

## 発光性金クラスターのメカノケミカル合成

(阪公大理)○臼井翔耶・酒巻大輔・武藤 克也・中嶋 琢也

Mechanochemical synthesis of luminescent gold clusters

(Department of Chemistry, School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Shoya Usui, Daisuke Sakamaki, Katsuya Mutoh, Takuya Nakashima

Mechanochemical method is widely applied to syntheses for organic molecules and metal nanoparticles as an environmentally friendly procedure. Luminescent metal clusters have been extensively studied while they have been typically prepared via conventional solution phase syntheses. In this study, we applied the mechanochemical method to the synthesis of luminescent gold clusters. Using the same reagent conditions to that of corresponding solution-phase synthesis, we successfully synthesized luminescent gold clusters through a ball-milling procedure. This method has also been confirmed to be applicable to some other metal clusters, demonstrating its potential as an alternative to liquid-phase syntheses.

**Keywords :** Mechanochemical synthesis, Metal clusters, Photoluminescence

配位子保護金属クラスターは決まった数の金属原子と配位子から構成され、バルク金属とは異なる特有の物理化学特性を示す。これまでに、金属クラスターの配位子設計や異種金属のドーピングを通じて、発光波長の制御や発光量子収率 (PLQY) の改善が試みられてきた<sup>1-2)</sup>。金属クラスターの精密合成においては、前駆体である金属錯体溶液を化学還元することでボトムアップ的に合成される。しかし、液相合成では反応完了に時間を要することや、不純物の生成に加え、溶媒による環境負荷や高いエネルギーコストの問題がある。一方、近年注目されているメカノケミカル合成は試薬を機械的応力で混合・粉砕することで、溶媒フリーかつ短時間で反応が完了する利点を有する<sup>3)</sup>。金属クラスターの合成においては、Ag<sub>9</sub>クラスターがメノウ乳鉢を用いた実験で合成されたことが報告されている<sup>4)</sup>。本研究では、近年我々が報告した、剛直な配位子(1,2-ビスベンゾ[b]ホスフィン)ドールエタン、bbpe)で保護され強発光性を有する金クラスター([IrAu<sub>12</sub>(bbpe)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>、以降 IrAu<sub>12</sub>-b)に関してボールミルを用いたメカノケミカル合成を試みた。

既報<sup>1)</sup>の液相における IrAu<sub>12</sub>-b 合成では、金前駆体である Au<sub>2</sub>(bbpe)Cl<sub>2</sub> と Ir 錯体 [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub>、還元剤 *tert*-BuNH<sub>2</sub>:BH<sub>3</sub> をジクロロメタン溶液中で 65 時間攪拌する必要がある。一方、本研究ではボールミルに全ての試薬を加え、10 分間振とうを行うことで、目的の金ナノクラスター(Fig.1 ①)の収率が液相合成 (9%) と遜色ない収率 (13%) で得られた。さらにサンプルの HPLC(高速液体クロマトグラフィー)チャートと比較すると、目的物以外のピークが消失、強度減少している所が見られた(Fig. 1)。これらから選択性・収率の改善が分かるため、一部の液相合成に代わる新しい合成手法としての可能性が示された。

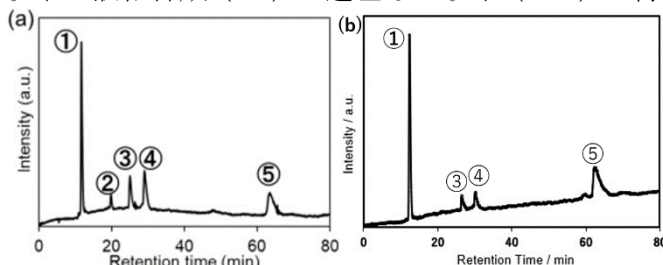


Fig.1 HPLC chart (a) previous report<sup>1)</sup> (b) this study

- 1) K. Mutoh et al., *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 8240-8246.
- 2) S. Takano et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10560–10564.
- 3) S. L. James et al., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413-447.
- 4) T. U. B. Rao et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16304–16307.