

Ag₂₉クラスター配位子の結合-解離の動的平衡に基づく 光励起状態挙動

¹立教大理

○新堀佳紀¹, 高橋直也¹, 陶山めぐみ¹, 三井正明¹

Photoexcited State Behavior Based on Dynamic Equilibrium of Binding-Dissociation of Ligands on Ag₂₉ Cluster

○Yoshiki Niihori¹, Naoya Takahashi¹, Megumi Suyama¹, Masaaki Mitsui¹

¹ College of Science, Rikkyo University, Japan

【Abstract】 We report the effect of dynamic equilibrium of binding-dissociation of ligands on photoexcited state of ligand protected Ag₂₉ cluster. The synthesized Ag₂₉(BDT)₁₂ (BDT = 1,3-benzenedithiolate) was combined with TPP (triphenylphosphine) ligand in solution. The photoluminescence lifetimes of various mixing ratio of Ag₂₉(BDT)₁₂ and TPP were investigated. Photoluminescence decay curve of Ag₂₉(BDT)₁₂ showed the single exponential decay with 65 ns. However, addition of TPP changed the photoluminescence lifetimes drastically. A careful examination allowed us to unveil the existence of additional four species having different photoluminescence lifetimes. Since the TPP ligands of Ag₂₉(BDT)₁₂(TPP)₄ are known to be in dynamic equilibrium of binding-dissociation in the solution, these species with different lifetimes of 65, 180, 460, 665, and 1020 ns are assignable to Ag₂₉(BDT)₁₂(TPP)_x, x = 0, 1, 2, 3, and 4, respectively.

【序】 配位子で保護された粒径が数 nm 程度の金属クラスターは発光特性や触媒活性などのバルクでは見られない性質を有することが知られている。近年、金属クラスターの発光に関する研究が盛んに行われている。発光性金属クラスターの光物性や励起状態挙動を明確に理解するためには、単一の組成・幾何構造を有するクラスターに対して分光分析を行うことが重要である。1,3-ベンゼンジチオラート配位子 (BDT) とトリフェニルホスフィン配位子 (TPP) に保護された Ag₂₉ クラスター (Ag₂₉(BDT)₁₂(TPP)₄) (Figure 1) は、可視域に発光を示し、単結晶 X 線構造解析によりその幾何構造が明らかにされている。^[1] また、非常に最近、Ag₂₉(BDT)₁₂(TPP)₄ は溶液中で TPP の結合・解離が動的平衡状態になっていることが示唆された。^[2] 本研究では、Ag₂₉ に配位している 4 つの TPP 配位子の数を制御することに成功し、配位数に依存した顕著な励起状態緩和過程の変化を見出したので報告する。

【実験方法】 TPP 配位子数を制御するため、TPP が含まれていないクラスター Ag₂₉(BDT)₁₂ を既報^[1]に変更を加えた方法で合成した。まず硝酸銀 AgNO₃ をメタノールに溶解させ、酢酸エチルを加えた。次に 1,3-ベンゼンジチオール (BDT) を加え、銀チオラート錯体を形成させた。ここに NaBH₄ 水溶液を加え、5 時間攪拌することによりクラスターを形成させた。得られた溶液を遠心分離し、上澄み溶液を乾燥させ、生成物を水・メ

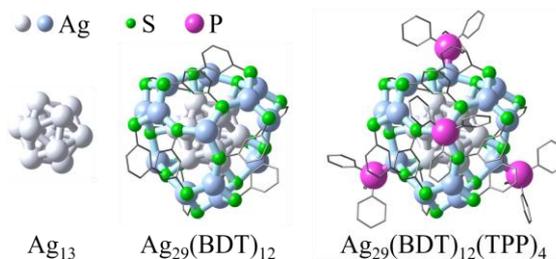


Figure 1. Geometrical structure of Ag₂₉(BDT)₁₂(TPP)₄.^[1]

タノールで洗浄し、不要な成分を除去した後、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) で目的成分を抽出した。得られた生成物は紫外可視 (UV-Vis) 吸収分光、発光分光、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) で評価した。次に $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ の DMF 溶液 ($[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}] = 10 \mu\text{M}$) に任意量の TPP 配位子を加えて、478 nm の励起光による発光減衰曲線を時間相関単一光子係数法で測定し、TPP 添加量に対する発光寿命の変化を評価した。

【結果・考察】 生成物の UV-Vis 吸収スペクトルと発光スペクトルは既報^[1]とよく一致していた (Figure 2)。また、生成物の ESI-質量スペクトルを測定したところ、質量電荷比 1603.6 に-3 価のピークが観測された。このピークは、 $[\text{Ag}_{29}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_{12}]^{3-}$ の組成を有するクラスターの質量電荷比と同位体分布に一致した。これらのことから、 $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ が高純度に合成できていることが確認された。合成した $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ は発光寿命 65 ns の単一指数減衰を示し、単一の励起状態から発光が起こっていることが確認された (Figure 3)。次に、クラスター溶液に任意量の TPP 配位子を添加し、発光減衰の変化を調査したところ、TPP 配位子の割合が増えるほど、180, 460, 665, 1020 ns といった長い寿命を有する成分の割合が増えていき、複数の発光種が生成していることが分かった。さらに過剰の TPP 配位子 (モル濃度比 ; $[\text{TPP}]/[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}] \approx 2000$) を添加したところ、1020 ns の寿命を有する長寿命発光成分が主として観測され、それ以上の長寿命化は見られなかった (Figure 3)。 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ は溶液中で TPP 配位子とクラスターコア間の結合・解離が動的平衡状態になっていることを示唆する結果が報告されている^[2]。本実験でも TPP の添加とともに $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 1-4$) における TPP の結合-解離の動的平衡状態が変化し、発光種の多成分化および発光寿命の長寿命化が起こったと考えられる。TPP 配位子を過剰に加えた場合、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ 周囲には大量の TPP 配位子が存在し、TPP 配位子の結合-解離の平衡は4つの配位サイトのほぼすべてに TPP が配位した状態に大きく偏るため、単一発光成分が観測されたと考えられる。このことを考慮し、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$) の各発光寿命を Table 1 のように帰属した。以上のように、配位子の結合-解離の動的平衡状態を制御することにより、TPP 配位数毎の $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ の光物理特性を明らかにすることに成功した。

【参考文献】

- [1] L. G. AbdulHalim, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 11970.
 [2] X. Kang, *et al.*, *Chem. Sci.*, 2018, 9, 3062.

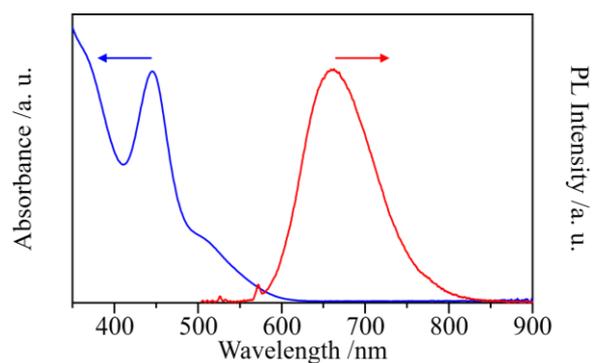


Figure 2. UV-Vis absorption spectrum and photoluminescence spectra of $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$.

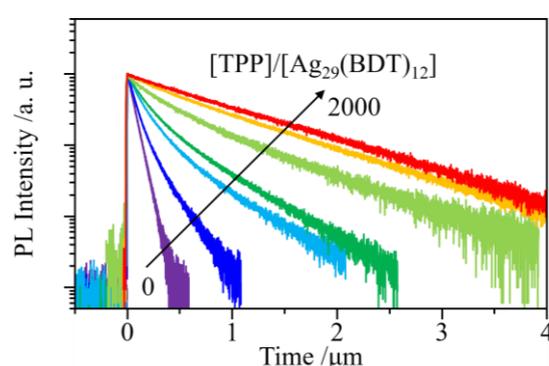


Figure 3. Photoluminescence decay curves as a function of mixing ratio of $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ and TPP ligand.

Table 1. Tentative assignment of the observed photoluminescence lifetimes.

x^a	0	1	2	3	4
τ / ns	65	180	460	665	1020

^a Number of TPP ligands of $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$).