

鑄型デンドリマーへの精密典型金属集積を用いた超原子合成

¹東工大化生研, ²JST-ERATO
○神戸徹也^{1,2}, 今岡享稔^{1,2}, 山元公寿^{1,2}

Superatom synthesis through typical metal assembly using dendrimer template

○Tetsuya Kambe^{1,2}, Takane Imaoka^{1,2}, Kimihisa Yamamoto^{1,2}

¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

²JST-ERATO, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Superatoms, which can mimic the properties of elements different to the composed one, have potential to be new building blocks. The method for the solution-phase synthesis of such superatoms is expected for progress of this research field. This time, we have achieved fabrication of typical metal clusters in solution using a dendrimer template, including aluminum superatom.^[1]

In our previous study, we have investigated dendritic polyphenylazomethines (DPAs), and reported assembly of various metal salts (PtCl₄, SnCl₂, GaCl₃, FeCl₃, AuCl₃, CuCl₂ and so on) in the dendrimer with specific atom numbers. The prepared metallodendrimers have been applied for the fabrication of finely-size controlled metal clusters in the DPAs.^[2]

This time, we investigated fine-controlled assembly of typical metal (boron, aluminum, gallium and bismuth) units.^{[1],[3],[4]} It enabled superatoms in the dendrimer. The synthesized Al₁₃⁻ superatom was identified using mass spectrometry and scanning transmission electron microscopy. The stability was demonstrated by XPS observation during the oxidation process.

【序】

数個から十数個の原子からなる対称性の高いクラスターは、その電子軌道が原子軌道に類似した対称性と周期性を有することが知られており、超原子として注目されている。この超原子はこれまで、理論計算や気相合成において研究が展開されてきた。

本研究ではデンドリマーを鑄型として超原子合成を行なうことで、液相での超原子合成を行なった(Fig. 1)^[1]。フェニルアゾメチンを骨格とするデンドリマーは金属が錯形成できるイミン部位を有し、その塩基性は内層ほど高くなる。この特性を利用することで金属塩を段階的放射状に錯形成できる^[2]。そこで、典型金属種の精密集積^{[3],[4]}をアルミニウム超原子合成に展開した。コアにピリジン部位を有するデンドリマー(pyTPMG4)およびフェニルアゾメチンをコアとしたデンドリマー(TPMG4)を利用することで、構成する原子数を制御したアルミニウムクラスターを合成した。

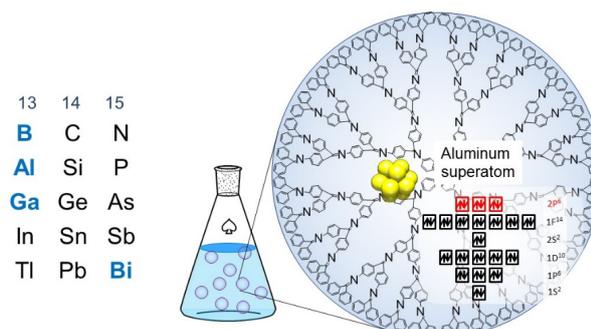


Fig. 1. Solution-phase synthesis of a superatom in dendrimer.

【方法】

THF を溶媒として塩化アルミニウムのフェニルアゾメチン dendrimer への集積を達成した。集積挙動は紫外可視吸収スペクトルで観察した。スペクトルの変化として、450 nm 付近でのアゾメチン錯体の吸収の増加と 350 nm 付近での非配位のアゾメチンの吸収の減少を確認した。この錯形成過程において等吸収点の段階的なシフトが観測された。等吸収点がシフトする金属塩の等量が、Dendrimer の各層のアゾメチンの数と一致したことから、金属の錯形成が中心部のイミンから段階的に進行していることが示された (Fig. 2)。還元はベンゾフェノンアニオンラジカルを用いた。pyTPMG4 の精密金属集積を利用し 13 個のアルミニウム原子クラスターの合成を達成し、TPMG4 を利用することにより 4, 12, 28 原子に規定したクラスターを合成した。

【結果・考察】

Al_{13}^- の生成を MS スペクトルと TEM で確認し (Fig. 3a)、Dendrimer 内部で合成したアルミニウムクラスターの電子状態を X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。その結果、それぞれの構成個数のクラスターがアルミニウム金属に近い束縛エネルギーを有していることが分かった。また、その個数依存性が存在し、構成原子数の減少に従った束縛エネルギーの低エネルギー側へのシフトが観測された。各クラスターのエネルギー準位を理論計算により求めることで、Dendrimer 中で合成したアルミニウムクラスターがアニオンの電荷を有していることが示唆された (Fig. 3b)。

希ガスに相当する閉殻の電子構造を有している Al_{13}^- は、その超原子性に基づいた高い安定性が期待できる。そこで、合成した Dendrimer 保護アルミニウムクラスターの酸化に対する安定性を、XPS を用いたスペクトルの変化により調べた。Al 2p に由来したピークの変化の観測することで、 Al_{13}^- が他の構成原子数のクラスターと比べて特異的に高い安定性を有することを実証した^[1]。

【参考文献】

- [1] T. Kambe, N. Haruta, T. Imaoka, K. Yamamoto *Nature Commun.* **2017**, *8*, 2046.
- [2] K. Yamamoto, T. Imaoka *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1127.
- [3] T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka, K. Yamamoto *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13151.
- [4] T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16406.

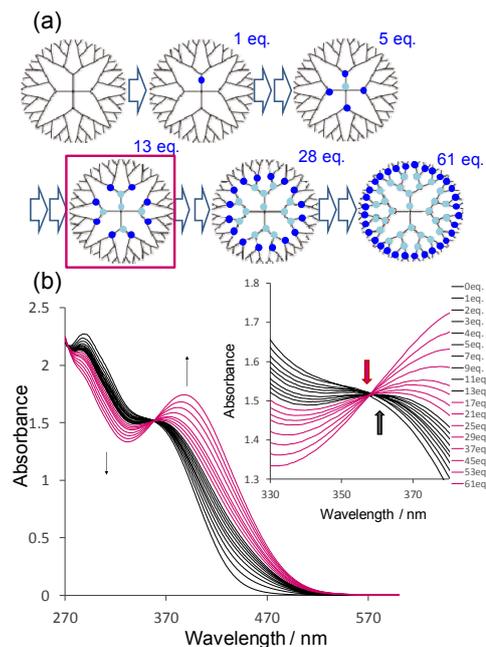


Fig. 2. (a) Stepwise assembly of AlCl_3 in the DPAG4. (b) UV-vis titration of AlCl_3 .

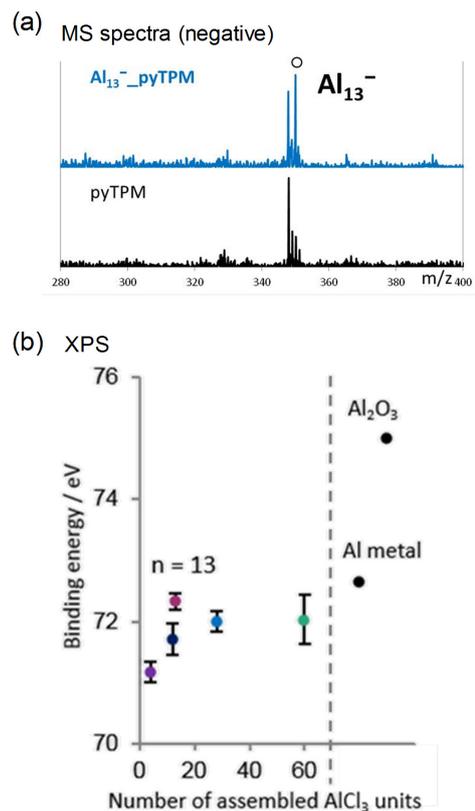


Fig. 3. (a) Mass spectra of Al_{13}^- . (b) XPS results of aluminum clusters.