

アゾベンゼンチオラート保護金 25 量体クラスターの精密合成と光応答挙動

(東理大院総合化学) 上村宇慶, 平山道世, 根岸雄一

A photoresponsive Au₂₅ nanocluster protected by azobenzene derivative thiolates
(Tokyo University of Science¹) Ukyo Kamimura¹, Michiyo Hirayama¹, Yuichi Negishi¹

【序】光によって構造や物性を相互に変換できる光応答性分子が注目を集めている。そのような分子はメモリーやスイッチになり、分子素子の材料として魅力的である。アゾベンゼンは代表的な光応答性分子である。この分子は、紫外光照射により trans 体から cis 体へと、可視光照射により cis 体から trans 体へと異性化する(図 1)。また、こうした構造変化に伴い、この分子は光学吸収や分子内の双極子モーメントなどの様々な物理的/化学的性質を変化させる。このような特性をもつアゾベンゼンを他の物質と複合化させることで、他の物質の物理的/化学的性質にも光応答性を付与させる研究が現在盛んに行われている。

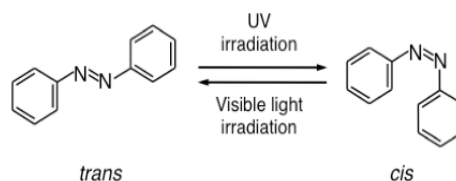


図 1.アゾベンゼンの光応答挙動

チオラート(RS)により保護された Au₂₅ クラスタ (Au₂₅(SR)₁₈) は熱力学的、化学的に高い安定性を示すクラスタである。また、レドックス挙動、フォトルミネッセンス、触媒活性などの、バルクでは見られない物理的/化学的性質を発現する。こうした特徴が故に、Au₂₅(SR)₁₈ はナノ材料の構成単位として大きな注目を集めている。これらの特徴のうち、いくつかの物理的性質は周りを覆う配位子の双極子モーメントに依存して変化することが明らかにされている。例えば、Au₂₅(SR)₁₈ の酸化還元電位やフォトルミネッセンスの量子収率は、配位子の双極子モーメントに依存して変化することが報告されている。こうした特徴をもつ Au₂₅ クラスタを、光照射に応じて分子内の双極子モーメントを変化させるアゾベンゼンと複合化すると、光照射により、Au₂₅ クラスタの物理的性質を可逆的に変化させられることが期待される。

本研究では、そうした光応答性を有する Au₂₅ クラスタを創製するため、アゾベンゼンチオラート(Az-SH)により保護された Au₂₅ クラスタ (Au₂₅(S-Az)₁₈) を精密に合成した。得られた Au₂₅(S-Az)₁₈ の光照射前後の微分パルスボルタンメトリー測定より、Au₂₅(S-Az)₁₈ は光照射により酸化還元電位を可逆的に変化させることが明らかになった。[1]。

【実験】本研究では、図 2 に示すアゾベンゼンチオール(Az-SH)を使用した。図 2 の Az-SH は次のように合成した。まず、4-(フェニルアゾ)フェノールの水酸基をエーテル化した後、末端をチオアセチル化し、これを加水分解した。この調製物からオープンカラムクロマトグラフィーを用いて Az-SH のみを分離した。

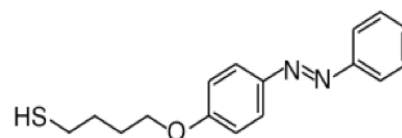


図 2.アゾベンゼンチオラート(Az-SH)

アゾベンゼンチオラート保護金クラスタは、Az-SH を塩化金酸とテトラヒドロフラン溶液中にて混合し、この溶液に還元剤を加えることで調製した。調製溶液から、サイズ排除カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーにより、目的のクラスタのみを分離した。生成物を、マトリックス支援レーザー脱離(MALDI)イオン化質量分析、透過型電子顕微鏡(TEM)観測、紫外可視吸収分光、レーザー解離質量分析、粉末 X 線構造解析により評価した。

生成物をトルエンに溶解させ、そこに紫外光及び可視光を照射し、表面の S-Az を光異性化させた。光照射前後の生成物の酸化還元電位を、微分パルスボルタンメトリー(DPV)測定により評価した。

【結果及び考察】 図3に生成物のMALDI質量スペクトルを示す。MALDI質量スペクトルには、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ に帰属されるピークのみが観測された。生成物のTEM写真には、粒径が1nmの粒子のみが高分散で観測された。これらの結果は、上記方法によって、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ が高純度で合成されたことを示している。

合成された $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ の幾何構造については、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と金属原子数及び配位子数が同じであることから、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と類似した骨格構造を有していると予想される。すなわち、 Au_{13} コアの周りを、6個の $\text{Au}_2(\text{S-Az})_3$ オリゴマーが覆った構造を有していると予想される。実際、生成物と $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の紫外可視吸収スペクトルを比較すると、 Au_{13} コアに帰属される吸収領域のピーク形状は酷似している。生成物のレーザー解離質量スペクトル及び粉末X線構造パターンも、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のそれらと酷似していた。これらの結果より、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と同じ骨格構造を有していると結論した。

光照射前後の紫外可視吸収スペクトルから、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ のアゾベンゼンは光照射により繰り返し光異性化を起こすことが分かった。吸収強度の変化から計算される異性化効率は、trans体からcis体、及びcis体からtrans体へのどちらについても100%であった。こうしたアゾベンゼンの高い異性化の効率は、二次元自己組織化膜におけるそれとは対照的である。 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ においては、アゾベンゼン誘導体チオラートが Au_{13} コアを中心に放射状に広がっており、それゆえ、配位子同士の間には、異性化に十分な空間が存在すると考えられる。このため、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ においては、二次元自己組織化膜の場合とは異なり、このようにアゾベンゼンが高い効率で光異性化を起こすものと考えられる。

こうしたアゾベンゼンの光異性化により、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ の酸化還元電位がどのように変化するかをDPV測定により調べた。その結果、アゾベンゼンの光異性化により、 $\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$ は酸化還元電位を可逆的に変化させることが明らかになった。図4に、光照射前後での生成物の微分パルスボルタモグラム(-1.0~1.0V)を示す。光照射前のボルタモグラムには、電位が-206mV及び126mVの位置にピークが観測された。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ のボルタモグラムとの比較により、-206及び126mVのピークはそれぞれ、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{1/0}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{0/+1}$ の酸化還元由来するピークであると帰属された。紫外光照射後のボルタモグラムにおいては、これらのピークが高エネルギー側にシフトした(-169及び139mV)。一方、可視光照射後のボルタモグラムにおいては、照射前と近い位置(-206及び121mV)にてピークが観測された。これらの結果は、光照射により、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{1/0}$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]^{0/+1}$ の酸化還元電位が可逆的に変化したことを示している。こうして酸化還元電位が変化する理由については、アゾベンゼンの異性化により、S-Az分子内の双極子モーメントが変化するためであると考えられる。こうした変化に伴い、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]$ の軌道エネルギーが変化するため、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}]$ の酸化還元電位が変化する解釈される。

以上のように、S-Azと複合させた Au_{25} クラスター($\text{Au}_{25}(\text{S-Az})_{18}$)は、光照射により、酸化還元電位を可逆的に変化させることが分かった。このことは、アゾベンゼンと Au_{25} クラスターを複合化させると、光応答性を有する Au_{25} クラスターを創製できることを示している。本研究結果は、チオラート保護 Au_{25} クラスターを、光スイッチング機能をもつ分子素子(電子素子、発光素子、磁性材料)へと応用して行く上での設計指針になると期待される。

[1] Negishi, Y.; Kamimura, U.; Ide, M.; Hirayama, M. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4263–4268.

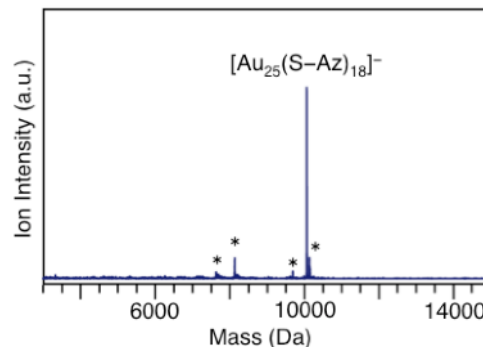


図3. 生成物のMALDI質量スペクトル

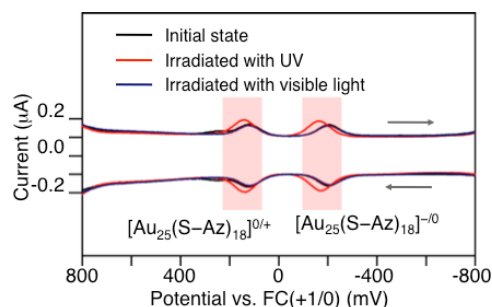


図4. 生成物の光照射前後の微分パルスボルタモグラム