

## Push-pull 型スターバーストπ 共役分子の励起状態緩和過程

(静岡大理<sup>1</sup>, 静岡大院理<sup>2</sup>) 三井 正明<sup>1</sup>, 杉村 義之<sup>2</sup>

Excited-state relaxation dynamics of a push-pull-type starburst π-conjugated molecule

(Shizuoka Univ.) Masaaki Mitsui and Yoshiyuki Sugimura

**【序】** 分子内に電子の供与 (D) 部位と受容 (A) 部位を持ついわゆる push-pull 型分子は、光励起によって分子内電荷移動 (ICT) を起こすことがよく知られている。近年、複数の D (あるいは A) 部位を分子内に対称に配置した push-pull 型分子が優れた非線形光学応答や顕著な発光のソルバトクロミズムを示すことが見出され、その励起状態の性質や緩和過程に関する研究が活発に行われている。図 1 に示すスターバーストπ 共役分子 SB6 は、D 部位 (-Ph-N(Oct)<sub>2</sub>) を 6 回対称で配置した新規な push-pull 型分子であり、優れた 1 光子・2 光子吸収特性を持つ[1]。本研究では、この SB6 の溶液中でのアンサンブル分光と量子化学計算を行い、さらに高分子薄膜中における単一分子分光 (SMS) を行うことにより、SB6 の励起状態緩和過程の解明に取り組んだ。

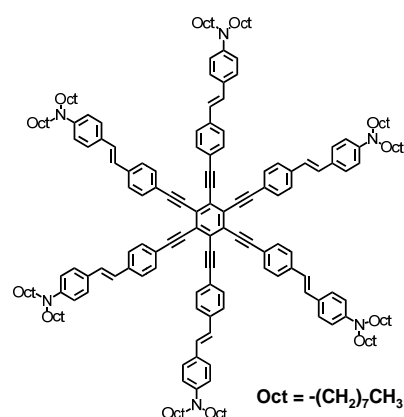


図 1 SB6 の構造

### 【結果と考察】

#### 1. 溶液中のアンサンブル分光

図 2 に極性の異なる溶媒中で測定した SB6 の吸収・蛍光スペクトルを示す。溶媒の極性が増加するとともに、ストークスシフトの顕著な増大が観測された。これは SB6 の発光が非常に極性の高い励起状態から起こっていることを示している。そこで、SB6 の 12 個の octyl 基をすべて methyl 基に置き換えた分子の基底状態と励起状態に対して量子化学計算を行った。基底状態では C<sub>6</sub> 対称性の非平面構造が得られた。この構造では面外に小さな双極子モーメントを持っており、これが吸収スペクトルの長波長シフトの原因になっていると考えられる。この基底状態 (<sup>1</sup>A) の平衡構造から励起一重項状態への垂直遷移エネルギーを TD-DFT 計算から求めたところ、最も低エネルギー領域に 2 つの <sup>1</sup>B と <sup>1</sup>E<sub>1</sub>, <sup>1</sup>E<sub>2</sub> が非常に近接して存在していることが分かった。分子面内の強い許容遷移である <sup>1</sup>A → <sup>1</sup>E<sub>1</sub> 遷移は 6 本の D-π 枝で協奏的に ICT が起こる分子全体に広がった遷移であり、その垂直遷移エネルギーは無極性溶媒中のそれと比較的よい一致を示した。しかしながら、もしほぼ無極性な C<sub>6</sub> 構造が励起状態での構造緩和後も保たれているとすると、蛍光スペクトルの顕著な長波長シフトを説明することができない。よって、励起状態における構造緩和によって対称性の低下が起こり、高い極性を持つ 1 個の

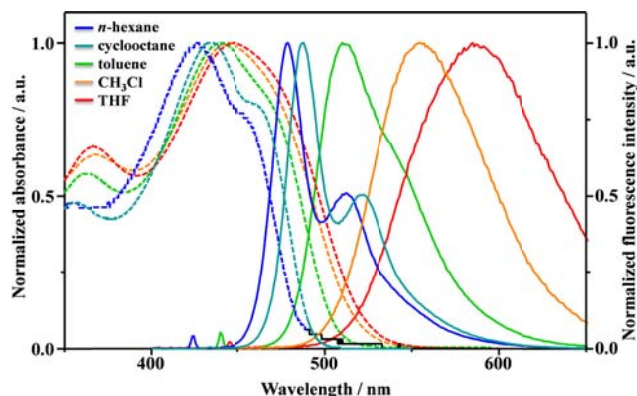


図 2 各溶媒中の SB6 の吸収・蛍光スペクトル

D- $\pi$  枝に励起状態の局在化が起こっていると推測される。実際、このような構造緩和による励起状態の局在化が  $S_1$  状態に対する理論計算からも確認された。以上の結果は、SB6 が光吸収の過程では 1 個の光吸収サイトのみを持つ分子として振る舞うのに対し、発光の過程では分子内に 6 個の発光サイトを持つ多重発色団のように振る舞うことを示唆している。

## 2. 無極性高分子薄膜中の単一分子分光

無極性高分子である Zeonex (ガラス転移温度: 123 °C) の薄膜 (膜厚 200 nm) に SB6 を希薄に分散させた試料を作製した。励起光には直線偏光の 441 nm ピコ秒パルスレーザー (70 ps, 10 MHz) を用い、油浸対物レンズ (100 $\times$ , NA = 1.40) で回折限界まで集光して任意の 1 分子に照射し続け、蛍光強度 ( $I_f$ ), 偏光度 ( $P$ ), 蛍光寿命 ( $\tau_f$ ), 蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。測定はすべて室温, Ar 雰囲気下で行った。

図 3a に単一 SB1 の  $I_f$  の時間変化の一例を、図 3b にその 85~115 秒の区間を拡大したものと並び測定した  $P$  と  $\tau_f$  の時間変化を示す。 $I_f$  の時間変化には、 $I_f$  が発光状態 (on 状態) と非発光状態 (off 状態) を可逆的に行き来する on-off ブリンキングと  $I_f$  が多段階にジャンプする特徴的な挙動が観測された。これらの挙動は測定を行った 200 個以上の単一分子のほとんどで観測された。on-off ブリンキングに対してヒストグラム法と自己相関関数を用いた解析を行った結果、ほとんどの単一分子の on-off ブリンキングが単一指数関数に従う統計的挙動を示したため、on-off ブリンキングを励起三重項状態への項間交差によるものと帰属した。次に  $I_f$  の多段階ジャンプについてであるが、例えば、図 3b の 110 秒付近に見られるように  $I_f$  が突然減少し、それと同期して  $P$  と  $\tau_f$  も変化していることが分かる。SB6 は直径 5 nm もある巨大分子であり、ガラス状態の高分子膜中でその配向を変えるような運動を行うことは考えにくい。よって、 $I_f$  のジャンプに伴う  $P$  の変化は分子内で発光遷移モーメントの向きが変化したことを示している。すなわち、図 3b の挙動は最初に発光サイトであった最も安定な D- $\pi$  枝が何らかの原因で光退色し、発光遷移モーメントの向きが異なる他の D- $\pi$  枝が新たな発光サイトになったためと考えられる。また、 $I_f$  ジャンプが起こったときに  $P$  値がほとんど変化しない場合も観測されたが、これは最初の発光サイトであった D- $\pi$  枝の同一線上にある D- $\pi$  枝が新たな発光サイトになった可能性が考えられる。以上のように SMS により SB6 の多重発色団的な挙動を直接的に捉えることに成功した。

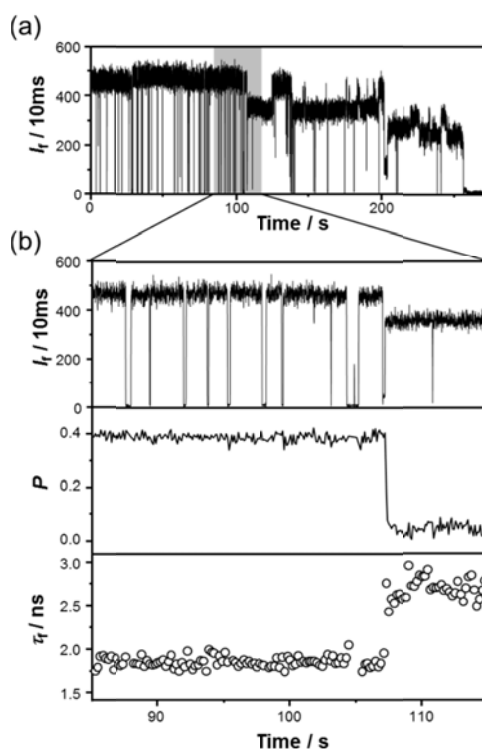


図 3 (a) 蛍光強度  $I_f$  の時間変化と (b) その拡大図 (85~115 s) および並び測定した偏光度  $P$  と蛍光寿命  $\tau_f$  の時間変化

謝辞: SB6 試料を提供してくださった小林健二教授 (静岡大学) にこの場を借りて感謝致します。

参考文献 [1] K. Kobayashi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 1416 (2009).

## 銀アセチリドのナノらせん構造とキラル結晶化

(日大文理) 十代 健, 畠山 義清

Nano helical structure of silver acetylide and chiral crystallization

(Nihon Univ.) Ken Judai, Yoshikiyo Hatakeyama

## 【序】

分子の自己組織化によるナノ結晶成長は、ナノ工学における形態制御の上から重要であり、また、分子と分子の相互作用を応用展開するため分子科学的視点が重要となる研究分野でもある。その中で、銀アセチリド分子が一種のらせん構造である捻じれたナノリボン構造へと自己集合・自己組織化することを発見し、研究を展開している。らせん構造は DNA 二重らせんやタンパク質の  $\alpha$ ヘリックスなど生体内で多く存在し、その場合、らせんの巻く向きは1方向である。一方、化学合成的には、両親媒性ポリマーなど超分子の分野で、分子を精密に合成し、官能基を付加することで、らせん構造物の構築が試みられており、右巻きと左巻きの2種類のらせん構造を官能基の光学活性部位により制御することができている。本研究では、右巻き・左巻きといったナノ構造と生体分子のカイラリティがどう関係しているのか、分子科学的視点から本質に迫るべく、光学活性中心を持たないアキラルな銀アセチリド分子を出発物質として、ナノ結晶の自己集合過程を通しカイラリティが発現する機構を解明することを目的とした。

## 【実験方法】

図1に銀 p-トリルアセチリドの分子構造を示した。銀アセチリドに置換基としてトルエンが付加した構造であり、光学活性中心を持たないアキラルな分子である。

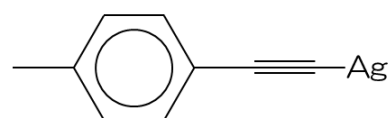


図1 銀 p-トリルアセチリド

この銀アセチリドは、トリメチルアミン存在下アセトニトリル溶媒中で、硝酸銀とエチニルトルエンを反応させることで得た。粗生成物は、ジクロロメタンもしくはトルエン中でトリメチルホスフィンと反応させ、ホスフィン錯体の形で溶解させた後、エタノールなどのアルコール類を加え、ホスフィンを外し再結晶化させることでナノ物質を得た。

再結晶生成物は、アルコール中超音波等で懸濁させ、シリコン基板上に滴下・乾燥後、走査型電子顕微鏡 SEM (VE-9800、KEYENCE) でナノ構造を観測した。また、粉末 X 線回折 XRD (RINT-2000、リガク) をシリコン無反射試料板を用いて測定した。

## 【結果と考察】

この銀アセチリド化合物は極性溶媒にも無極性溶媒にも不溶性性質をもつ。しかし、ホスフィン錯体を形成することで有機溶媒に可溶となり、再結晶過程を行うことができるようになった。図2に溶媒としてエタノールを用いて再結晶を行ったときの SEM 像を示した。基本的にはリボン状のナノ構造物であるが、リボンが軸方向にねじれた構造をとっていることが分かる。再結晶を行っ

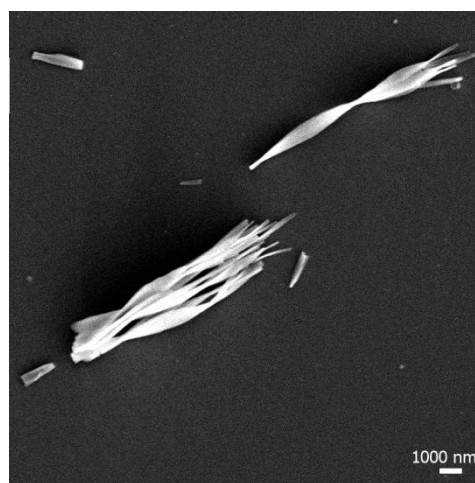


図2 エタノールで再結晶

た化合物は、図1に示したように光学活性中心を持たないアキラルな分子である。しかし、ねじれた構造、つまり、一種のらせん構造である光学活性なナノ構造物がSEMにより観測された。

一方、再結晶溶媒を1-ブタノールで行ったときの結晶構造を図3に示した。図2と比較して、より長く結晶性の高い物質が得られており、全くねじれていない構造である。再結晶溶媒を変えることで、ナノ構造物をらせん物質と非らせん物質に制御できたことを意味する。また、光学活性中心を持たない分子が、らせん構造へと結晶成長するメカニズムを、溶媒効果から調べることができると考えられる。

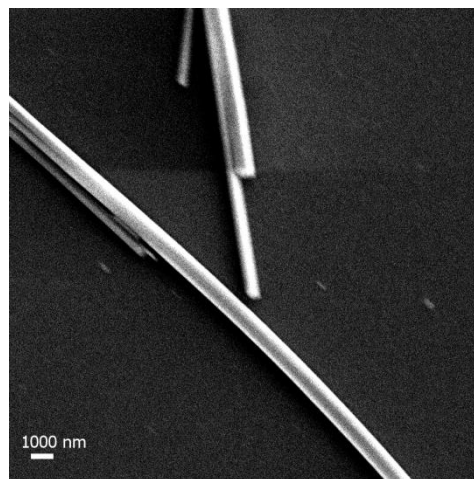


図3 1-ブタノールで再結晶

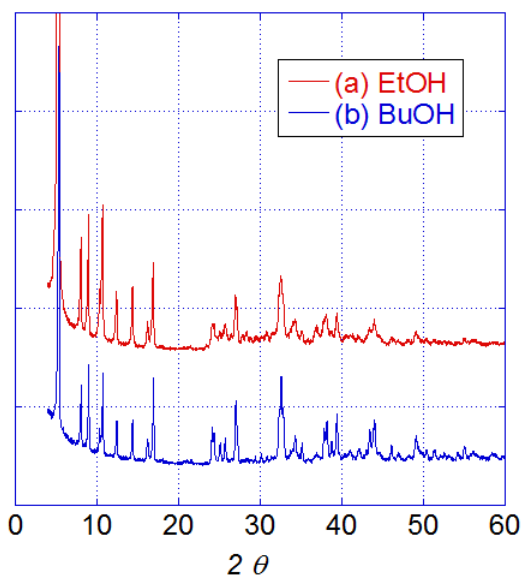


図4 粉末X線回折(XRD)

分子のパッキング様式を調べるために、銀アセチリドの粉末X線回折を測定した。その結果を図4に示す。らせん構造を発現したエタノールで再結晶を行ったサンプルも、非らせん構造であるブタノールにおける結果も、結晶の質による若干のピーク巾の差はあるが、完全に同じ回折パターンであった。つまり、分子のパッキング構造は、らせんナノ構造と非らせんナノ構造で全く同じことを意味する。分子の結晶構造とは、別の要因でナノスケールのらせん構造が誘起されていると考える必要がある。具体的な分子のパッキング結晶構造は明らかになっていないが、XRDのインデックス帰属を行うと、単斜晶系の $a=1.672$  nm,  $b=0.413$  nm,  $c=1.112$  nm,  $\beta=98.54^\circ$  の格子サイズが計算

された。さらに、消滅則を考慮すると、空間群として $P12_11$  (No.4) の可能性が高い。この対称性は、キラルな空間群であり、アキラルな銀アセチリド分子がキラル結晶化を通して、ナノスケールのらせん構造を誘起したと考えられる。

具体的なナノらせん構造生成のメカニズムとして、結晶の欠陥が関与しているのではないかと現在、仮説を立てている。エタノールで再結晶した結晶はナノリボンが所々で枝分かれをした構造となっており、結晶としての質が高くない。一方、1-ブタノールではリボン物質が非常に長く結晶成長したのも見られ、らせん物質と非らせん物質で結晶の質の違いが観測されている。結晶の質が低いエタノールで再結晶した場合には、例えば、表面における点欠陥のような分子パッキングの欠損が多く存在し、その欠陥が、ナノリボンに歪みを生じさせ、らせん構造を誘起したのではないかと推定している。

## 銀ナノキューブをテンプレートとする半導体薄膜の電気化学的作製

(名大院・工<sup>1</sup>, 名大・エコトピア研<sup>2</sup>) 中野 愛<sup>1</sup>, 岡崎健一<sup>1</sup>, 山崎 順<sup>2</sup>, 田中信夫<sup>2</sup>, 鳥本 司<sup>1</sup>

## Electrochemical Preparation of Semiconductor Thin Films on Silver Nanocubes

(Nagoya Univ.<sup>1</sup>, EcoTopia Science Institute<sup>2</sup>) Megumi Nakano<sup>1</sup>, Ken-ichi Okazaki<sup>1</sup>, Jun Yamasaki<sup>2</sup>, Nobuo Tanaka<sup>2</sup>, Tsukasa Torimoto<sup>1</sup>

**【序】** 半導体ナノ結晶は、より大きなバルク結晶とは異なり、その光吸収特性がサイズにより制御可能である。現在、これを応用して、高効率な光電変換デバイスの作製が試みられている。中でも、硫化鉛(PbS)は、その有効質量が非常に小さいために量子サイズ効果を顕著に示し、粒径・膜厚によりそのバンドギャップを近赤外(0.41 eV)から可視光領域まで変化させることが可能である。これまでに、原子レベルで精度よく半導体ナノ結晶の膜厚を制御する方法として電気化学的原子層積層法(Electrochemical Atomic Layer Deposition; ECALD)が報告されている<sup>(1)</sup>。この手法は、Underpotential Deposition(UPD)を利用した薄膜作製法である。半導体の構成元素を交互に UPD することで半導体薄膜を作製するため、その膜厚を UPD サイクル数によって原子レベルで制御することができる。本研究では、可視光領域にプラズモン吸収を持つ銀ナノキューブをテンプレートに用い、ECALD 法により PbS 薄膜を銀キューブ上に積層させることにより半導体/金属ナノ構造体の作製を試みた。また作製した構造体の光応答特性について評価した。

**【実験】** ECALD 法のテンプレートに用いる銀ナノキューブは、ポリビニルピロリドン(PVP)存在下で硝酸銀をエチレングリコールにより還元することで作製した。得られた銀ナノキューブ分散溶液(粒子数濃度  $4.8 \times 10^7$  particles  $\text{dm}^{-3}$ ) 50  $\text{mm}^3$  を ITO 電極上に滴下、乾燥することで電極を作製した。作製した銀ナノキューブ担持 ITO 基板を作用極、Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電極を参照極、白金を対極に用い、 $2.5 \text{ mmol dm}^{-3}$  Na<sub>2</sub>S、あるいは  $2.5 \text{ mmol dm}^{-3}$  Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液を含む  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaClO<sub>4</sub> 溶液中で、-1.25 V および -0.77 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の電位を印加することによって、それぞれ、硫黄(S)および鉛(Pb)の UPD を行った。S および Pb の UPD を交互に行い、この操作を 20 サイクル行うことによって、銀キューブ上に半導体薄膜を形成させた。さらに、作製した半導体薄膜/金属ナノ構造体担持 ITO 基板の光電位化学特性を、正孔捕捉剤として  $50 \text{ mmol dm}^{-3}$  トリエタノールアミン(TEOA)を含む  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で光照射することによって評価した。

**【結果と考察】** テンプレートに用いた銀ナノキューブの SEM 像を図 1(a)に示す、得られた銀ナノキューブは(100)面で囲まれた粒径  $125 \pm 7.2 \text{ nm}$  の立方体形状であった。この銀ナノキューブを ITO 電極上に担持しサイクリックボルタモグラム(CV)を測定することによって、

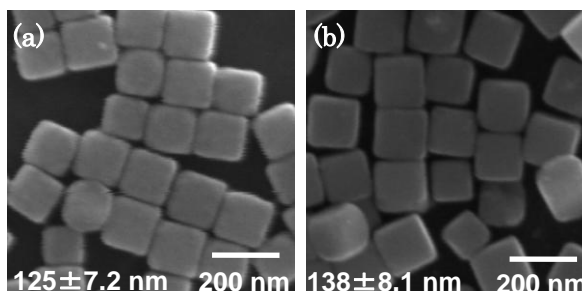


図 1 テンプレートとして用いた銀キューブ (a)と UPD サイクル 20 回後に得られた構造体(b) の SEM 像。

S および Pb の銀ナノキューブ上への UPD が、それぞれ、 $-1.25\text{ V}$  および  $-0.77\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$  において起こることを確認した。S および Pb の UPD を交互に 20 回積層して作製した構造体の SEM 像を図 1(b) に示す。得られた構造体の粒径は  $138 \pm 8.1\text{ nm}$  であり、テンプレートである銀ナノキューブの立方体形状を維持したまま粒径が

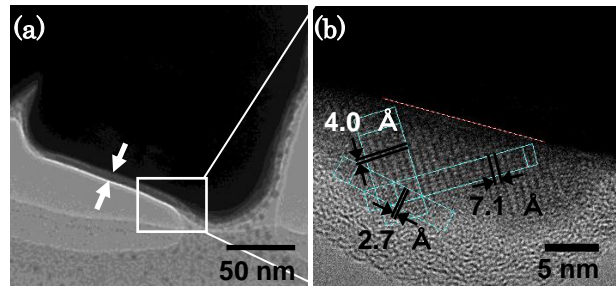


図 2 半導体薄膜/銀キューブ構造体の TEM 像(a)、および構造体表面の高分解 TEM 像(b)。

増大したことがわかった。得られた構造体の TEM 像および、銀ナノキューブ表面の HRTEM 像を図 2 に示す。TEM 像より、粒界が存在するものの、銀ナノキューブ表面全体に薄膜が生成していることがわかった。EDX 分析によって薄膜の組成分析を行ったところ、薄膜は Pb をわずかに含み、Ag と S が約 2:1 の比率で含有していた。HRTEM 像より求めた格子縞間隔、および電子回折パターン観察より、銀ナノキューブ上の薄膜は単斜晶  $\text{Ag}_2\text{S}$  であり、 $\text{Ag}(100)$  面に対し  $\text{Ag}_2\text{S}(1-1-2)$  面がエピタキシャル成長していることが示唆された。このことから、Pb の UPD 析出過程において Pb の析出量は非常に少なく、また、銀ナノキューブ表面に生成する  $\text{Ag}_2\text{S}$  薄膜はおもに S の UPD 操作にともなう銀キューブ粒子の部分酸化によるものであることが示唆される。

得られた半導体薄膜/銀キューブ構造体に光照射を行ったところ、アノード光電流が観測された。光電流生成のメカニズムを図 3(a) に示す。光照射によって半導体薄膜中に電子-正孔対が生成し、正孔は、溶液中に存在する正孔捕捉剤である TEOA によって捕捉される。一方、光生成した電子は、銀キューブに注入され、ITO 電極に到達することによってアノード光電流を生じる。電極に、 $-0.4\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$  の電位を印加して、ITO 電極側(図 3(a)下方)あるいは溶液側(図 3(a)上方)から光照射したときのアノード光電流の作用スペクトルを図 3(b) に示す。いずれも 500~600 nm 付近に光電流の立ち上がり波長が観察された。また、ITO 電極側から光を照射した場合には、400~500 nm 付近にピークがみられた。このピーク位置は銀ナノキューブのプラズモン吸収が生じる波長領域と一致しており、テンプレートである銀ナノキューブのプラズモン増強電場が銀表面の半導体薄膜の光電変換効率に影響を及ぼしていることが示唆される。

[参考文献] (1) B.W. Gregory, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 300, 543.

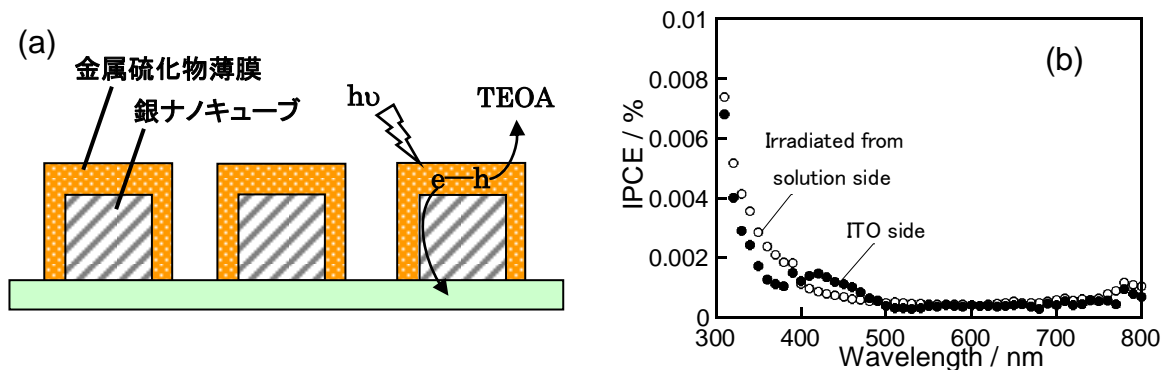


図 3 半導体薄膜/銀キューブの光電流生成メカニズム(a)、およびアノード光電流の作用スペクトル(b)。

### 3D13

#### 異性体選別した炭素クラスターイオンの酸素および重水素との反応

(東北大院理<sup>1</sup>, IAMS<sup>2</sup>) 小安 喜一郎<sup>1</sup>, 大滝 智広<sup>1</sup>, 高橋 開人<sup>2</sup>, 美齊津 文典<sup>1</sup>

#### Oxidation and deuteration reactions of isomer-selected carbon cluster ions

(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, IAMS<sup>2</sup>) K. Koyasu<sup>1</sup>, T. Ohtaki<sup>1</sup>, K. Takahashi<sup>2</sup>, and F. Misaizu<sup>1</sup>

【序】炭素クラスター正イオン( $C_n^+$ )では、10 量体以下で直線構造が安定に存在し、7 量体から 40 量体では環状構造異性体が安定となる。そのため、7–10 量体で直線と環状の両方の異性体が共存する。このサイズ領域での  $O_2$  との反応については、各異性体を選択した実験がすでに行われている [1]。その報告によると、イオン移動度分析法を適用して分離した直線異性体が、環状異性体よりも高い酸化反応性を示すという結果が得られている。また直線異性体の中でも、サイズ  $n$  に依存して酸素分子との反応性が異なることが知られている。しかし、これらの反応性の違いを生じる機構については、十分検討されていない。

そこで本研究では、イオン移動度分析法によって分離した  $C_n^+$  の異性体の  $O_2$  との反応を再検討した。特に、イオン強度の反応ガス濃度依存性から、 $n = 5-9$  の各サイズについて、直線異性体の酸化反応速度定数を実験的に決定した。また、 $D_2$  と直線  $C_n^+$  の反応についても、速度定数を決定した。これらの直線異性体の反応速度定数のサイズ依存性を、量子化学計算で得られた電子状態に基づいて考察した。

【実験方法】炭素クラスターイオンはレーザー蒸発法を用いて生成し、移動度分析のためのドリフトセルに入射した。この際、セル直前のイオンゲート電極にパルス電場を印加することによって、イオンをパルス状に効率よく導入した。ドリフトセルには緩衝気体として 0.4–0.8 Torr の He を導入し、 $C_n^+$  の異性体によって He との衝突断面積が異なることを利用して、異性体分離を行った。セル内にはイオンを進行方向へ加速する電場 ( $E = 7.2 \text{ V cm}^{-1}$ ) を印加してあり、衝突と電場加速のバランスによって、 $C_n^+$  は一定速度になってセルを通過する。また、セルの温度は液体窒素を用いて 180 K まで冷却が可能であり、低温で He の数密度を増加させて衝突頻度を増すことによって、異性体分離能を向上させることが可能である。このように分離された異性体イオンをリフレクトロン型の飛行時間 (TOF) 質量分析計に導入して、特定の衝突断面積をもつイオンの TOF スペクトルを測定した。この時、イオンゲートによるイオン入射から、TOF 質量分析計への導入までの時間差 ( $\approx$  イオンのセル通過時間) を到達時間 (Arrival time) と定義した。到達時間を掃引して TOF スペクトルを連続的に測定することにより、異性体およびサイズ分離スペクトルを二次元プロットとして得た。

また  $O_2$  および  $D_2$  との反応の測定においては、ドリフトセル中の He に 0.1–10 % の  $O_2$  または  $D_2$  を混合し、 $C_n^+$  の異性体の分離と同時に吸着反応を進行させた。反応後に減少・生成するイオンを検出して、反応ガス濃度依存性から異性体ごとの酸化、ならびに重水素化反応の速度定数を決定した。また、 $C_n^+$  の電子状態計算は CCSD(T)/cc-pVDZ で行った。

【結果と考察】図 1 に、 $D_2$  (1 %) との反応後の  $C_n^+$  ( $n = 6-11$ ) の異性体分離スペクトルを示す。 $O_2$  との反応と同様に、直線異性体 (図の上方点線の系列) で反応が進行するのに対して、環状異性体 (図の下方点線の系列) では反応がほとんど進行しないことがわかった。また、直線異性体からは、

主な反応生成物として  $C_nD^+$  (奇数:  $n = 7$  および  $9$ ),  $C_nD_2^+$  (偶数:  $n = 6$  および  $8$ ) が観測された。いくつかの  $D_2$  濃度条件での反応生成物の生成量を解析することによって、重水素化反応は一段階で進行して一または二水素化物が得られることがわかった。これは、直線異性体の  $O_2$  との反応 ( $O$  原子が末端炭素に逐次的に付加して  $C_nO^+$  および  $C_nO_2^+$  を生成する反応) とは異なる結果であった。

さらに、 $C_n^+$  直線異性体の  $O_2$  および  $D_2$  との反応に対する反応速度定数  $k(C_n^+)$  を決定することによって、反応性の違いを定量的に得た。サイズに対する  $k(C_n^+)$  のプロットを図 2 に示す。 $O_2$ ,  $D_2$  双方の場合で、偶数の  $k(C_n^+)$  が奇数よりも小さい傾向が観測された。また、 $D_2$  との反応においてはサイズの増加とともに反応速度定数が減少した。酸化反応 ( $k_{O_2}(C_n^+)$ ) については異性体分離・非分離の結果が報告されているが [1,2], 重水素化反応 ( $k_{D_2}(C_n^+)$ ) については異性体非分離条件の結果のみが報告されている [2]。今回の結果はこれらの既報と同様の傾向であった。

以上の直線異性体における  $k(C_n^+)$  の偶奇性、ならびに  $O_2$  および  $D_2$  の反応の違いについて  $C_n^+$  の電子状態の観点から考察した。以前報告された同レベルでの理論計算では、直線  $C_n^+$  ( $n = 4-10$ ) においては、 $D_{2h}$  の対称性を適用するとどのサイズでも  $^2\Pi$  が最安定状態である [3,4] ため、反応の偶奇性に電子状態が直接影響しないと予想される。一方、本研究で  $C_{2v}$  に対称性を低下させて計算を試みたところ、偶数では依然として  $^2\Pi$  が最安定であるが、奇数の場合にはより安定な  $^2\Sigma$  状態が見いだされた。さらに、 $\Sigma$  状態では不対電子の軌道が末端炭素に集中するために反応性が高いことが示唆され、奇数の高い反応性を説明できる。また、不対電子が反応進行に寄与しているので、価電子数が奇数の  $D$  原子が反応すると電子対を形成して一段階で反応性が低下する。対照的に、偶数価電子をもつ  $O$  原子との反応では電子対を形成しないために、反応が二段階で進行すると考えられる。

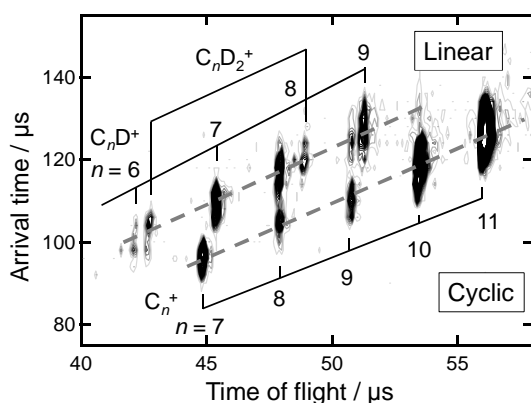


図 1  $C_n^+$  の  $D_2$  (1%) との反応後の飛行時間 (サイズ)-到達時間 (断面積) 2 次元プロット

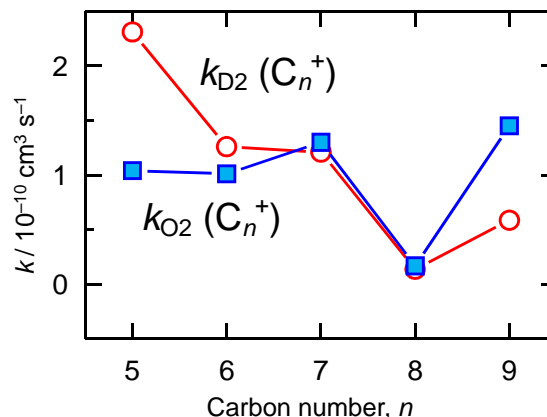


図 2  $C_n^+$  の  $O_2$  (■) および  $D_2$  (○) に対する反応速度定数のサイズ ( $n$ ) 依存性プロット

#### 【文献】

- [1] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 8182.
- [2] S. W. McElvany, B. I. Dunlap, and A. O'Keefe, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 715.
- [3] M. G. Giuffreda, M. S. Deleuze, and J.-P. François, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 5137.
- [4] L. Belau, S. E. Wheeler, B. W. Ticknor, M. Ahmed, S. R. Leone, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10229.

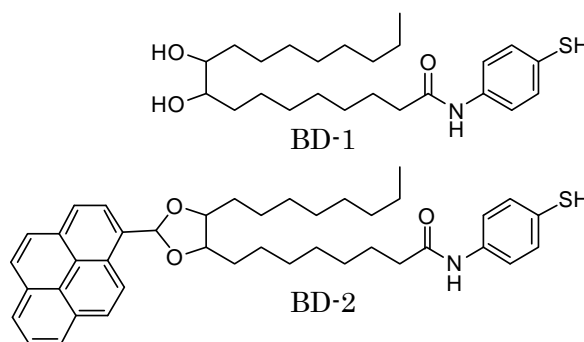


## ベンゼンチオール誘導体を利用した新奇な金・銀クラスターの調製と分光特性

(鹿児島大院理工・九大院工\*) 蔵脇 淳一, 岡村 浩昭, Kwati Leonard, 山田 淳\*  
**One-pot preparation and spectroscopic properties of gold and silver nanoclusters using novel benzene thiol derivatives**

(Kagoshima Univ.) Junichi Kurawaki, Hiroaki Okamura, Kwati Leonard, Sunao Yamada\*

【緒言】 我々は、還元性安定化剤としてジヒドロキシ脂肪酸から合成したデンドリックチオール誘導体やベンゼンチオール誘導体 (BDs) で局在表面プラズモン共鳴を示す金ナノ粒子や金ナノロッドの一段階創製法について報告してきた [1,2]。さらには、Scheme 1 に示す BD-1 や BD-2 を用いて金ナノクラスター (AuC) や銀のナノクラスター (AgC) の一段階創製にも成功した。AuCs は伝導電子のフェルミ波長に依存する発光特性を持つことが知られている。今回我々が創製した BD-1 で保護された AuC (AuC@BD-1 と略す) を、355 nm の波長で励起すると 450-460 nm にピークを有する発光スペクトルを示した。Jellium model を用いたクラスターサイズの計算とマスマスペクトルから主に  $\text{Au}_9(\text{BD-1})_6$  が生成していると結論付けた。同様に、光機能性分子 BD-2 を用いて AuC や AgC の一段階創製を行った。それらの結果について詳報する。



Scheme 1

【実験】 溶媒 50 mL に BDs 0.2 mmol を溶かし、塩化金酸 (48.6 mM) 1.0 mL を混合し激しく 3 分間攪拌した後、25°C で静置した。溶媒はエタノール (EtOH)、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフランを用いた。吸収、発光そして  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを測定し、さらに質量分析を行い、生成した AuC や AgC の分光特性について調べた。

【結果と考察】 本節では AuC の結果について述べる。塩化金酸と BDs を混合しただけで、AuC が容易に生成したことからベンゼンチオールは  $\text{Au}^{3+}$  を還元するのに十分

な還元力を有し、かつ安定化剤としても機能することがわかった。エタノール溶液中における AuC の生成過程のスペクトルを Fig. 1 に示した。Fig. 1(a)における、260 nm の吸収と 300 nm 付近の肩はベンゼンチオール誘導体由来、227 nm と 321 nm の吸収は塩化金酸に由来する。塩化金酸に由来する吸収バンドは、ベンゼンチオール誘導体の還元反応により 5 時間以内には完全に消失する。さらに反応開始直後から中間体と推測される 395 nm の吸収バンドが現れる。さらに、このバンドが消失するに連れ 2 つ目の中間体と推測される 600 nm 周辺の吸収との間に 1 つ目の等吸収点が観測された。反応開始後 5 時間経過すると第 2 の等吸収点が現れ、600 nm 付近の吸収が消失するに連れ、350 nm 付近の吸収が徐々に大きくなった。これらの現象は、発光性クラスターが数段階の反応過程から形成されていることを示唆している。さらに 350 nm で励起すると約 460 nm に極大波長を有する発光スペクトルが観測され、クラスターの生成に伴い発光強度も増大した。このことから AuC が生成していると結論された。

一方、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルは、AuC との結合部位に近いベンゼン環とアミド結合の隣のプロトンの低磁場シフトを示しており、これは Au-S 相互作用を示唆している。さらに、Jellium model と MALDI-TOF-MS から主に  $\text{Au}_9(\text{BD-1})_6$  を生成していることがわかった。また、本研究で用いた非プロトン性極性溶媒の双極子モーメントと発光波長に相関があることが示唆された。同様の実験を BD-2 を用いて行った結果、AuC@BD-2 の創製に成功した。Ag C の結果についても併せて当日報告する。

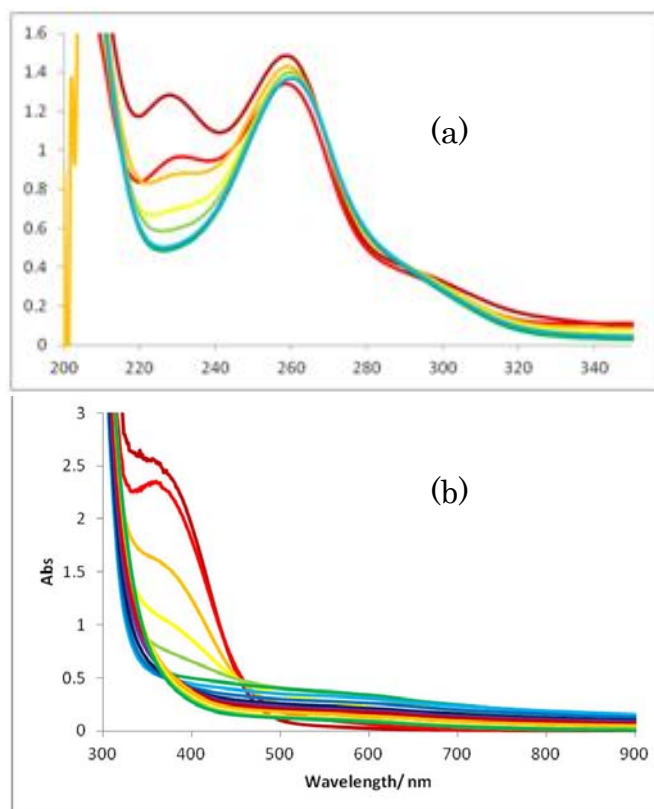


Fig. 1 Absorption spectra of AuC produced in ethanol solution. (a) 200-350 nm region and (b) 300-900 nm region.

[1] Leonard, K. Kawashima, M. Okamura, H. Kurawaki, J. Mater. Lett, 2010, 64, 2240.

[2] Okamura, H. Kurawaki, J. Iwagawa, T. Hamada, T. Kawashima, M. Chem. Lett. 2010, 39, 1258.