

## 遷移金属サブナノクラスターの 化学的調製法の開発と構造評価

(分子研) ○根岸雄一・佃達哉

数十個程度の原子で構成されているサブナノメートルサイズの金属クラスターは、電子デバイスや触媒などの機能発現単位として大きな可能性を秘めている。しかしながら、金属サブナノクラスターを化学的に大量調製する方法は未だ確立されておらず、その構造や電子状態に関しても十分な情報が蓄積されていないのが現状である。これに対して我々は、チオール分子がもつ還元能と配位能を利用することにより、サブナノメートルサイズの金属クラスターを比較的簡単に調製できることを見出した[1]。例えば、アルカンチオール (RSH) とパラジウムイオン ( $\text{Pd}^{2+}$ ) を有機溶媒中で混合すると、RSH のジスルフィド化 ( $2\text{RSH} \rightarrow (\text{RS})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ) に伴って  $\text{Pd}^{2+}$  が還元され ( $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}(0)$ )、チオール単分子膜で保護された Pd サブナノクラスター (Pd:SR クラスター) が得られる[1]。ジチオールを利用すると分子内でジスルフィドが形成されるため、金属イオンの還元が促進されることが期待できる。そこで本研究では、2,3-ジメルカプトこはく酸 (DMSA:  $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{SH})\text{-CH}(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$ ) と様々な遷移金属イオン (塩化金酸, 硝酸銀, 塩化白金酸, 塩化パラジウム等) を水中で反応させることによって、金属クラスター (M: DMSA; M=Au, Ag, Pt, Pd) を調製を試みた。得られたクラスターの構造評価は、紫外可視吸収分光法・レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析法・エネルギー分散 X 線分光法(EDX)・透過型電子顕微鏡(TEM)観察・X 線光電子(XPS)分光法・赤外分光法などを併用して行った。

### ① Au:DMSA クラスター[2]

金イオン  $\text{Au}^{3+}$  と DMSA を様々な濃度比 ( $[\text{DMSA}]/[\text{Au}^{3+}] = 0.5, 1, 2$ ) で混合して得られた水溶液の吸収スペクトルを図 1 に示す。 $[\text{DMSA}]/[\text{Au}^{3+}] = 0.5$  の場合には金コロイドに特有の赤い溶液が得られ、吸収スペクトル上には 520nm 付近に表面プラズモンピークが観測された。このことは粒径 2nm 以上の Au 粒子が生成していることを示しており、DMSA はクラスター表面に対して配位吸着するとともに  $\text{Au}^{3+}$  を  $\text{Au}(0)$  まで還元する能力をもつことが明らかになった。DMSA と類似した分子骨格をもつモノチオール分子、メルカプトこはく酸 ( $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{-CH}(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$ ) では金ナノ粒子の生成が確認出来ないことから、DMSA は分子内でのジスルフィド形成を駆動力として金属イオンを効率的に還元しているものと結論した。 $[\text{DMSA}]/[\text{Au}^{3+}]$  を増加すると、クラスター表面への配位吸着が促進されクラスターの成長が抑制されることが期待できる。実際に吸収スペクトルをみると、長波長側の吸収強度が減少するとともに短波長領域でピーク構造が現れ、小さいコアサイズのクラスターが生成していることが示唆される。

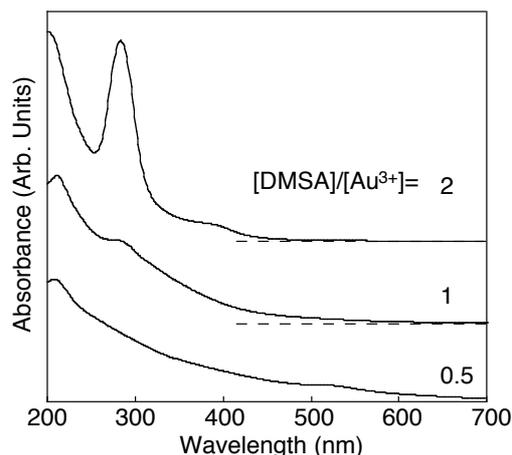


図1 Au-DMSA混合溶液の吸収スペクトル

$[\text{DMSA}]/[\text{Au}^{3+}] = 2$  の条件で得られた Au:DMSA クラスターの構造を評価するために、まず、カラムクロマトグラフィーあるいは限外ろ過 (分画分子量 10kDa) によって、出発物質や低分子量の副生成物を除去した。精製した Au:DMSA クラスターの XPS スペクトルから、Au 原子は 0 価に近い酸化状態 ( $\text{Au}4f : 84.7\text{eV}$ ) であり、還元が進行していることが確認された。さらに赤外スペクトル中において S-H 伸縮振動モードに由来する  $2538\text{cm}^{-1}$  のピークが消失していることから、DMSA 分子は Au-S 結合を介して、金クラスターの表面に吸着されていることがわかった。

一般に、表面にカルボン酸を有するクラスターは水素結合によって凝集を起こしやすいため、個々のクラスターの構造を評価することが困難である。そこで以下のような表面処理を行い、クラスターの分散性を向上した。1) 水溶液をアルカリ性 ( $\text{pH} \sim 11$ ) とすることによって、表面配位子のカルボキシル基 ( $\text{pK}_a = 2.71, 3.43$ ) を  $\text{COO}^-$  に解離させ、クーロン反発によって Au:DMSA クラスターを水溶液中で分散させた。2) さらに、 $\text{COO}^-$  基と  $n$ -テトラオクチルアンモニウムイオン ( $\text{TOA}^+ : \text{N}^+(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_4$ )

とのイオン対形成を利用して、トルエン相に抽出した。最終的に得られた Au:DMSA-TOA クラスターの表面は疎水性の膜で覆れている。TOA<sup>+</sup>による抽出前後のクラスターの吸収スペクトルを図 2 に示す。TOA<sup>+</sup>被覆処理により Au クラスターの電子状態には本質的な変化が生じていないことが確認できる。このような疎水性表面保護膜を形成することにより、LDI 質量分析法及び TEM 観測を利用して Au:DMSA クラスターのコアサイズ評価が可能となった。図 3 に [DMSA]/[Au<sup>3+</sup>]=2 の濃度比で調製した Au:DMSA クラスターの LDI 質量スペクトル (355 nm) を示す。紫外光照射により選択的かつ効率よく DMSA 配位子の C-S 結合が解離し、Au<sub>n</sub>S<sub>m</sub><sup>-</sup> で表されるイオン種が観測された。スペクトルパターンがレーザーパワー等に依存しないことから、得られたスペクトルは Au:DMSA クラスターの化学組成やサイズ分布を忠実に反映していると結論した。EDX による元素分析の結果 ([S]/[Au]~1.25) も考慮し、Au<sub>12</sub>(DMSA)<sub>7</sub> が主生成物であると結論した。TEM 観測では 1nm 程度の粒径をもつ単分散金属粒子が観測され、この帰属を支持している。魔法数クラスター Au<sub>13</sub>(DMSA)<sub>8</sub> については、立方八面体の Au<sub>13</sub> 骨格の 8 つの(111)面に DMSA 分子が 1 分子ずつ配位した閉殻構造が推定できる。

以上のことから図 2(a)の吸収スペクトルは、主に Au<sub>12</sub>(DMSA)<sub>7</sub> によるものであると言える。この吸収スペクトルは、バンド間及びバンド内遷移により可視領域全域に吸収が現れる金ナノ粒子のもの(図 1)とは大きく異なる。すなわち、金クラスターの構成原子数が 12 個程度まで減少すると、金属的なバンド構造が失われ、分子的(絶縁体的)な電子構造が発現ことを表している。390 nm の吸収極大については、Au(I)多核錯体[3]や気相に孤立した Au<sub>n</sub> (n=11, 13)クラスターの吸収スペクトル[4]との比較から、金属コアに局在化したバンド間遷移、および配位子から金属コアへの電荷移動によるものと帰属した。

## ②M:DMSAクラスター(M=Ag, Pt, Pd)

Ag, Pt, Pdに対しても同様な実験を行った結果、いずれの金属イオンもDMSAにより還元され、サブナノメートルのコアサイズをもつ金属クラスターを生成することが分かった。またこのようなサイズ領域ではいずれの金属クラスターからも金属的なバンド構造が消失し離散的な電子構造が発現することが明らかになった。これらのM:DMSAクラスターに対してもLDI質量分析法を用いてコアサイズ分布や化学組成の評価を行い、幾何構造についても検討する予定である。

【謝辞】本研究は、総研大共同研究および文部科学省ナノテク総合支援プロジェクトの一環として行われた。

## 【参考文献】

- [1] Y. Negishi et al. *Chem. Phys. Lett.* **366**, 561 (2002).
- [2] Y. Negishi and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4046 (2003).
- [3] A. Vogler and H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **219-221**, 489 (2001).
- [4] B. A. Collings et al. *J. Chem. Phys.* **101**, 3506 (1994).

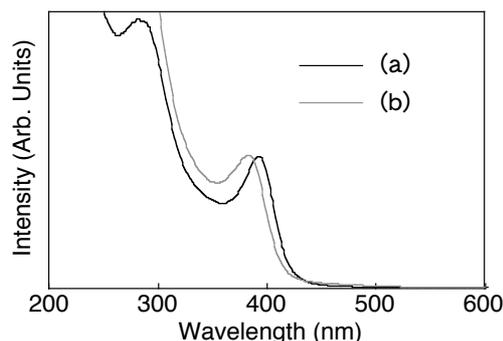


図2 (a)抽出前, (b)抽出後のAu:DMSAクラスターの吸収スペクトル ([DMSA]/[Au<sup>3+</sup>]=2)

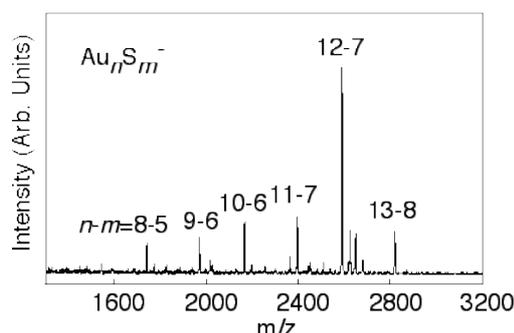


図3 Au:DMSAクラスターのLDI質量スペクトル ([DMSA]/[Au<sup>3+</sup>]=2)