

# ポルフィリンが最近接して平面配位した金クラスターの構造と界面相互作用

(<sup>1</sup> 筑波大院数理物質科学・<sup>2</sup> 京大化研・<sup>3</sup>PRESTO-JST・<sup>4</sup>CREST-JST) ○田中大介<sup>1,4</sup>・坂本雅典<sup>2,3,4</sup>・寺西利治<sup>2,4</sup>

$\pi$  共役系分子の  $\pi$  電子雲が金属表面に近接すると、分子の電子構造が劇的に変調され、分子の導電性の向上が起こる。この強い  $\pi$ -金属相互作用は、金属ナノ粒子を用いたナノエレクトロニクスデバイスに応用可能であり、デバイスの特性制御のため、 $\pi$  共役系分子が平面的に配位した金属ナノ粒子を合成し、界面相互作用について検討した。

本研究では、ポルフィリンが平面配位した金クラスターを合成し、分光学的に  $\pi$ -金属界面相互作用を検討した。ポルフィリン環と金クラスターとの距離に依存した相互作用を調査するため、チオフェノール基をポルフィリンのメソ位に有するポルフィリン誘導体 ( $SC_0P$ ) と、ポルフィリンのメソ位のフェニル基とアセチルチオ基の間にメチレン鎖を有する  $SC_1P$  と  $SC_2P$  を合成した (Fig. 1)。 $SC_nP$  ( $n=0\sim2$ ) 保護金クラスター ( $SC_nP-AuCs$ ) の合成は低温条件下液相中で行い、得られた  $SC_nP-AuCs$  の粒径は、TEM 観察から、 $1.9\pm0.3$  nm ( $SC_0P-AuCs$ )、 $1.2\pm0.2$  nm ( $SC_1P-AuCs$ )、 $1.1\pm0.1$  nm ( $SC_2P-AuCs$ ) であり、 $SC_0P-AuCs$  が他と比較して大きいことが分かった。これは、 $SC_nP$  分子骨格の剛直性の違いが金クラスターの粒径に影響を及ぼしたためと考えられる<sup>1)</sup>。 $SC_0P-AuCs$  の構造を原子分解能 HAADF-STEM と ICP-AES を用いて調査した結果、組成式  $Au_{309}(SC_0P)_{14}$  が得られ、 $SC_0P$  が金クラスター表面にすべて平面配位していることが示唆された。次に、 $SC_1P-AuCs$  と  $SC_2P-AuCs$  の構造を、MALDI-TOF-MS、ICP-AES、STM を用いて調査した結果、組成式  $Au_{65}(SC_1P)_6$  と  $Au_{66}(SC_2P)_6$  が得られ、すべてのポルフィリンが金クラスターに平面配位した立方体型ナノ構造体であることが示唆された<sup>2)</sup>。基底状態における界面相互作用を検討するために吸収スペクトル測定を行ったところ (Fig. 2)、金クラスターとポルフィリンの距離に依存したポルフィリンの吸収の減少と長波長シフトが観察され、金クラスターとポルフィリンとの距離に依存した  $\pi$ -金属相互作用が示唆された<sup>2,3)</sup>。次に金クラスターとポルフィリンが最も近接し、最も強く相互作用している  $SC_0P-AuCs$  の過渡吸収スペクトル測定を行った (Fig. 3)。 $SC_0P-AuCs$  のスペクトルは、 $SC_0P$  のスペクトルとは全く異なっており、励起状態で金クラスターとポルフィリンの強い相互作用に起因した exciplex の形成が示唆された。

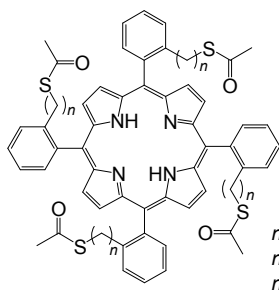


Fig. 1. Chemical structures of  $SC_nP$ .

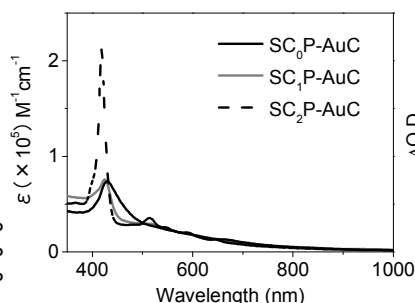


Fig. 2. Absorption spectra of  $SC_nP-AuCs$ .

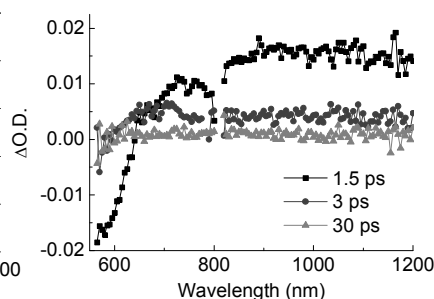


Fig. 3. Transient absorption spectra of  $SC_0P-AuCs$ .

- 1) M. Sakamoto, D. Tanaka and T. Teranishi, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 824.
- 2) M. Sakamoto, D. Tanaka, T. Teranishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 816.
- 3) M. Kanehara, T. Teranishi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 307.

## Structure and Interfacial Interaction of Porphyrin Proximally Face-Coordinated Au Clusters

D. TANAKA<sup>1,4</sup>, M. SAKAMOTO<sup>2,3,4</sup>, T. TERANISHI<sup>2,4</sup>

(<sup>1</sup>Univ. Tsukuba, <sup>2</sup>Kyoto Univ., <sup>3</sup>PRESTO-JST, <sup>4</sup>CREST-JST, teranisi@scl.kyoto-u.ac.jp)

Interfacial interaction between metal and  $\pi$ -conjugated molecule plays an important role in modulating the functions of electronic device. It is known that this interfacial interaction is significantly enhanced when  $\pi$ -system comes close to the metal surface. Therefore, the interfacial interaction between “metal cluster surface” and  $\pi$ -conjugated molecule has yet to be elucidated. The elucidation of this interaction is important for fabricating electronic device composed of metal cluster and  $\pi$ -conjugated molecule. In this study, we synthesized Au clusters face-coordinated by porphyrins and investigated the interfacial interactions spectroscopically.