

## 2P085

### デンドリマーを鋳型とした典型元素サブナノ粒子の精密合成

(東工大化生研) ○渡邊 藍子, 神戸 徹也, 今岡 享稔, 山元 公寿

#### Precise Synthesis of Sub-nano-sized Typical Metal Particles using a Dendrimer Template (Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)

○Aiko Watanabe, Tetsuya Kambe, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto

【序】数個の原子から構成されるサブナノ粒子は、バルクやナノ粒子とは異なる性質を持つと期待されている。しかし、こうしたサブナノ粒子は原子数を制御した合成が困難であり、十分な研究がされていない。

我々の開発したフェニルアゾメチンデンドリマー (Figure 1, DPAG4)は、分子内ポテンシャル勾配を持ち、内層から段階的に金属と錯形成することが可能である<sup>1</sup>。我々はこの精密金属集積能を利用し、個数を精密に制御した金属サブナノ粒子の合成を達成している<sup>2</sup>。これまで、遷移金属元素について研究を展開してきたが、典型金属元素については未開拓であった。本研究では、典型元素種の鋳型デンドリマーへの精密集積および鋳型還元に基づく精密クラスター構築を開拓した (Figure 2)。さらに本手法による超原子構築も検討したので報告する。

【実験】本研究では典型元素として  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$  を用いた。DPA 溶液にこれら金属溶液を滴定し、UV-vis 測定により錯形成挙動を確認した。

DPAG4 溶液に対し、目的のクラスターの構成原子数に対応するモル当量の金属塩溶液を加え錯形成を行った。その後、 $\text{NaBH}_4$  メタノール溶液を加え還元することで、構成個数を厳密に制御した典型金属クラスターを合成した (Figure 3)。

合成した各種クラスターに対し、STEM, XPS, ESI-TOF-MS 測定を行うことで、目的とするクラスター構築の確認と、その構造解明を行った。

【結果と考察】UV-vis 測定による滴定実験から、DPAG4 に対し  $\text{BiCl}_3$  が 1:1 で段階的に錯形成できることを新たに見出した。UV-vis スペクトルの錯体由来の吸光度の変化を、理論曲線とのカーブフィッティングを行うことで、 $\text{BiCl}_3$  の錯形成定

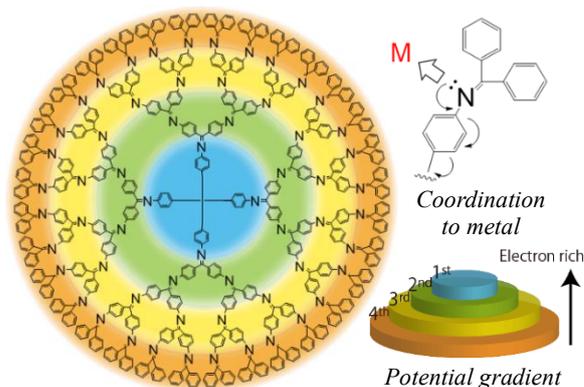


Figure 1. Phenylazomethine dendrimer.

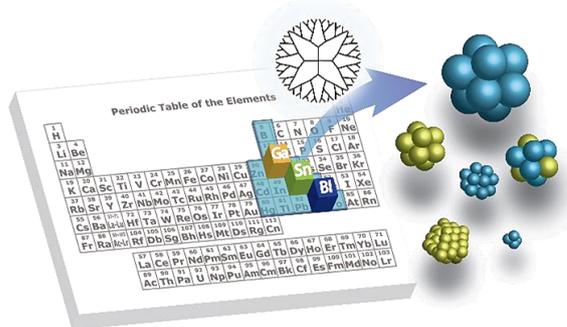


Figure 2. Subnano-sized particles consisting of typical elements.

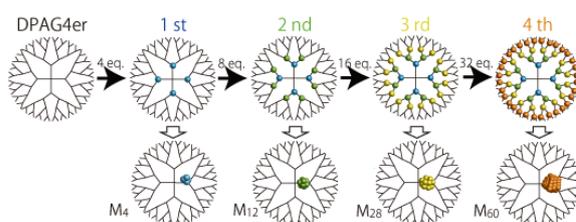


Figure 3. Synthesis process of precisely size-controlled metal clusters.

数を  $3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  と算出した。GaCl<sub>3</sub> や SnCl<sub>2</sub> と比較することで、錯形成の強さは GaCl<sub>3</sub> > BiCl<sub>3</sub> ≈ SnCl<sub>2</sub> であることが分かり、電子密度勾配を利用した混合集積が可能であることを見出した (Figure 4)。これら結果を踏まえて、GaCl<sub>3</sub> と BiCl<sub>3</sub> の異種金属混合錯形成を行なったところ、錯形成能の強い Ga が内側、弱い Bi が外側になるようにして精密集積され、 dendrimer を用いた典型金属の精密集積を達成した。

この精密集積を利用して、個数規定クラスターの合成を行った。DPAG4 に対して BiCl<sub>3</sub> をそれぞれ 12 当量、28 当量、60 当量と各層まで段階的錯形成させたのち、NaBH<sub>4</sub> により還元することで、Bi<sub>12</sub>、Bi<sub>28</sub>、Bi<sub>60</sub> クラスタを合成した。STEM によるクラスターの観察から、構成原子数の増加とともに粒径の増大を確認した。いずれのクラスターも粒径分布が狭いことから、DPA を鋳型として用いることで Bi クラスタが画一的に合成されたことを確認した (Figure 5)。さらに、高分解能 STEM 測定により、Bi<sub>12</sub> の原子分解能の観察を行った。Bi<sub>12</sub> が電子線により崩壊する様子から、原子が精密に 12 個集まってクラスターを構成していることを実証した (Figure 6)。

同様の手法を用い新規 Ga クラスタ、さらには Ga と Bi を精密に配合した異種金属クラスター構築も達成した。DPA の 1 層目に GaCl<sub>3</sub>、2 層目に BiCl<sub>3</sub> を錯形成させ還元することで Ga<sub>4</sub>Bi<sub>8</sub> クラスタを合成した。STEM 観察により、構成個数と組成の制御を確認した (Figure 7)。また、一原子付加型 dendrimer を利用することで Ga<sub>13</sub><sup>-</sup> の構築を達成し、ESI-TOF-MS 測定により、その構造をとらえた。Ga<sub>13</sub><sup>-</sup> はジェリウムモデルで (1S)<sup>2</sup>(1P)<sup>6</sup>(1D)<sup>10</sup>(2S)<sup>2</sup>(1F)<sup>14</sup>(2P)<sup>6</sup> の閉殻構造を持つ安定超原子であり、本研究で用いた手法により、液相で超原子を構築できることを見出した。

#### 【参考文献】

- [1] K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature* **2002**, *415*, 509.  
 [2] K. Yamamoto, T. Imaoka, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1127.

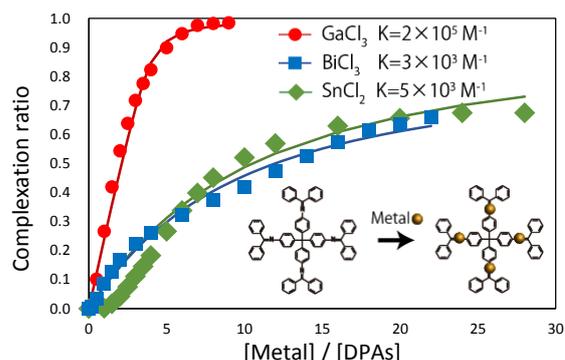


Figure 4. The titration curves obtained from the experiments monitored at 410 nm and calculated values of GaCl<sub>3</sub> (circles), BiCl<sub>3</sub> (squares) and SnCl<sub>2</sub> (diamonds).

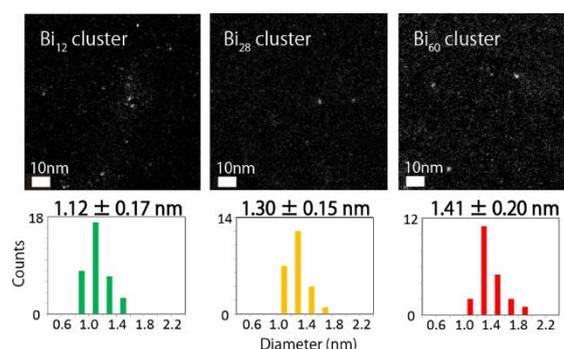


Figure 5. STEM images and dispersions of Bi<sub>12</sub>, Bi<sub>28</sub> and Bi<sub>60</sub> clusters.

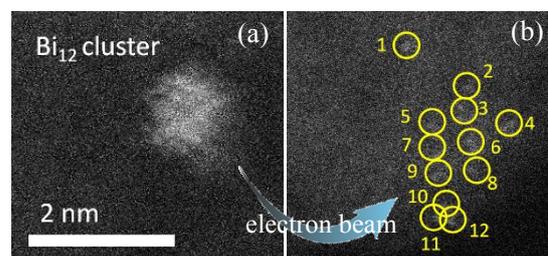


Figure 6. High resolution STEM images of Bi<sub>12</sub> clusters (a) before and (b) after decomposition by electron beam. Yellow circles focus on Bi atoms.

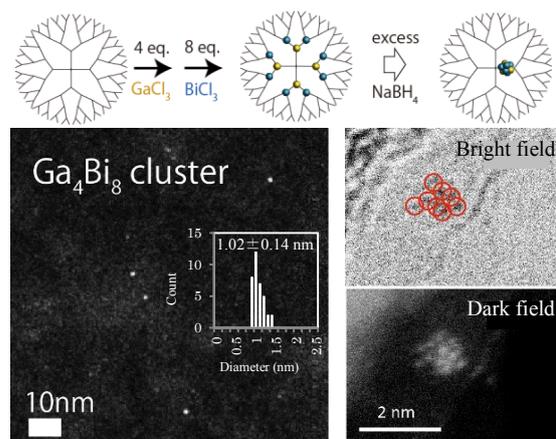


Figure 7. STEM images of Ga<sub>4</sub>Bi<sub>8</sub> clusters.