

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05961

研究課題名(和文) 配位子クリップ法による金クラスターの形状転換とその光応答

研究課題名(英文) Shape transformation and optical response of gold clusters using ligand clip method

研究代表者

七分 勇勝 (Shichibu, Yukatsu)

北海道大学・地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：10446255

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金コア周りの配位子環境の制御により誘起される金骨格の幾何・電子構造の変化を探索した。二座配位子の配位点をつなぐリンカー部位の鎖長を変えることで配位子環境の柔軟性に相違が生まれ、金クラスターの発光特性を制御できることが分かった。また、金コア周りの有機配位者に修飾を施すことから、金コアと有機配位子の間に働く特異な非結合性相互作用の存在を発見し、それがクラスターの光学特性や安定性などに影響を与えていることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機配位子保護金クラスターは、コアの構造や核数などの僅かな違いが物性に大きな影響を及ぼす可能性があり、機能性ナノ材料の素材として多大な注目を集めている。一方、近年の研究報告の大半は幾何構造決定に終始してきた。こうした中で、金コア周りの配位子環境に焦点を当てた本研究から得られた知見は非常に有用であり、有機配位子保護金属クラスターの配位子環境へのアプローチを行うことから金属クラスター研究の今後の進展が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, changes in geometric and electronic structures of ligand-protected gold clusters were investigated. Chain lengths of linker moieties of bidentate ligands affected structural adaptability of ligand environments, leading to differences in photoluminescence property. In addition, unique non-bonding interactions between gold cores and ligands of gold clusters were found.

研究分野：クラスター化学

キーワード：幾何構造 電子構造 形状転換 光応答 配位子環境

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

数個から数千個程度の金属原子が集合したナノメートルサイズの金属コアを持つ金属微粒子は、ナノテクノロジーを支える機能性ナノ材料の素材として高い注目を集めている。金の場合では、粒子径 2~10 nm 程度の金ナノ粒子はプラズモン共鳴吸収を応用したバイオセンシングや触媒などの展開が知られている。しかし、さらにサイズの小さな金クラスター (粒子径 2 nm 未満; 構成核数は 10~100 個程度) では、精密合成の困難さなどから『構造と機能の相関』が未開拓であり、構造設計を基軸とした機能開拓例はほぼ皆無な状態が続いてきた。一方、サイズ 1 nm 程度 (構成核数 10 個程度) の金コアを持つ超微細な有機配位子保護金クラスターでは、コアの核数・形状などの僅かな違いが物性に大きな影響を及ぼす可能性が指摘されており、粒子系とは異なる『分子的』な性質に基づくユニークな振る舞いが期待されている。

これまでに研究代表者は、金コアに対してキレート配位が可能な二座ホスフィン配位子に着目し、配位子の幾何的制約を活かした金コアの核数・形状制御に関する探索を行った。その結果、可視域に強い吸収帯を持つ“長球状” Au<sub>n</sub> クラスター群 (n = 6, 7, 8, 11) を見出し、それらが示す幾何構造と吸収特性 (発色) の間の相関を実験・理論の双方から明らかにした。これは、方向性の乏しい金属間結合が凝集力となる金コアは単座ホスフィン配位子を用いた合成では“球状”となる傾向があるのに対し、二座ホスフィン配位子によりコア構造を原子レベルで精密に制御することから得られたものであるが、さらに有機配位子保護金クラスターの金コアを取り囲む配位子による環境 (配位子環境) へのアプローチを行うことから、金属クラスター研究における新たな機能創出が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまでに見出した『二座配位子による金コアの形状・核数制御と光機能化』を発展させ、有機配位子で保護された金サブナノクラスターの有機配位子に着目し、金コア周りの配位子環境の制御から誘起される金クラスター骨格の幾何・電子構造の変化を実験・理論の双方から探索し、コア形状転換と光応答挙動の理解・解明を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) アルキル架橋型二座ホスフィン配位 Au<sub>6</sub> クラスターの合成は、前駆体クラスター [Au<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と二座ホスフィンとの配位子交換反応、そして NaBPh<sub>4</sub> によるカウンターアニオン交換反応を実施した後、溶媒洗浄による精製と結晶化により行った。二座ホスフィンには dppp (1,3-bis(diphenylphosphino)propane) と dppb (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) の 2 種類を用いた。合成クラスターの同定はエレクトロスプレーイオン化質量分析と核磁気共鳴分光から行い、幾何構造は単結晶 X 線回折を用いて決定した。光学特性は吸収・発光スペクトル測定と発光寿命測定から評価した。さらに、両クラスターのモデル構造として配位子の Ph を H に置換した 2 種類の Au<sub>6</sub> クラスターについて、理論計算ソフト (TURBOMOLE) を用いて基底・励起状態における [TD-]DFT 計算を行った。

(2) 補助配位にアルキンを含む Au<sub>8</sub> クラスターの合成は、前駆体クラスター [Au<sub>8</sub>(dppp)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> に NaOMe 存在下でアルキンを加えることでのアルキン付加反応、そして精製と結晶化により行った。合成クラスターの同定はエレクトロスプレーイオン化質量分析と核磁気共鳴分光と元素分析から行い、幾何構造は単結晶 X 線回折を用いて決定した。吸収スペクトル測定、赤外分光測定、TURBOMOLE による基底状態での DFT 計算などから相互作用を評価した。また、フェニレン架橋型二座ホスフィン配位 Au<sub>6</sub> クラスターの合成は、[Au<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と *m*PhDP (1,3-bis(diphenylphosphino)benzene) との配位子交換反応で行った。

### 4. 研究成果

(1) Au<sub>6</sub> コア上の二座ホスフィン配位子において、配位点同士をつなぐリンカー部位のアルキル鎖長を変化させることで、金クラスターの幾何・電子構造にどのような影響があるかを調べた。

単結晶 X 線回折から得られた 2 種の Au<sub>6</sub> クラスターについて骨格構造を比較したところ、両者とも四面体形 Au<sub>4</sub> のねじれの位置における 2 辺が Au 原子でキップされた [core + exo] 型 Au<sub>6</sub> コア構造を持つが、dppb 配位のもので

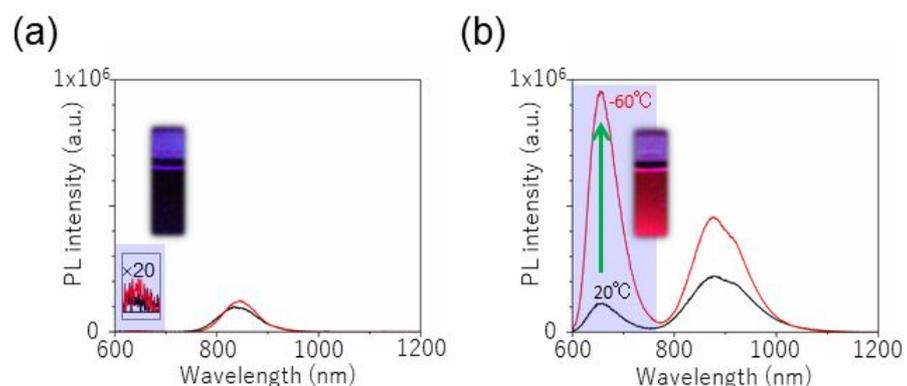


図 1 .(a) dppp 配位および (b) dppb 配位 Au<sub>6</sub> クラスターの発光スペクトル .

は[core + exo]型 Au<sub>6</sub> コアの一部の Au-Au 距離が長くなっており、二座配位子における架橋アルキル鎖の伸長に伴い金コアにねじれが生じたことが分かった。一方で、両者の吸収スペクトルの形状は似ており、いずれも 586 nm に HOMO - LUMO 遷移に由来する吸収帯が存在するため、金コアのねじれは Au<sub>6</sub> クラスターの基底状態の電子構造に与える影響はほぼないと判断できる。しかし、この吸収帯で励起した発光スペクトルにおいては明確な違いが見られた(図 1)。すなわち、dppp 配位の Au<sub>6</sub> クラスターの発光は弱く実質単成分(ピーク波長: 834 nm)な一方、dppb 配位のものでは相対的に強い二成分発光(ピーク波長: 655 nm と 876 nm)であった。次に、これらの発光挙動の違いを調べるため、配位子の Ph を H に置換したモデル構造を用いて基底状態(S<sub>0</sub>)と励起状態(S<sub>1</sub>と T<sub>1</sub>)における構造最適化計算を行った(図 2)。励起状態においては“長球状”の Au<sub>6</sub> コアが主軸方向に収縮する変化が共通して見られた。そして、特に収縮度合いが大きい S<sub>1</sub> 状態において、dppp モデル(n = 3)の場合では片側の exo 位 Au 原子の脱離が生じた一方、dppb モデル(n = 4)の場合では Au<sub>6</sub> コア構造が保持されていた。こうした励起状態での金コア構造の相違は、Au<sub>6</sub> コア収縮に伴う配位子の立体配座変化の許容性から説明できる。dppp モデルで見られた exo 位 Au 原子の脱離は S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> の円錐交差を介した無輻射失活を意味しているが、これは両クラスターの発光スペクトル測定で観測された発光挙動の違い(650 nm 付近の蛍光性発光の off/on)と矛盾しない。これらの結果から、金コア周りの配位子環境の構造柔軟性の制御により金クラスターの発光特性の制御が行えることが示された。

(2) 様々な補助配位子を位置選択的に導入することが可能であることが分かっている Au<sub>8</sub> クラスターにおいて、従来用いられてきたモノインに加えてジインの導入を行い、アルキニル配位子における 共役系拡張が金クラスターに及ぼす影響を調べた。溶液の吸収スペクトル測定においてモノインに対してジインの場合では HOMO-LUMO 遷移に由来する吸収帯において 10 nm 程度明確なレッドシフトが見られた。また、単結晶 X 線回折ではジインの場合のみアルキニル配位子の末端炭素(C)と辺共有四面体 Au<sub>6</sub> の縁の金原子(Au<sub>edge</sub>)による Au<sub>edge</sub> - C 距離が van der Waals 半径の和を有意に下回っており、Au<sub>edge</sub> - C 間での Au- 相互作用(図 3a)が考えられる。この相互作用の存在は赤外分光測定と NMR 測定からも支持された。さらに理論計算では、ジインの場合のみ Au<sub>edge</sub> - C ( )間で結合性軌道(図 3b)が確認されるとともに、ジインの場合はモノインより Au<sub>edge</sub> の電荷がより正、C の電荷がより負である、すなわちジイン配位子の逆供与性が示された。これらのことから、ジインと Au<sub>8</sub> 骨格の間に特異な非結合性相互作用が存在することを見出した。また、アルキル鎖で架橋された二座ホスフィン配位 Au<sub>6</sub> クラスターが知られてきた中で、新たにフェニレンで架橋された二座ホスフィン *m*PhDP が配位した Au<sub>6</sub> クラスターを合成し、系架橋部位が金クラスターに与える影響について調べた。吸収スペクトル測定では、アルキル架橋 dppp に比べてフェニレン架橋 *m*PhDP が配位した Au<sub>6</sub> クラスターの吸収帯に 45 nm もの大きなレッドシフトが観測された。<sup>1</sup>H-NMR 測定では金骨格に近接する架橋部プロトンが極めて低磁場に観測され、単結晶 X 線回折で金コアとフェニレン水素部位の Au - H 距離が van der Waals 半径の和を有意に下回っていたことなどから、配位子の架橋部と金骨格との間に働く Au...H - C 相互作用が存在し、この相互作用が吸収変化やクラスターの安定性向上に大きく寄与していると結論付けた。

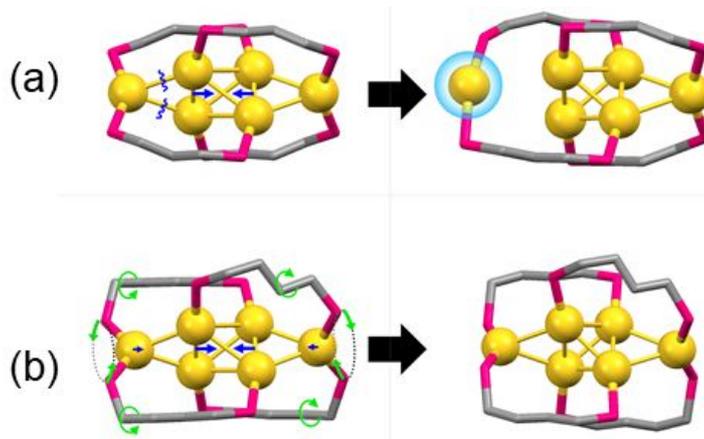


図 2 .H<sub>2</sub>P - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - PH<sub>2</sub> 配位 Au<sub>6</sub> クラスター (n = 3(a), 4(b)) の S<sub>1</sub> 状態での構造最適化計算 .

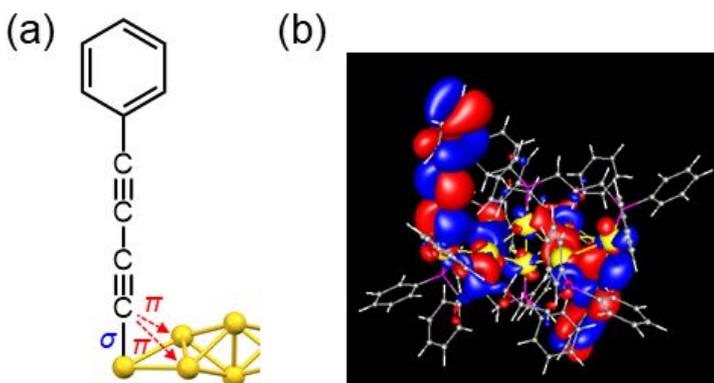


図 3 . ジイン修飾 Au<sub>8</sub> クラスターにおける (a) Au - C 間相互作用と (b) 分子軌道 (HOMO-2) .

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yukatsu Shichibu, Mingzhe Zhang, Takeshi Iwasa, Yuriko Ono, Tetsuya Taketsugu, Shun Omagari, Takayuki Nakanishi, Yasuchika Hasegawa, Katsuaki Konishi	4. 巻 123
2. 論文標題 Photoluminescence Properties of [Core+exo]-Type Au <sub>6</sub> Clusters: Insights into the Effect of Ligand Environments on the Excitation Dynamics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6934-6939
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b01810	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mituhiro Iwasaki, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi	4. 巻 58
2. 論文標題 Unusual Attractive Au- $\pi$ Interactions in Small Diacetylene-Modified Gold Clusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2443-2447
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201814359	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Katsuaki Konishi, Mituhiro Iwasaki, Yukatsu Shichibu	4. 巻 51
2. 論文標題 Phosphine-Ligated Gold Clusters with Core+exo Geometries: Unique Properties and Interactions at the Ligand-Cluster Interface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 3125-3133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.8b00477	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Md. Abu. Bakar, Mizuho Sugiuchi, Mitsuhiro Iwasaki, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi	4. 巻 8
2. 論文標題 Hydrogen Bonds to Au Atoms in Coordinated Gold Clusters	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-017-00720-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 七分勇勝, 岩佐豪, 武次徹也, 小西 克明
2. 発表標題 二座ホスフィン配位金クラスターの発光特性における配位子環境の影響
3. 学会等名 第13回 分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 七分勇勝, 小川 悠里, 杉内 瑞穂, 小西 克明
2. 発表標題 ジホスフィン配位金クラスターの配位子環境と光学特性
3. 学会等名 第12回 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi
2. 発表標題 Prolate-shaped Gold Cluster Series with Unique Optical Properties: Au <sub>6</sub> as a New Building Unit
3. 学会等名 APS March Meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi
2. 発表標題 Prolate-Shaped Gold Clusters with Unique Absorptions: Experimental and Theoretical Study
3. 学会等名 6th ACCC 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 七分勇勝
2. 発表標題 核数・形状制御された金属サブナノクラスターの光化学特性と電子構造解析
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 七分勇勝
2. 発表標題 Synthesis and structural study of metal cluster compounds
3. 学会等名 日本化学会 第96春季年会（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考