

3P081

大気圧非熱平衡プラズマ照射による チオラート保護金クラスターの構造変化

(東大院理¹, 京大ESICB²)

○江守 宗次郎¹, 高野 慎二郎¹, 山添 誠司^{1,2}, 小安 喜一郎^{1,2}, 佃 達哉^{1,2}

Structural change of thiolate protected gold cluster by atmospheric pressure non-equilibrium plasma

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)

○Sojiro Emori,¹ Shinjiro Takano,¹ Seiji Yamazoe,^{1,2} Kiichirou Koyasu,^{1,2} Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】チオラートなどの有機配位子で保護された金クラスターは、安定化学種としてサイズ選択的に合成することができる。この配位子を部分的に除去することにより、高性能触媒[1]や異方的な構造体・融合体の創出につながるものと期待される。これまで配位子の除去法としては、加熱による物理的方法[1]やルイス酸処理による化学的方法[2]が報告されている。我々は新しい配位子除去法として、大気圧非熱平衡プラズマ (atmospheric pressure non-equilibrium plasma; APNP[3]) に着目した。APNP は、燃料ガスや雰囲気ガス由来のイオン種や準安定励起種などを発生する簡便な方法であり、金属の表面洗浄、有害ガスの分解など様々な分野で応用されている。本研究では4-ピリジルエタンチオール保護金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ を例として取り上げ、APNP 照射による構造変化を追跡した。

【実験】塩化金酸水溶液に臭化テトラブチルアンモニウム (TBA-Br)、4-ピリジルエタンチオール塩酸塩 (PyET·HCl) を混合し、過剰量の水素化ホウ素ナトリウムによって還元したのちに精製することで、ピリジルエタンチオール保護金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^- \cdot \text{TBA}$ を得た。

作成した APNP 発生装置は、燃料ガスを流通させるガラス管 (内径 2 mm、外径 3 mm) とその外周に取り付けた 2 つの円筒状の電極で構成されている (図 1a)。ガラス管内部に燃料ガスとしてヘリウムガスを 0.1–1.0 L/min の流量で流しながら、外部電極間に交流電圧 (ピーク間電圧 V_{p-p} 14 kV、周波数 8 kHz) を印加することで APNP を発生させた (図 1b)。APNP 中に発生した活性種を、発光分光法によって同定した。

さらに、メタノールに分散させた $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^- \cdot \text{TBA}$ に対して APNP を照射しながら、その経時変化を紫外可視近赤外吸光分光法によって追跡した。生成物を MALDI 質量分析、Au L_3 端 EXAFS 解析 (測定温度: 10 K) によって評価した。

【結果と考察】APNP 中の活性種を発光分光によって調べたところ、ヘリウムや大気中の窒素、酸素などに由来する He^* 、 N_2^+ 、O などのイオン種や中性励起種が観測さ

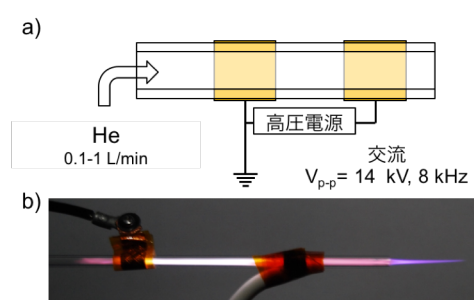


図 1. APNP の(a)発生装置と(b)発生の様子.

れた。APNP を照射することで、これらの活性種や、これらの活性種と空气中・溶液中の分子との反応によって生成する化学種がクラスターに作用するものと考えられる[3]。

APNP 照射前の吸収スペクトル(図2 黒線)から、正二十面体の Au_{13} をコアとする $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ の生成が確認された。APNP 照射後の分散液の吸光スペクトルの変化を図2に示す。APNP 照射開始 90 秒程度で $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ に特徴的な 780 nm 付近の肩構造が消失したことから、 $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ へと酸化されたことがわかった。その後は APNP 照射時間とともに $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ に特徴的な 400、445、680 nm の吸光ピークが徐々に消失していくことから $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ がさらに分解が進行したと考えられる。APNP 照射時間が 450 秒を超えると、新たに 850 nm 付近に吸収ピークが出現した。これまでに報告例のない吸収スペクトルが得られたことから、通常の湿式合成では得られない新しいクラスターが生成したことが示唆された。

APNP 照射前後の負イオンの MALDI 質量スペクトルを図3に示す。照射前には $m/z = 7410$ に $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ のピークのみが見られたが、照射後には新たに $m/z \approx 5900$ にピークが観測された。質量数が大きく減少していることから、APNP 照射によってクラスターの解離が誘起されたものと考えられる。しかし、この質量数は $\text{Au}_M(\text{PyET})_M$ のどの組成でも説明できなかった。現在までに一義的な組成の決定には至っていないが、 $\text{Au}_{23}(\text{PyET})_9\text{S}_4$ ($m/z \approx 5902$) などが候補としてあげられる。

APNP 照射前後の Au L_3 端 X 線吸収振動パターンを比較したところ、照射後の試料では高波数領域において fcc 構造の Au コアをもつ $\text{Au}_{23}(\text{SR})_{16}$ [4]と酷似した振動パターンが観測された。この結果は、APNP 照射によって Au コア構造が正二十面体から fcc 構造へと変化したことを示唆している。

以上のように、チオラート保護金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ に APNP を照射することによって、解離や構造変形を経て、通常の合成では得られない新奇クラスターが得られることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] Yoskamtorn, T. *et al.* *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3696. [2] Li, G. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14295. [3] Olenici-Craciunescu, S. B. *et al.* *Spectrochim. Acta B*, **2009**, *64*, 1253. [4] Das, A. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18264.

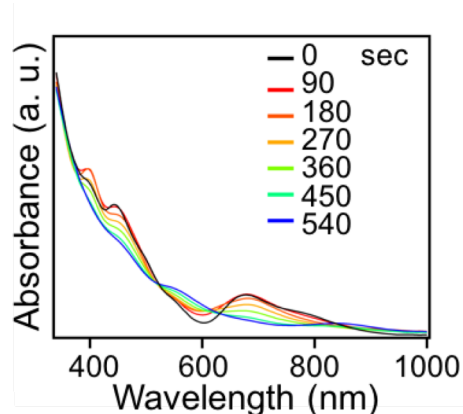


図2. APNP 照射中における $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ 分散液の紫外可視近赤外吸収スペクトル。

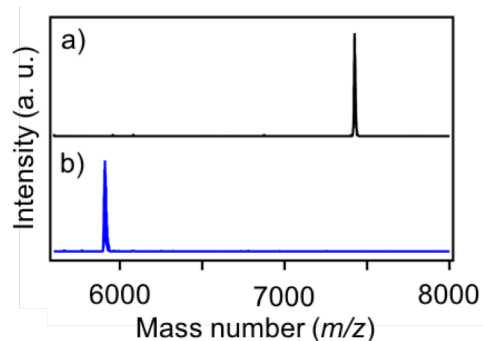


図3. APNP 照射(a)前、(b)後の $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}^-$ の負イオン MALDI 質量スペクトル。