

Ag₂₅Cu₄ クラスターの安定性に及ぼすキレートリン配位子の効果

(広島大院先進理工¹) ○中川 いぶき¹・水田 勉¹・久米 晶子¹・久保 和幸¹

Effect of chelating phosphorus ligands on the stability of Ag₂₅Cu₄ cluster

○Ibuki Nakagawa¹, Tsutomu Mizuta¹, Syoko Kume¹, Kazuyuki Kubo¹ (1. Hiroshima University)

Metal nanoclusters have attracted a great deal of attention due to their structural diversity and catalysis. In coinage metal nanoclusters, there are many reports of gold nanoclusters, but relatively few of silver nanoclusters.

Recently, we have successfully synthesized [Ag₂₅Cu₄Br₆H₈(CCTol)₁₂(PPh₃)₁₂]³⁺, (Ag₂₅Cu₄ cluster). This cluster consists of four alkyne-containing Ag₃Cu units at the vertices of a tetrahedron, forming a shell, and an Ag₁₃H₈ core. (Fig. 1A)

In this study, we synthesized a similar cluster by replacing twelve PPh₃ with six PPh₂C₄H₈PPh₂ to obtain more stability of Ag₂₅Cu₄ cluster. The products were characterized by X-ray crystallography and ESI-MS measurements. (Fig. 1B) Eight hydrides were also confirmed by the synthesis of a deuterated analog.

Keywords : Metal nanocluster, chelating ligand, Alloy nanocluster, Hydride silver nanocluster

金属ナノクラスターは構造の多様性や触媒作用などで大きな注目を集めている。貴金属ナノクラスターにおいて金ナノクラスターの報告例は多いが、銀ナノクラスターの報告例は比較的少ない。

当研究室では[Ag₂₅Cu₄Br₆H₈(CCTol)₁₂(PPh₃)₁₂]³⁺, (Ag₂₅Cu₄ クラスター)の合成に成功した。このクラスターはアルキンを含む Ag₃Cu ユニットが4つ四面体の頂点の位置にあり銀と銀の間の Br によりシェルを形成している。この内部に Ag₁₃H₈ コアを包摂することで形成されている (図 1 A)。しかし、溶液中で保護配位子である PPh₃ が解離しやすいため、クラスターの用途開発へ向けて安定性を高める必要があることがわかった。

本研究では 12 個の PPh₃ を 6 個の PPh₂C₄H₈PPh₂ に変えて同様のクラスターを合成し、Ag₂₅Cu₄ クラスターの更なる安定化を目指した。生成した化合物は X 線結晶構造解析や ESI-MS の測定結果より目的のクラスターであることを確認した (図 1 B)。また、このクラスターに含まれるヒドリドを重水素化し、8つのヒドリドの存在を確認した。

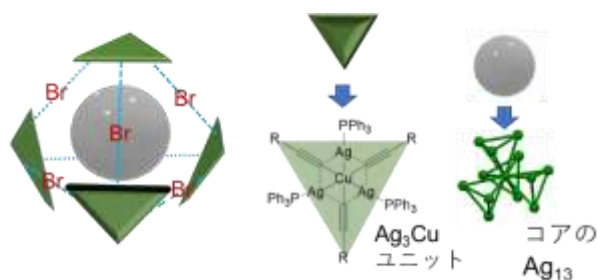


図 1 A : Ag₂₅Cu₄ クラスターの模式図

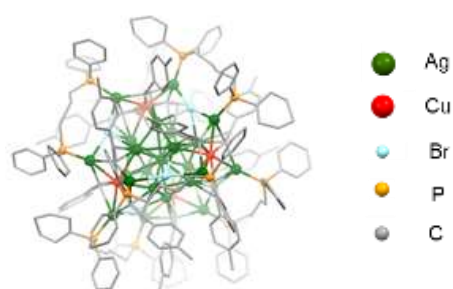


図 1 B : [Ag₁₃Br₆H₈{Ag₃Cu(C≡CTol)₃}₄(PPh₂C₄H₈PPh₂)₆]³⁺