異的な機能や物性を示すことから新しい機能性材料の構成単位として期待されている。なかでも、熱力学的、化学的に高い安定性を示す、魔法数と呼ばれるクラスターは材料として有望である。本研究では、チオラート(RSH)保護金属クラスター(M:SR)を対象に、金クラスター及び銀クラスターにおける魔法数クラスターの単離とその構造評価に取り組んだ。その結果、どちらについてもこれまでに報告のない新たな魔法数クラスターを単離することに成功した。単離されたクラスターの電子・幾何構造についても併せて報告する。

【Au:SR クラスタ】

Au:SR クラスタにおいては、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ などが熱力学的、化学的に高い安定性を示す魔法数クラスターであることが明らかにされている。本研究では、これら以外の魔法数 Au:SR クラスタを探索することを目的に、上記クラスターの生成しやすい調製条件とは異なる条件でクラスターを調製し、それらを極性カラムにより分離した。その結果、これまでに単離の報告のない、 $\text{Au}_{130}(\text{SR})_{50}$ 及び $\text{Au}_{188}(\text{SR})_{68}$ の化学組成をもつ、2つの魔法数クラスターを新たに単離することに成功した。

Au:SR クラスタは Brust 法により合成した。まず、金イオン(HAuCl_4)を相関移動剤により、水相からトルエン相に移動させた。このトルエン溶液にドデカンチオール($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$)を加えた後、還元剤により金イオンを還元し、Au:SR クラスタを調製した。この際、 HAuCl_4 と $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ の濃度比は $[\text{HAuCl}_4]:[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}]=1:1$ とした。調製溶液を真空乾燥させた後、過剰量のドデカンチオールを加えて加熱攪拌し、安定種の絞り込みを行った。得られた安定種を極性カラムによりサイズ毎に分離した。分離した各成分を、レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析法、紫外可視吸収分光、高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)観測などにより評価した。

図1に安定種のクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には複数のピークが観測された。図2に各フラクション(1-5)のLDI質量スペクトルを示す。各フラクションには異なった質量領域にピークが観測され、解析の結果1、2、4にはそれぞれ既知の $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ のみが含まれていることがわかった。一方、3と5はこれまでに単離の報告がないクラスターである。これら二つの魔法数金クラスターの化学組成を決定するために、両者のESI質量スペクトルを測定した。図3に3と5のESI質量スペクトルを示す。解析の結果、3と5に含まれるクラスターはそれぞれ $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ および $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ と帰属された。 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ は前後二つの魔法数 Au:SR クラスタ、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ と比べると、金属に対する有機配位子の割合が低い。今回の実験では、調製時に $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ の相対的濃度比を下げたため、こうした[金属]/[有機配位子]比の高い $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ が主生成物として生成したと考えられる。 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ については極性カラムを利用したため、前後の魔法数クラスターと高分解能で分離することができた。単離された二つのクラスターの安定化の起源について考察するため、まず二つのクラスターの価電子総数を計算した。その結果、これらが中性であると仮定すると、二つのクラスターの価電子総数はそれぞれ80個及び120個と計算されることが分かった。この値は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Au}_{102}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{44}$ とは異なり閉殻電子構造を満たしていない。このことから、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ と $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ は幾何的要因により安定化されていると考えられる。 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ については $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ の幾何構造を基に、図4の幾何構造を取っていると予想した[2]。単離されたクラスターの電子構造について

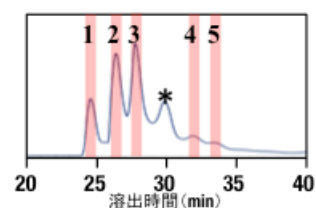


図1. 安定種のクロマトグラム.

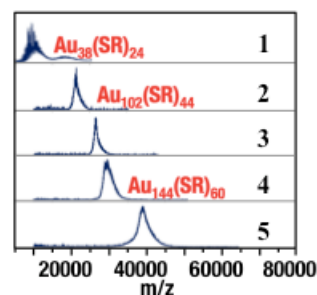


図2. 1-5のLDI質量スペクトル.

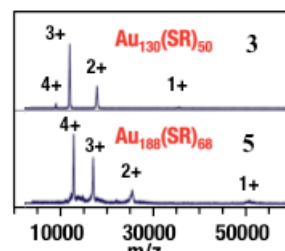


図3. 3, 5のESI質量スペクトル.

調べるため、二つのクラスターの紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ の吸収スペクトルには、可視領域にピーク構造が観測された。このことから、 $\text{Au}_{130}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{50}$ は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ と同様に、小さなクラスター特有の電子構造を有していると考えられる。それに対して、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ の吸収スペクトルにおいては、スペクトルがなめらかになり、520nm 付近に弱いピークが観測された。このことは、 $\text{Au}_{188}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{68}$ においては大きなナノ粒子同様に、プラズモン吸収が発現していることを示している。

【Ag:SR クラスタ】[3]

Ag:SR クラスタについては、高感度センサーや導電性ペーストなどへの応用が期待されているものの、その安定クラスターの化学組成についてはこれまで殆ど情報が得られていない。このように安定クラスターに関する研究が滞っている理由の一つには、Ag:SR クラスタは劣化しやすく、取り扱いにくいことが挙げられる。Ag:SR クラスタにおける安定な化学組成を明らかにする上では、劣化しにくい Ag:SR クラスタを対象に研究を展開することが必要不可欠である。最近、Murray らは、配位子に 4-*tert*-ブチルベンジルメルカプタン (BBSH) を用いると、他の配位子に保護された Ag:SR クラスタと比べ、劣化しにくいクラスター (Ag:SBB) を調製できることを報告した。本研究では、この報告に注目し、Ag:SBB クラスタにチオールを加え、60°C で加熱攪拌することで、調製直後のクラスターを安定種へと変換した。生成物を ESI 質量分析、LDI 質量分析、高速液体クロマトグラフィー、X 線光電子分光 (XPS)、粉末 X 線構造解析 (XRD)、HR-TEM 観測などにより評価した。

図 5 に反応過程を ESI 質量分析により追跡した図を示す。調製直後のクラスター (反応時間が 0 時間) の質量スペクトルには、質量領域が 10 kDa 程度の位置にブロードなピークが観測された。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。これらの結果は、Ag:SBB クラスタについてはチオール中で加熱するとサイズ増加反応 (ライブニング反応) が生じること、またそうした反応により 24 時間程度の反応で生成物が安定クラスターへと変換されたことを示している。生成物の XPS スペクトル、粉末 X 線回折パターン、レーザー解離スペクトルより、安定クラスターは $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の化学組成を有していることが明らかになった。図 6 に、 $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の紫外可視吸収スペクトルを示す。スペクトルには、可視-近赤外領域において吸収の立ち上がりと僅かな構造が観測され、このことは、 $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ においては金属的な電子構造が失われていることを示している。 $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 写真 (図 7) においては、5 回対称性を持つ粒子が観測された。同族の金からなる Au:SR クラスタについては、安定なクラスターは 5 回対称性をもつ金コアの周りを複数の金(I)-チオラートオリゴマーが覆った構造であることが明らかにされている。Ag:SR クラスタについてはその幾何構造に関してこれまで殆ど情報が得られていないが、HR-TEM 写真の結果に基づくと、 $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ についても安定な Au:SR クラスタと類似した幾何構造を取っていることが予想される。

[1] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 6219.

[2] 阪本千尋、佃達哉、根岸雄一 第 5 回分子科学討論会 1P077.

[3] Y. Negishi, R. Arai, Y. Niihori, T. Tsukuda, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5693.

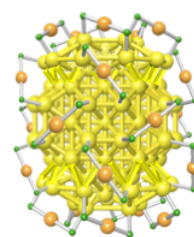


図 4. $\text{Au}_{130}(\text{SR})_{50}$ の予想構造.

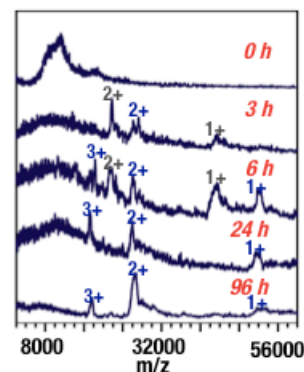


図 5. Ag:SBB クラスタと BBSH の反応生成物の ESI 質量スペクトル.

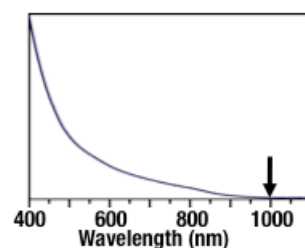


図 6. $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の光学吸収スペクトル.

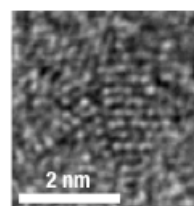


図 7. $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の HR-TEM 写真.