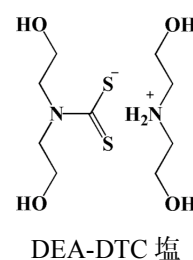


(茨城大・理) ○大山知佐子・大坂恵美子・林真人・泉岡明

【緒言】 金属ナノ粒子は近年盛んに行われているナノテクノロジー開発において注目されている物質の1つで、金属原子で構成されたナノメートル (10^{-9} m) サイズの粒子である。我々は最近 Au ナノ粒子の表面に吸着して保護する事が明らかとなったジチオカルバメート類を配位子として用いた種々の Ag ナノ粒子の調製を行っている。今回、親水性のジチオカルバメートを配位子とした Ag クラスターの調製と X 線構造解析について報告する。

【実験】 ジエタノールアミン (DEA) を二硫化炭素と反応させ、ジチオカルバミン酸塩 (DEA-DTC 塩) を得た。DEA-DTC 塩水溶液と AgNO_3 水溶液を混合し、溶液を放置すると晶系の異なる黄色板状結晶と黄色三角底面ピラミッド状結晶が得られた。それぞれの結晶について X 線構造解析を行った。



【結果】 得られた板状結晶は構造解析の結果、組成は $\text{Ag}_5[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{NCS}_2]_5$ であり、空間群は、*monoclinic* $C2/c$ である事が分かった。すべての Ag 原子は +1 価であり、 $-\text{CS}_2$ を介して 2 次元につながったシート構造を形成している。一方、三角底面ピラミッド状結晶の組成は $\text{Ag}_7[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{NCS}_2]_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であり、空間群は *trigonal* $R3$ である事が分かった。結晶定数は $a = 19.074(8)$ 、 $c = 41.71(3)$ Å と大きな結晶格子を持つ。Ag 原子は Fig.1 に示すような 2 種類のクラスター構造 (Ag_6 クラスター、 Ag_9 クラスター) を形成し、それらは図のように Ag(6) と Ag(7) によって交互に繋がれ、Fig.2 のようなハニカムシート構造を形成している。シート内では、すべての Ag 原子が Ag^+-Ag^+ 結合によりつながっている。

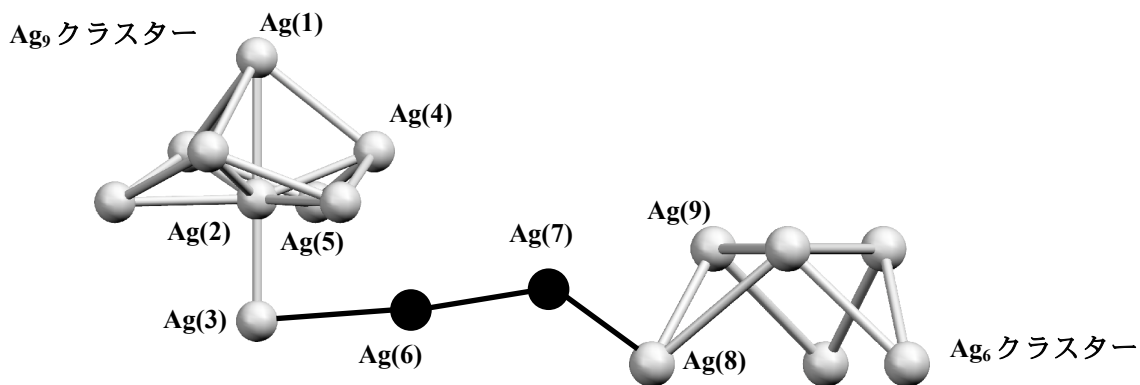


Fig.1 クラスター構造

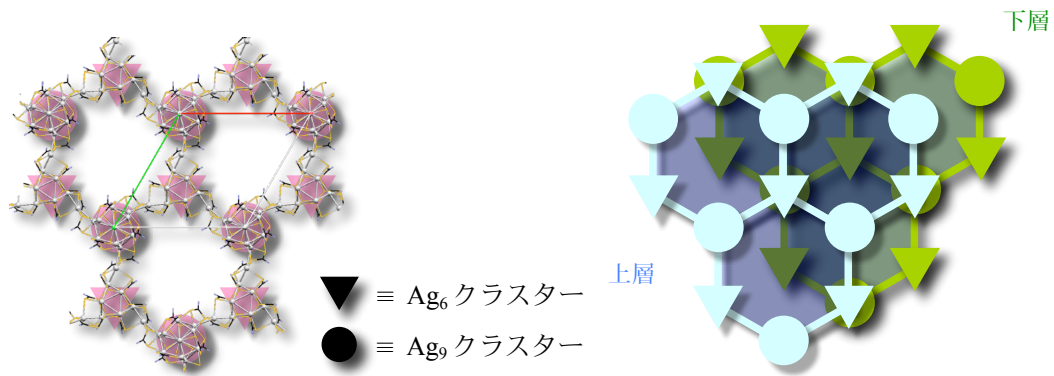


Fig.2 ハニカムシート構造

それぞれの Ag^+-Ag^+ 結合距離を、Table.1 に示した。この結晶内には $\text{Ag}(2)-\text{Ag}(3)$ 間距離 2.52(2) Å、 $\text{Ag}(2)-\text{Ag}(4)$ 間距離 2.609(8) Å と既知の錯体の Ag^+-Ag^+ 結合距離 (2.8-3.1 nm) に比べ非常に短い Ag^+-Ag^+ 結合がみられた。表中の結合距離を見ると分かるが、比較的距離の短い結合は $\text{Ag}(2)$ の周りに集まっている。結晶の組成は

Table.1 結晶中の Ag^+-Ag^+ 結合距離

Atom1	Atom2	Ag-Ag距離
Ag(1)	Ag(2)	2.90(2)
Ag(1)	Ag(4)	3.096(3)
Ag(2)	Ag(3)	2.52(2)
Ag(2)	Ag(4)	2.609(8)
Ag(2)	Ag(5)	2.935(2)
Ag(3)	Ag(6)	3.033(2)
Ag(4)	Ag(5)	2.916(3)
Ag(6)	Ag(7)	3.144(3)
Ag(7)	Ag(8)	2.916(2)
Ag(8)	Ag(9)	3.111(3)

DEA-DTC⁻⁶ 分子に対して Ag が 7 原子であり、電荷を考えると Ag 7 原子のうち 6 原子が 1 価のイオン、のこりの 1 原子が 0 価であると推測される。結晶中で全ての Ag は結合でつながっており電子は自由に移動でき、電荷も非局在化できると考えられる。従って $\text{Ag}(2)$ を中心としてできる Ag_9 クラスタに 0 価の Ag が偏って分布しており、それが結合距離に影響を与えているのではないかと推測される。

Ag_9 クラスタの ORTEP 図を Fig.3 に示した。縦方向振動が大きいですが、低温(100K)で測定すると縦方向の振動が抑えられた。今回用いたジチオカルバメートは、分子自体は Ag^+ に対して還元能力を持たないが、平衡で生成した原料のアミンが Ag^+ を還元し、1 価と 0 価の銀が共存した溶液から特異な構造を持つ三角底面ピラミッド状結晶が得られたと考えられる。この構造は Ag ナノ粒子形成時における核構造と密接に関連していると考えられ、非常に興味深い。

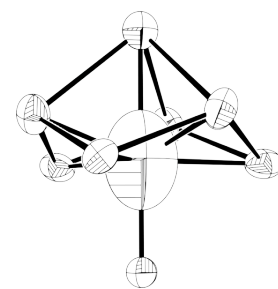


Fig. 3 Ag_9 クラスタ構造