

デンドリマーを用いた超原子合成のビスマスへの展開

¹東工大化生研, ²JST-ERATO

○細野伶奈¹, 神戸徹也^{1,2}, 今岡笙太郎¹, 今岡享稔^{1,2}, 山元公寿^{1,2}

Development of superatom synthesis using dendrimer template for bismuth element

○Reina Hosono¹, Tetsuya Kambe^{1,2}, Shotaro Imaoka¹, Takane Imaoka^{1,2}, Kimihisa Yamamoto^{1,2}

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

²JST-ERATO, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 ‘Superatom’, which is a cluster demonstrating an elemental atom, has attracted much attention these days. In spite of the unique properties, the superatoms are difficult to be fabricated. In our previous works, we have achieved precisely controlled assembly of metal ions and synthesis of metal clusters by using a phenylazomethine dendrimer (DPAG4) which has a gradually different electronic density in the skeleton. Recently, we have succeeded in solution-phase synthesis of Al_{13}^- by using the dendrimer template.

In this research, we expanded variation of consisting metals from aluminum to bismuth element. Bismuth, which is a heavy element in group 15, possess 5 valence electrons derived from 5p and 6s orbitals. The use of increased valence electrons will lead to change the superatomic electronic structure in the cluster. Therefore, we investigated synthesis method for the bismuth clusters with a specific atom number using the DPAG4 template. The obtained clusters in the DPAG4 were protected by polyvinyl pyrrolidone (PVP). This polymer protection enhanced stability of the inner clusters from air-oxidation.

【序】

数個から数十個の原子で構成される金属クラスターには、他元素類似の性質を示す構造が存在し、それらは超原子として注目されている^[1]。この超原子は様々な元素の代替が期待されているが、その合成が困難である。これまで気相合成や、配位子保護超原子が研究されてきたが、狙った超原子の量合成は困難であった。一方で、我々の研究室では電子密度勾配を有するフェニルアゾメチンデンドリマー (DPAG4) の特異な金属集積能を報告している^[2]。これは、樹状高分子であるデンドリマーが、内層のイミン部位から優先的に錯形成することを利用したものである。この金属集積能を利用することで個数を精密に制御したクラスター構築を達成している。我々はこの方法を用い、アルミニウム超原子の液相合成に成功している^[3]。

本研究ではビスマス超原子を合成した(Fig. 1)。15族典型元素であるビスマスは、s, p 軌道由来の明確な5つの価電子を持つ。価電子数を増やすことで超原子の F 軌道や G 軌道を占有させ、典型金属種から多様な超原子群の創出を試みた。また、準安定なクラスターも含めて超原子特性を解明するにあたり凝集や酸化を抑制できる直鎖ポリマー保護も検討したので、併せて報告する。

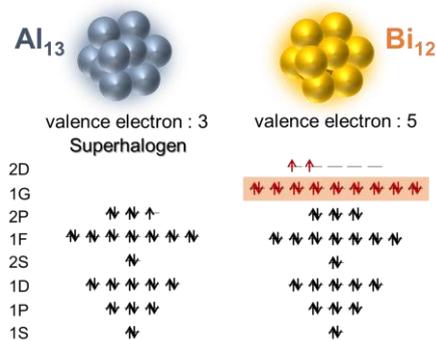


Fig. 1. Design for a new superatom consisting of bismuth atoms.

【方法】

デンドリマー(DPAG4)は既報に従って合成した^[2]。BiCl₃はアセトニトリル/ジオキサンにより再結晶したものを利用した。DPAG4へのBiCl₃の集積はアセトニトリル/ジクロロメタン=1/1 溶媒中で行い、UV-vis スペクトルにより集積挙動を確認した。集積したBiCl₃をNaBH₄により還元することでクラスター化した。得られたビスマスクラスタはXPS(ESCA-3400HSE, MgK α , 20 kV, 10 mA), STEM(ARM-200F, 80 kV, dark-field)により同定した。PVPは平均分子量4 \times 10⁴を用いた。

【結果・考察】

BiCl₃のDPAG4への集積挙動を示すUV-vis スペクトルをFig. 2に示す。錯形成に伴うスペクトル変化が4段階の等吸収点の変化を示しており、デンドリマー各層のイミン数に対応することから、放射状の段階的錯形成を実証した。

上記精密集積を利用して合成したビスマスクラスタのSTEM像をFig. 3aに示す。粒径が1.1 \pm 0.1 nmであり、12原子に相当するサイズであった。電子線によりクラスターを分解することで、目的とするクラスターが12原子から構成されていることが示された。ビスマスクラスタのXPS測定の結果、157.4 eVにBi 4f由来のピークが観測された(Fig 3b)。Bi₂O₃(159.6 eV), Bi metal (157.0 eV)と比較することでBi⁰価への還元を確認した。以上より精密ビスマスクラスタの合成に成功した。

得られたBi₁₂クラスターは大気下で容易に酸化された。そこでビスマスクラスタの安定性を向上させるため、PVPによる保護を行った。攪拌中のPVPジクロロメタン溶液(2 mg/mL, 2 mL)にBiクラスター溶液3 mLを滴下することでPVP保護Biクラスターを合成した。得られたクラスターは粒径1.1 \pm 0.1 nmの単分散であった(Fig. 4)。これよりBiクラスターのPVP保護に成功した。PVP保護はクラスターの安定性を向上させた。XPSの経時変化よりポリマー保護後の酸素に対する安定性を評価した結果、12時間以上のBiクラスターの安定性が示された(Fig. 5)^[4]。

【参考文献】

- [1] D. E. Bergeron *et al.*, *Science* **2004**, 304, 84.
- [2] K. Yamamoto *et al.*, *Nature* **2002**, 415, 509; K. Yamamoto *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1127.
- [3] T. Kambe *et al.*, *Nature Commun.* **2017**, 8, 2046.
- [4] T. Kambe, R. Hosono *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2018**, 31, 311.

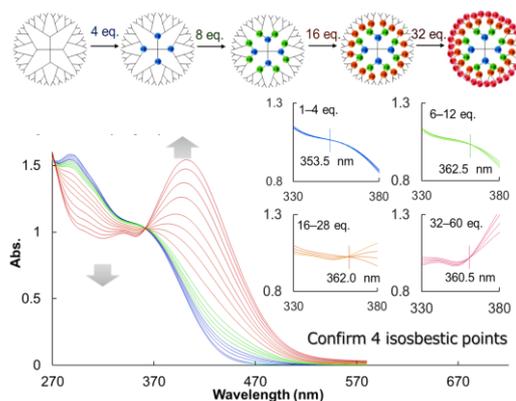


Fig. 2. UV-vis spectra of the DPAG4 solution on the addition of BiCl₃.

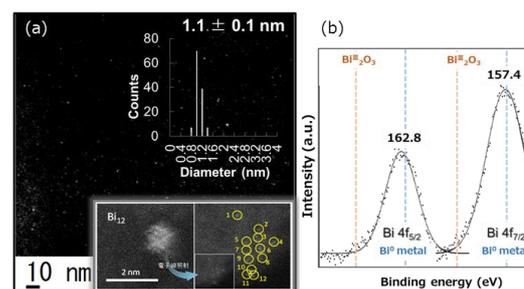


Fig. 3. (a) STEM image and (b) XP spectrum of the Bi₁₂ cluster.

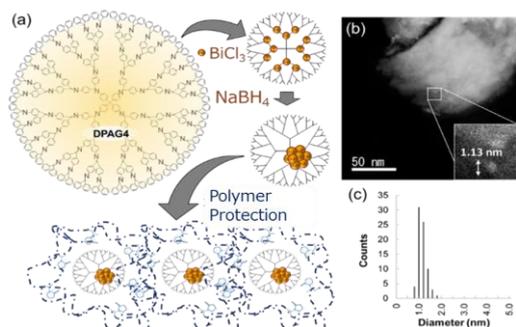


Fig. 4. (a) Procedure of the experiment. (b) The STEM image. (c) A histogram of observed diameters about particles.

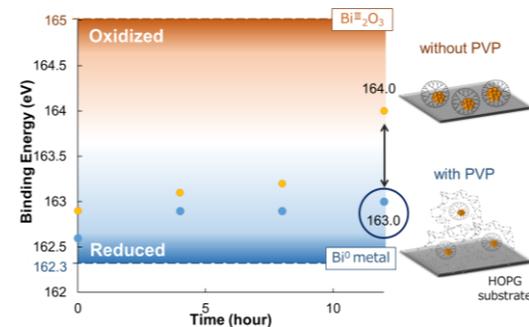


Fig. 5. Time dependency of the binding energy. Bismuth clusters without (yellow) and with (blue) PVP.