

配位子の反応性を活用した共有結合架橋型クラスター集積体の設計

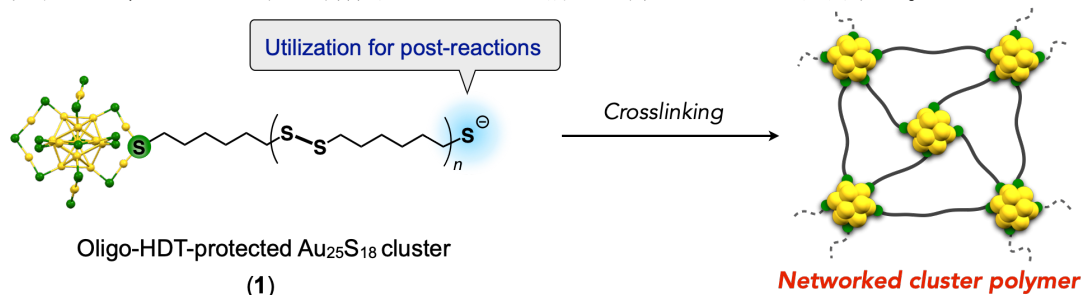
(北大院環境¹・北大院地球環境²) 齋藤 結大¹・七分 勇勝^{1,2}・○小西 克明^{1,2}
 Construction of covalent cluster framework by using the reactivities of surface ligands
 (¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University) Yuki Saito,¹ Yukatsu Shichibu,^{1,2} Katsuaki Konishi^{1,2}

Self-assemblies of molecular gold clusters held by intermolecular interactions are expected to exhibit unique properties that are not found in single clusters, but are stable only under specific conditions. In this study, we attempted the covalent networking of gold clusters by using the ligand reactivity.¹ The Au₂₅ cluster (**1**) prepared from 1,6-hexanedithiol (HDT) possesses uncoordinated thiolates at the outermost surface of the ligand layer. These surface free thiolates are usable for the inter-cluster covalent bond formation, and finally, two types of networked cluster polymer were obtained by different crosslinking methods.

Keywords : Gold cluster; Network polymer; Ligand

有機配位子で保護された金属クラスターは、金属コアの幾何構造に依存したユニークな光学・触媒特性を示すことが知られている。これまで、「単一の分子」としてのクラスターの物性解析を目指した研究が展開されてきたが、近年はクラスターを凝集・組織化させることで初めて生み出される機能の創出に注目が集まっている。そのようなクラスター凝集体を作り出す駆動力として、疎水性相互作用等の分子間力を利用した報告は多いが、特定の溶媒条件でしか維持できないという課題もあった。そこで本研究では、金クラスターの配位子層の反応性に着目し、クラスター同士を三次元的に共有結合架橋することでネットワークポリマーへと変換する方法を考案した。¹

1,6-hexanedithiol (HDT)を配位子に用いて、構造既知の Au₂₅(SR)₁₈ クラスターを合成すると、HDT オリゴマーにより保護された Au₂₅ クラスター(**1**)が得られた。この HDT オリゴマーの一端はクラスターに配位し、他端は未配位のチオラートアニオンとして存在していた。この表面の未反応チオラートを反応点として活用することで、Au₂₅ クラスターのネットワーク化を検討した。その結果、**1** を固体状態で酸素と反応させると、末端チオラートの酸化によるクラスター間ジスルフィド形成によってアモルファスの Au₂₅ ポリマーが得られることがわかった。一方、**1** を溶液中で静置すると、末端チオラートを起点としたクラスター間での配位子交換が起こり、結晶性を持つ Au₂₅ ポリマーが得られた。本発表では、これら 2 種の合成法とポリマー構造の詳細について説明する。



1) Y. Saito, Y. Shichibu, K. Konishi *Nanoscale* **2021**, 13, 9971.